

Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais do
Nitreto de Silício na Fase Amorfa**

Fernando de Brito Mota

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

Prof. Dr. Adalberto Fazzio
Orientador

Banca examinadora

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto - USP

Prof. Dr. Patrick Bernard Verdonck - USP

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva - UNESP

Prof. Dr. Alex Antonelli - UNICAMP

São Paulo
1999



Sylvio Canuto
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

530.4
M917p
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Mota, Fernando de Brito

Propriedades Eletrônicas e Estruturais do Nitreto de
Silício na Fase Amorfa. São Paulo, 1999.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Adalberto Fazzio
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Amorfos; 2. Nitreto de Silício;
3. Propriedades Eletrônicas; 4. Propriedades Estruturais;
5. Simulação Monte Carlo.

USP/IF/SBI-024/99

Dedico este trabalho aos meus pais, é claro

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Dr. Adalberto Fazzio pelo aprendizado científico e orientação durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Dr. J. Justo pela colaboração, discussões e leitura deste trabalho.

Agradeço aos colegas Gilberto Paiva, Anderson Janotti e Karina Barbosa pelas discussões e a agradável convivência nestes quatro anos.

Agradeço a todos os colegas de pós-graduação deste departamento pela convivência durante estes anos.

Agradeço aos novos amigos de São Paulo, pela acolhida e amizade ao longo destes anos.

Agradeço ao apoio financeiro da Capes através do PICDT. E à Universidade Federal da Bahia pela liberação durante a execução deste trabalho.

Agradeço ao setor de informática deste departamento e ao LCCA que foram importantes para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho desenvolvemos um potencial empírico para descrever as ligações químicas entre os átomos de silício, nitrogênio e hidrogênio usando a forma funcional de Tersoff. Exploramos as propriedades estruturais do nitreto de silício amorfo (α - $SiN_x:H_y$) via simulação Monte Carlo e comparamos com dados experimentais. A boa descrição do sistema α - $SiN_x:H_y$ para uma faixa de valores da concentração de nitrogênio ($0 < x < 1,5$) e da concentração de hidrogênio ($0 < y < 40\%$) mostra que o modelo é realístico. Dependendo da concentração de nitrogênio, o hidrogênio possui preferência química diferente para ligar-se ao nitrogênio ou ao silício, o que é corroborado por resultados experimentais. Além do que, a incorporação do hidrogênio reduz consideravelmente a concentração de átomos subcoordenados no material. A estrutura eletrônica do amorfo e defeitos pontuais no nitreto de silício cristalino foram estudadas usando cálculos de primeiros princípios resolvendo as equações de Kohn-Sham. Para tal estudo as configurações inicialmente foram criadas via modelo empírico e serviram como entrada para o cálculo *ab initio* da energia total e das forças. Nossos resultados mostram que o hidrogênio tem um papel importante nas propriedades estruturais e eletrônicas do nitreto de silício amorfo. Em particular, demonstramos que o hidrogênio remove parcialmente níveis do *gap* de energia devido à saturação de ligações pendentes.

Abstract

In this work we developed an empirical potential to describe the chemical bond among silicon, nitrogen and hydrogen atoms using the Tersoff functional form. We explored the structural properties of amorphous silicon nitride ($a\text{-SiN}_x\text{:H}_y$) through the Monte Carlo simulations and compared with experimental data. The good description of the $a\text{-SiN}_x\text{:H}_y$ systems for a wide range of nitrogen contents ($0 < x < 1.5$) and hydrogen contents ($0 < y < 40\%$) show the reliability of this model. Depending on nitrogen content, hydrogen has a different chemical preference to bond to either nitrogen or silicon, which is corroborated by experimental finding. Besides, hydrogen incorporation reduced considerably the concentration of undercoordinated atoms in the material. Electronic structure of amorphous and point defects in crystalline silicon nitride were studied using first-principles calculations solving the Kohn-Sham equations. For such study the configurations were created initially by empirical model as input for the *ab initio* total energy and forces calculations. Our results show that hydrogen plays an important role in the structural and electronic properties of amorphous silicon nitride. In particular we demonstrated the role played by hydrogen to remove partially the levels in the energy gap due saturation of the dangling bond.

Índice

1	Introdução	1
2	Simulação Computacional a Temperaturas Finitas	6
2.1	Introdução	6
2.2	Método Monte Carlo	7
2.3	Condições Periódicas de Contorno	10
2.4	Propriedades Estruturais	12
2.5	O potencial Interatômico	14
2.6	Procedimentos para Parametrização do Potencial	18
2.6.1	Minimização da Função F	19
2.6.2	Parâmetros para o Nitrogênio	23
2.6.3	Parâmetros para o Hidrogênio	26
2.6.4	Parâmetros para o Silício	28
2.7	Testes dos Parâmetros	29
2.7.1	Sistema Cristalino $\beta - Si_3N_4$	30
2.7.2	Sistemas Moleculares	31
3	Propriedades Estruturais do SiN_x e $SiN_x:H$	33
3.1	Introdução	33
3.2	O Sistema $\alpha - SiN_x$: Resultados e Discussões	34
3.3	O Sistema $\alpha - SiN_xH_y$: Resultados e Discussões	44
3.4	Efeitos do Hidrogênio na Concentração de Ligações Pendentes	48
3.5	Sistemas Protótipos	49
4	Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	56
4.1	Introdução	56
4.2	Teoria do Funcional da Densidade	57
4.3	Resolução das Equações de Kohn-Sham	61
4.4	A Energia Total no Espaço Recíproco	63
4.5	O Pseudopotencial	67
4.6	Forças de Hellman-Feynman	75

5	Cálculo <i>ab initio</i> : α - Si_3N_4 e α - $Si_3N_4:H$	77
5.1	Introdução	77
5.2	Estrutura Eletrônica do β - Si_3N_4 e Defeitos Nativos	78
5.3	Estrutura Eletrônica do Nitreto de Silício Amorfo	97
6	Conclusões	119
6	Apêndice A	121
7	Referências Bibliográficas	122

1 Introdução

Nos últimos anos ocorreu um grande interesse dos cientistas pelos materiais que possuem alto módulo de compressibilidade volumétrica¹. O módulo de compressibilidade volumétrica está relacionado à dureza do material, quanto maior é o módulo de compressibilidade volumétrica maior é a dureza. O material mais duro, o diamante, possui o maior módulo de compressibilidade volumétrica, 4,13Mbar. A maioria desses materiais possui uma estrutura formada predominantemente por ligações covalentes. Além do diamante outros materiais apresentam alta dureza, entre eles o nitreto de boro (*BN*), o carbeto de silício (*SiC*), o nitreto de silício (*Si₃N₄*), o hipotético nitreto de carbono (*C₃N₄*).

O nitreto de silício foi evidenciado pela primeira vez por Leslie Carroll e Fisher² no início dos anos 50. Em fevereiro de 1957, Vassiliou e Wilde³ observaram que ao aquecerem silício a uma temperatura de aproximadamente 1500°C, em uma atmosfera de nitrogênio, formavam-se, depois que o sistema era resfriado lentamente, dois padrões distintos nas medidas de raios-X. Na segunda metade do mesmo ano, Hardie e Jack⁴ identificaram duas fases cristalinas do nitreto de silício, ambas as fases com a mesma composição química, *Si₃N₄*, mesma estrutura hexagonal e com a mesma densidade. As duas estruturas foram chamadas de fase α e fase β . A fase α -*Si₃N₄* possui 28 átomos na célula unitária, e pertence ao grupo espacial *P3₁c* com parâmetros de rede⁴ $a=b=7,765\text{Å}$ e $c=5,622\text{Å}$. A figura 1.1 mostra uma representação da estrutura cristalina desta fase. A fase β -*Si₃N₄* possui 14 átomos na célula unitária, e pertence ao grupo espacial *P6_{3/m}* com parâmetros de rede⁵ $a=b=7,595\text{Å}$ e $c=2,902\text{Å}$, na figura 1.2 mostramos uma representação da estrutura cristalina desta fase.

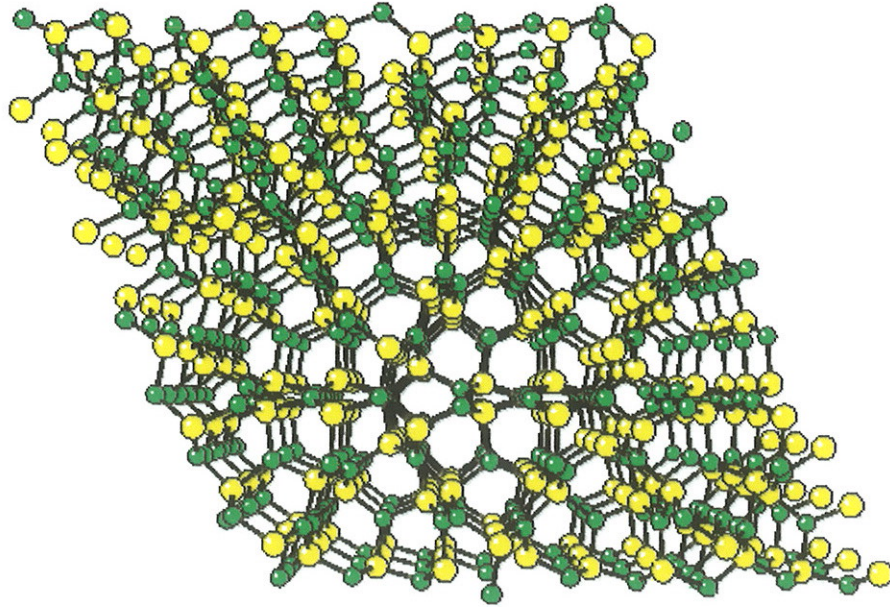


Figura 1.1. *Representação da estrutura cristalina da fase α do nitreto de silício. As bolinhas amarelas representam os silícios e as verdes os nitrogênios.*

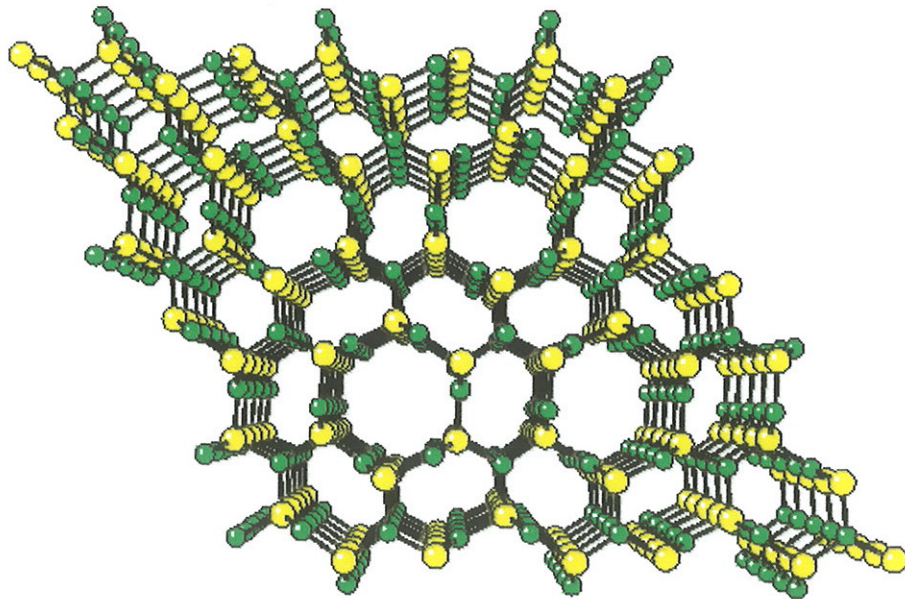


Figura 1.2. *Representação da estrutura cristalina da fase β do nitreto de silício.*

Nas duas fases, cada silício é ligado a quatro nitrogênios em uma configuração tetraédrica um pouco distorcida e, cada nitrogênio é ligado a três silícios com os quatro átomos no mesmo plano. O silício é um elemento da quarta coluna da tabela periódica e possui quatro elétrons na última camada, dois elétrons no orbital $3s$ e dois elétrons no orbital $3p$. Esses quatro elétrons de valência se combinam e formam quatro orbitais idênticos sp^3 que estabelecem as ligações com os nitrogênios. O nitrogênio pertence a quinta coluna da tabela periódica e possui cinco elétrons na última camada, dois elétrons no orbital $2s$ e três elétrons no orbital $2p$. Dois elétrons não sofrem hibridização e preenchem um orbital p_z que se posiciona perpendicular ao plano das ligações. Os outros três elétrons se combinam e formam três orbitais sp^2 que fazem as ligações com os silício.

Recentemente o nitreto de silício amorfo, $\alpha-Si_3N_4$, vem sendo muito estudado devido as suas propriedades mecânicas, eletrônicas e químicas quando sujeito à alta temperatura. A sua decomposição ocorre em torno de 1800°C , quando há a evaporação do nitrogênio. O $\alpha-Si_3N_4$ é preparado⁶ por *chemical vapor deposition* (CVD), a uma temperatura de $\sim 1200^\circ\text{C}$ e pressão de 20 torr, a partir dos gases NH_3 e $SiCl_4$ numa atmosfera de H_2 . O $\alpha-Si_3N_4$ também é preparado por descarga elétrica, pela dissociação de silano e amônia⁷.

Na maioria das vezes o nitreto de silício é sintetizado a partir do silano (SiH_4) e da amônia (NH_3). No processo de formação do material as ligações químicas $Si-H$ e $N-H$ são quebradas e formam-se as ligações $Si-N$. Mas nem todas as ligações com o hidrogênio são quebradas, desta forma o nitreto de silício amorfo possui átomos de hidrogênio remanescentes do silano e da amônia, e a concentração de hidrogênio pode variar de 5 a 40%, dependendo da temperatura de deposição. Quanto maior for essa temperatura, menor será a concentração de hidrogênio.

O nitreto de silício amorfo sem hidrogênio é obtido por *reactive ion-beam sputtering*. Essa técnica consiste em fazer jorrar um feixe de baixa energia ($\sim 400\text{eV}$) de íons de nitrogênio, ou moléculas ionizadas, sobre um alvo de silício⁸. Um outro processo para obter o nitreto de silício sem hidrogênio é a implantação iônica do nitrogênio em uma matriz de silício. Esse processo cria um filme com espessura de aproximadamente

100 Å, já o nitreto de silício cristalino é obtido por *low pressure chemical vapor deposition* (LPCVD) em altas temperaturas¹⁰, formando um material policristalino com as fases alfa e beta.

Com suas propriedades dielétricas, alta resistência à radiação, estabilidade em altas temperaturas e suas grandes barreiras de energia que impedem a difusão de impurezas, o nitreto de silício amorfo tem sido usado na microeletrônica como memória não volátil em *metal-nitride-oxide-semiconductors field-effect transistors* (MNOSFET)⁹ e como isolante na fabricação de *thin film transistors*¹⁰. Na utilização do nitreto de silício amorfo em dispositivos de memória o processo de escrever e apagar envolve a carga e descarga dos níveis eletrônicos situados no *gap* de energia. Além das aplicações do nitreto de silício em forma de filmes finos na indústria eletrônica, este material também está sendo muito usado como cerâmica na indústria mecânica. As principais aplicações como cerâmica estão relacionadas à fabricação de ferramentas de corte, de peças para motores diesel e de pontas de turbinas.

O nitreto de silício cristalino possui uma estrutura eletrônica, com três bandas de energias. A banda de valência é dividida em duas sub-bandas distintas. A estrutura de faixas do nitreto de silício amorfo é parecida com a do sistema cristalino, diferindo principalmente por um alargamento nas faixas de energia e o surgimento de estados eletrônicos no *gap* principal.

Do ponto de vista estrutural, o sólido amorfo difere do cristalino por uma quebra na simetria translacional; uma dispersão, em torno da média, do tamanho da ligação, por ligações “erradas” e por ligações “pendentes”, ou seja, ligações quebradas que não se reconstituem. Estes defeitos modificam as propriedades eletrônicas em comparação ao cristal mas, não de forma radical. A desordem no tamanho da ligação e, conseqüentemente no ângulo entre elas causa uma suavização na densidade de estados eletrônicos e o aparecimento de estados localizados que vão situar-se nas bordas das faixas de energia que ficam mais largas em comparação ao cristal, este efeito é conhecido como localização de Anderson¹¹. Outros defeitos, chamados de defeitos estruturais, causam o aparecimento de estados eletrônicos localizados que podem situar-se dentro da faixa proibida de energia.

Assim, o nitreto de silício amorfo é um material de grande interesse tecnológico e acadêmico, pois o estudo das propriedades físicas dos sólidos amorfos constitui um grande desafio para a física moderna. Isso nos motivou a investigar as suas propriedades estruturais e eletrônicas utilizando métodos teóricos. Este trabalho é dividido em duas partes distintas. (i) A primeira, em que geramos os sistemas amorfos via técnica de simulação Monte Carlo, utilizando um enfoque semi-empírico. Através de sistemas protótipos contendo nitrogênio, silício e hidrogênio geramos potenciais empíricos para o tratamento de sistemas desordenados do tipo SiN_x e SiN_xH_y , para várias concentrações de x e y . Nossos resultados são comparados diretamente com resultados experimentais disponíveis na literatura. (ii) A segunda parte, a partir de informações estruturais obtidas na etapa (i), utilizamos métodos quânticos *ab initio* para o entendimento mais acurado das propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas. Utilizamos os métodos quânticos das Ondas-Planas¹² com a solução das equações de Kohn-Sham¹³ no espaço recíproco associados à técnicas de pseudopotencial¹⁴.

No capítulo 2 discutiremos os métodos utilizados para realizar as simulações, os procedimentos de parametrização do potencial empírico, e os métodos empregados para calcular as propriedades estruturais. Os resultados e as discussões das simulações são apresentados no capítulo 3. No capítulo 4 discutiremos os métodos quânticos *ab initio* utilizados para calcular as propriedades estruturais e eletrônicas. A seguir, no capítulo 5, apresentaremos e discutiremos os resultados dos cálculos quânticos *ab initio* e finalmente, no capítulo 6 apresentaremos nossas conclusões obtidas a partir das análises dos resultados e discutiremos as perspectivas futuras a partir deste trabalho.

2 Simulação Computacional a Temperaturas Finitas

2.1 Introdução

Neste capítulo discutiremos os métodos que utilizamos para realizar a simulação computacional à temperaturas finitas. Estas simulações foram realizadas utilizando potenciais interatômicos. Para tal estudo, entretanto, tivemos que desenvolver um potencial clássico para descrever o nitreto de silício. Também discutiremos a técnica empregada para ajustar os parâmetros do potencial de Tersoff para o nitrogênio e o hidrogênio, e os resultados dos testes que fizemos com os parâmetros por nós obtidos.

Para gerar os sistemas amorfos utilizamos o método Monte Carlo, que descreveremos com detalhes na próxima seção, juntamente com a técnica de amostragem de Metropolis. Como nossas células possuem da ordem de 10^3 átomos torna-se impraticável tratar as interações entre os átomos utilizando métodos *ab initio*. Assim, neste trabalho utilizaremos um potencial semi-clássico para descrever as ligações entre os átomos. Os potenciais semi-clássicos propostos anteriormente para descrever o nitreto de silício^{15,16,17} não contêm a ligação silício-silício, sendo portanto impossível simular sistemas ricos em silício. A transferibilidade desses potenciais ainda não foi testada, sendo improvável que eles funcionem para o tratamento de hetero-estruturas, interfaces, impurezas e de sistemas hidrogenados. Para simular o nitreto de silício com várias concentrações de nitrogênio e de hidrogênio otimizamos os parâmetros de potenciais semi-empíricos para estes dois átomos, usando a forma funcional de Tersoff. O potencial de Tersoff foi inicialmente desenvolvido para o silício, mas devido ao seu grande sucesso, principalmente pela ótima transferibilidade para outros sistemas, hoje em dia é utilizado para várias espécies de átomos (carbono, germânio e hidrogênio).

Os parâmetros para o potencial do nitrogênio foram otimizados através da minimização de uma função quadrática utilizando a técnica do gradiente conjugado. Para isto, foi necessário um conjunto de propriedades de sistemas cristalinos e moleculares obtidos experimentalmente e através de cálculos *ab initio*. No caso do hidrogênio adotamos

um procedimento mais simples, já que o hidrogênio só possui um elétron de valência. Montamos um conjunto de equações envolvendo os parâmetros e as propriedades moleculares a partir das quais calculamos os parâmetros para o hidrogênio.

As propriedades estruturais de um sólido são caracterizadas pelas funções distribuições das posições atômicas. As principais são; a função de distribuição de distância entre pares e a função de distribuição de ângulos entre as ligações. Experimentalmente, a função de distribuição de distância entre pares é obtida através da transformada de Fourier do fator de estrutura. Com a finalidade de testar os nossos parâmetros calculamos uma série de propriedades de sistemas cristalinos e moleculares e comparamos com resultados experimentais e *ab initio*.

2.2 Método Monte Carlo

O método de simulação Monte Carlo (MC) é muito usado para investigar o comportamento estatístico de sistemas de muitos corpos. Este método foi desenvolvido por von Neumann, Ulam e Metropolis, no final da Segunda Guerra Mundial, para estudar a difusão de neutrons em materiais físeis. O método MC permite que um determinado problema matemático seja resolvido por associação a amostras de um experimento estocástico. Essas amostras dos experimentos são obtidas através da geração de números aleatórios. Com o surgimento dos computadores eletrônicos este método passou a ser largamente utilizado para se estudar os sistemas formados por um grande número de partículas.

Em 1953, Metropolis, Rosenbluth e Teller¹⁸ introduziram a técnica hoje conhecida como algoritmo de Metropolis com a finalidade de estudar o comportamento estatístico de gases. Essa técnica tem como objetivo gerar uma trajetória, no espaço de configurações, a representado uma amostra do *ensemble* estatístico escolhido.

O algoritmo de Metropolis consiste em gerar uma nova configuração para o sistema a partir de uma configuração inicial. Essa nova configuração é obtida a partir de números aleatórios. Tomando como exemplo um sistema de N partículas com posições dadas pelo

conjunto $\vec{\mathfrak{R}} = \{\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_N\}$, escolhamos uma partícula e a movemos de $\Delta\vec{r}$, gerando assim uma nova configuração $\vec{\mathfrak{R}}_{i+1} = \vec{\mathfrak{R}}_i + \Delta\vec{r}$. O tamanho de $\Delta\vec{r}$ varia de zero até um valor máximo, esse valor máximo é escolhido para que a taxa de aceitação fique em torno de 50%, e, tanto a direção, quanto o tamanho de $\Delta\vec{r}$ são determinados a partir de números aleatórios. Isso assegura que, depois de um grande número de deslocamentos sucessivos para todas as partículas, tenhamos uma amostragem estatística das pontos mais representativos do sistema no espaço de configurações. A nova configuração $\vec{\mathfrak{R}}_{i+1}$ poderá ser rejeitada ou aceita dependendo da variação da energia potencial do sistema $\Delta E = V(\vec{\mathfrak{R}}_{i+1}) - V(\vec{\mathfrak{R}}_i)$. Se a variação na energia potencial for negativa, ou seja a energia da nova configuração for menor que a energia da configuração anterior, o movimento $\Delta\vec{r}$ é aceito e o sistema evolui para $\vec{\mathfrak{R}}_{i+1}$. Se a variação da energia potencial for positiva, a nova configuração será aceita com uma certa probabilidade p . A probabilidade de transição p contém informação dos pesos relativos das diferentes configurações do sistema com relação à uma certa temperatura T . A probabilidade de transição p é obtida a partir da condição do balanceamento detalhado. Que afirma que o produto da probabilidade do sistema estar na configuração 1, r_1 , pela probabilidade de transição da configuração 1 para a configuração 2, p_{12} , deve ser igual ao produto da probabilidade do sistema estar na configuração 2, r_2 , pela probabilidade de transição do sistema estando na configuração 2 ir para a configuração 1, p_{21} . Ou seja

$$r_1 \cdot p_{12} = r_2 \cdot p_{21}. \quad (2.1)$$

No *ensemble* canônico, a probabilidade do sistema estar numa determinada configuração é dada pelo fator de Boltzmann

$$r = Z^{-1} \exp\left[-\frac{E}{K_B T}\right], \quad (2.2)$$

onde E é a energia do sistema, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e Z é a função de partição. A condição do balanceamento detalhado se torna

$$Z^{-1} \exp\left[-\frac{E_1}{K_B T}\right] \cdot p_{12} = Z^{-1} \exp\left[-\frac{E_2}{K_B T}\right] \cdot p_{21} \quad (2.3)$$

$$p = \frac{p_{12}}{p_{21}} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{K_B T}\right]. \quad (2.4)$$

Um número aleatório ξ é gerado, entre 0 e 1, e comparado com a probabilidade relativa de transição p . Se ξ for menor ou igual a p , a nova configuração é aceita, se ξ for maior que p a nova configuração é rejeitada. Temos desta forma:

Se $\Delta E < 0$, aceito

Se $\Delta E > 0$, aceito se $0 < \xi \leq p$

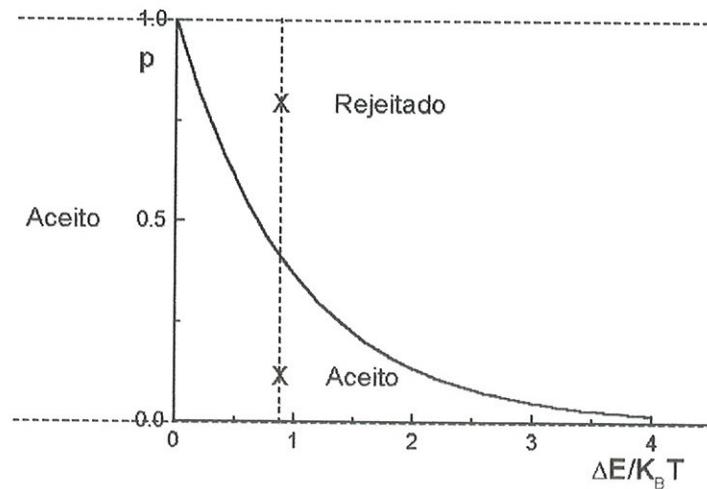


Figura 2.1. Esquema de aceitação e rejeição do algoritmo de Metropolis.

No caso do *ensemble* canônico com pressão e número de partículas constante, NPT a variação da energia do sistema, ΔE , é substituída na expressão (2.4) pela variação na entalpia ΔH , obtida acrescentando-se à variação da energia a variação da energia devido à mudança no volume e a variação da energia provocada pelo reescalonamento das distâncias entre as partículas no novo volume assim ΔH é dado por¹⁹:

$$\Delta H = \Delta E + P(\Omega_{i+1} - \Omega_i) - NK_B T \ln \left[\frac{\Omega_{i+1}}{\Omega_i} \right], \quad (2.5)$$

onde P é a pressão externa aplicada ao sistema, Ω_i é o volume do sistema na configuração anterior, Ω_{i+1} é o volume do sistema na nova configuração e N é o número de partículas do sistema. O novo volume Ω_{i+1} é calculado variando-se o tamanho dos lados da caixa. Por exemplo, para uma caixa cúbica, o lado vai variar de L_i para L_{i+1} ,

$$L_{i+1} = L_i + \Delta L_{\max} (2\xi - 1), \quad (2.6)$$

onde ΔL_{\max} é o valor máximo da variação no tamanho do lado da caixa e deve ser ajustado para que a taxa de aceitação fique em torno de 50% e ξ é um número aleatório gerado entre 0 e 1.

2.3 Condições Periódicas de Contorno

Na simulação de sólidos o sistema é formado por N átomos dentro de uma caixa de volume Ω , chamada de célula primária. Os átomos interagem entre si através de um potencial clássico representado pela função $V(\vec{\mathfrak{R}})$, onde $\vec{\mathfrak{R}}$ é o conjunto das posições dos átomos, essas posições definem uma configuração σ do sistema. A célula primária tem

condições de contorno periódicas, o que simula o caracter infinito de um sólido. Dessa forma os efeitos de superfície não interferem no cálculo das propriedades físicas do sólido.

A condição de periodicidade é simulada revestindo a célula primária por células idênticas, chamadas de células imagens. Se uma partícula sai da célula primária ela automaticamente entra na célula imagem, e uma partícula da célula imagem oposta penetra na célula primária, conservando o número de partículas nela. O cálculo das propriedades físicas do sistema é executado somente nos átomos da célula primária, as células imagens contribuem com os átomos imagens das bordas para simular a periodicidade do sistema. Na figura 2.2 mostramos uma representação esquemática de um sistema formado por uma célula bidimensional quadrada.

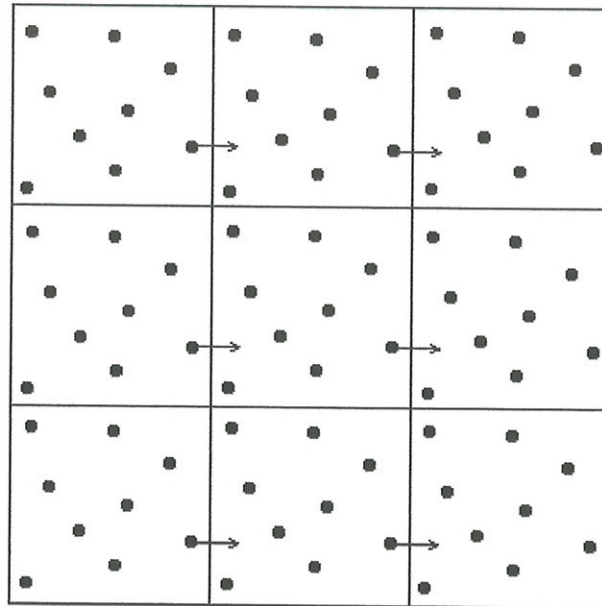


Figura 2.2. *Representação de uma célula quadrada com condições periódicas. A célula do centro é a primária e as outras são suas imagens.*

2.4 Propriedades Estruturais

A estrutura de um sólido pode ser caracterizada pelas funções distribuições das posições atômicas, $g_2(r_i, r_j)$, $g_3(r_i, r_j, r_k)$, ..., etc. A mais simples e a mais utilizada, é a função distribuição de pares $g_2(r_i, r_j)$, ou $g_2(r_{ij})$, ou simplesmente $g(r_{ij})$. Essa função corresponde à probabilidade de encontrarmos um par de átomos entre r e $r+dr$, com relação a uma distribuição completamente aleatória de mesma densidade. A função $g(r)$ é definida como a integral da função distribuição de configurações sobre todos os átomos, exceto dois. A função $g(r)$ já normalizada é dada por¹⁹

$$g(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int dr_3 dr_4 \dots dr_N \exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)], \quad (2.7)$$

onde N é o número de átomos, ρ a densidade do número de partícula (N/V), Z_{NVT} é a função partição do *ensemble* canônico e U é a energia de interação entre as partículas. O termo referente ao integrando de (2.7) é a probabilidade do sistema estar numa determinada configuração.

Para calcular $g(r)$ numa simulação computacional escrevemos (2.7) na seguinte forma¹⁹

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \right\rangle$$

$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.8)$$

Substituímos a função $\delta(r-r_{ij})$ por uma função, diferente de zero, para um pequeno intervalo de separação $r-r_{ij}$, e montamos um histograma contendo todas as distâncias entre pares contidas no intervalo de separação.

A função $g(r)$ pode ser reescrita da seguinte forma

$$g(r) = \frac{\Omega n(r)}{N^2 4\pi r^2}, \quad (2.9)$$

onde $n(r)$ é o número médio de pares atômicos no intervalo de r e $r+dr$, N é o número de átomos dentro da caixa e Ω é o volume da caixa.

Experimentalmente a função $g(r)$ é obtida através da transformada de Fourier do fator de estrutura $S(k)^{15}$, onde $k=(4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$, 2θ é o ângulo entre a direção da radiação incidente e a direção da radiação difratada, e λ é o comprimento de onda da onda incidente. O fator de estrutura total para um sistema formado por dois tipos de átomos é

$$S(k) = I + \sum_{i,j=1}^2 \frac{c_i f_i f_j}{\langle f \rangle} F_{ij}(k), \quad (2.10)$$

onde c_i e f_i são a concentração e o fator de espalhamento, respectivamente, do átomo do tipo i , o fator $\langle f \rangle$ é

$$\langle f \rangle = \left[\sum_{k=1}^2 c_k f_k \right]^2, \quad (2.11)$$

e $F_{ij}(k)$ é

$$F_{i,j}(k) = \frac{1}{N_i} \sum_{m=1}^{N_i} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^{N_j} \frac{\text{sen}(kr_{mn})}{kr_{mn}} \exp[-Mk^2], \quad (2.12)$$

onde N_i e N_j são os números de átomos do tipo i e do tipo j , respectivamente, r_{mn} é a distância entre o átomo m e o átomo n , e M é uma constante arbitrária para ajustar a intensidade do fator de estrutura total com o resultado experimental para grandes valores de k .

A função distribuição angular nos fornece informações sobre os ângulos formados pelas ligações covalentes entre os átomos. Calculamos os ângulos formados pelas ligações

de um certo átomo l e construímos um histograma com intervalos de um grau. Depois variamos l sobre todos os átomos da caixa, calculamos uma média e dividimos pelo número de ângulos, de modo que a integral da distribuição angular ficasse normalizada.

2.5 O Potencial Interatômico

Para um sistema formado por N partículas interagentes, a energia potencial pode ser expandida numa série que contém contribuições de uma partícula, duas partículas, três partículas, etc²⁰.

$$V(\vec{\mathfrak{R}}) = \sum_i V_1(\vec{r}_i) + \sum_{i,j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots + V_N(\vec{\mathfrak{R}}), \quad (2.13)$$

onde $\vec{\mathfrak{R}}$ é o conjunto das posições das partículas, \vec{r}_i é a posição da i -ésima partícula e V_m é o potencial de m -partículas. O primeiro termo corresponde a interação de uma partícula com um potencial externo.

O segundo termo, V_2 , descreve a interação entre duas partículas. Considerado separadamente, este termo é chamado de potencial de par. O potencial de par é muito utilizado para descrever sistemas com estrutura compacta, materiais iônicos e gases nobres. Os potenciais de Morse e de Lenard-Jones são exemplos de potenciais de pares, e são intensamente usados em simulação computacional dos sistemas acima citados. No entanto, o potencial de pares não descreve satisfatoriamente os sistemas que possuem ligação covalente, por exemplo, não existe um potencial de pares que estabilize a estrutura do diamante. A estrutura do diamante pode ser estabilizada acrescentando-se o termo de três partículas V_3 . Stillinger e Weber²⁰ (SW) propuseram um potencial atômico empírico formado por um termo de interação entre duas partículas mais um termo de interação de três partículas com a finalidade de estudar o silício nos estados líquido e sólido. Porém, o potencial SW só descreve bem um pequeno número de propriedades do silício. Biswas e Harmann²¹ (BH) criticaram o potencial SW por não descrever bem o comportamento do

silício fora da estrutura tetraédrica. Assim, desenvolveram um potencial atômico empírico que modela as energias de várias estruturas do silício. Este potencial foi ajustado a um grande número de resultados de cálculos *ab initio* de estruturas cristalinas e de superfície do silício, abrangendo várias coordenações atômicas e várias geometrias de equilíbrio. Este potencial no entanto, foi testado em poucas estruturas, fora das usadas na parametrização, apresentando falhas na descrição de pequenos aglomerados atômicos e consumindo muito tempo computacional na resolução de sistemas grandes, devido a sua forma funcional ser uma expansão em harmônicos esféricos.

Em 1986, J. Tersoff²² propôs um potencial que incorporava a ordem de ligação de uma forma intuitiva. Por ordem de ligação entende-se o fato da energia por ligação diminuir a medida que o número de ligações no átomo aumenta. Neste potencial, a variável mais importante é o número de coordenação, ou seja, o número de átomos próximos o suficiente para formar uma ligação química. A energia E , no formalismo de Tersoff é dada pela soma, sobre todos os N átomos, da energia E_i de cada sítio i :

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij} , \quad (2.14)$$

onde V_{ij} é a energia de interação entre os átomo i e o átomo j . A energia V_{ij} é uma combinação de um termo atrativo e um termo repulsivo.

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] , \quad (2.15)$$

onde r_{ij} é distância entre os átomos i e j . A função f_c é uma função de corte suave, que cai de um para zero entre as duas distâncias R e S . A função f_c é dada por

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & \text{se } r < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r-R)}{(S-R)} \right], & \text{se } R < r < S, \\ 0, & \text{se } r > S \end{cases} \quad (2.16)$$

onde R e S são parâmetros escolhidos intuitivamente a partir das propriedades físicas do sistema. Para o nitreto de silício que é um material formado por ligações predominantemente covalentes e, portanto, com a interação entre segundos vizinhos não sendo importante, os parâmetros R e S são escolhido de forma que o potencial vá para zero num ponto situado entre o primeiro e o segundo vizinho.

As funções repulsiva f_R e atrativa f_A são dadas, respectivamente, por

$$f_R(r) = A \exp[-\lambda r], \quad (2.17)$$

e

$$f_A(r) = -B \exp[-\mu r], \quad (2.18)$$

onde A , B , λ e μ são parâmetros a serem otimizados.

O termo b_{ij} , na equação²³ (2.15), depende do número de vizinhos e dos ângulos entre as ligações, e é o termo que inclui implicitamente a ordem de ligação. Portanto b_{ij} depende do ambiente em que o átomo se encontra, simulando assim uma interação entre muitos corpos. Este termo é dado por

$$b_{ij} = (1 + \beta_i^{n_i} \xi_{ij}^{n_i})^{\frac{-1}{2n_i}}, \quad (2.19)$$

onde β e n são parâmetros a serem otimizados, e ξ_{ij} é dado por

$$\xi_{ij} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^N f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}), \quad (2.20)$$

e

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2}, \quad (2.21)$$

onde θ_{ijk} é o ângulo formado pela ligação entre os átomos i e j , e pela ligação entre os átomos i e k . E c , d e h são parâmetros a serem otimizados.

Para descrever um sistema composto por átomos de espécies diferentes Tersoff introduziu um parâmetro χ , que fortalece ou enfraquece a ligação. Este parâmetro vai ser referenciado por nós como parâmetro de mistura. No caso de átomos da mesma espécie o parâmetro de mistura é normalmente feito igual a um. Nas ligações entre átomos diferentes χ é ajustado para que o tamanho e a energia da ligação fiquem bem representados. A energia de coesão V_{ij} é reescrita da seguinte forma:

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) \left\{ A_{ij} \exp[-\lambda_{ij} r_{ij}] - \chi_{ij} b_{ij} B_{ij} \exp[-\mu_{ij} r_{ij}] \right\}, \quad (2.22)$$

onde

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} \quad (2.25)$$

$$\mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \quad (2.26)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

$$S_{ij} = (S_i S_j)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

2.6 Procedimentos para Parametrização do Potencial

A importância dos potenciais clássicos não está no rigor teórico, mas na possibilidade de ajuste de parâmetros utilizados na descrição de importantes propriedades físicas de difícil obtenção através de cálculos mais rigorosos. Para um ajuste satisfatório dos parâmetros é necessário um conjunto de dados experimentais e de cálculos teóricos *ab initio*, esses dados são comparados com as funções referências. A função referência é uma grandeza adimensional que é identificada com a propriedade física que se quer reproduzir, e é construída a partir dos parâmetros. Um exemplo de função de referência é a distância de equilíbrio em uma molécula diatômica que ao ser multiplicada por um fator de dimensão d^{-1} torna-se adimensional.

Para efetuar a otimização do conjunto de parâmetros é construída uma função denominada erro, definida como a soma dos quadrados das diferenças entre os valores das propriedades calculadas usando o potencial interatômico e os dados experimentais/*ab initio* das funções referências²⁴.

$$F = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_i^{calc} - q_i^{exp}}{p_i} \right)^2, \quad (2.29)$$

onde n é o número de funções referências, q_i^{calc} e q_i^{exp} são os valores da propriedade i usando o potencial empírico e experimental (*ab initio*), respectivamente, da i -ésima função referência, e p_i é o peso associado a função referência. Quando F alcançar o mínimo global o conjunto de parâmetros estará otimizado. Se for usado um número pequeno de funções referências, muitos mínimos serão possíveis. Quando um falso mínimo (ou mínimo local) é encontrado, um certo número de funções referências fica muito distante dos valores experimentais (*ab initio*).

2.6.1 Minimização da Função F

Nesta seção descreveremos o método utilizado para encontrar o mínimo da função F . Escolhemos o método do gradiente conjugado proposto por Fletcher e Powell²⁵, por ser um método simples e de convergência rápida. Este método converge imediatamente para o mínimo mais próximo, assim, partimos de vários pontos iniciais, obtendo um certo número de conjunto de parâmetros. Dentre estes conjuntos, no final, escolhemos o que melhor se adequava aos nossos objetivos neste trabalho.

Assim, seja a função quadrática F de dimensão n ,

$$F(\vec{x}) = F_o + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n G_{ij} x_i x_j, \quad (2.30)$$

onde F_o é o valor de $F(0)$, \mathbf{a} é o vetor das primeiras derivadas de F e \mathbf{G} é a matriz das segundas derivadas de F ,

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (2.31)$$

Para facilitar o entendimento usaremos notação vetorial, a expressão (2.30) transforma-se em

$$F(\vec{x}) = F_o + \langle \mathbf{a} | \mathbf{x} \rangle + \langle \mathbf{x} | \mathbf{G} | \mathbf{x} \rangle. \quad (2.32)$$

Se conhecermos a matriz \mathbf{G} , podemos calcular o deslocamento entre o ponto $|\mathbf{x}\rangle$ e o ponto de mínimo $|\mathbf{x}_o\rangle$

$$|\mathbf{x}_o\rangle = |\mathbf{x}\rangle - \mathbf{G}^{-1} |\mathbf{g}\rangle, \quad (2.33)$$

onde $|g\rangle$ é o gradiente da função F no ponto $|x\rangle$. Neste método a matriz G não é calculada diretamente, mas através de aproximações sucessivas. Utilizamos uma matriz H , que é escolhida inicialmente como uma matriz simétrica e positiva definida. A matriz H é modificada depois da i -ésima iteração usando a informação obtida do deslocamento na direção descendente

$$|s^i\rangle = -H^i |g^i\rangle, \quad (2.34)$$

de acordo com (2.33). A modificação é tal que $|\sigma^i\rangle$, o i -ésimo passo para o mínimo na direção

$$|x^{i+1}\rangle = |x^i\rangle + \lambda |\sigma^i\rangle, \quad (2.35)$$

seja realmente um autovetor da matriz $H^{i+1}G$. Isto assegura que o procedimento converge a matriz H para a matriz desejada G^{-1} . O escalar λ é utilizado para acelerar a convergência, e está relacionado com o tamanho do passo. É conveniente inicializar a matriz H com a matriz identidade, para que a direção do primeiro passo seja descendente.

Consideremos o ponto $|x^i\rangle$ com gradiente $|g^i\rangle$ e matriz H^i . A iteração pode ser calculada como segue. A direção do deslocamento do ponto $|x^i\rangle$ é

$$|s^i\rangle = -H^i |g^i\rangle \quad (2.36)$$

Obtemos α^i tal que $F(|x^i\rangle + \alpha^i |s^i\rangle)$ seja um mínimo com respeito a λ ao longo da direção $|x^i\rangle + \lambda |s^i\rangle$, sendo $\alpha^i > 0$. O passo é dada por

$$|\sigma^i\rangle = \alpha^i |s^i\rangle, \quad (2.37)$$

e podemos escrever a expressão (2.35) na forma mais compacta

$$|x^{i+1}\rangle = |x^i\rangle + |\sigma^i\rangle. \quad (2.38)$$

Então calculamos $F(|x^{i+1}\rangle)$ e $|g^{i+1}\rangle$ observando que $|g^{i+1}\rangle$ é ortogonal a $|\sigma^i\rangle$, ou seja

$$\langle g^{i+1} | \sigma^i \rangle = 0 \quad (2.39)$$

Seja $|y^i\rangle$ a diferença entre os gradientes de duas iterações consecutivas,

$$|y^i\rangle = |g^{i+1}\rangle - |g^i\rangle. \quad (2.40)$$

A matriz H atualizada será dada por

$$H^{i+1} = H^i + A^i + B^i \quad (2.41)$$

onde

$$A^i = \frac{|\sigma^i\rangle\langle\sigma^i|}{\langle\sigma^i|y^i\rangle} \quad (2.42)$$

e

$$B^i = \frac{-H^i|y^i\rangle\langle y^i|H^i}{\langle y^i|H^i|y^i\rangle}. \quad (2.43)$$

Repetimos o procedimento a partir de (2.36). Duas maneiras óbvias e muito usadas existem como critério de convergência. Primeira: parar quando a distância absoluta predita para o mínimo é menor que uma quantidade escolhida. Segunda: parar quando todas as componentes de $|s^i\rangle$ forem menores do que uma precisão desejada. Neste trabalho escolhemos a primeira condição para encerrar o procedimento.

Estimamos o parâmetro α^i que acelera a convergência através de um algoritmo proposto por Davidon²⁶. Escolhemos um ponto $|y^i\rangle$ na direção $|x^i\rangle + \lambda |s^i\rangle$, com $\lambda > 0$. Façamos F_x , $|g_x\rangle$, F_y e $|g_y\rangle$ representarem, respectivamente, os valores das funções e gradientes nos pontos $|x^i\rangle$ e $|y^i\rangle$. Então podemos calcular α^i fazendo uma interpolação cúbica, usando os valores das funções F_x, F_y e as componentes dos seus gradientes,

$$\alpha^i = \lambda \left(1 - \frac{\langle g_y | s^i \rangle + W - Z}{\langle g_y | s^i \rangle - \langle g_x | s^i \rangle + 2W} \right), \quad (2.44)$$

onde

$$W = \left[Z^2 - \langle g_x | s^i \rangle \langle g_y | s^i \rangle \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.45)$$

e

$$Z = \frac{3}{\lambda} (F_x - F_y) + \langle g_x | s^i \rangle + \langle g_y | s^i \rangle. \quad (2.46)$$

Uma boa escolha para o ponto $|y^i\rangle$ é dada por $|x^i\rangle + \eta |s^i\rangle$, onde

$$\eta = \text{mínimo} \quad de \left\{ 1, \frac{-2(F_x - F_0)}{\langle g_x | s^i \rangle} \right\}, \quad (2.47)$$

sendo F_0 o mínimo desejado da função F , por exemplo, zero em cálculos de mínimos quadrados. Esse valor de η assegura que a escolha de $|y^i\rangle$ é razoável. Mas é necessário testar se $F(|x^i\rangle + \alpha^i |s^i\rangle)$ é menor que F_x e F_y , em caso contrário, reduzimos o passo a metade.

2.6.2 Parâmetros para o Nitrogênio

Para a escolha do melhor conjunto de parâmetros é necessário um ótimo banco de dados cotendo resultados experimentais e de cálculos *ab initio*. Este banco de dados deve ser escolhido de modo que as propriedades físicas de interesse fiquem bem descritas pelo potencial interatômico. Aqui, utilizamos um banco de dados formado por propriedades obtidas de experimentos e de cálculos teóricos do sistema $\beta - Si_3N_4$ e da molécula N_2 . Para ajustar a distância de equilíbrio da ligação entre o nitrogênio e o silício, bem como os ângulos entre as ligações, usamos resultados experimentais do sistema cristalino $\beta - Si_3N_4$. A energia média de coesão por sítio foi ajustada ao valor teórico calculado via teoria do funcional da densidade que será discutido com mais detalhes no capítulo 4. A curvatura da energia de coesão, relacionada com a frequência de vibração, foi ajustada à constante de força medida experimentalmente. A energia de dissociação da molécula N_2 foi ajustada ao valor obtido experimentalmente. A partir desses dados construímos as funções referências que compõem a função quadrática, F , a ser minimizada. A função F ficou da seguinte forma

$$\begin{aligned}
 F = & \left(\frac{E_{\text{sítio}}^{\text{ref}} - E_{\text{sítio}}^{\text{teo}}}{P_{\text{energ}}} \right)^2 + \left(\frac{r_{\text{eq}}^{\text{ref}} - r_{\text{eq}}^{\text{teo}}}{P_{\text{dist}}} \right)^2 + \left(\frac{E_D^{\text{ref}} - E_D^{\text{teo}}}{P_{\text{diss}}} \right)^2 + \left(\frac{F_{\text{mol}}^{\text{ref}} - F_{\text{mol}}^{\text{teo}}}{P_{\text{const}}} \right)^2 + \\
 & + \left(\frac{r_{\text{mol}}^{\text{ref}} - r_{\text{mol}}^{\text{teo}}}{P_{\text{mol}}} \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{2.48}$$

onde o primeiro termo compara a energia média de coesão por sítio do sistema cristalino $\beta - Si_3N_4$, que traz implícito o ângulo entre as ligações, o peso para esta propriedade foi $p_{\text{mol}} = 0.1$. O segundo termo compara a distância de equilíbrio da ligação $Si-N$ no sistema cristalino $\beta - Si_3N_4$, e possuiu peso igual ao do termo anterior, $p_{\text{dist}} = 0.1$. O terceiro, o quarto e o quinto termo estão relacionados com as propriedades da molécula N_2 . Utilizamos, para o ajuste dos parâmetros, as seguintes propriedades da molécula de

nitrogênio: a distância de equilíbrio, r_e ; a energia de dissociação, E_D ; e a constante de força, F_{mol} . Todas as propriedades da molécula tiveram o mesmo peso $p = 1$. A escolha de um peso maior para o sistema cristalino $\beta - Si_3N_4$ se justifica, pois estamos interessados em estudar o nitrato de silício amorfo, e os sistemas amorfos possuem, aproximadamente, a mesma estrutura local do seu sistema cristalino original.

Na tabela 2.1 apresentamos os valores usados para o ajuste e os valores calculados com os parâmetros já otimizados.

Sistemas	Valor experimental / <i>ab initio</i>	Valor calculado
$\beta - Si_3N_4$	$r_{Si-N} = 1,73 \text{ \AA}^{*5}$ $\theta_{Si-N-Si} = 120,0^\circ^{*5}$ $E_{sítio} = -5,307 eV^{27}$ $E_{sítio} = -5,342 eV^{28}$	$r_{Si-N} = 1,75 \text{ \AA}$ $\theta_{Si-N-Si} = 120,0^\circ$ $E_{sítio} = -5,305 eV$
N_2	$r = 1,117 \text{ \AA}^{*29}$ $E_D = -9,76 eV^{*29}$ $F_{const} = 143,26 \frac{eV}{\text{\AA}^2}^{*29}$	$r = 1,23 \text{ \AA}$ $E_D = -11,33 eV$ $F_{const} = 157,59 \frac{eV}{\text{\AA}^2}$

Tabela 2.1. Dados utilizados para ajustar os parâmetros para o nitrogênio.

Observamos uma melhor concordância para os resultados no sistema cristalino do que para a molécula N_2 , devido ao peso maior que foi dado ao sistema cristalino. O erro

* Resultado experimental.

relativo percentual (ERP), no tamanho da ligação $Si - N$ é de 1,2%, na energia média de coesão por sítio esse erro é de 0,70%, e no ângulo entre as ligações o ERP é praticamente desprezível. Já na molécula de N_2 , a qual teve um peso menor, verificamos um desvio maior em relação aos dados experimentais, o ERP no tamanho da ligação é de 10,0%, na energia de dissociação é de 16,0%, e na constante de força temos um ERP de 10,0%. Estes resultados para a molécula de N_2 não comprometem os nossos objetivos neste trabalho, pois nos sistemas que estamos interessados, as ligações não são relevantes.

Na tabela 2.2 apresentamos o melhor conjunto de parâmetros, escolhido por nós, para representar o nitrogênio.

Parâmetro	Valor
A (eV)	$6,36814 \times 10^3$
B (eV)	$5,11760 \times 10^2$
λ (\AA^{-1})	5,43673
μ (\AA^{-1})	2,70000
β	$5,29380 \times 10^{-3}$
n	1,33041
c	$2,03120 \times 10^4$
d	$2,55103 \times 10^1$
h	$-5,62390 \times 10^{-1}$
R(\AA)	1,80
S(\AA)	2,10
$\chi_{N-Si} = 0,650$	$\chi_{N-H} = 0,750$

Tabela 2.2. *Conjunto de parâmetros utilizados para representar o nitrogênio.*

2.6.3 Parâmetros para o Hidrogênio

No caso do hidrogênio utilizamos um procedimento mais simples para o ajuste dos parâmetros devido ao fato do hidrogênio comportar somente uma ligação, já que possui um elétron de valência, não havendo necessidade de ajuste para os parâmetros relacionados ao ângulo entre as ligações. Sendo assim, separamos os parâmetros em duas categorias, os que se relacionam com a ordem de ligação, que trazem informações do número de ligações e dos ângulos entre elas, e os que estão relacionados com a distância, a energia e frequência de vibração da ligação. Os parâmetros que estão relacionados com energia, distância e frequência são: A , B , λ e μ . Utilizamos dados experimentais da molécula de hidrogênio para ajustar os quatro parâmetros acima.

A energia de dissociação E_D da molécula H_2 é dada por

$$E_D = A \exp[-\lambda r_e] - B \exp[-\mu r_e], \quad (2.49)$$

onde r_e é a distância de equilíbrio na molécula de H_2 . Na distância de equilíbrio temos que,

$$\left(\frac{\partial E_D}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0,$$

$$0 = -\lambda A \exp[-\lambda r_e] + \mu B \exp[-\mu r_e], \quad (2.50)$$

e a segunda derivada da energia com respeito a distância é

$$F_{const} = \lambda^2 A \exp[-\lambda r_e] - \mu^2 B \exp[-\mu r_e], \quad (2.51)$$

onde F_{const} é chamado de constante de força. Portanto temos quatro incógnitas e três equações, escolhemos explicitar A , B e λ em função de μ .

$$\lambda = \frac{(\mu^2 E_D - F_{const})}{2\mu E_D} + \left[\frac{(F_{const} - \mu^2 E_D)^2}{4\mu^2 E_D^2} + \frac{F_{const}}{E_D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.52)$$

$$A = \frac{-\mu E_D \exp[\mu r_e]}{(\lambda - \mu)} \quad (2.53)$$

$$B = \frac{-\lambda E_D \exp[\lambda r_e]}{(\lambda - \mu)} \quad (2.54)$$

Os valores experimentais e os calculados com nossos parâmetros para a distância de equilíbrio r_e , constante de força F_{const} , e energia de dissociação E_D são apresentados na tabela abaixo.

Sistema	Valor experimental	Valor calculado
H ₂	$r = 0.74 \text{ \AA}^{29}$	$r = 0.74 \text{ \AA}$
	$E_D = -4.75 \text{ eV}^{29}$	$E_D = -4.80 \text{ eV}$
	$F_{const} = 35,89 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2}^{29}$	$F_{const} = 36,00 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2}$

Tabela 2.3. Comparação entre os propriedades calculadas com nosso potencial e obtidas experimentalmente para molécula H₂.

Observamos uma boa concordância entre os nossos resultados e os dados experimentais. A constante de força tem um ERP de 0,31%, e os outros resultados apresentam desvio desprezível.

Na tabela 2.4 apresentamos o melhor conjunto de parâmetros escolhido por nós para o hidrogênio

Parâmetro	Valor
A (eV)	86,712
B (eV)	43,531
λ (Å ⁻¹)	3,7879
μ (Å ⁻¹)	1,9800
β	4,0000
n	1,0000
c	0,0000
d	1,0000
h	1,0000
R (Å)	0,85
S (Å)	1,05
$\chi_{H-N} = 0,750$	$\chi_{H-Si} = 0,780$

Tabela 2.4. *Parâmetros escolhidos para representar o hidrogênio.*

2.6.4 Parâmetros para o Silício

O conjunto de parâmetros utilizado neste trabalho para a descrição do silício, foi ajustado por Tersoff²³ com a finalidade de estudar sistemas formados por silício e outros

tipos de átomos. Tersoff calculou algumas propriedades do *SiC* em várias estruturas e obteve excelentes resultados. Também o sistema *SiGe* foi descrito de forma satisfatória. Estes fatos aliados nos motivaram a usar este conjunto de parâmetros para o silício. Na tabela 2.5 apresentamos o conjunto de parâmetros usado para o silício.

Parâmetro	Valor
A (eV)	$1,8308 \times 10^2$
B (eV)	$4,7118 \times 10^2$
λ (Å ⁻¹)	2,4799
μ (Å ⁻¹)	1,7322
β	$1,1000 \times 10^{-6}$
n	$7,8734 \times 10^{-1}$
c	$1,0039 \times 10^5$
d	$1,6217 \times 10^1$
h	$-5,9825 \times 10^{-1}$
R (Å)	2,70
S (Å)	3,00

Tabela 2.5. *Parâmetros para representar o silício.*

2.7 Teste dos Parâmetros

Nesta seção apresentaremos os resultados de vários cálculos que fizemos com a finalidade de testar os parâmetros para o hidrogênio e para o nitrogênio. Utilizamos o sistema cristalino $\beta - Si_3N_4$ e um conjunto de moléculas formadas por átomos de silício,

hidrogênio e nitrogênio. Calculamos diversas propriedades desses sistemas e comparamos com resultados experimentais e de cálculos *ab initio*. Estes resultados foram extraídos de uma simulação Monte Carlo, a uma temperatura de $10K$, com uma termalização de 5000 passos para cada sistema.

2.7.1 Sistema Cristalino $\beta - Si_3N_4$

Para o sistema $\beta - Si_3N_4$ calculamos a densidade de massa, o parâmetro de rede e o módulo de compressão. Na tabela 2.6 apresentamos os resultados dos nossos cálculos comparados com dados experimentais e resultados *ab initio*.

Propriedade	Experimental	<i>Ab initio</i>	Calculado
ρ (g/cm ³)	3,19 ⁵	3,17 ²⁷	3,32
a (Å)	7,606 ³⁰	7,61 ²⁷	
	7,595 ⁵	7,586 ²⁸	7,513
B (Mbar)	2,56 ³¹	2,65 ²⁷	
		2,82 ²⁸	2,40

Tabela 2.6. *Propriedades do sistema $\beta - Si_3N_4$ calculadas com os parâmetros e comparadas com dados experimentais e de resultados ab initio.*

O parâmetro de rede apresenta um ERP de 1,2% em relação ao valor experimental, e de 1,3% em relação ao valor teórico *ab initio*. Para a densidade o ERP é de 4,1% em

relação ao valor experimental, e de 4,7% em relação valor teórico *ab initio*. O modulo de compressão apresenta um ERP de 6,3% em relação ao valor experimental, e de 15% em relação ao valor teórico *ab initio*.

2.7.2 Sistemas Moleculares

Escolhemos moléculas mais representativas das situações que iremos encontrar dentro do sistema de interesse. Estas moléculas são formadas por átomos de silício, nitrogênio e hidrogênio. Calculamos algumas propriedades dessas moléculas através de simulação MC, a uma temperatura de 10K, com 5000 passos MC para cada sistema, e comparamos nossos resultados com dados da literatura. A frequência de vibração longitudinal foi calculada analiticamente.

Na tabela 2.7 apresentamos os nossos resultados comparados com resultados experimentais e de resultados *ab initio*. R é a distância de equilíbrio da ligação, θ é o ângulo entre as ligações, E é a energia da ligação, e ν é a frequência de vibração longitudinal da ligação.

Observamos na tabela 2.7 que os nossos resultados, de modo geral concordam muito bem com os resultados experimentais e *ab initio*. O ERP médio fica em torno de 4%, as propriedades que apresentam os maiores ERP são nas moléculas SiH_3 e $NH(SiH_3)_2$. Na molécula SiH_3 o ângulo entre as ligações apresentam um ERP de 7,7% e a frequência de vibração longitudinal apresenta um ERP de 10,2%. O erro no ângulo entre as ligações é devido a forma funcional do potencial que prioriza um único ângulo, neste caso 120° quando o átomo possui três ligações. Na molécula $NH(SiH_3)_2$ temos um erro de 15,0% no tamanho da ligação $N-H$. Neste caso existe uma interdependência entre o tamanho e a energia da ligação, que se expressa pelo parâmetro χ_{N-H} . Escolhemos χ_{N-H} para que a energia da ligação ficasse bem descrita, em detrimento do tamanho da ligação, isso se justifica por que o balanço energético entre as ligações $Si-Si$, $Si-N$, $Si-H$ e $N-H$ é muito importante para o cálculo das propriedades do sistema $\alpha-SiN_xH_y$.

Mol.	Propried.	Experimental/ <i>ab initio</i>	Calculado
SiH ₃	R (Å)	1,48 ³²	1,43
	θ (°)	110,5 ³³	119,0
	E _{Si-H} (eV)*	-3,25 ²⁹	-3,33
	ν (cm ⁻¹)	1955 ³⁴	2155,3
Si ₂ H ₄	R _{Si-H} (Å)	1,48 ³²	1,43
	θ _{H-Si-H} (°)	112,8 ³²	119
	E _{Si-H} (eV)		-3,35
	ν _{Si-H} (cm ⁻¹)		2155,3
Si ₂ H ₆	R _{Si-H} (Å)	1,49 ³⁵	1,44
	θ _{H-Si-Si} (°)	110,3 ³⁵	109
	E _{Si-H} (eV)		-3,30
	ν _{Si-H} (cm ⁻¹)	2155 ³⁶	2205,6
SiH ₄	R (Å)*	1,48 ²⁹	1,44
	θ _{H-Si-H} (°)*	109,5 ²⁹	109
	E _{Si-H} (eV)*	-3,42 ²⁹	-3,30
	ν _{Si-H} (cm ⁻¹)	2100 ³⁷	2205,6
NH(SiH ₃) ₂	R _{N-H} (Å)	1,00 ³⁸	1,15
	θ _{H-N-Si} (°)	118 ³⁸	120
	E _{N-H} (eV)	-4,05 ³⁹	-3,98
	ν _{N-H} (cm ⁻¹)	3300 ⁴⁰	3415,8

Tabela 2.7. Algumas propriedades de moléculas contendo hidrogênio, calculadas com nossos parâmetros e comparadas com dados experimentais e *ab initio*.

* Resultado experimental.

3 Propriedades Estruturais do SiN_x e $SiN_x:H$

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados das simulações que realizamos com o objetivo de estudar as propriedades estruturais do nitreto de silício amorfo, para várias concentrações de nitrogênios e de hidrogênios. As simulações foram realizadas através do método Monte Carlo descrito no capítulo anterior. O programa utilizado foi por nós desenvolvido e é conhecido como SICOV⁴¹ (SIMulações COValentes). No apêndice A comentaremos mais sobre o programa que simula um *ensemble* nos regimes NPT e NVT, utilizando a técnica de amostragem Metropolis. Nossas simulações foram efetuadas no *ensemble* NPT com pressão constante (nula).

A interação entre os átomos de nitrogênio foi considerada puramente repulsiva, afim de evitar a formação de moléculas N_2 dentro do material amorfo. Esta molécula é formada por uma ligação tripla ($N\equiv N$) e possui energia de dissociação bastante alta, o que a torna quimicamente neutra. Devido a este fato, o SiN_x não existe no estado líquido, pois, quando o sistema começa a derreter formam-se moléculas de N_2 que devido a alta temperatura escapam de dentro do material, finalmente restando somente silício líquido numa atmosfera de N_2 .

As estruturas amorfas foram obtidos através de um resfriamento simulado, que consiste no aumento da temperatura até um certo valor, mantendo esta fixa um certo tempo e reduzindo-a lentamente até que esta retorne à temperatura ambiente novamente. Realizamos as simulações em dois tipos de sistemas distintos; primeiro, simular sistemas com muitos átomos para investigar as propriedades estruturais, segundo, simular sistemas com poucos átomos para investigar as propriedades eletrônicas via cálculo *ab initio*.

Na geração de sistemas grandes, contendo até 1000 átomos, partimos da estrutura cristalina numa caixa hexagonal, conforme figura 3.1. Para a obtenção dos sistemas com concentrações diferentes das encontradas no cristal retiramos os átomos de silício e colocamos os átomos de nitrogênios em posições aleatória e vice-versa. Para gerar os

sistemas menores que servirão de entrada para o cálculo das propriedades eletrônicas, partimos de uma distribuição aleatória de átomos em uma caixa cúbica, cuja densidade é idêntica ao valor experimental. Em todos os casos acima, os sistemas permaneceram durante longo tempo (em torno de 20000 passos MC) em altas temperaturas, sem variação de volume evitando assim a evaporação dos átomos. A seguir, a temperatura foi diminuída de 5% a cada 5000 passos MC até a temperatura ambiente. Durante este processo foi permitido a variação do volume, ajustando assim a densidade a cada temperatura.

Nas simulações dos sistemas hidrogenados, SiN_xH_y , onde y é a concentração de hidrogênio em relação ao número total de átomos, utilizamos os mesmos procedimentos, com excessão das condições iniciais. Para iniciar as simulações com hidrogênio partimos das configurações amorfas dos sistemas SiN_x correspondentes, acrescentando aleatoriamente os átomos de hidrogênio. Os sistemas foram mantidos durante um longo tempo em alta temperatura e depois resfriados conforme descrito anteriormente.

3.2 O Sistema α - SiN_x : Resultados e Discussões

O nitreto de silício amorfo hidrogenado é usado como porta dielétrica em *thin film transistors* com base de α - $Si:H$ e como meio de armazenamento de cargas em memória não volátil. Em ambas as aplicações o funcionamento adequado deste material depende da densidade e do comportamento dos defeitos presentes.

Nesta seção investigaremos a densidade e a natureza dos defeitos no α - SiN_x para várias concentrações de nitrogênio através do cálculo de suas propriedades estruturais. Com este objetivo as estruturas amorfas foram geradas para as seguintes concentrações de nitrogênio: $x = 0,50$, $x = 1,00$, $x = 1,33$ e $x = 1,50$ ⁴². As simulações foram realizadas usando 630 átomos em uma caixa hexagonal com condições periódicas, e no regime de pressão, temperatura e número de partículas constantes, NPT. Para cada x , a simulação iniciou-se a partir de uma temperatura de 5000K, que foi diminuída de 5% até atingir 300K. Para cada temperatura efetuamos 5000 passos MC, o que é suficiente

para o sistema entrar em equilíbrio termodinâmico. Todos os resultados apresentados neste capítulo representam uma média sobre dez configurações com intervalos de 2000 passos Monte Carlo. Na figura 3.2 mostramos um desenho esquemático da configuração amorfa obtida a partir do sistema cristalino mostrado na figura 3.1.

Através das simulações obtidas observamos que o nitrogênio permanece, aproximadamente, com a mesma coordenação que a do sistema cristalino. No sistema amorfo a coordenação média do N fica em torno de 2,9, enquanto no cristal é de 3,0. O silício apresenta uma coordenação média maior comparada a do sistema cristalino, enquanto no sistema amorfo o silício possui uma coordenação média de, aproximadamente, 4,2, no cristal a coordenação é 4,0.

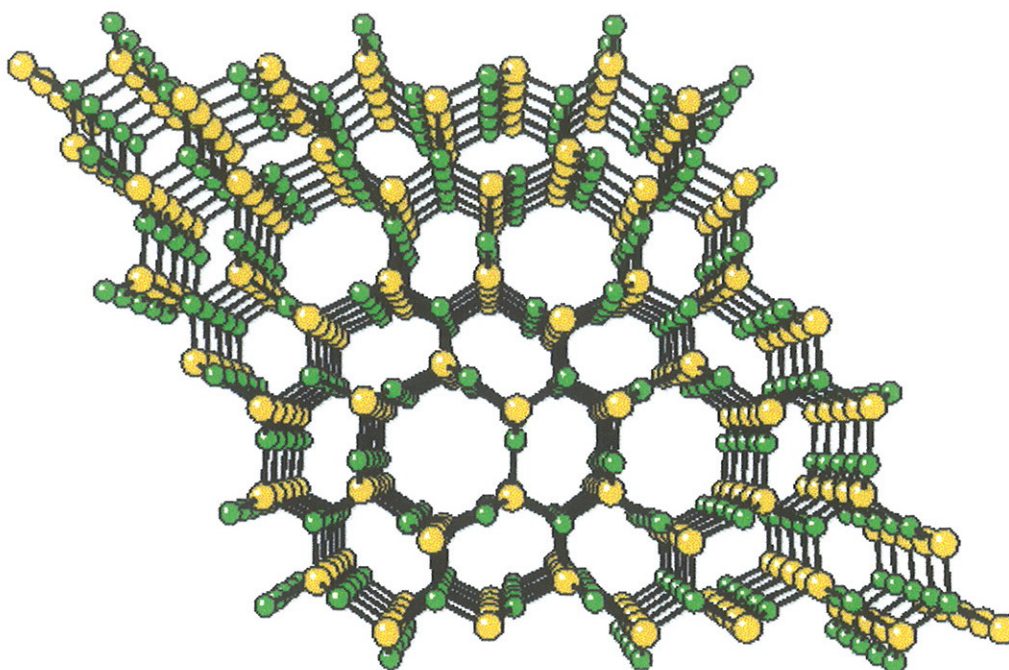


Figura 3.1. Representação esquemática da célula do sistema cristalino $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ contendo 630 átomos.

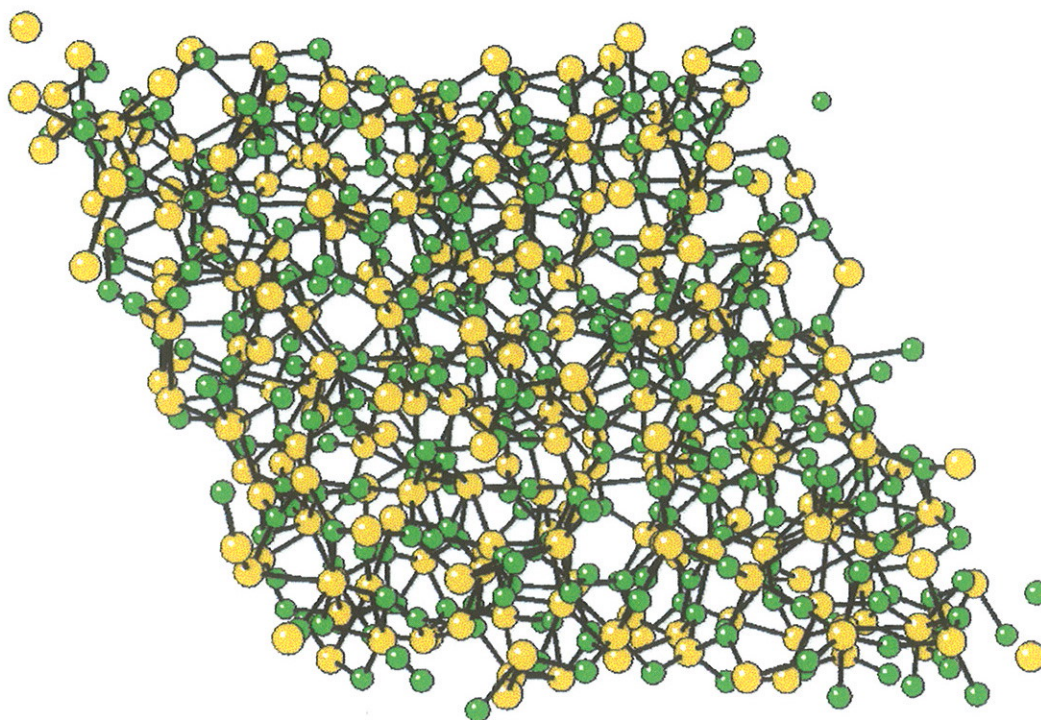


Figura 3.2. Representação esquemática da configuração amorfa obtida a partir da célula mostrada na figura 3.1.

Na figura 3.3 mostramos o fator de estrutura total $S(k)$ para o sistema $\alpha\text{-SiN}_{1,33}$, onde $k = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, 2θ é o ângulo entre a direção da radiação incidente e a direção da radiação difratada e λ é o comprimento de onda da radiação incidente, calculado a partir da célula mostrada na figura 3.2. Neste caso, a concentração de átomos de silício é de $c_{\text{Si}} = 0,428$ e a concentração de átomos de nitrogênio é de $c_{\text{N}} = 0,571$. Simulamos uma difração de raios-X, o que corresponde na equação (2.8) a um fator de espalhamento¹² $f_{\text{Si}} = 14,0$ para o silício e $f_{\text{N}} = 7,0$ para o nitrogênio. A constante M , utilizada para ajustar a intensidade do resultado da simulação com a intensidade do resultado experimental, para grandes valores de K , foi considerada igual a $0,15 \text{ \AA}^3$. O resultado

obtido, através de nossas simulações apresentam excelente concordância com o resultado experimental obtidos por Aiyama *et al*⁶, através da difração de raios-X. As medidas foram realizadas em duas amostras de nitreto de silício amorfo com densidades diferentes, que foram preparadas por *chemical vapor deposition* (CVD). A radiação incidente foi produzida por um tubo de raios-X de molibdênio de 40kV e 20mA. O nosso resultado tem uma ótima concordância com o experimental. O resultado experimental apresenta uma curva mais suave devido à vibração térmica dos átomos. Para grandes comprimentos de onda o nosso resultado apresenta alguma discrepância devido ao tamanho finito de nossa célula.

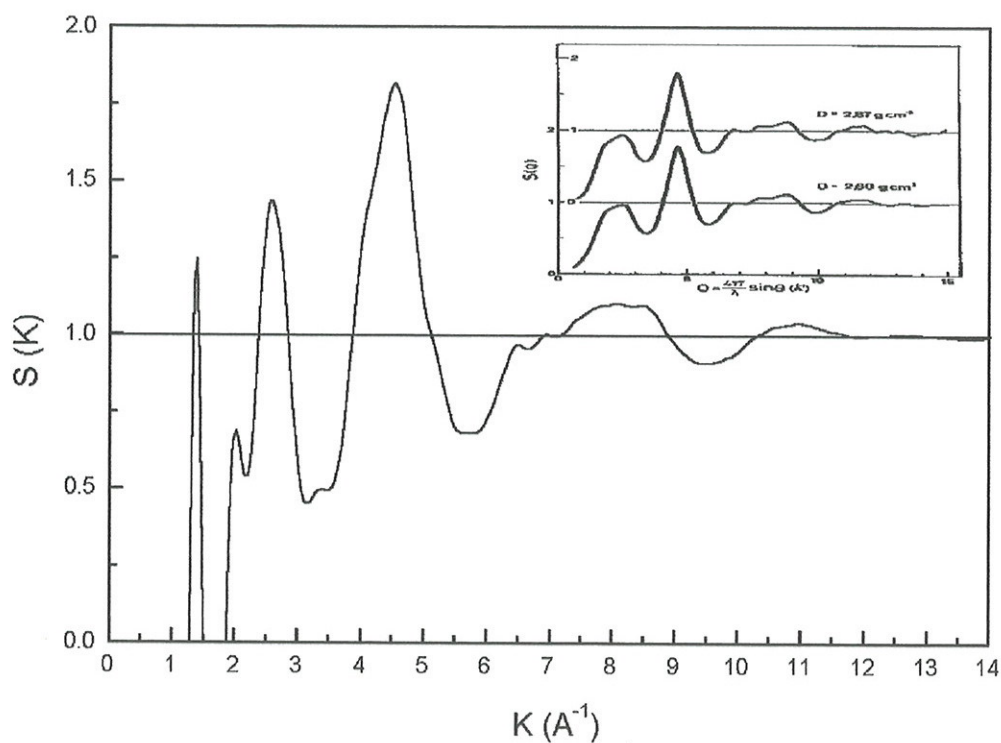


Figura 3.3. Fator de estrutura total calculado para o sistema $\alpha\text{-SiN}_{1,33}$. O gráfico interno foi tirado da referência 6.

Discutiremos agora, os resultados obtidos para a coordenação média no silício e no nitrogênio, para diferentes concentrações de nitrogênio, e compararemos diretamente nossos resultados com os obtidos experimentalmente.

Inicialmente, definimos como primeiro vizinho de um átomo A , um outro átomo B que esteja dentro da esfera de raio r_c , centrada em A , onde r_c é o tamanho de equilíbrio da ligação entre estes átomos acrescida de 10% de seu valor. Na figura 3.4 apresentamos a coordenação média dos átomos de silício e de nitrogênio, comparada com resultados experimentais. De acordo com a nossa notação $n_A[B]$ significa o número de ligações que o átomo do tipo B faz com átomos do tipo A , ou seja, a coordenação do átomo B , tendo como primeiros vizinhos átomos do tipo A . A média é realizada sobre todos os átomos do sistema. Para $x = 0$ ($a-Si$), o silício amorfo, a coordenação média é de 4,13. À medida que x aumenta, observamos uma diminuição no número de ligações $Si-Si$, devido a competição entre o nitrogênio e o silício para formar ligações $Si-N$, de maior energia que as ligações $Si-Si$. Quando x atinge o valor de 1,50 o número de ligações $Si-Si$ diminui para um valor de 0,90 por átomo de silício. Por outro lado, o número médio de ligações $Si-N$, $n_N[Si]$, cresce linearmente com a concentração de nitrogênio. O número médio de ligações que o átomo de nitrogênio forma com átomos de silício, $n_{Si}[N]$, permanece em torno de 2,90 para todos os valores de $x \neq 0$. Esse comportamento é consistente com o fato de o nitrogênio formar ligação sp^2 com os silícios. Nossos resultados concordam satisfatoriamente com os obtidos experimentalmente por Guraya *et al.*⁴³. As amostras utilizadas nesse experimento foram preparadas por *reactive rf sputtering method* numa atmosfera de $Ar + N_2 + H_2$ e sob uma pressão de 1.5Pa. As análises foram realizadas combinando-se os resultados de absorção ótica, *electron-energy-loss spectroscopy* (EELS) e X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). As medidas de XPS e EELS foram feitas câmara de *ultrahigh-vacuum* (UHV) com uma pressão de 10^{-10} Torr. A razão entre os números de átomos de silício e de nitrogênio foi obtida através da razão entre as intensidades dos picos de foto-elétrons $2p$ do silício e $1s$ do nitrogênio. O método foi calibrado através de medidas no sistema cristalino $\beta-Si_3N_4$. Nas medidas por EELS as amostras foram bombardeadas com elétrons (1keV de energia) e o espectro da energia perdida obtido por técnica padrão. Entretanto, a comparação dos resultados teóricos e experimental deve ser feita com cautela, pois as amostras nas quais

os experimentos foram realizados possuem uma considerável concentração de hidrogênio que compete com os outros átomos na formação de ligações, sendo a competição $Si-N$ e $Si-Si$ bem mais complexa do que foi descrita acima.

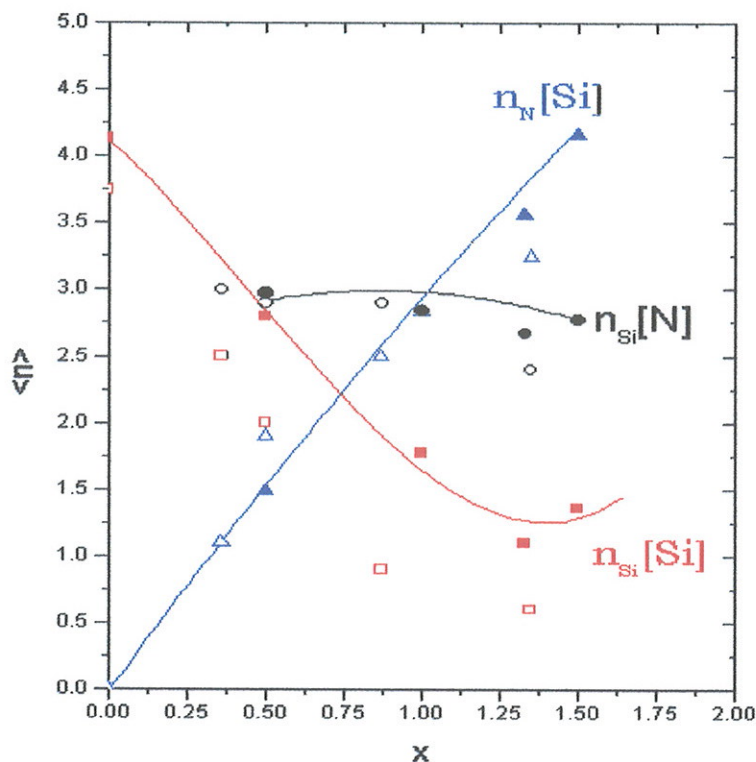


Figura 3.4. Número da coordenação média no silício e no nitrogênio, em função da concentração de nitrogênio. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais tirados da referência 38.

Na figura 3.5 mostramos a função distribuição de distância entre pares, $g(r)$, normalizada, obtida pelos cálculos teóricos. Verificamos que, quando x aumenta, o perfil de $g(r)$ varia de forma considerável. Para $x=0$, o sistema é silício amorfo, com o primeiro pico em torno de $2,40 \text{ \AA}$, que é a distância média da ligação $Si-Si$ no $a-Si$.

Quando x aumenta, o pico que corresponde a ligação $Si-Si$ diminui, e simultaneamente, surge um pico em $1,75 \text{ \AA}$, que é a distância média da ligação $Si-N$. O pico em torno de $2,10 \text{ \AA}$ ocorre devido a camada de primeiros vizinhos $N-N$, e cresce conforme o aumento da concentração x . Neste caso, estes nitrogênios não estão quimicamente ligados, pois a distância da ligação $N-N$ seria de $1,12 \text{ \AA}$. O pico em torno de $3,10 \text{ \AA}$ engloba as camadas dos segundos vizinhos, tanto de $Si-Si$ como de $N-N$. Para a concentração $x = 1,33$, representando a estequiometria do cristal, a função $g(r)$ apresenta uma ótima concordância com resultados obtidos por espalhamento de raios-X⁶.

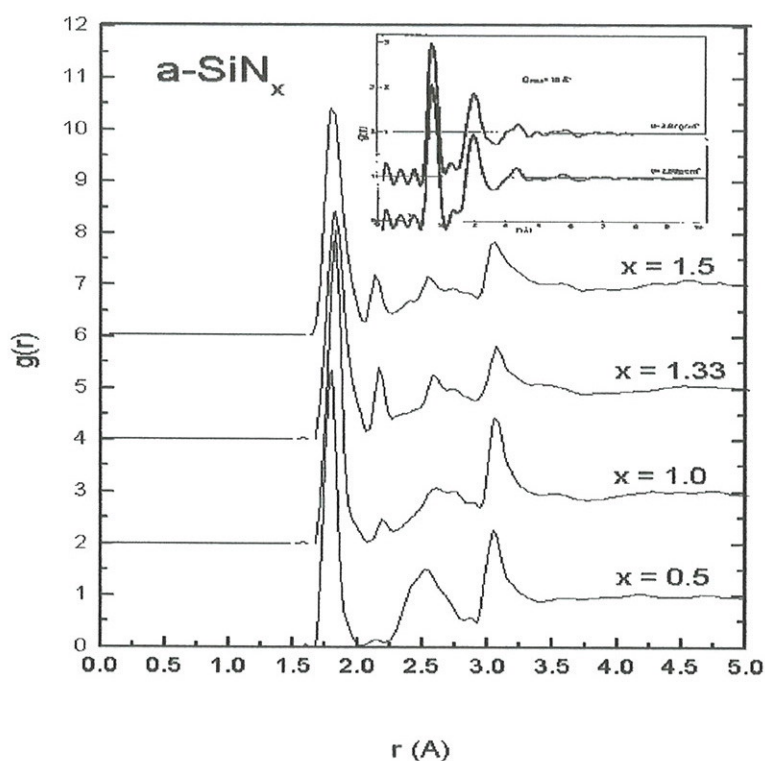


Figura 3.5. Função de distribuição de distância entre pares $g(r)$, para o sistema $a-SiN_x$. O gráfico interno foi tirado da referência 6.

Na figura 3.6 apresentamos um gráfico da função distribuição angular, calculada utilizando o procedimento descrito na seção 2.4. Nesse caso o átomo central é o nitrogênio, e o ângulo é medido entre as ligações com silícios primeiro vizinhos, considerando um raio de corte r_c , 10% maior que o tamanho médio da ligação. Observamos que os ângulos estão distribuídos em torno de 120° , que é o ângulo entre as ligações no cristal.

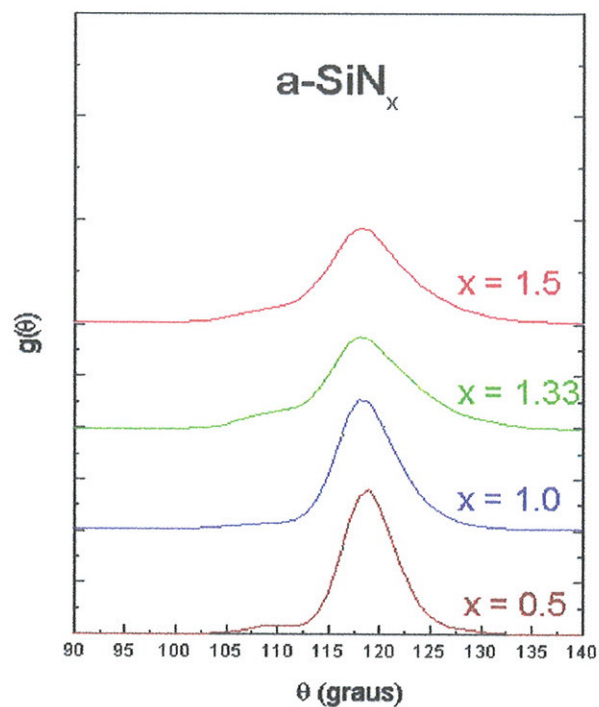


Figura 3.6. Função de distribuição angular $g(\theta)$, centrada no nitrogênio, para o sistema $a\text{-SiN}_x$.

Na figura 3.7 temos a função distribuição angular, agora centrada em átomos de silício. Notamos uma maior dispersão nos valores dos ângulos, devido ao fato do silício no sistema amorfo apresentar uma coordenação média maior que a do sistema cristalino,

levando assim a um rearranjo nos ângulos entre as ligações a fim de que os outros átomos permaneçam ligados ao silício. Conseqüentemente, dois picos bem distintos surgem, um em torno de 60° e outro mais espalhado em torno de 110° . O pico em torno de 60° ocorre devido a átomos de silício com coordenação maior que quatro, o que causa uma diminuição nos ângulos entre as ligações, e ao mesmo tempo também faz surgir ângulos maiores que 110° . O pico em torno de 110° é devido a átomos de silícios com coordenação quatro, que tendem a permanecer na configuração tetraédrica. Esse comportamento do silício foi encontrado por Stich, Car e Parrinello⁴⁴ em uma simulação *ab initio* de silício líquido.

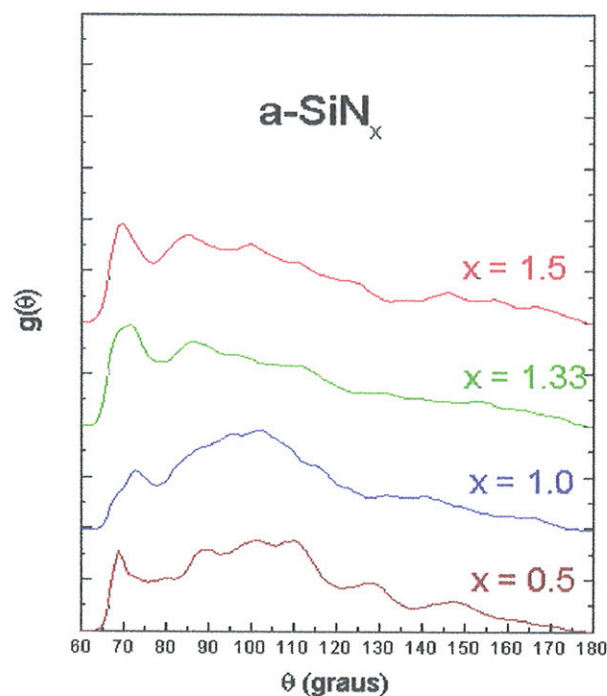


Figura 3.7. Função de distribuição angular $g(\theta)$, centrada no silício, para o sistema $a\text{-SiN}_x$.

A densidade volumétrica de massa em função da concentração de nitrogênio x , é mostrada na figura 3.8. A concordância é muito boa com os dados experimentais. O $\alpha - SiN_x$ possui uma densidade maior que o sistema $\beta - Si_3N_4$, o que era esperado pois o sistema desordenado possui uma estrutura mais compacta que a do sistema cristalino, como pode ser observado comparando as figuras 3.1 e 3.2.

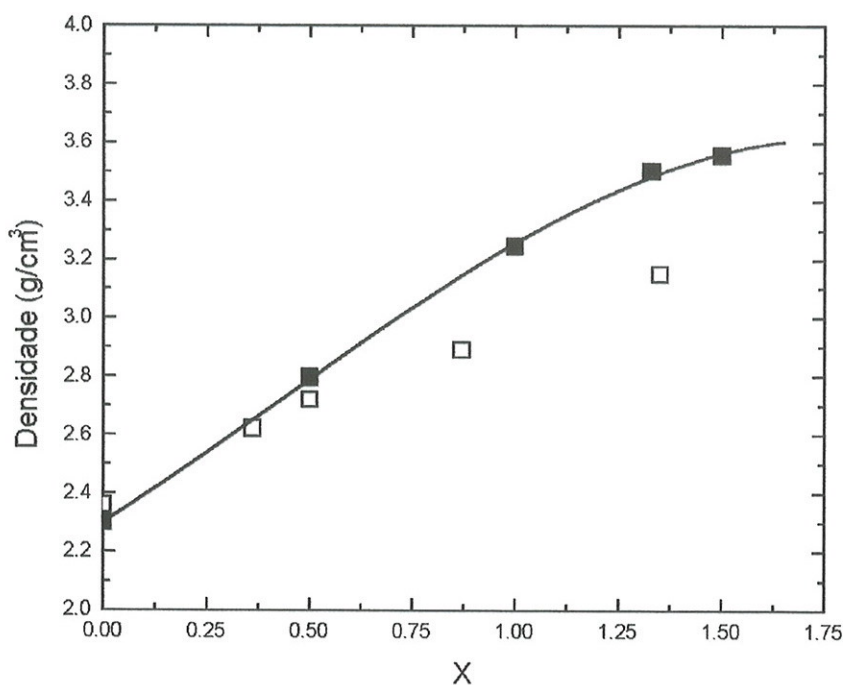


Figura 3.8. Densidade volumétrica de massa para o sistema $\alpha - SiN_x$. O símbolo cheio é o nosso resultado e o vazio resultado experimental para um sistema hidrogenado⁴³.

3.3 O Sistema $\alpha\text{-SiN}_x\text{H}_y$: Resultados e Discussões

Nesta seção, consideramos os mesmos sistemas estudados na seção anterior, acrescentando uma concentração de 10% de hidrogênio (em relação ao número total de átomos). O procedimento para a geração do sistema amorfo foi o mesmo utilizado para o sistema $\alpha\text{-SiN}_x$, diferindo somente nas condições iniciais. Neste caso, partimos de uma configuração amorfa, previamente obtida, acrescentando os átomos de hidrogênio em posições aleatórias dentro da caixa. A simulação mantém o sistema em altas temperaturas por um grande número de passos, e a seguir, a temperatura foi diminuída lentamente, até atingir 300K. Na figura 3.9 mostramos uma representação esquemática da configuração obtida.

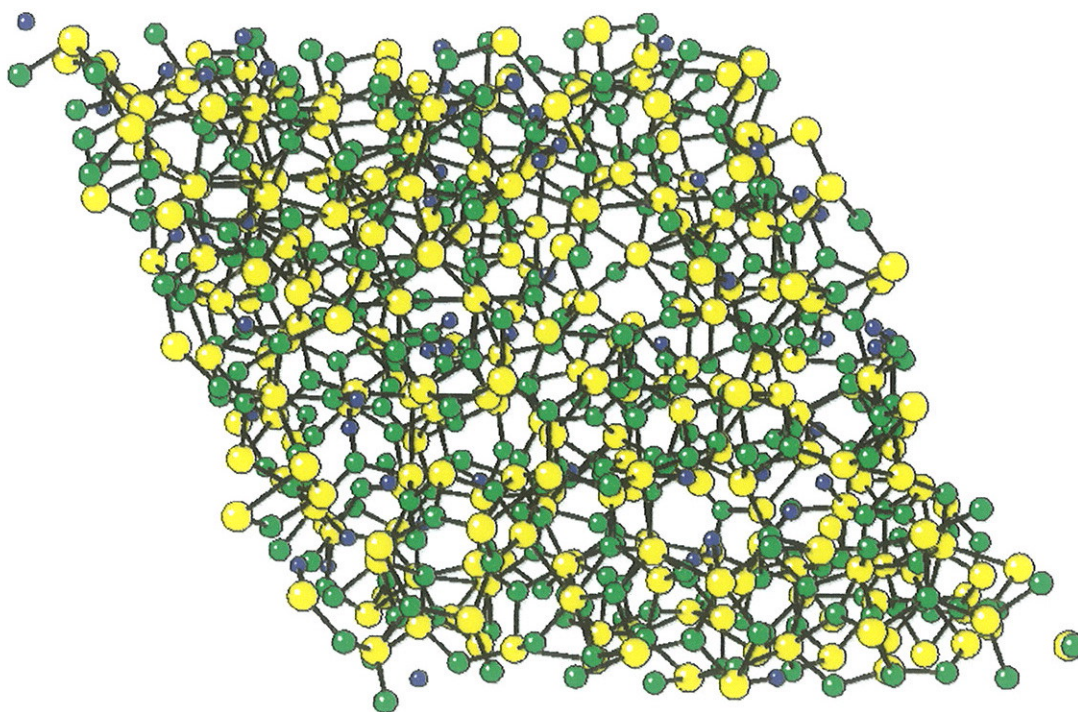


Figura 3.9. Representação esquemática da configuração atômica amorfa obtida para o sistema hidrogenado. As bolinhas azuis representam os hidrogênios.

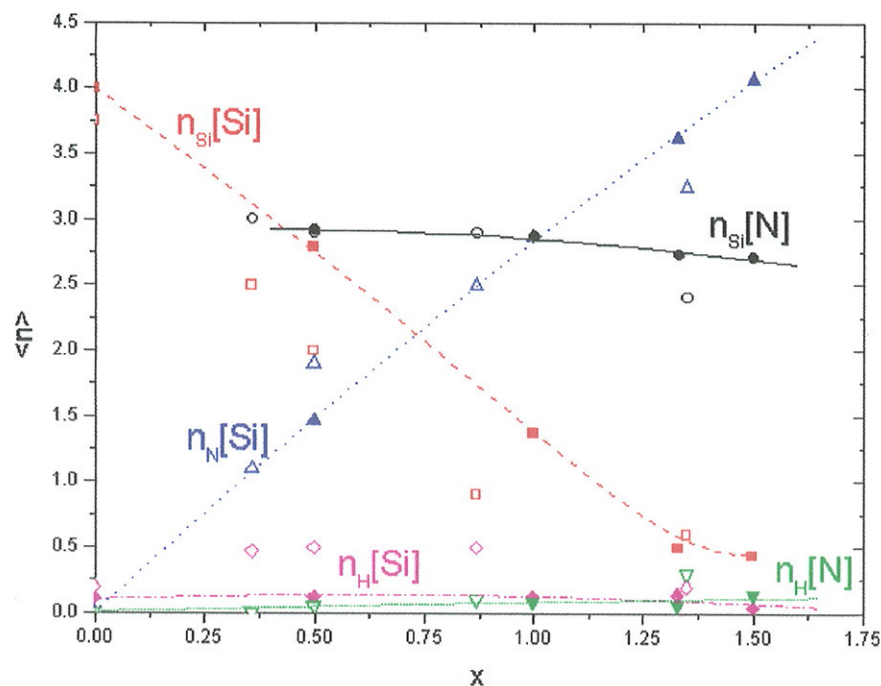


Figura 3.10. Número da coordenação média no Si e no N, para o sistema hidrogenado, como função de x . Os símbolos cheios são os nossos resultados e os vazios resultados experimentais⁴³.

Na figura 3.10 apresentamos um gráfico da coordenação média dos átomos de silício e nitrogênio em função da concentração de nitrogênio, considerando agora os sistemas hidrogenados. O comportamento geral não difere muito do encontrado na figura 3.4. As coordenações médias obtidas são um pouco maiores que os resultados experimentais, creditamos isto ao fato das amostras utilizadas possuírem uma concentração maior de hidrogênio que os nossos sistemas. O hidrogênio causa uma diminuição nas coordenações $n_{Si}[N]$, $n_N[Si]$ e $n_{Si}[Si]$ já que compete com as ligações $Si-N$ e $Si-Si$ para formar as ligações $Si-H$ e $N-H$. Observamos também que para $x < 1,2$, temos mais ligações $Si-H$ do que $N-H$. Para $x > 1,2$ a situação se inverte, temos mais ligações $N-H$ do que $Si-H$. A predominância da ligação $N-H$ sobre a

ligação $Si-H$, para valores de $x > 1,2$, se deve a dois motivos principais: o aumento de x acarreta um maior número de ligações pendentes no nitrogênio, que são completadas com hidrogênios; e a energia da ligação $N-H$ é maior que a energia da ligação $Si-H$.

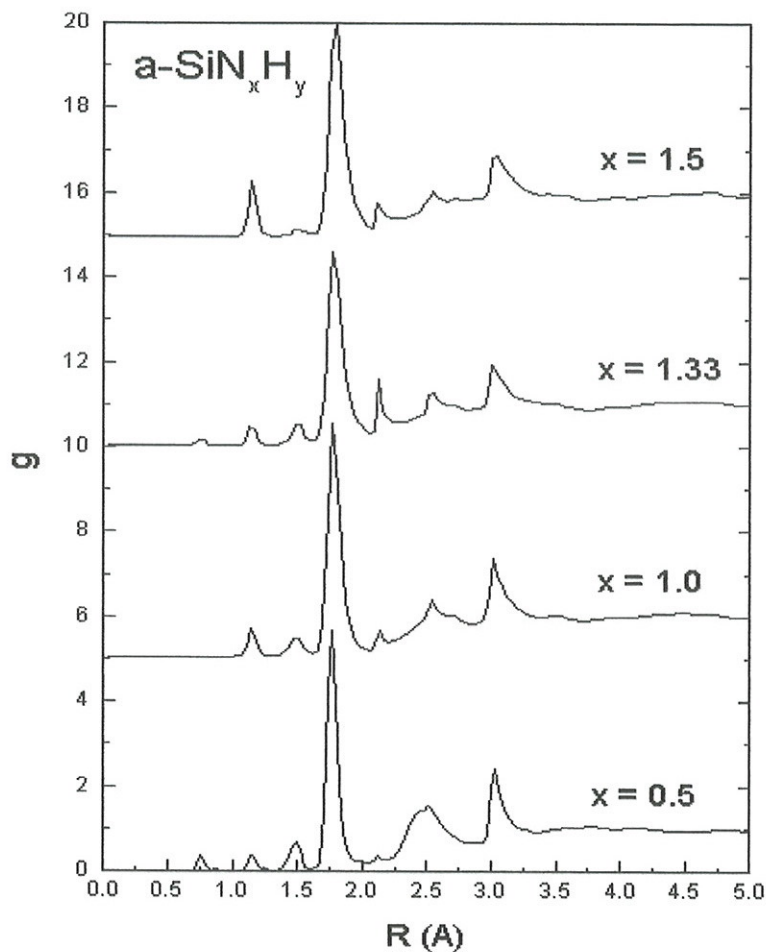


Figura 3.11. Função $g(r)$ para o sistema $a-SiN_x$ contendo uma concentração de 10% de hidrogênio.

A figura 3.11 mostra a função distribuição de distância entre pares $g(r)$, para diferentes concentrações de nitrogênio. O pico em torno de $0,75 \text{ \AA}$ ocorre devido a moléculas de H_2 que se formam durante a simulação. O segundo pico, em torno de

1,10 Å provém de ligações $N-H$. O pico em torno de 1,50 Å é devido a ligações $Si-H$. Observamos que a medida que a concentração de nitrogênio aumenta, o pico em 2,40 Å, devido a ligações $Si-Si$, diminui mais rapidamente com relação ao caso sem hidrogênio. Notamos também que, o pico correspondente a ligações $N-H$ aumenta e o pico devido a ligações $Si-H$ diminui, conforme x aumenta. Isso significa que, para baixas concentrações de x o hidrogênio liga-se preferencialmente ao silício e, para valores grandes de x este se liga preferencialmente ao nitrogênio.

Na figura 3.12 mostramos $g(r)$ para um sistema $\alpha-SiN_{1,33}$ com e sem hidrogênio. No sistema não hydrogenado, o primeiro pico corresponde a ligações $Si-N$. O segundo pico, em 2,10 Å, como vimos anteriormente, é devido a primeiros vizinhos $N-N$ não ligados. Notamos, através da figura, que este pico diminui sensivelmente no caso do sistema hydrogenado (linha cheia) já que o hidrogênio ao ligar-se com o nitrogênio impede uma maior aproximação entre os nitrogênios.

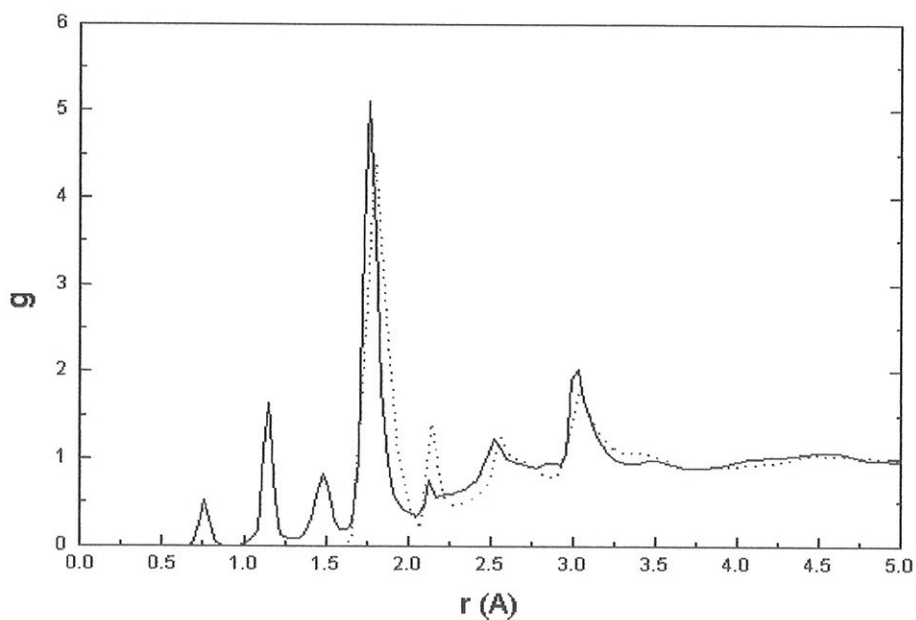


Figura 3.12. Função $g(r)$ para sistema $\alpha-SiN_{1,33}$, sem hidrogênio (linha pontilhada) e com hidrogênio (linha cheia).

3.4 Efeitos do Hidrogênio na Concentração de Ligações Pendentes

Com o objetivo de investigar o comportamento do número de ligações pendentes em função da concentração de hidrogênio y , preparamos alguns sistemas variando este parâmetro entre 0 e 40%. A seguir, realizamos uma medida do número da coordenação média nos átomos de silício e de nitrogênio para cada concentração y de hidrogênio. A concentração de nitrogênio foi mantida fixa em 1,33. Definimos como tamanho máximo da ligação a distância de equilíbrio da ligação no cristal, acrescida 10% do seu valor. Assumindo que cada nitrogênio com coordenação menor do que 3 e cada silício com coordenação menor do que 4 possuem uma ligação pendente. Na figura 3.13 mostramos um gráfico da concentração, n , de átomos de silício e de nitrogênio subcoordenados, em função da concentração de hidrogênio.

Em nossas simulações, o nitreto de silício apresentou maior concentração de ligações pendentes no nitrogênio, em torno de 27,5%, já no silício essa concentração foi menor, em torno de 7,50%. Ao acrescentarmos 10% de hidrogênio no sistema, a concentração n cai rapidamente no nitrogênio para um valor de 8%. Para y maior que 10% a concentração n decresce mais lentamente quando y aumenta. No silício, para $y = 0$ o valor de n é de 7,50% e diminui quando y aumenta. A partir do valor de $y=20\%$, n continua decrescendo, porém mais lentamente. Observamos que a concentração de ligações pendentes no $\alpha - SiN_{1,33}$, tanto no silício como no nitrogênio, tende a diminuir conforme aumenta a concentração de hidrogênio.

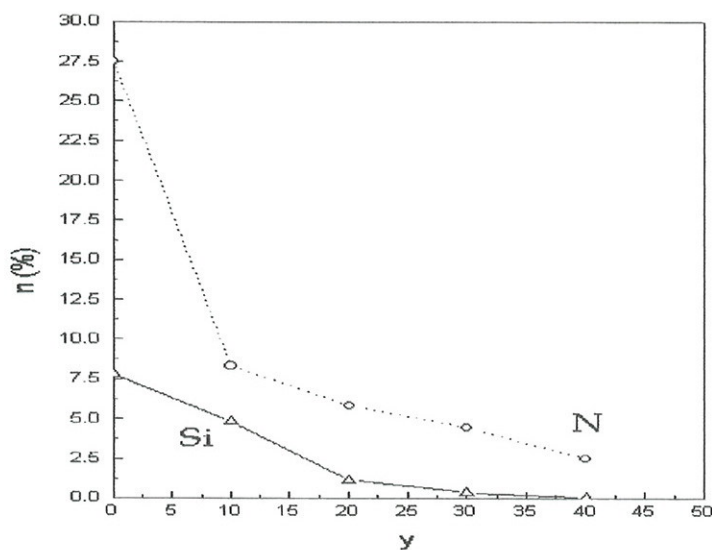


Figura 3.13. Concentração de átomos de silício e nitrogênio subcoordenados em função da concentração de hidrogênio.

3.5 Sistemas protótipos

Além das propriedades estruturais do nitreto de silício, também estamos interessados nas propriedades eletrônicas desse material. Para investigar as propriedades eletrônicas preparamos três células cúbicas de tamanhos diferentes. Uma célula formada por 14 átomos, 8 átomos de hidrogênio e 6 de silícios, uma outra célula maior, formada por 56 átomos, 32 átomos de nitrogênio e 24 de silícios e uma célula formada por 66 átomos, sendo 32 átomos de nitrogênio, 24 de silícios e 10 de hidrogênios. Para todas as células, iniciamos as simulações a partir de uma distribuição aleatória das posições dos átomos dentro da célula sendo que suas dimensões foram calculadas afim de que a densidade coincidissem com a densidade experimental do material.

As simulações começaram a uma temperatura de 5000K e se mantiveram fixas durante um longo tempo nessa temperatura (20000 passos Monte Carlo). O resfriamento simulado foi realizado utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 3.2.

Na figura 3.14 apresentamos uma representação esquemática das posições atômicas na célula pequena, formada por 14 átomos. As ligações pendentes estão preenchidas com hidrogênios para que possamos identifica-las claramente. Nesta célula observamos que um átomo de nitrogênio possui uma ligação pendente, o mesmo acontecendo com um átomo de silício. Esse fato torna esta célula um sistema interessante para se investigar as propriedades eletrônicas dessas ligações pendentes.

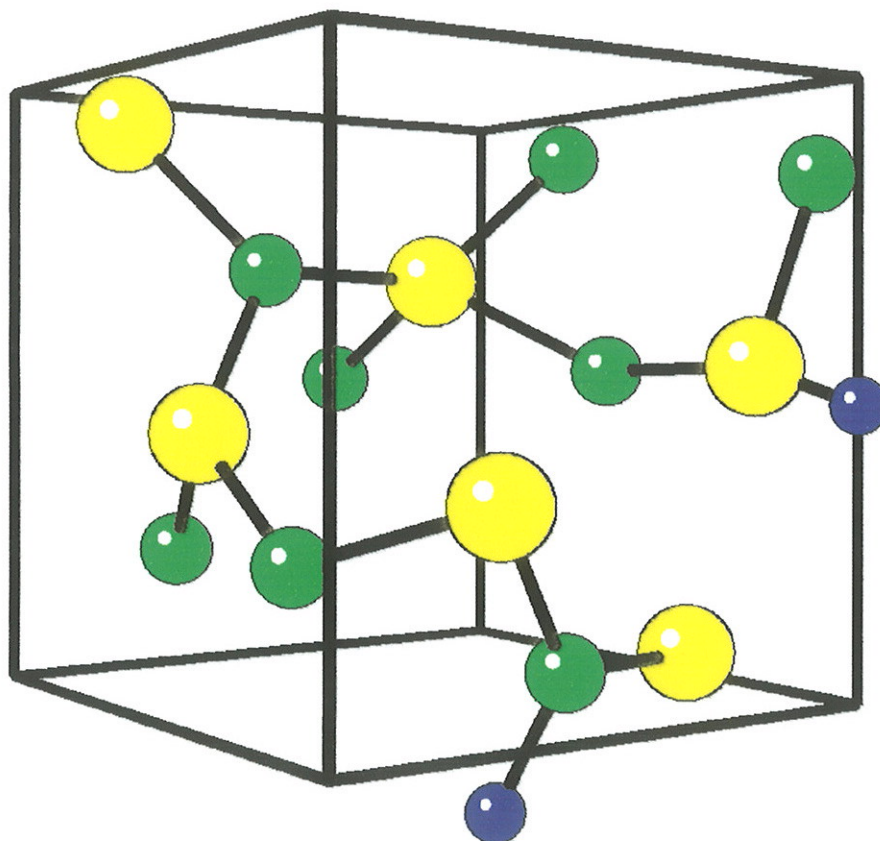


Figura 3.14. Representação esquemática da célula de 14 átomos. As bolas verdes representam os átomos de nitrogênio, as amarelas os silícios e as azuis os hidrogênios.

Na figura 3.15 mostramos a representação esquemática das posições dos átomos dentro da célula maior, formada por 56 átomos. Uma análise das propriedades estruturais desta célula evidenciou que existem duas ligações pendentes em átomos de nitrogênios distintos. Nesta célula também existem ligações "erradas", do tipo $Si - Si$.

Na literatura, o nitrogênio ligado a dois silícios e com uma ligação pendente é conhecido como centro N_2^0 , o índice superior indica o estado de carga. Já o silício ligado a três nitrogênios e com uma ligação pendente é conhecido como centro K^0 . Estes centros são detectados por experimentos de *electron spin resonance* (ESR)^{45,46}

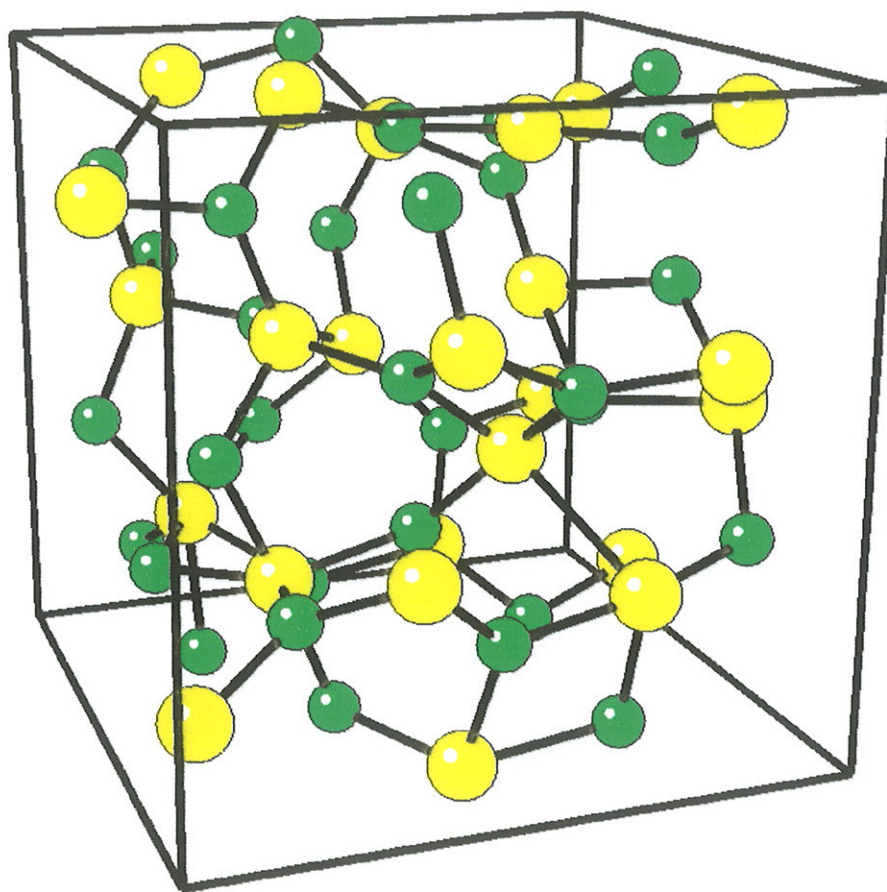


Figura 3.15. Representação esquemática das posições dos átomos na célula formada por 56 átomos.

Na figura 3.16 mostramos a representação esquemática das posições dos átomos numa célula de 66 átomos. Através desta célula vamos investigar as propriedades eletrônicas do nitreto de silício amorfo hidrogenado.

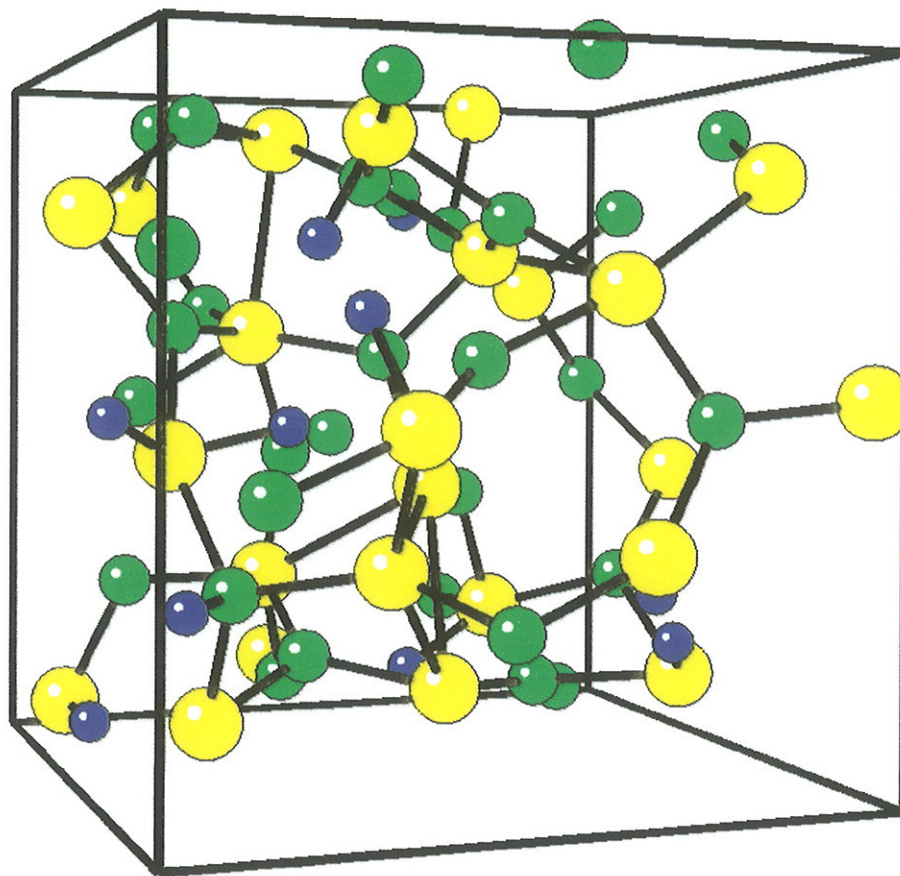


Figura 3.16. *Representação esquemática das posições dos átomos na célula do sistema hidrogenado.*

Para comparar as propriedades estruturais do sistema $\alpha-SiN_{1,33}$ calculadas numa célula de 630 átomos com os de uma célula maior geramos duas células, uma formada por 3150 átomos e outra formada por 3500 átomos contendo uma concentração de hidrogênio de $y=11\%$. As configurações amorfas foram obtidas via simulação Monte Carlo a partir de uma estrutura cristalina e usando o mesmo procedimento descrito na seção 3.2. Na figura 3.17 mostramos uma representação esquemática da célula sem

hidrogênio obtida na simulação e na figura 3.18 mostramos uma representação da célula que contém hidrogênio.

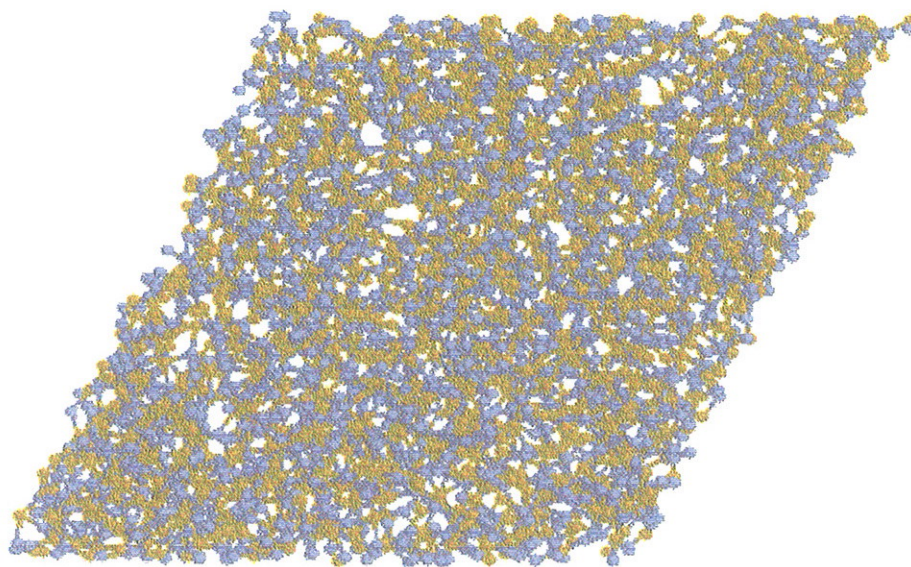


Figura 3.17. *Representação esquemática da célula formada de 3150 átomos. As bolinhas azuis representam os nitrogênios e as amarelas os silícios.*

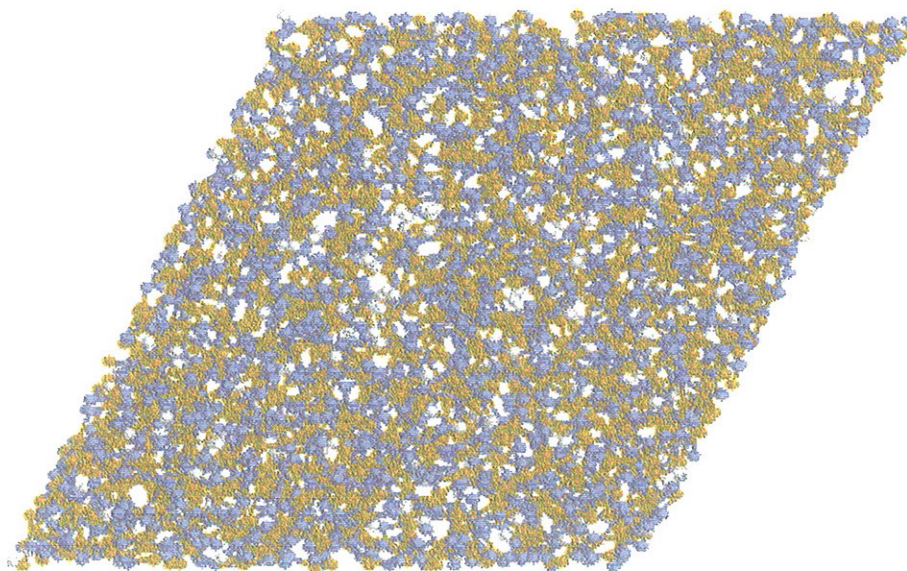


Figura 3.18. *Representação esquemática da célula de 3500 átomos. As bolinhas brancas representam os hidrogênios.*

A figura 3.19 mostra a distribuição $g(r)$ para a célula do sistema sem hidrogênio comparada com a $g(r)$ para a célula de 630 átomos. A figura 5.20 mostra $g(r)$ para a célula do sistema hidrogenado também comparado com o correspondente sistema hidrogenado de 694 átomos.

Notamos que as distribuições são bastante semelhantes sendo a única diferença a altura dos picos. No sistema sem hidrogênio a célula grande (3150 átomos) apresenta um pico correspondente a ligação $N-Si$ maior que o do sistema pequeno (630 átomos), indicando que um menor número de ligações $N-Si$ foi quebrada no sistema maior. Conseqüentemente, o sistema grande possui menos ligações $Si-Si$ e o pico em torno de $2,1\text{Å}$ também é menor neste sistema, indicando assim que os nitrogênios não se aproximam como no caso do sistema menor. O pico em torno de $3,1\text{Å}$ corresponde aos segundos vizinhos e é maior no sistema grande, isso é causado por a uma concentração maior de ligações $N-Si$.

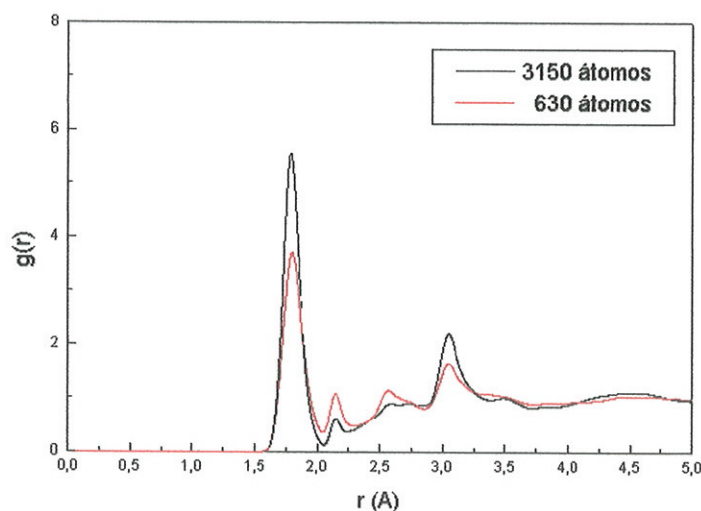


Figura 3.19. Função distribuição $g(r)$ da célula de 3150 átomos, sem hidrogênio, comparada com a célula de 630 átomos.

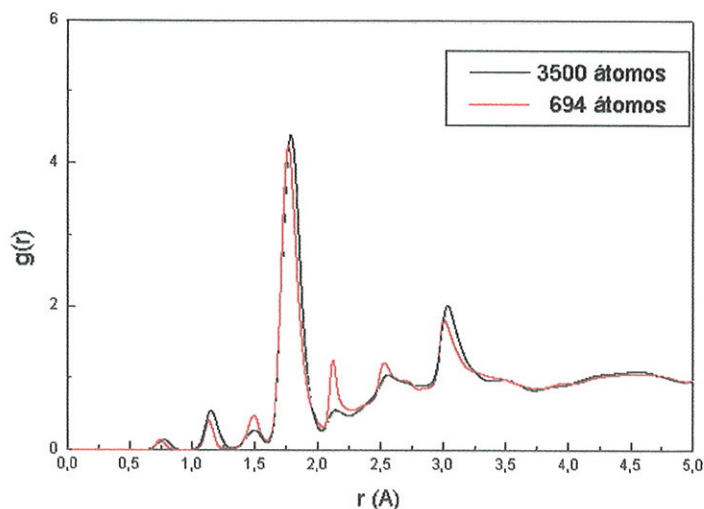


Figura 3.20. Função distribuição $g(r)$ da célula de 3500 átomos comparada com a célula de 694 átomos, ambas com hidrogênio.

No sistema hidrogenado vale a mesma análise para os átomos de silício e nitrogênio. Em relação ao nitrogênio notamos que o pico em torno de $1,5 \text{ \AA}$, que corresponde à ligação $Si-H$, é menor no sistema grande (3500 átomos) do que no sistema pequeno (694 átomos) indicando que neste caso menos hidrogênios se ligaram aos silícios. O pico em torno de $1,2 \text{ \AA}$ corresponde a ligações $N-H$, esse pico é maior no sistema grande indicando uma concentração maior de ligações $N-H$. O pico em torno de $0,75 \text{ \AA}$ corresponde a ligações $H-H$, que mantém a mesma concentração nas duas células.

Esses desvios são bem pequenos e não interferem numa análise da estrutura amorfa. Os desvios são explicados pela própria diferença topológica entre as duas células amorfas.

4 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

4.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma breve exposição do método teórico *ab initio* utilizado para a descrição microscópica dos sistemas em questão. Um método que fornece informações importantes das propriedades eletrônicas e estruturais desses materiais é o método de ondas planas¹² dentro do formalismo do funcional da densidade^{13,47}.

A teoria do funcional da densidade é baseada no teorema de Hohenberg e Kohn⁴⁷. Este teorema diz: O efeito de um potencial externo, como o produzido pelos núcleos dos átomos, sobre a energia do estado fundamental de um sistema de gás de elétrons interagentes pode ser expresso exatamente em termos da densidade eletrônica. Em outras palavras, a energia do estado fundamental do sistema é um funcional único da densidade eletrônica, para um dado potencial externo.

As células amorfas que utilizamos como sistema de entrada para o cálculo das propriedades eletrônicas foram obtidas por simulações Monte Carlo onde a interação entre os átomos foi descrita por um potencial empírico, portanto, a geometria de equilíbrio não coincidiu com a do cálculo quântico *ab initio*. Assim, foi necessário uma relaxação na geometria, e para realizar essa relaxação nos sistemas foi utilizado a dinâmica molecular de Car-Parrinello⁴⁸.

A dinâmica molecular de Car-Parrinello tem como objetivo estudar a dinâmica dos núcleos e dos elétrons ao mesmo tempo, utilizando a mecânica quântica, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, e assumindo que o movimento dos núcleos pode ser descrito pelas equações de Newton. Aqui utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para calcular as forças sobre os núcleos e os níveis de energia do estado fundamental dos elétrons. Para evitar influência dos efeitos de superfície utilizamos o método da supercélula.

Em nosso procedimento a energia de interação dos elétrons de valência com o núcleo e com os elétrons do caroço foi calculada usando a aproximação do

pseudopotencial¹⁴, o qual é adequado para utilizar com uma base de ondas planas para descrever os orbitais eletrônicos.

Os níveis de energia dos elétrons foram calculados via as equações de Kohn-Sham¹³, resolvidas dentro do esquema proposto por Car e Parrinello⁴⁸. As forças que atuam sobre os núcleos foram calculadas através do procedimento de Hellmann-Feynman⁴⁹ e a otimização do sistema foi feita através de uma dinâmica de Newton contendo um termo dissipativo⁵⁰.

4.2 Teoria do Funcional da Densidade

Na teoria do funcional da densidade, como o próprio nome indica, a variável mais importante é a densidade de carga eletrônica. Pelo teorema de Hohenberg e Kohn⁴⁷ a energia total de um sistema de elétrons interagentes, no estado fundamental e para um dado potencial externo, é obtida pela minimização do funcional da energia total em relação a densidade de carga eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Juntamente com a técnica do pseudo potencial para descrever o potencial dos íons, e expandindo-se as funções de onda eletrônicas em uma base formada por ondas planas, em um sistema com periodicidade translacional. Assim, essa teoria é uma maneira muito eficiente de calcular a configuração eletrônica de materiais. O funcional da energia total E , em unidades de hartree, é dado por

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho], \quad (4.1)$$

onde $v(\vec{r})$ é um potencial externo que, a menos de uma constante, também é um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$. O termo $F[\rho]$ é um funcional que contém a energia cinética dos elétrons, a energia clássica de repulsão coulombiana entre eles e outras contribuições eletrônicas para a energia. Devido a interação coulombiana de longo alcance, o funcional $F[\rho]$ é convenientemente escrito da seguinte forma,

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + G[\rho], \quad (4.2)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a energia clássica de interação coulombiana entre os elétrons, também chamada de energia de Hartree. O termo $G[\rho]$ não possui uma forma conhecida. Kohn e Sham¹³ propuseram, numa aproximação de primeira ordem, que este termo seja separado em duas partes, portanto

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (4.3)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética total de um gás de elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é a correção por ter-se calculado a energia cinética na aproximação de um gás de elétrons não interagentes. Por definição, este termo contém a energia de *exchange* e a correlação eletrônica de um gás de elétrons interagentes de densidade $\rho(\vec{r})$. Se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ variar suavemente este termo pode ser aproximado pela seguinte expressão¹³:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (4.4)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de *exchange* e correlação por elétron para um gás de elétrons de densidade homogênea $\rho(\vec{r})$. Essa aproximação é conhecida como *local density approximation* (LDA).

Para calcular a energia do estado fundamental fazemos a minimização da energia $E[\rho]$ em relação à densidade de carga eletrônica ρ com o vínculo da conservação do número de partículas¹³,

$$\delta N = \delta \int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = 0, \quad (4.5)$$

onde N é o número de partículas do sistema. Introduzimos o multiplicador de Lagrange ε junto com o vínculo da conservação do número de partículas do sistema e encontramos a equação variacional

$$\delta\{E[\rho] - \varepsilon \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}\} = 0. \quad (4.6)$$

Substituindo a energia $E[\rho]$ dada pela equação (4.1) na equação acima e usando (4.2), (4.3), (4.4) e (4.5) encontramos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) - \varepsilon \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\} d^3\vec{r} = 0, \quad (4.7)$$

onde o potencial $\varphi(\vec{r})$ é dado por

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}', \quad (4.8)$$

e $\mu_{xc}(\rho)$ é a contribuição do potencial de *exchange* e correlação para o potencial químico de um gás uniforme de densidade ρ ,

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho\varepsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}. \quad (4.9)$$

A densidade de carga correta para o sistema é obtida via um procedimento autoconsistente. O procedimento começa com uma densidade de carga inicial e através das equações (4.8) e (4.9) são calculados os potenciais φ e μ . A nova densidade de carga ρ que satisfaz as equações (4.5) e (4.7) é obtida resolvendo a equação tipo-Schrödinger para um elétron¹³, conhecida como equações de Kohn-Sham

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (4.10)$$

com

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (4.11)$$

onde N é o número de elétrons e $\phi_i(\vec{r})$ são orbitais de uma partícula, esses orbitais são chamados de orbitais de Kohn-Sham. Assumindo um $\rho(\vec{r})$ inicial resolvemos a equação (4.10) e obtemos os orbitais $\phi_i(\vec{r})$. Através da equação (4.11) calculamos uma nova densidade de carga e resolvemos novamente a equação (4.10). Este procedimento se repete até que o critério de convergência seja satisfeito.

No caso de um sólido ou uma molécula, o potencial externo é o potencial dos íons. A energia de interação entre os elétrons e o potencial externo, dada pelo primeiro termo da equação (4.1), é calculada usando a técnica do pseudopotencial, através da seguinte expressão,

$$\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} = \sum_{i,\alpha,l} \int \phi_i^*(\vec{r})V_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)\hat{P}_l\phi_i(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (4.12)$$

onde o índice i representa o vetor de onda \vec{k}_i e o número da banda n , e o somatório é feito até o último orbital ocupado. O vetor \vec{R}_α é o vetor da rede de Bravais (considerando um sólido mono-atômico para simplificar a notação), o operador \hat{P}_l é o projetor do momento angular l , e $V_{ps,l}$ é o pseudopotencial do momento angular l .

A energia de repulsão entre os íons no sólido ou molécula é calculada considerando os caroços como cargas pontuais. Essa aproximação é exata, desde que não haja superposição dos núcleos. Portanto a energia de repulsão núcleo-núcleo é dada por

$$E^{nuc-nuc} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (4.13)$$

onde Z é o número atômico. Essa energia é acrescentada à expressão (4.1), e usando as equações (4.12), (4.4), (4.3) e (4.2) segue que a energia total para um sólido ou molécula será dada por

$$\begin{aligned}
E[\rho] = T[\rho] + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \sum_{i,\alpha,l} \int \phi_i^*(\vec{r})V_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)\hat{P}_l\phi_i(\vec{r})d^3\vec{r} \\
+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d^3\vec{r}.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

A energia de troca e correlação pode ser calculada através de várias aproximações para o termo $\varepsilon_{xc}(\rho)$, aqui utilizamos a aproximação proposta por Ceperley e Alder⁵¹ e parametrizada por Perdew e Zunger⁵².

4.3 Resolução das Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham neste trabalho foram resolvidas através do esquema proposto por Car-Parrinello⁴⁸. Esse esquema permite resolver sistemas maiores do que o esquema padrão de diagonalizar matrizes. Ele consiste de uma dinâmica fictícia dos orbitais e de uma dinâmica real dos íons, assumindo que o movimento dos núcleos possa ser descrito por uma equação clássica. Nesta técnica, os orbitais são considerados como partículas clássicas, com aceleração, velocidade e coordenada \vec{r} . Essas partículas interagem com um potencial que é dado pelo funcional de Kohn-Sham¹³, $E[\{\phi\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}]$, onde $\{\alpha\}$ representa as condições de vínculos impostas ao sistema, $\{\vec{R}\}$ é o conjunto das posições dos núcleos e $\{\phi\}$ é o conjunto das funções de onda dos orbitais ocupados, todos estes três parâmetros sendo dependentes do tempo. Para um sistema com simetria translacional os orbitais $\phi(\vec{r})$ são expandidos numa base de ondas planas,

$$\phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{j,\vec{G}+\vec{k}} \exp[i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}], \tag{4.15}$$

$\frac{1}{2}|\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut}$

onde \vec{k} é o vetor de onda, \vec{G} é um vetor da rede recíproca e E_{cut} é um limite superior para a energia cinética das ondas planas. A partir disso, é construída uma Lagrangeana L , dada por

$$L = 2 \sum_i \frac{1}{2} \mu_i |\dot{\phi}(\vec{r})|^2 + \sum_j \frac{1}{2} M_j \dot{R}_j^2 - E[\{\phi\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}] + 2 \sum_{i,j} \lambda_{i,j} \left\{ \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} - \delta_{ij} \right\}, \quad (4.16)$$

onde μ_i é um parâmetro arbitrário representando a massa inercial do orbital i . \vec{R}_j e M_j são respectivamente a posição e a massa do íon j e o parâmetro λ é um multiplicador de Lagrange associado ao vínculo de ortonormalidade dos orbitais. O ponto sobre a variável significa sua derivada em relação ao tempo.

As dinâmicas dos íons e dos orbitais são obtidas a partir da Lagrangeana definida em (4.16), e são descritas pelas seguintes equações de movimento:

$$\mu_i \ddot{\phi}_i(\vec{r}, t) = - \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_k \lambda_{ik} \phi_k(\vec{r}, t), \quad (4.17)$$

$$M_j \ddot{\vec{R}}_j = - \vec{\nabla}_{\vec{R}_j} E. \quad (4.18)$$

Com a finalidade de aumentar a velocidade de convergência do cálculo, a equação (4.17) foi substituída por uma outra equação de movimento de segunda ordem contendo um termo dissipativo⁵⁰,

$$\mu_i \ddot{\phi}_i(\vec{r}, t) = -2\gamma \dot{\phi}_i(\vec{r}, t) - \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_k \lambda_{i,k} \phi_{i,k}(\vec{r}, t), \quad (4.19)$$

sendo γ um parâmetro de amortecimento. A equação do movimento dos núcleos também foi substituída por uma equação contendo dissipação, como veremos na seção 4.6.

4.4 A Energia Total no Espaço Recíproco

Como estamos trabalhando com sistemas cuja simetria translacional é preservada, através do método da super célula, é conveniente a obtenção da energia total no espaço recíproco e não mais no espaço direto. No espaço recíproco o cálculo da energia total é mais rápido pois as integrais são transformadas em somatórios. A passagem do espaço direto para o espaço recíproco é feita através da análise de Fourier. Consideremos as transformadas de Fourier da função de onda, $\phi(\vec{k}_i + \vec{G})$, da densidade de carga, $\rho(\vec{G})$, do potencial coulombiano entre os elétrons, $V^{e-e}(\vec{G})$, e do potencial de troca e correlação, $V^{xc}(\vec{G})$, onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca.

A energia clássica de repulsão coulombiana entre os elétrons será dada por⁵³

$$E^{e-e} = \frac{1}{2} \Omega \sum_{\vec{G}} V^{e-e}(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (4.20)$$

onde Ω é o volume do sistema e $V^{e-e}(\vec{G})$ é dado por

$$V^{e-e}(\vec{G}) = 8\pi \frac{\rho(\vec{G})}{G^2}. \quad (4.21)$$

A energia de interação entre os elétrons de valência e o pseudopotencial será dada por

$$E^{e-nuc} = \Omega \sum_{\substack{i,l \\ \vec{G}, \vec{G}'}} \phi^*(\vec{k}_i + \vec{G}) \phi(\vec{k}_i + \vec{G}') S(\vec{G}' - \vec{G}) V_{l, \vec{k}_i + \vec{G}, \vec{k}_i + \vec{G}'}^{PP}, \quad (4.22)$$

onde $S(\vec{G}' - \vec{G})$ é o fator de estrutura e $V_{l, \vec{k}_i + \vec{G}, \vec{k}_i + \vec{G}'}^{PP}$ é um operador não local. Uma forma eficiente de calcular E^{e-nuc} é separar o pseudopotencial V_l^{PP} não local em uma parte inteiramente local e outra não local,

$$\sum_l V_l^{PP}(\vec{r})\hat{P}_l = V^{PP}(\vec{r}) + \sum_l [V_l^{PP}(\vec{r}) - V^{PP}(\vec{r})]\hat{P}_l$$

ou

$$\sum_l V_l^{PP}(\vec{r})\hat{P}_l = V^{PP}(\vec{r}) + \sum_l \tilde{V}_l^{PP}(\vec{r})\hat{P}_l. \quad (4.23)$$

O termo $V^{PP}(\vec{r})$ é predominante para grandes valores de r , onde o potencial não tem influência do momento angular, e se comporta como um potencial iônico. Substituindo (4.23) na expressão (4.22) temos que

$$E^{e-nuc} = \Omega \left[\sum_{\vec{G}} S(\vec{G}' - \vec{G}) V^{PP}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \sum_{\substack{i,l \\ \vec{G}, \vec{G}'}} \phi^*(\vec{k}_i + \vec{G}) \phi(\vec{k}_i + \vec{G}') S(\vec{G}' - \vec{G}) \tilde{V}_{l, \vec{k}_i + \vec{G}, \vec{k}_i + \vec{G}'}^{PP} \right]. \quad (4.24)$$

A energia cinética no espaço recíproco será dada por

$$T = \Omega \sum_{i, \vec{G}} |\phi(\vec{k}_i + \vec{G})|^2 (\vec{k}_i + \vec{G})^2, \quad (4.25)$$

a energia de *exchange* e correlação será dada por

$$E_{xc} = \Omega \sum_{\vec{G}} V^{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (4.26)$$

e a energia de repulsão coulombiana entre os núcleos não se altera

$$E^{nuc-nuc} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (4.27)$$

Utilizando (4.27), (4.26), (4.25), (4.24) e (4.20) escrevemos a energia total no espaço recíproco da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 E = & \Omega \sum_{i, \vec{G}} \left[\phi(\vec{k}_i + \vec{G}) \right]^2 (\vec{k}_i + \vec{G})^2 + \Omega \left[\sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) V^{PP}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \sum_{\substack{i,l \\ \vec{G}, \vec{G}'}} \phi^*(\vec{k}_i + \vec{G}) \phi(\vec{k}_i + \vec{G}') S(\vec{G}) \tilde{V}_{l, \vec{k}_i + \vec{G}, \vec{k}_i + \vec{G}'}^{PP} \right] + \\
 & + \frac{1}{2} \Omega \sum_{\vec{G}} V^{e-e}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \Omega \sum_{\vec{G}} V^{xc}(\vec{G}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (4.28)
 \end{aligned}$$

Para simplificar a expressão da energia total, equação (4.28), vamos fazer um pequeno artifício matemático. Vamos multiplicar $\phi^*(\vec{r})$ pelo lado esquerda da equação (4.9), integrar em todo o volume e somar o índice i , e substituindo em (4.14), encontramos que

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \int V^{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (4.29)$$

e usando a equação (4.20) e (4.26) reescrevemos a equação acima na forma

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \Omega \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V^{e-e}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}} V^{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (4.30)$$

No entanto, a equação acima não pode ser calculada diretamente, são necessárias algumas transformações matemáticas, pois os termos $V^{e-e}(0)$, $V^{xc}(0)$, e

$$\sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (4.31)$$

divergem individualmente. Para contornar este problema, primeiro resolveremos a equação de KS igualando $V^{e-e}(0)$ e $V^{xc}(0)$ a zero. Isso corresponde a somar uma constante ao potencial, causando um deslocamento arbitrário no mesmo. Esse deslocamento arbitrário é

perfeitamente corrigido pelo seguinte procedimento. Primeiramente, o potencial local pode ser escrito, para pequenos valores de $|\vec{G}|$ como

$$V^{PP}(\vec{G}) = \frac{-8\pi Z}{\Omega_{at} G^2} + \alpha_1 + O^3(G), \quad (4.32)$$

onde Ω_{at} é o volume por átomo e α_1 é dado por

$$\alpha_1 = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left[V^{PP}(\vec{G}) + \frac{8\pi Z}{\Omega_{at} G^2} \right] = \frac{1}{\Omega_{at}} \int \left(V^{PP}(\vec{r}) + \frac{2Z}{r} \right) d^3\vec{r}. \quad (4.33)$$

A seguir a densidade de carga também é reescrita em forma de uma expansão para pequenos valores de $|\vec{G}|$,

$$\rho(\vec{G}) = \frac{Z}{\Omega_{at}} + \lambda G^2 + O^3(G), \quad (4.34)$$

e λ é dado por

$$\lambda = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{\Omega_{at}}{8\pi} \left[V^{e-e}(\vec{G}) - \frac{8\pi Z}{\Omega_{at} G^2} \right] = \frac{\Omega_{at}}{8\pi \Omega} \int \frac{2[\rho(\vec{r}) - Z/\Omega_{at}]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (4.35)$$

Notamos que λ é uma integral de difícil resolução. No entanto, não será necessário resolvê-la, pois ela está presente nos termos de interação elétron-elétron e elétron-núcleo, cancelando-se desta maneira.

Finalmente, o termo de repulsão entre os núcleos é reescrito assumindo que a média do potencial é nula, portanto

$$\frac{1}{2} \sum'_{\beta} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\beta}|} = \gamma_{Ewald} + \frac{1}{2} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_{at} G^2}, \quad (4.36)$$

onde Σ' indica que o termo $|\vec{R}|=0$ foi removido da soma. Explicitando o termo γ_{Ewald} , temos

$$\gamma_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum'_{\beta} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\beta}|} - \frac{1}{2} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_{at} G^2} = \frac{1}{2} \left[\sum'_{\beta} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\beta}|} - \frac{1}{\Omega} \int \frac{2Z^2}{r} d^3\vec{r} \right]. \quad (4.37)$$

E juntando as expressões (4.36), (4.34), (4.32) e (4.27), encontramos que a energia por átomo devido aos três termos divergentes é

$$\lim_{\vec{G}} \Omega_{at} \left[\frac{1}{2} V^{e-e}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + V^{pp}(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum'_{\beta} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\beta}|} = \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald}. \quad (4.38)$$

E a expressão final para a energia total por átomo será dada por

$$E_{at} = \frac{1}{N} \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \Omega_{at} \sum_{\vec{G} \neq 0} V^{e-e}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) - \Omega_{at} \sum_{\vec{G}} V^{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald}. \quad (4.39)$$

4.5 O Pseudopotencial

Para descrever a interação dos elétrons de valência com os elétrons do caroço e com o núcleo, dada pela expressão (4.12), utilizamos a aproximação do pseudopotencial¹⁴. Nessa aproximação o átomo é separado em duas regiões distintas. Uma região mais interna, delimitada por um raio arbitrário r_{cut} , que contém os elétrons do caroço (elétrons que não participam das ligações químicas), e uma região externa que contém os elétrons de valência. Essa aproximação é baseada no seguinte fato: quando o átomo está em ambientes

diferentes os elétrons do caroço sofrem pouca influência desse ambiente. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço, para a ligação química, é forçar as funções de onda dos elétrons de valência serem ortogonais aos estados do caroço⁵⁴. Um número infinito de pseudopotenciais podem ser construídos obedecendo essa condição de ortogonalidade.

Os pseudopotenciais, de um modo geral, são construídos a partir do cálculo do átomo contendo todos os elétrons (AE). O pseudopotencial tem simetria esférica, como podemos observar na expressão (4.12), e é construído obedecendo quatro condições:

1. As funções de onda dos elétrons de valência, obtidas a partir do pseudopotencial, não possuam nós.
2. A pseudo função de onda (PP) radial, para determinado momento angular l , deve ser igual à função de onda verdadeira, a partir do raio de corte r_{cut} . Ou seja

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_{cut} . \quad (4.40)$$

3. A carga dentro da região do caroço deve ser igual para as duas funções de onda.

$$\int_0^{r_{cut}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cut}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr . \quad (4.41)$$

4. Os auto valores de energia do pseudopotencial e do átomo devem ser iguais.

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE} . \quad (4.42)$$

Um pseudopotencial obedecendo estas quatro condições é chamado de pseudopotencial de norma conservada.

Em nossos cálculos, utilizamos o pseudopotencial proposto por Troullier e Martins⁵⁴. Nesta aproximação o número de graus de liberdade para o ajuste do

pseudopotencial é aumentado, possibilitando assim uma maior suavização na sua forma. Isto permite que o pseudopotencial seja descrito por um número menor de ondas planas, o que é extremamente importante para se tratar sistemas maiores.

Para construir o pseudopotencial consideremos a parte radial da equação (4.9),

$$\left\{ \frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right\} rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (4.43)$$

onde $V[\rho; r]$ é o potencial auto consistente de um elétron

$$V[\rho; r] = \frac{-Z}{r} + V^{e-e} + V^{xc}. \quad (4.44)$$

Conhecendo a pseudo função de onda $R_{nl}(r)$, construímos o pseudopotencial blindado (scr) invertendo a equação radial (4.43),

$$V_{scr,l}^{pp}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{pp}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{pp}(r)]. \quad (4.45)$$

Para que o pseudopotencial seja contínuo é necessário que a pseudo função de onda tenha derivada contínua, no mínimo, até a segunda ordem. Para o potencial ser suave, sem singularidade na origem, a pseudo função de onda deve se comportar como r^l nas proximidades da origem. Na figura 4.1 mostramos os pseudopotenciais, as pseudo funções de onda e os raios de corte que utilizaremos para o nitrogênio, na figura 4.2 para silício e na figura 4.3 para hidrogênio.

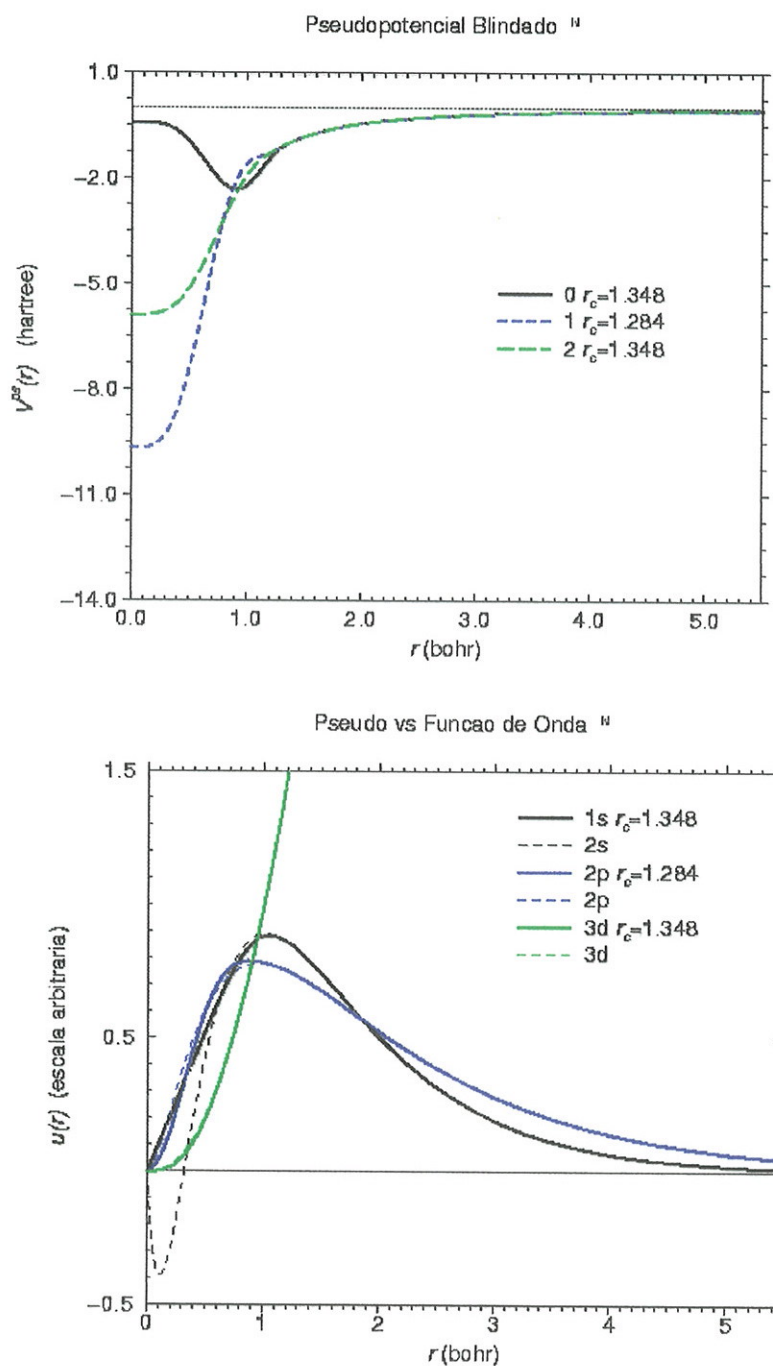


Figura 4.1. Pseudopotencial e pseudo função de onda para o nitrogênio. O orbital *d* não está ocupado.

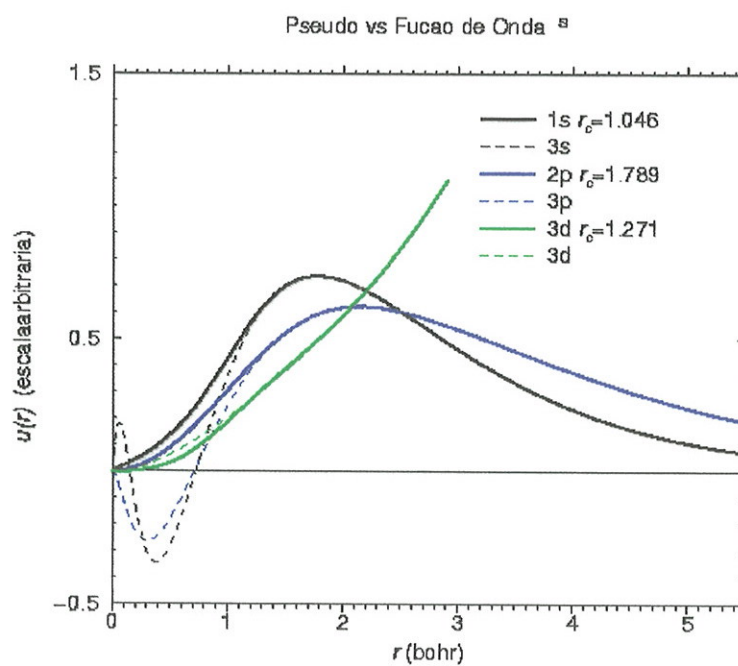
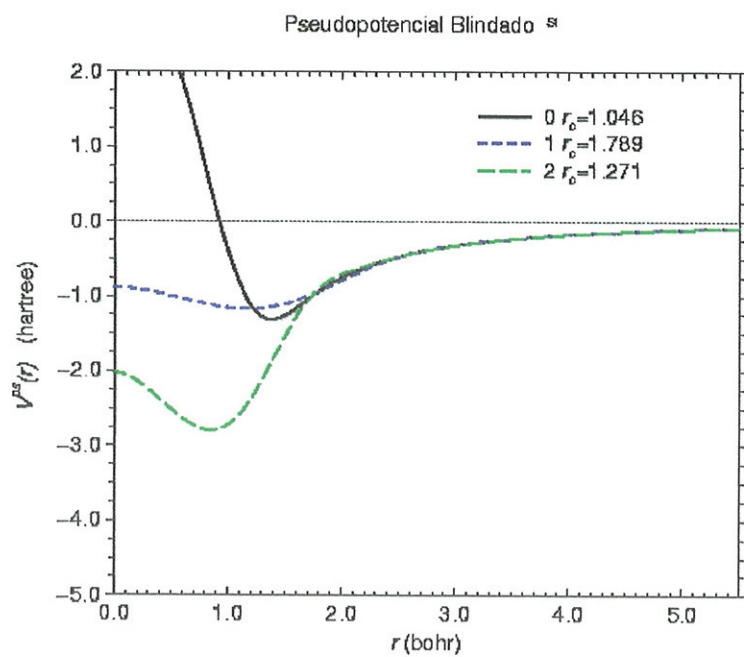


Figura 4.2. Pseudopotencial e pseudo função de onda para o silício. O orbital *d* não está ocupado.

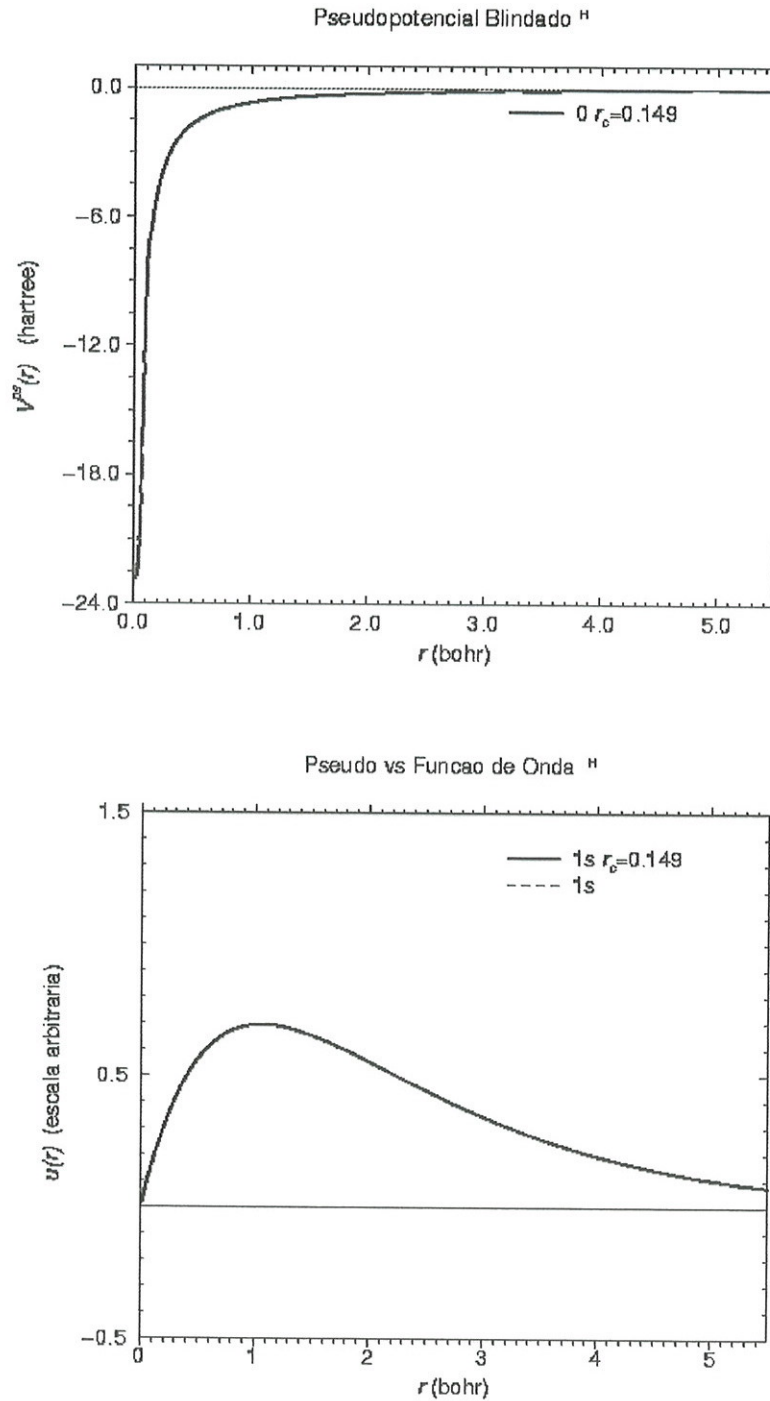


Figura 4.3. Pseudopotencial e pseudo função de onda para o hidrogênio.

Os efeitos de blindagem devido aos elétrons de valência, dependem muito do ambiente que eles se encontram. Assim, se removermos esses efeitos, obteremos o pseudopotencial iônico, independente do ambiente, garantindo uma ótima transferibilidade para o pseudopotencial. Os efeitos da blindagem dos elétrons de valência são calculados de forma autoconsistente no novo ambiente em que o átomo se encontre. A remoção desta blindagem é feita subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de *exchange* e correlação dos elétrons de valência, do potencial blindado, restando o pseudopotencial iônico,

$$V_{i\text{on},l}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) - V^{e-e}(\mathbf{r}) - V^{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.46)$$

Na figura 4.4 mostramos o pseudopotencial iônico para o átomo de nitrogênio, na figura 4.5 o do silício e na figura 4.6 o do hidrogênio. Observe que, neste procedimento para gerar o pseudopotencial, cada componente do momento angular da pseudo função de onda interage com um potencial diferente.

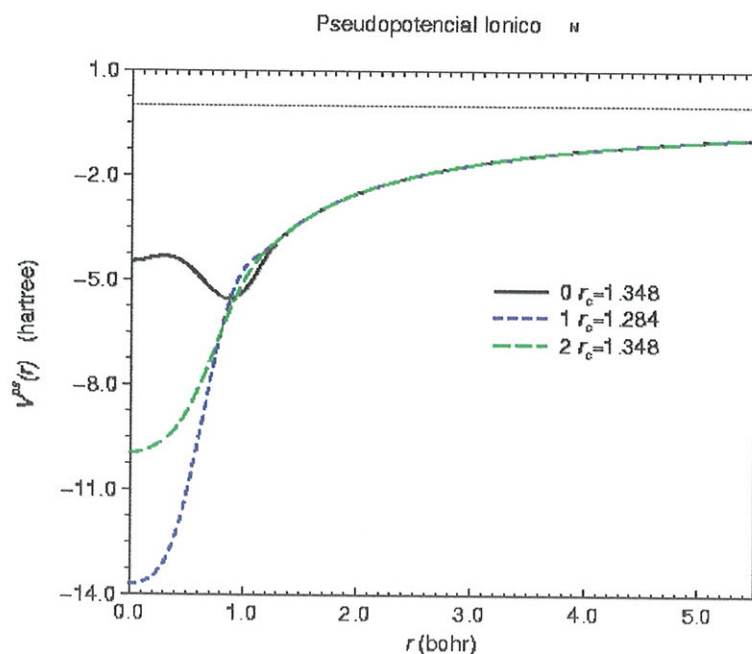
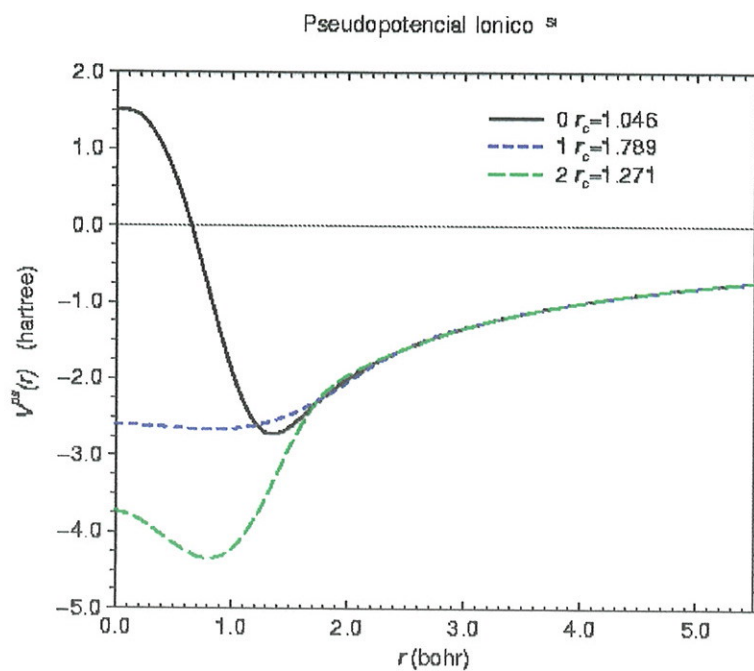
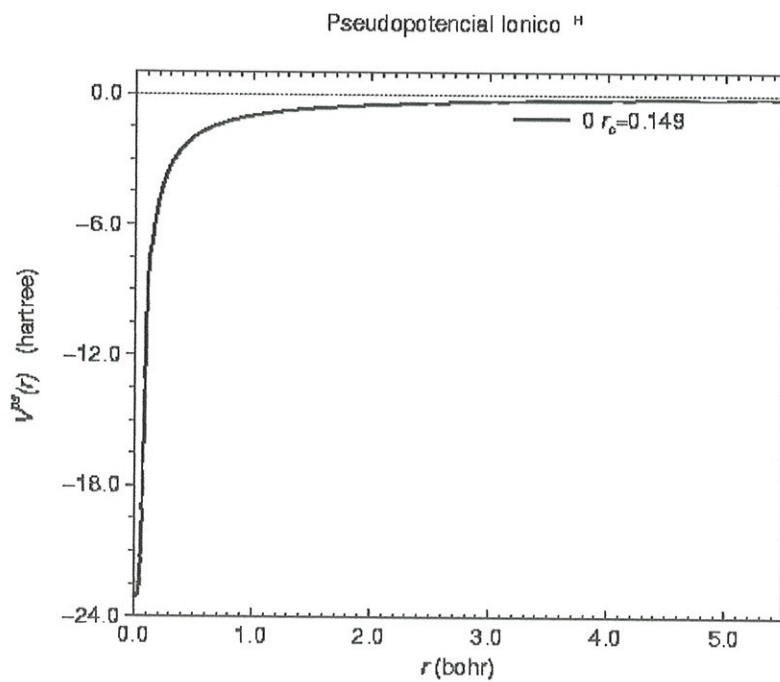


Figura 4.4. Pseudopotencial iônico para o nitrogênio.

Figura 4.5. *Pseudopotencial iônico para o silício.*Figura 4.6. *Pseudopotencial iônico para o hidrogênio.*

4.6 Forças de Hellmann-Feynman

Antes de procedermos o cálculo da estrutura eletrônica dos nossos sistemas calculamos as forças sobre os núcleos para ter certeza de que as posições dos átomos correspondiam a uma geometria de equilíbrio. Utilizamos o valor médio da força sobre os núcleos como critério para determinar se uma dada configuração das posições atômicas estava ou não no equilíbrio. Para obter a geometria de equilíbrio utilizamos o seguinte procedimento: Caso a força média não esteja suficientemente pequena, os átomos são movidos, e a densidade de carga é calculada nestas novas posições atômicas, sendo as forças sobre os núcleos recalculadas. E o procedimento é repetido até que a força média seja suficientemente pequena.

Neste trabalho utilizamos o método originalmente proposto por R. P. Feynman⁴⁹, hoje conhecido como teorema de Hellmann-Feynman, que permite determinar as forças utilizando apenas uma configuração, não sendo preciso construir uma superfície de energia composta de varias configurações vizinhas. Nesse método, a força no núcleo é dada pela derivada, com o sinal trocado, da energia total do sistema em relação à posição do núcleo. Para simplificar a notação vamos considerar uma determinada direção x , e calcular a força f_x que atua em um núcleo,

$$f_x = -\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (4.47)$$

Onde \vec{H} é o hamiltoniano do sistema, sendo este um operador hermitiano, e $\phi(\vec{r})$ são suas auto funções devidamente ortonormalizadas, e que dependem da coordenada x . Portanto f_x deve ser escrita da seguinte forma:

$$f_x = -\left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\partial \phi^*(\vec{r})}{\partial x} \hat{H} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} d\vec{r} \right].$$

Utilizando as propriedades do operador \hat{H} podemos reescrever a expressão acima como

$$f_x = - \left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \int \frac{\partial \phi^*(\vec{r})}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} d\vec{r} \right],$$

$$f_x = - \left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \frac{\partial}{\partial x} \int \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right],$$

$$f_x = - \int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.48)$$

A partir do operador hamiltoniano e de suas auto funções calculadas exatamente, podemos determinar as forças que atuam sobre os núcleos e, conseqüentemente, determinar as posições de equilíbrio através de uma otimização de geometria.

O método utilizado para otimizar a geometria constitui-se de uma dinâmica de Newton, contendo um termo dissipativo. Seja \vec{F}_α a força que atua no núcleo α , a equação para o movimento desse núcleo é⁵⁰

$$\vec{R}_\alpha^{(n+1)} = (1 + \lambda) \vec{R}_\alpha^{(n)} - \lambda \vec{R}_\alpha^{(n-1)} + \frac{1}{m} \vec{F}_\alpha^{(n)}, \quad (4.39)$$

onde λ é um parâmetro de dissipação de energia e m é uma massa inercial fictícia. Estes parâmetros são escolhidos tal que o movimento seja oscilatório amortecido ou vá direto para a geometria de equilíbrio.

5 Cálculo *ab initio*: α - Si_3N_4 e α - $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos resultados de cálculo de primeiros princípios, com enfoque principalmente nas propriedades eletrônicas do nitreto de silício amorfo e cristalino. O nitreto de silício cristalino é um material de *gap* largo e sua estrutura de bandas apresenta três faixas de energia bem distintas formadas por elétrons de valência. A banda de valência é dividida em duas faixas de energia, a faixa mais profunda é atribuída ao orbital 2s do nitrogênio. Na fase amorfa, a estrutura de faixas não se altera drasticamente conservando as principais características. A presença de defeitos na estrutura amorfa causa um alargamento das faixas de energia e o surgimento de níveis de energia na região do *gap*. Para o estudo detalhado da estrutura eletrônica da fase amorfa utilizamos as configurações estruturais obtidas de nossas simulações Monte Carlo apresentadas no capítulo 3. Vamos utilizar como entrada para o cálculo *ab initio* duas configurações amorfas, uma do nitreto de silício puro e outra do nitreto de silício hidrogenado. Com o intuito de avaliarmos a qualidade estrutural obtida a partir da simulação do sistema amorfo via o potencial proposto neste trabalho, primeiramente efetuamos o cálculo da estrutura eletrônica, com os átomos fixos em suas coordenadas iniciais, com isso calculamos as forças e a energia total após a convergência dos orbitais, isto é, da parte eletrônica do material. Em seguida efetuamos um cálculo de dinâmica molecular com otimização de geometria (através do método descrito no capítulo anterior). A comparação entre essas duas configurações possibilita inferir sobre a confiabilidade e qualidade de nossos sistemas amorfos.

Na seção 5.2 faremos uma breve análise da ligação entre o silício e o nitrogênio no β - Si_3N_4 , discutindo o mecanismo de formação das bandas de energia, a estrutura de bandas e a densidade de estados. Esse estudo do sistema cristalino servirá de modelo para um melhor entendimento do sistema amorfo. Nesta seção, também discutiremos o aparecimento de níveis profundos no material cristalino devido a defeitos nativos que

podem ser criados no processo de formação do material tais como: anti-sítio nitrogênio e vacância de nitrogênio. Na última seção deste capítulo faremos uma análise detalhada do nitreto de silício amorfo puro e hidrogenado. Para tanto, utilizaremos um recurso visual para identificar o caráter das faixas de energia do sistema amorfo comparando-as com as correspondentes faixas do sistema cristalino.

5.2 Estrutura Eletrônica do $\beta - Si_3N_4$ e Defeitos Nativos

A configuração orbital de valência do silício e nitrogênio são $3s^23p^2$ e $2s^22p^3$, respectivamente. No cristal $\beta - Si_3N_4$ cada átomo de silício apresenta predominantemente ligações químicas com quatro átomos de nitrogênio numa estrutura tetraédrica ligeiramente distorcida, mostrando uma tendência a ligações tipo sp^3 característica do silício cristalino. Por outro lado, o átomo de nitrogênio liga-se a três átomos de silício numa estrutura quase planar, mostrando a sua tendência de uma hibridização $sp^2 + p_\pi^2$ (onde o orbital p_π tem um caráter não ligante e é conhecido como *lone-pair*).

Com o objetivo de entender a estrutura eletrônica do sistema cristalino na fase β do Si_3N_4 realizamos um cálculo *ab initio* da estrutura de faixas, da densidade de estados (DOS) e da densidade eletrônica, utilizando o procedimento teórico descrito no capítulo 4. Os cálculos foram efetuados considerando uma célula unitária de 14 átomos e utilizando uma base de ondas planas com energia cinética até 60 Ry^a para descrever os orbitais. A densidade de estados foi calculada dividindo cada ponto k em oito sub-cubos e interpolando linearmente a energia em cada um deles usando os pontos vizinhos, preenchendo ao máximo a zona de Brillouin a partir de 23 pontos especiais.

Na figura 5.1 mostramos a estrutura de faixas nas principais direções, calculada a partir da célula unitária e utilizando 10 pontos k 's ao longo da linha que une os pontos especiais (ver figura 5.2). O nosso resultado apresenta boa concordância com cálculos *ab initio* encontrados na literatura via método Hartree-Fock⁵⁵ e *orthogonalized linear*

^a Este mesmo critério foi usado em todos os cálculos com ondas planas.

*combinations of atomic orbitals (OLCAO)*⁵⁶. Algumas características importantes devem ser notadas. A primeira característica importante na estrutura de banda do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é a pequena dispersão que as bandas apresentam comparada a dos semicondutores do tipo-IV, III-V, e II-VI. Esse efeito é devido a uma maior localização dos orbitais com forte caráter iônico numa estrutura quase planar. A segunda característica importante é a presença de um pseudo *gap* bem pronunciado na faixa de valência com energia de aproximadamente 5eV . Como veremos a faixa inferior é formada de orbitais com um forte caráter $2s$ do nitrogênio. Na figura 5.2 mostramos a primeira zona de Brillouin com os pontos especiais utilizados para calcular a estrutura de bandas. As setas indicam o caminho seguido dentro da zona de Brillouin.

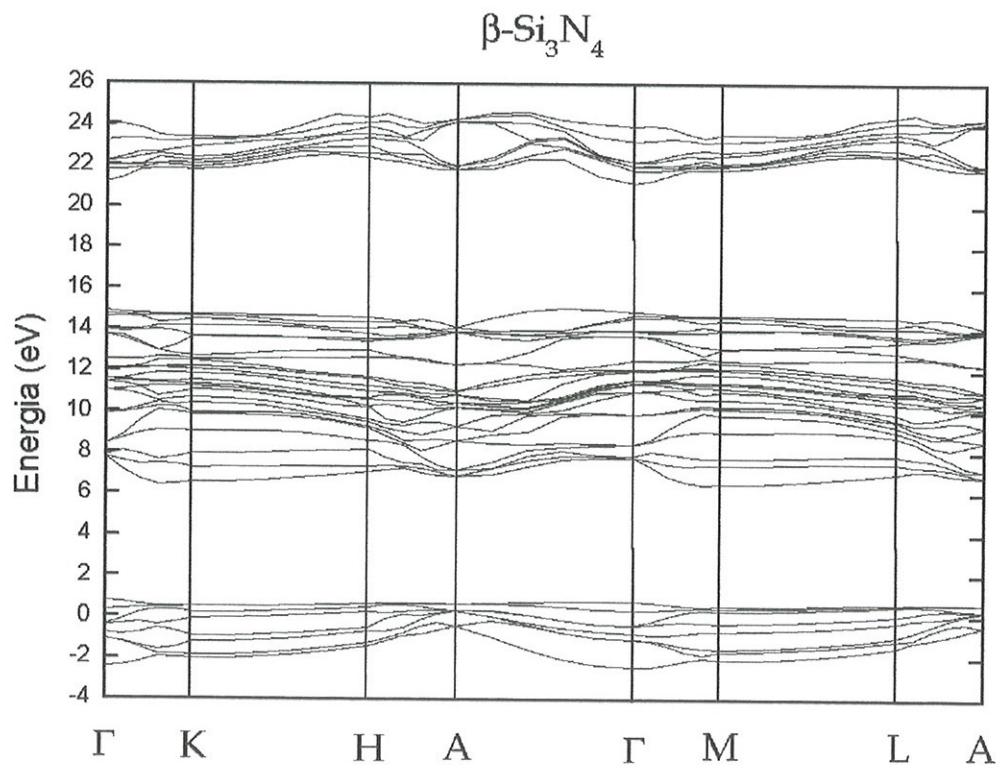


Figura 5.1. Estrutura de faixas do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

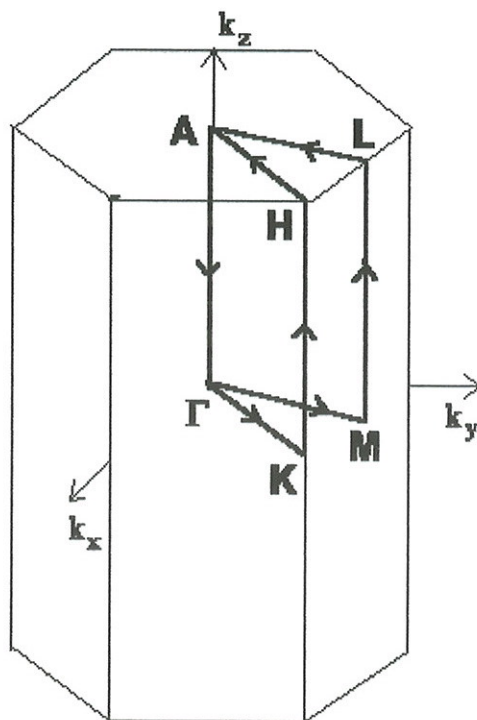


Figura 5.2. Zona de Brillouin e a trajetória utilizada para calcular a estrutura de faixas do $\beta - Si_3N_4$

Para analisar as propriedades eletrônicas de forma detalhada desenvolvemos um programa que permite manipular individualmente ou de forma conjunta os orbitais eletrônicos de uma partícula $\phi_i(\vec{r})$ no espaço real, esses orbitais são soluções das equações de Kohn-Sham (equação (4.10)). Desta forma, podemos calcular a densidade de probabilidade $|\phi_i(\vec{r})|^2$, para qualquer orbital ou fazer uma integração em uma determinada faixa de energia que englobe vários orbitais. A partir do conhecimento de $|\phi(\vec{r})|^2$, construímos uma figura que mostra as posições dos átomos e a região do espaço ocupada pelo orbital. Desta forma, podemos analisar melhor a sua forma e suas características. A região mostrada abrange do valor máximo do orbital até 20% do seu valor máximo. Nas figuras, a seguir, as bolinhas amarelas indicam as posições dos

átomos de silício, as azuis as posições dos átomos de nitrogênio e as cinzas a região do espaço ocupada pelo orbital.

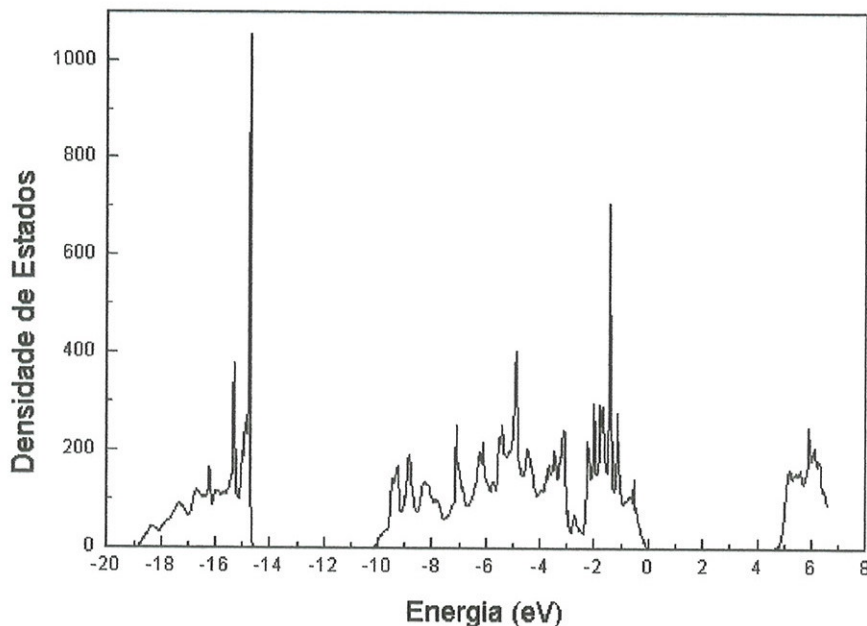


Figura 5.3. *Densidade de Estados do β - Si_3N_4 calculada para uma célula unitária usando 23 pontos especiais na zona de Brillouin.*

A densidade de estados, mostrada na figura 5.3, apresenta três faixas de energia bastante distintas. A faixa de energia mais baixa, de aproximadamente $-19,0\text{eV}$ até $-14,0\text{eV}$, abaixo do topo da faixa de valência sendo formada predominantemente pelos orbitais $2s$ do nitrogênio, o que é mostrado nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6. Essa faixa denominaremos de primeira banda de valência (PBV). Nessas figuras mostramos as regiões do espaço ocupada pelos orbitais que formam a PBV. Observamos que todos os átomos de nitrogênio estão envoltos por orbitais esféricos e os átomos de silício não contribuem significativamente para a formação desta banda.

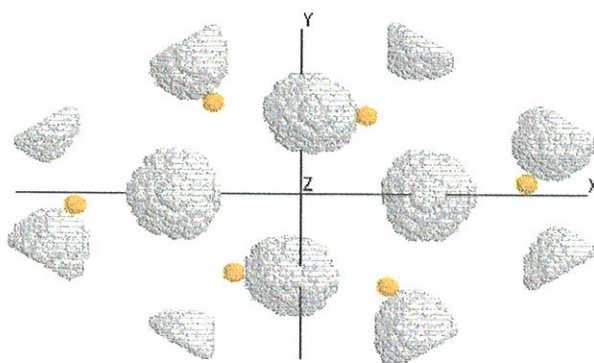


Figura 5.4. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência.*

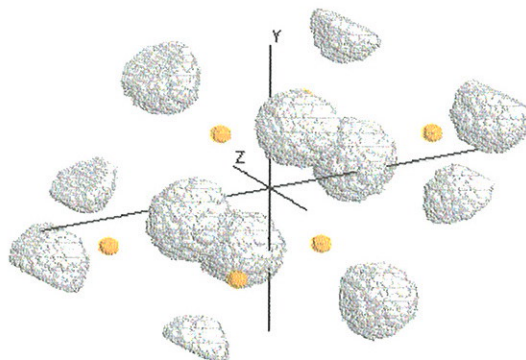


Figura 5.5. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x em relação a figura 5.4.*

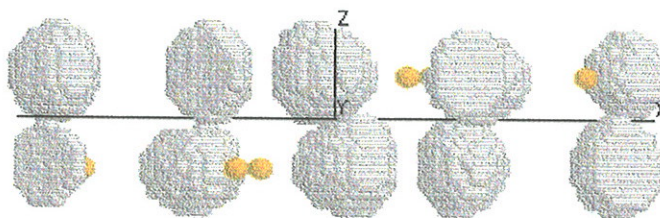


Figura 5.6. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência, numa rotação de 90° em torno de x em relação a figura 5.4.*

A faixa intermediária, de $-10,0eV$ até $0,0eV$, é formada predominantemente por estados s do silício e p do nitrogênio, sendo que o topo dessa faixa é formada pelos estados p_z do nitrogênio. Essa faixa de energia denominaremos de segunda banda de valência (SBV). Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 mostramos o conjunto dos oito primeiros orbitais do fundo da SBV, correspondendo a uma faixa de energia de $-10,0eV$ a $-7,0eV$.

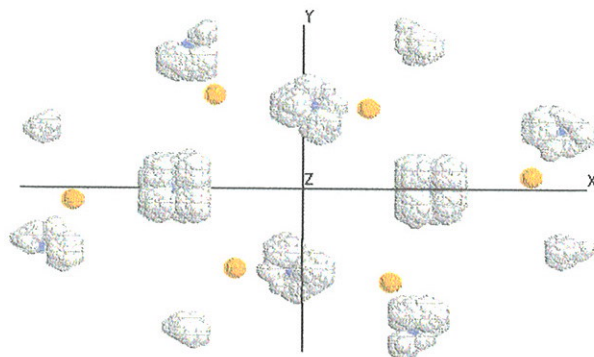


Figura 5.7. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da segunda banda de valência.*

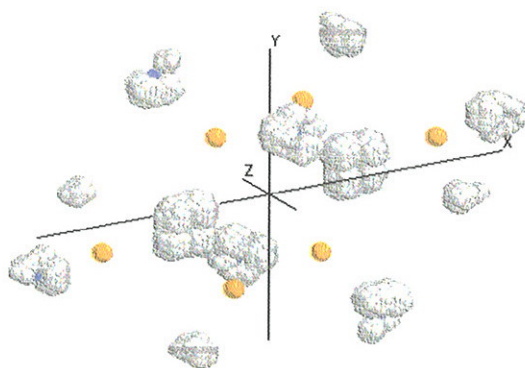


Figura 5.8. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de x e de 20° em torno de x em relação a figura 5.7.*

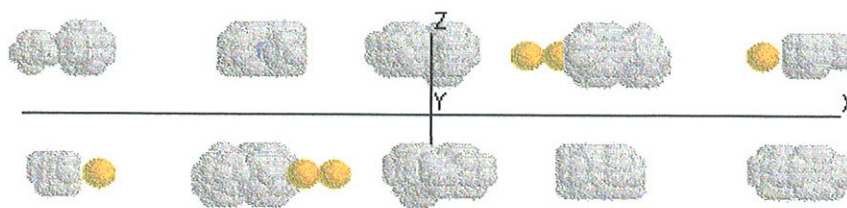


Figura 5.9. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da segunda banda de valência, numa rotação de 90° em torno de x .*

Observamos que os orbitais são achatados projetando-se em direção aos átomos de silício, são os orbitais p_x e p_y dos nitrogênios. Na figura 5.10 mostramos um orbital situado nessa faixa de energia, o que permite uma melhor caracterização desses orbitais.

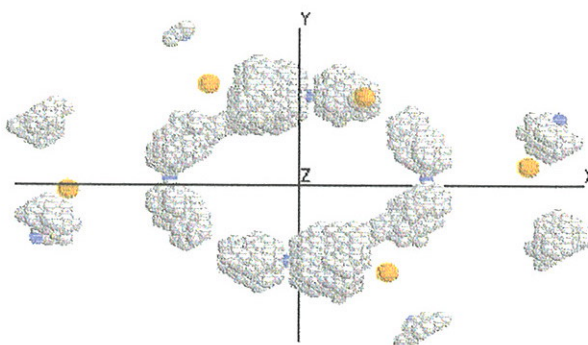


Figura 5.10 *Aspecto do orbital de energia $-9,0eV$. Repare que o orbital p sai dos nitrogênios e se projeta em direção aos silícios estabelecendo as ligações.*

Nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostramos o aspecto de oito orbitais que formam o topo da banda de valência situados na faixa de energia de $-2,0eV$ a $0,0eV$. Essa região da SBV é formada basicamente por orbitais não ligantes p_π dos nitrogênios.

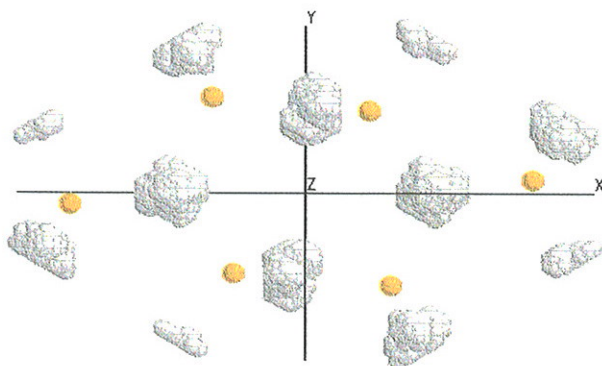


Figura 5.11 *Aspecto dos orbitais que formam o topo da segunda banda de valência.*

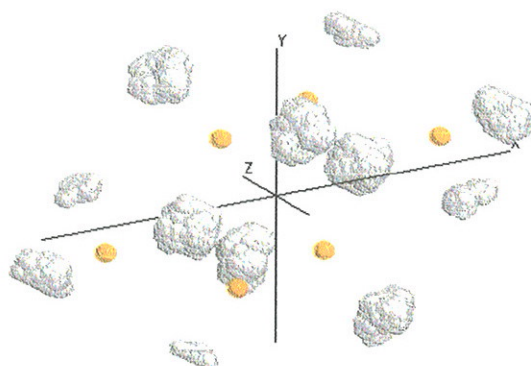


Figura 5.12 *Aspecto dos orbitais que formam o topo da segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x em relação a figura 5.11.*

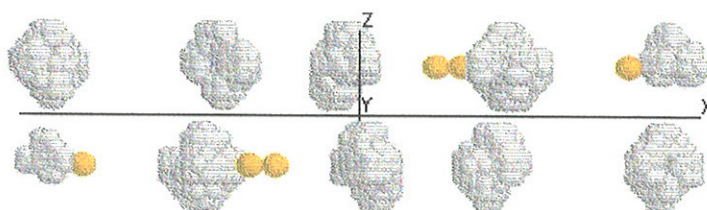


Figura 5.13 *Aspecto dos orbitais que formam o topo da segunda banda de valência, numa rotação de 90° em torno de x .*

Observe que estes orbitais, diferentemente dos mostrados nas figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, não são achatados e apresentam um alongamento na direção perpendicular às retas que unem os silícios e os nitrogênios. Na figura 5.14 mostramos o último orbital ocupado da banda de valência, também chamado HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Podemos observar que trata-se de um orbital não ligante, pois, se posiciona na direção perpendicular ao plano que contém os silícios vizinhos (bolas amarelas).

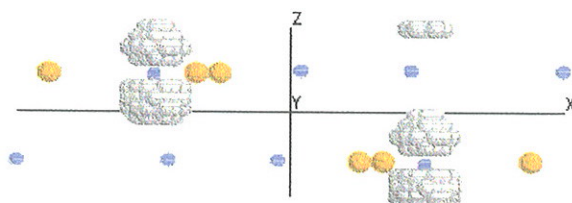


Figura 5.14 *Aspecto do último orbital ocupado da segunda banda de valência, numa rotação de 90° em torno de x.*

A banda de condução é formada pelos estados anti-ligantes. Nas figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostramos o aspecto dos orbitais que formam o fundo da banda de condução (FBC). O *gap* entre a SBV e o FBC é de aproximadamente $4,8eV$, sendo esse valor um pouco menor do que os calculados por outros métodos^{55,56}, pois o método que utilizamos não descreve de maneira precisa estados excitados. O FBC é formado predominantemente por orbitais do silício. Na figura 5.18 mostramos o primeiro orbital dessa banda. Esse orbital é conhecido como LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

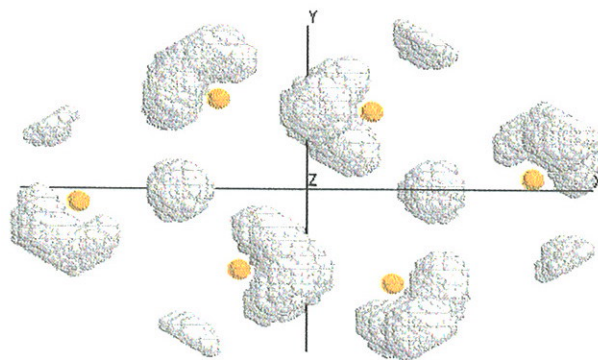


Figura 5.15. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da banda de condução.*

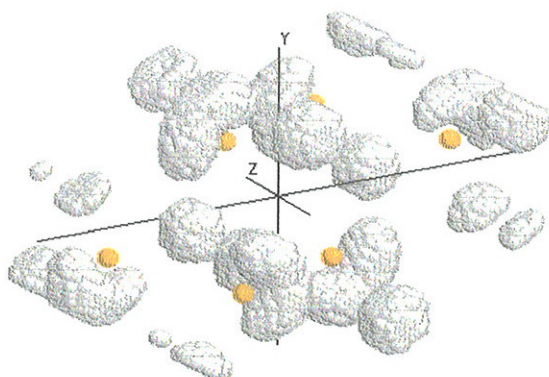


Figura 5.16. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo de banda de condução, numa rotação de 30° em torno de y e 20° em torno de y .*

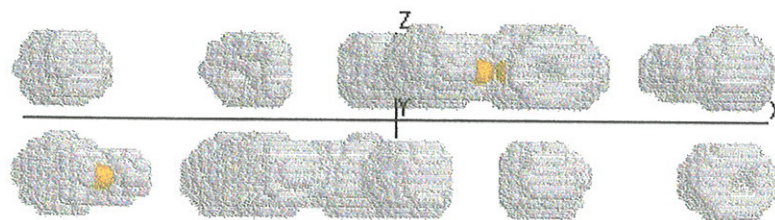


Figura 5.17. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da banda de condução, numa rotação de 90° em torno de x .*

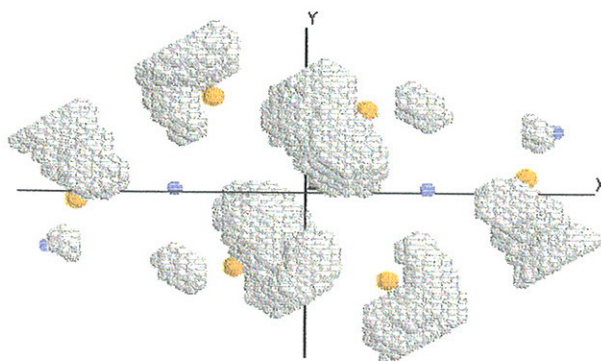


Figura 5.18. *Aspecto do primeiro orbital do fundo da banda de condução.*

Resumindo, mostramos que a PBV é formada por estados tipo s do nitrogênio. A SBV é formada predominantemente por estados tipo p do nitrogênio e tipo s do silício e o seu topo por estados não ligantes tipo p_π dos nitrogênios e a BC é formada por estados anti-ligantes e seu fundo é formado predominantemente por estados provenientes do silício.

Realizamos também um breve estudo de alguns defeitos nativos que podem ocorrer durante a formação do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Um possível defeito é um anti-sítio de nitrogênio $\text{Si}_{[\text{N}]}$, ou seja, a substituição de nitrogênio por um átomo de silício. Uma outra situação, também possível, é uma vacância de nitrogênio $\text{Vac}_{[\text{N}]}$. Estes dois defeitos também estão relacionados com situações que encontraremos na fase amorfa e que servirão de referência para o estudo das ligações pendentes nos átomos de silícios e das ligações Si-Si .

Para simular estes defeitos utilizamos uma célula formada por 42 átomos, sendo 24 átomos de nitrogênios e 18 de silícios. Após a criação dos defeitos relaxamos a geometria dos sistemas pelo método Monte Carlo utilizando nosso potencial interatômico. No cálculo quântico realizamos uma nova relaxação no sistema antes do cálculo da estrutura eletrônica.

Na figura 5.19 mostramos uma representação da célula utilizada para estudar o anti-sítio. Nessa simulação um átomo de nitrogênio foi removido e sua vacância foi preenchida por um átomo de silício. No caso da vacância de nitrogênio não fizemos a relaxação no sistema. Nosso objetivo era obter um protótipo para estudar o comportamento das ligações pendentes no silício. Na figura 5.20 mostramos a caixa utilizada para simular a vacância de nitrogênio.

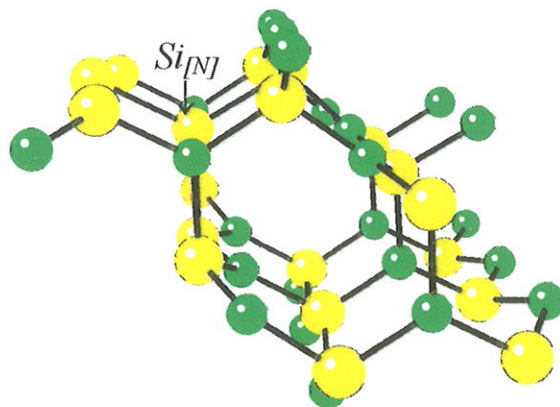


Figura 5.19. Representação esquemática da célula onde um nitrogênio (bola verde) foi substituído por um silício (bola amarela).

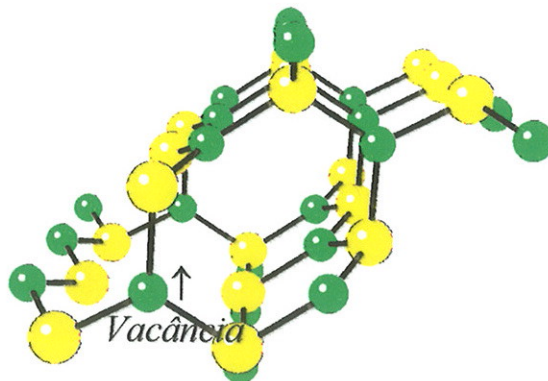


Figura 5.20 Representação da célula com uma vacância de nitrogênio.

Como era esperado, devido ao pequeno tamanho da supercélula, contendo 42 átomos, a densidade de estados mostrou-se sensível à remoção de um único átomo de nitrogênio sendo a faixa de valência modificada, como podemos observar comparando os gráficos das densidades de estados para o sistema puro e para os defeitos⁵⁷ mostrados na figura 5.21. As ligações $Si-Si$ no sistema com a substituição provocam o aparecimento de estados localizados situados no meio do *gap*, como podemos observar na figura 5.21 c). O elétron que não participa das ligações aparece em um estado situado abaixo do fundo da banda de condução comportando-se como um nível raso.

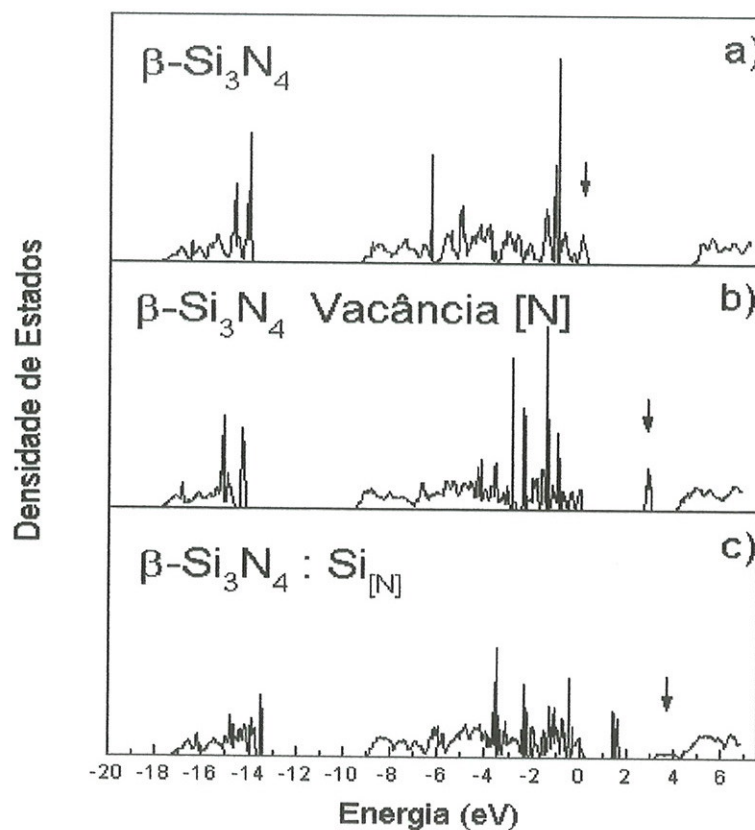


Figura 5.21. Densidade de estados calculada para os sistemas: a) sistema cristalino Si_3N_4 ; b) sistema com vacância de nitrogênio; c) sistema com $Si_{[N]}$. A seta indica o último nível ocupado.

Os níveis situados no *gap* do sistema em que o nitrogênio foi substituído pelo silício são devidos às ligações *Si-Si*. Nas figuras 5.22, 5.23, 5.24, mostramos o aspecto de um desses níveis situado no *gap* a $1,5eV$ acima do topo da SBV.

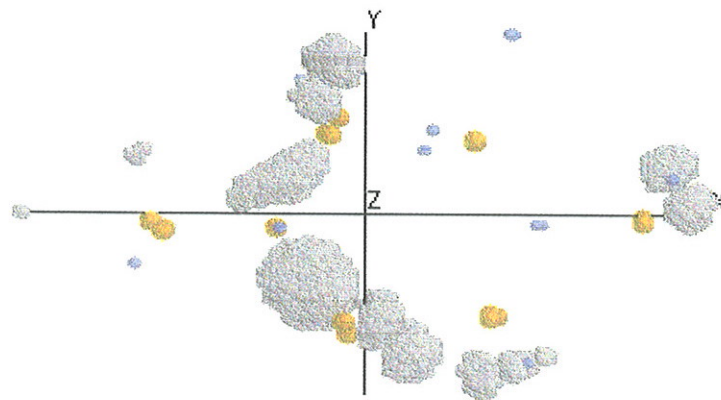


Figura 5.22. Aspecto do orbital situado no meio do *gap*, $1,5eV$ acima do topo da segunda banda de valência. Observe a distribuição de carga entre os silícios caracterizando a ligação *Si-Si* no sistema com o defeito $Si_{[N]}$.

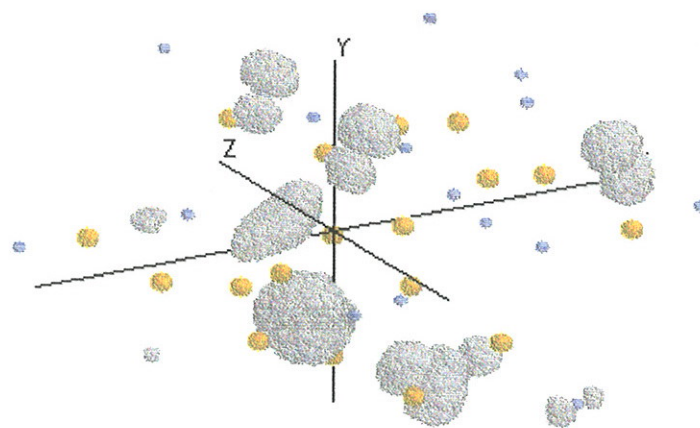


Figura 5.23. Aspecto do orbital situado no meio do *gap*, $1,5eV$ acima do topo da segunda banda de valência do sistema com o defeito $Si_{[N]}$, numa rotação de 30° em torno de y e 20° em torno de x .

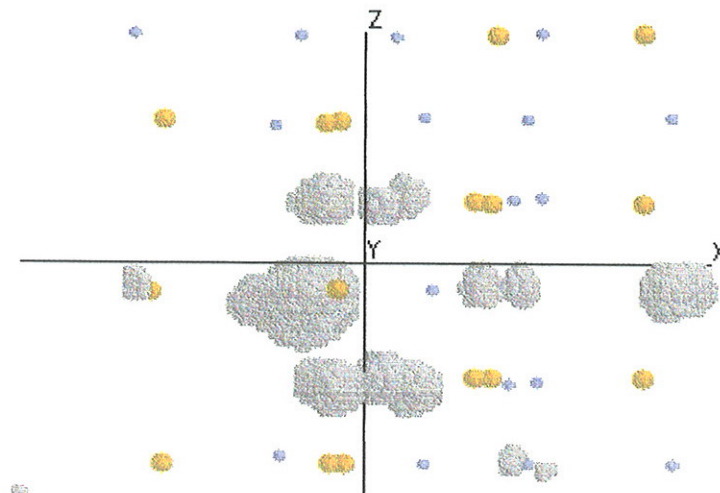


Figura 5.24. *Aspecto do orbital situado no meio do gap, 1,5eV acima do topo da segunda banda de valência do sistema com o defeito $Si_{[N]}$, numa rotação de 90° em torno de x .*

Medidas experimentais, realizadas em sistemas α - SiN_x por Kärcher *et al*⁴⁰, mostraram que para concentrações de nitrogênio abaixo da cristalina, o topo da SBV é dominado por orbitais ocupados das ligações $Si-Si$. Conforme a concentração de nitrogênio aumenta, o topo da SBV é ser dominado por estados não ligantes p_π dos nitrogênios. Cálculos teóricos *tight-binding* realizados no sistema α - $SiN_{1,33}$ por Martín-Moreno *et al*⁵⁸ encontraram esses orbitais ocupados 0,45eV acima do topo da SBV. Robertson⁵⁹ via cálculos teóricos *tight-binding* encontrou estes níveis ocupados ligeiramente abaixo do topo da SBV no sistema α - $SiN_{1,33}$. Nosso resultado apresenta um valor de energia maior (1,5eV acima do topo da SBV) pois a ligação $Si-Si$, em nosso sistema, está fora do tamanho de equilíbrio.

Na figura 5.25, 5.26 e 5.27 mostramos o aspecto do orbital situado 3,6eV acima do topo da SBV, comportando-se como um nível de impureza rasa. Este orbital está ocupado com um elétron e é aqui identificado como uma ligação pendente do silício. Martín-Moreno *et al*⁵⁸ encontraram estes orbitais situados 3,3eV acima do topo da SBV. Robertson⁵⁹ encontrou estes orbitais 3,1eV acima do topo da SBV.

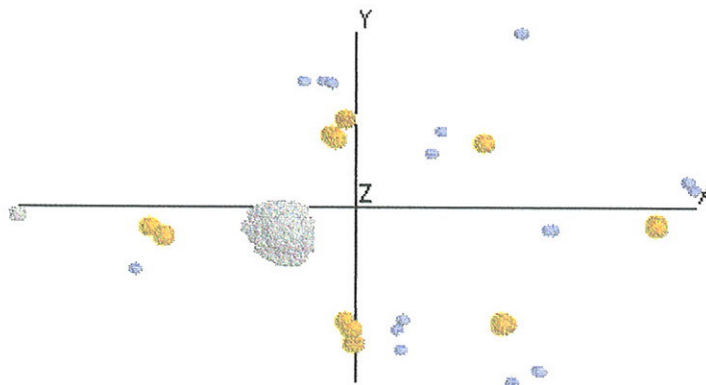


Figura 5.25. *Aspecto do orbital situado na parte superior do gap, 3,6eV acima do topo da segunda banda de valência.*

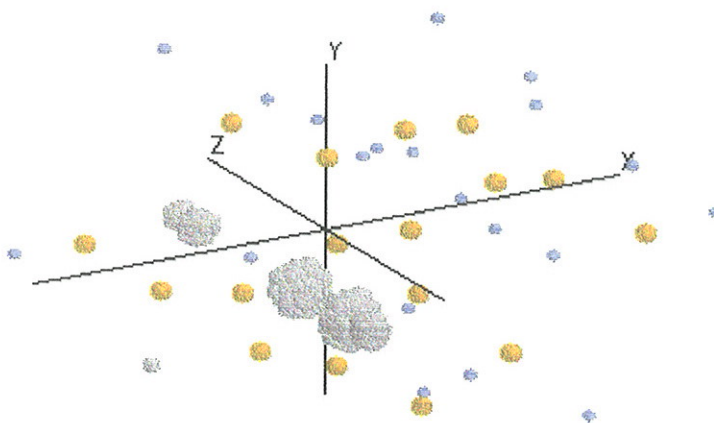


Figura 5.26. *Aspecto do orbital situado na parte superior do gap, 3,6eV acima do topo da segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x.*

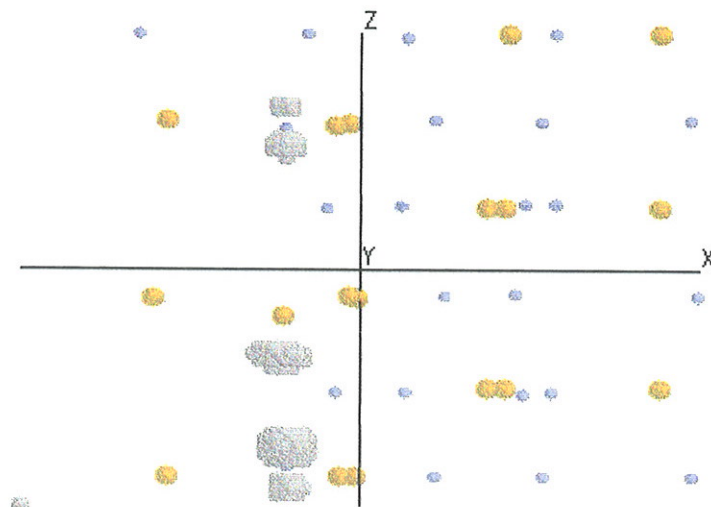


Figura 5.27. *Aspecto do orbital situado na parte superior do gap, $3,6eV$ acima do topo da segunda banda de valência, numa rotação de 90° em torno de x .*

Na figura 5.21 b) mostramos a densidade de estados para o sistema com a vacância. Quando removemos o átomo de nitrogênio surgem três ligações pendentes nos silícios que são primeiros vizinhos da vacância. Essas ligações combinam-se e formam duas ligações fracas cujos orbitais vão situar-se a $3,0eV$ acima do topo da banda de valência. Nas figuras 5.28, 5.29, 5.30 mostramos o aspecto de um destes orbitais.

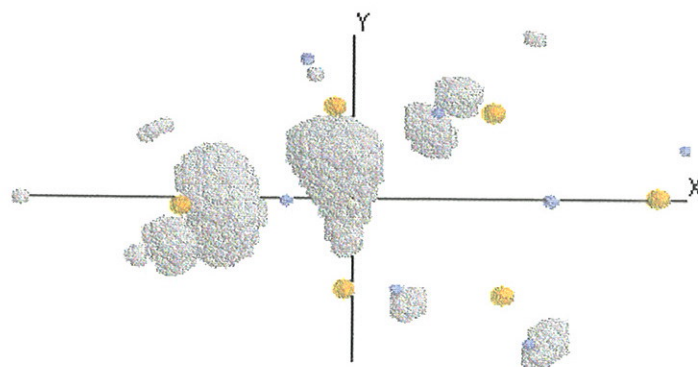


Figura 5.28. *Aspecto do orbital situado na parte superior do gap, $3,0eV$ acima do topo da segunda banda de valência.*

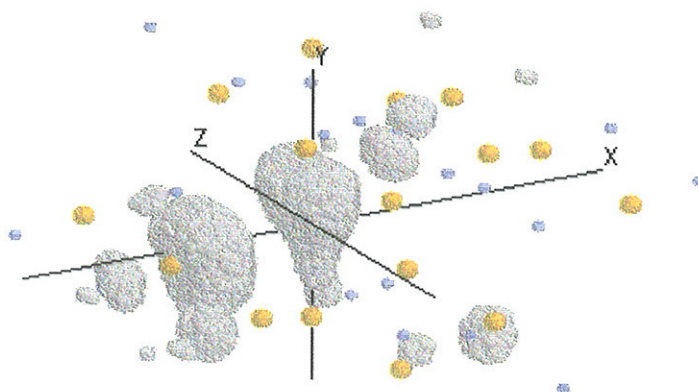


Figura 5.29. *Aspecto do orbital situado na parte superior do gap, 3,0eV acima do topo da segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x.*

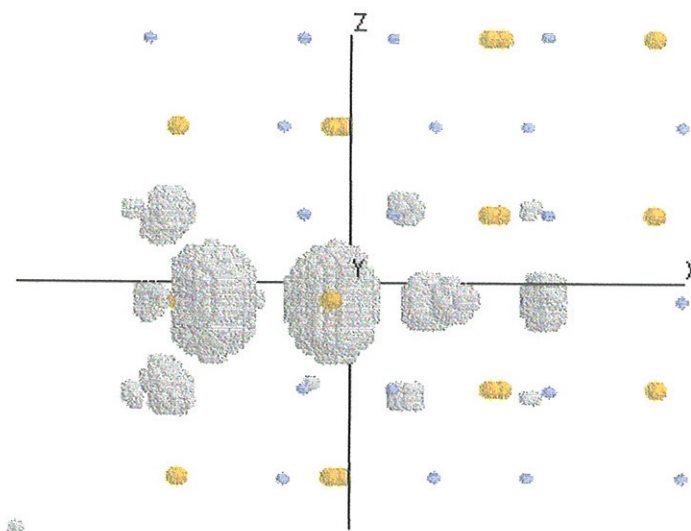


Figura 5.30. *Aspecto do orbital situado na parte superior do gap, 3,0eV acima do topo da segunda banda de valência, numa rotação de 90° em torno de x.*

Na figura 5.31 mostramos uma representação esquemática do sistema com o anti-sítio $Si_{[N]}$ e do sistema com a vacância de nitrogênio.

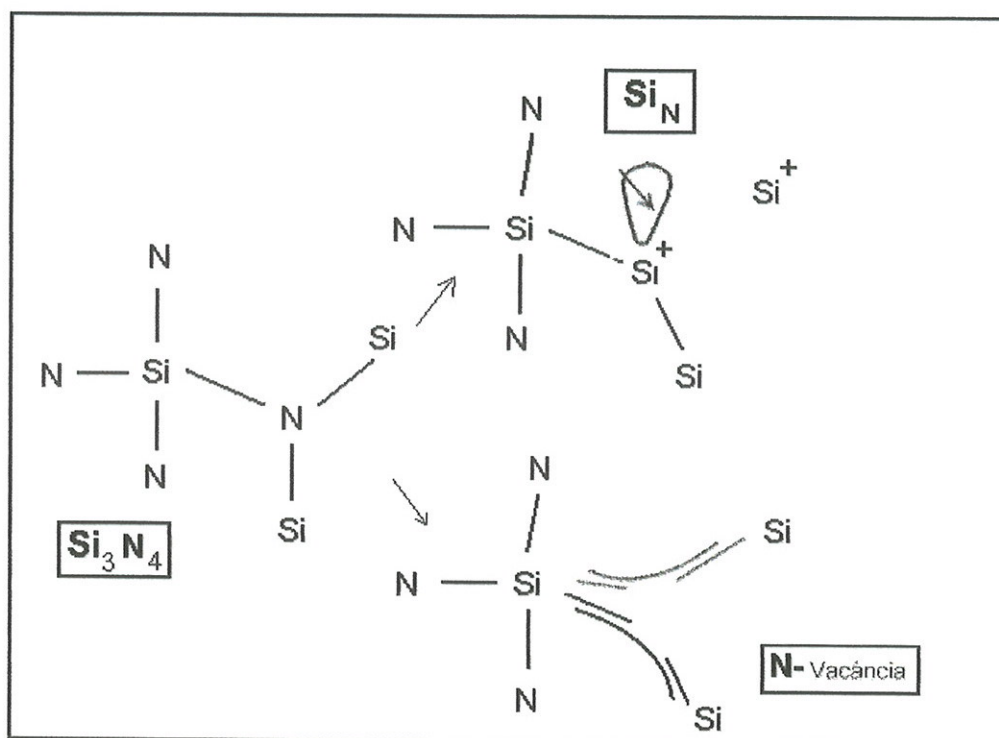


Figura 5.31. Representação esquemática do nitreto de silício contendo uma vacância de nitrogênio e um anti-sítio $Si_{[N]}$.

5.3 Estrutura Eletrônica do Nitreto de Silício Amorfo

Nesta seção apresentaremos e discutiremos as propriedades eletrônicas dos sistemas α - $SiN_{1,33}$ e α - $SiN_{1,33}:H$. O nosso objetivo é fazer uma comparação entre as propriedades eletrônicas dos sistemas amorfo e cristalino, para isso vamos calcular a densidade de estados e as densidades eletrônicas. Através dessa comparação identificaremos o caráter das faixas de energia do sistema amorfo. Para estudar os efeitos do hidrogênio nas propriedades eletrônicas do nitreto de silício amorfo faremos uma comparação entre as densidades de estados e as densidades eletrônica do sistema puro e do sistema hidrogenado. Inicialmente, apresentaremos os resultados para o sistema puro, comparando-os com os do sistema cristalino. A seguir apresentaremos os resultados para o sistema hidrogenado fazendo uma comparação com os resultados para o sistema puro. Nossos cálculos foram realizados em duas células cúbicas, uma contendo 56 átomos, 32 nitrogênios e 24 silícios e outra contendo 66 átomos, 32 nitrogênios, 24 silícios e 10 hidrogênios. Chamaremos a primeira célula (nitreto de silício puro) de sistema $SiN_{1,33}$, e a segunda célula (nitreto de silício hidrogenado) de sistema $SiN_{1,33}:H$. As configurações amorfas iniciais foram obtidas por simulações Monte Carlo utilizando nosso potencial interatômico. Mantendo a configuração inicial fixa efetuamos o cálculo da estrutura eletrônica do material. Após a convergência da parte eletrônica observamos que as forças sobre os átomos eram pequenas para os dois sistemas $SiN_{1,33}$ e $SiN_{1,33}:H$ (embora alguns átomos de silício apresentassem forças maiores que $0,4eV/\text{Å}$). Em seguida, a dinâmica dos núcleos foi efetuada, procurando obter a configuração estrutural de menor energia. A energia total média por átomo foi reduzida de aproximadamente $0,2eV$ para o sistema $SiN_{1,33}$ e de aproximadamente $0,4eV$ para o sistema $SiN_{1,33}:H$. O maior valor, observado no sistema $SiN_{1,33}:H$ ocorreu devido a reorganização dos átomos de hidrogênio. Nas figuras 5.32 e 5.33 mostramos as células do sistema $SiN_{1,33}$ antes e depois da otimização de geometria, respectivamente.

Do ponto de vista estrutural, esses sistemas possuem defeitos de diferentes naturezas. Identificamos dois átomos de nitrogênio e um de silício subcoordendos, além de ligações "erradas" $Si-Si$ e dispersão no tamanho das ligações. A presença desses defeitos modifica as propriedades eletrônicas do material criando estados localizados que

podem se situar no *gap* de energia. O cálculo da densidade de estados e da densidade eletrônica permite identificar a origem destes estados.

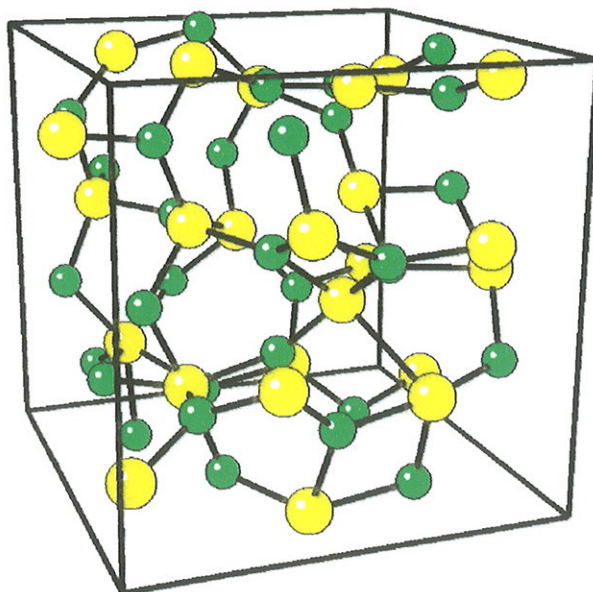


Figura 5.32. *Representação esquemática da configuração atômica gerada por simulação clássica e que servirá de base para o cálculo quântico.*

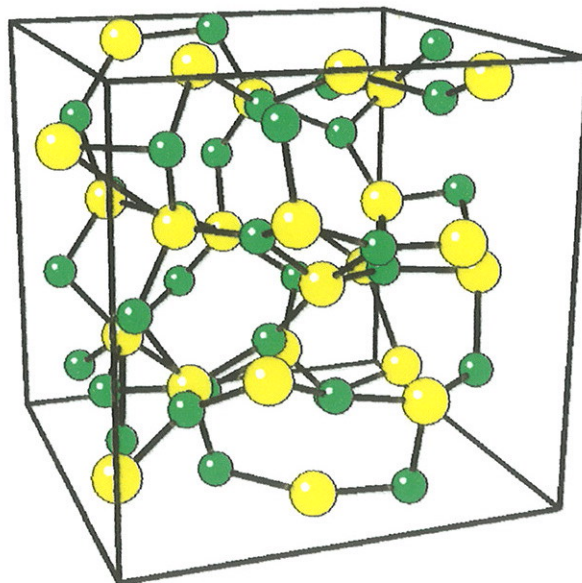


Figura 5.33. *Representação esquemática da configuração dos átomos após a relaxação.*

A densidade de estados apresentada aqui foi calculada fazendo uma convolução de gaussianas com dispersão σ , centradas nos níveis de energias eletrônicas. Calculamos a densidade de estados do sistema nas duas configurações, antes e depois da relaxação. Na figura 5.34 apresentamos a densidade de estados do sistema $\alpha\text{-SiN}_{1,33}$ depois da relaxação, calculada no ponto gama da zona de Brillouin.

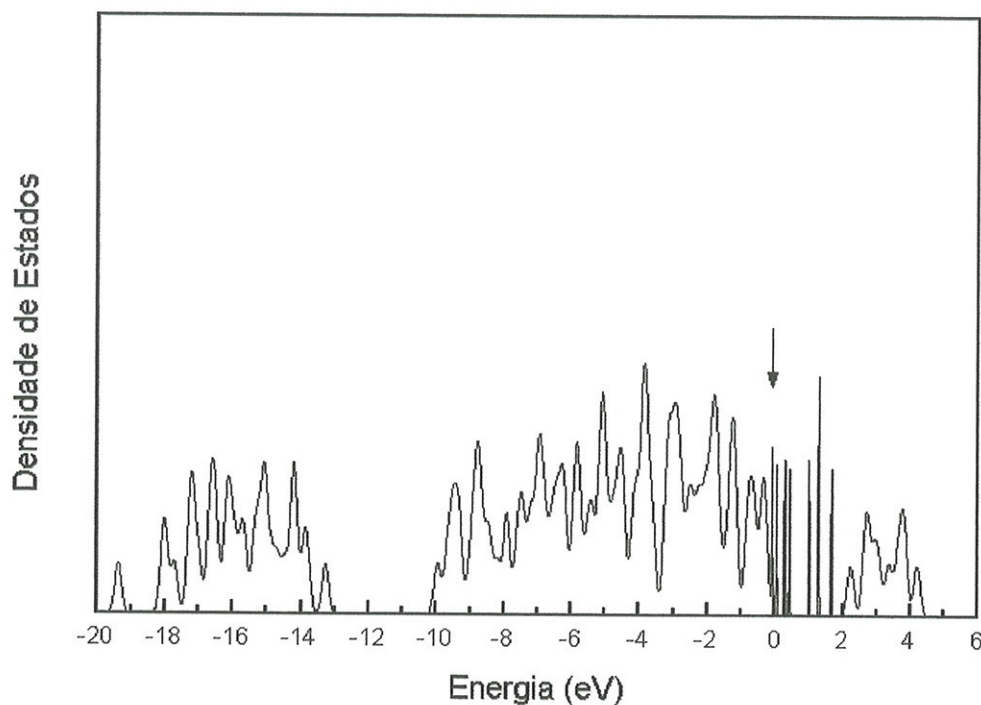


Figura 5.34. *Densidade de estados do sistema $\alpha\text{-SiN}_{1,33}$ calculada a partir da célula mostrada na figura 5.33. A seta indica o último nível ocupado.*

Em comparação com a DOS do sistema $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ na figura 5.3, observamos que as mudanças nesta DOS são um alargamento das faixas de energia, estreitamento do *gap* e, o aparecimento de estados localizados no *gap*. O estreitamento do *gap* ocorre devido a quebra de simetria translacional, a "erros" de coordenação e à desordem no tamanho e no

ângulo das ligações. Estes defeitos provocam o aparecimento de estados localizados nas bordas das faixas de energia. Os estados localizados no *gap* surgem devido a ligações "erradas" *Si-Si* e ligações pendentes. Esses defeitos são determinantes nas propriedades eletrônicas do material, pois controlam os processos de recombinação criando armadilhas para os portadores de carga.

Na figura 5.35 as densidades de estados na região do *gap* de energia do sistema $SiN_{1,33}$, antes e depois da relaxação estrutural são comparadas. Observamos que embora ocorra uma pequena mudança nas coordenadas nucleares, a estrutura eletrônica é sensivelmente afetada. Quando relaxamos o sistema há uma tendência de minimizar a desordem local, conseqüentemente ocorre uma diminuição dos estados situados na região do *gap* e também nas bordas das faixas de energia, o que leva a um alargamento do *gap*. Estes fatos reforçam a idéia de que o *gap* não é devido unicamente à estrutura periódica do material, mas depende fortemente da estrutura local, que no material amorfo é muito próxima da estrutura local no cristal. O *gap* surge da interação entre os estados ligantes e anti-ligantes. Essa interação depende do tamanho das ligações, do número de ligação em cada átomo e do ângulo entre as ligações.

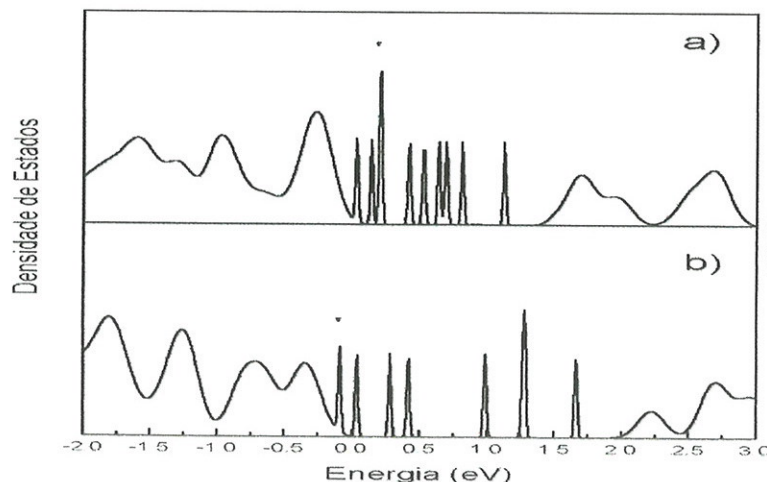


Figura 5.35. Densidade de estados do sistema α - Si_3N_4 a) antes e b) depois da relaxação. A seta indica o último nível ocupado.

Nas figuras 5.36 e 5.37 mostramos a região do espaço ocupada pelos orbitais que formam a PBV do sistema $SiN_{1,33}$. Semelhantes aos mostrados nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 para o material cristalino, observamos que os estes orbitais possuem um forte caráter s e estão centrados em átomos de nitrogênio. Concluimos portanto, que a faixa mais baixa continua sendo formada predominantemente por estados $2s$ do nitrogênio como no caso do material cristalino.

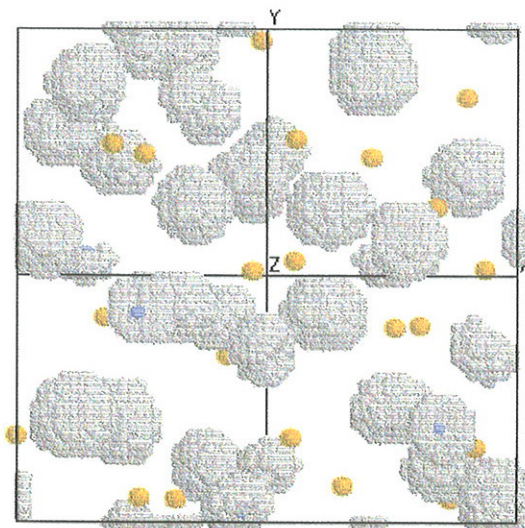


Figura 5.36. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência.*

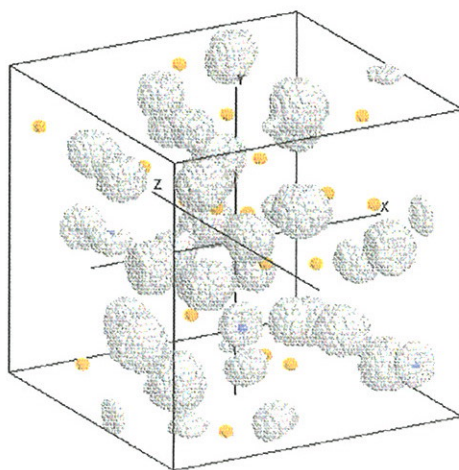


Figura 5.37. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x , em relação a figura 5.36.*

Nas figuras 5.38 e 5.39 mostramos o aspecto dos orbitais que formam o fundo da SBV. Os orbitais mostrados correspondem a faixa de energia de $-10,0eV$ a $-8,0eV$ e contêm contribuições de ligações $Si - N$. Portanto, são equivalentes aos orbitais do fundo da SBV do material cristalino.

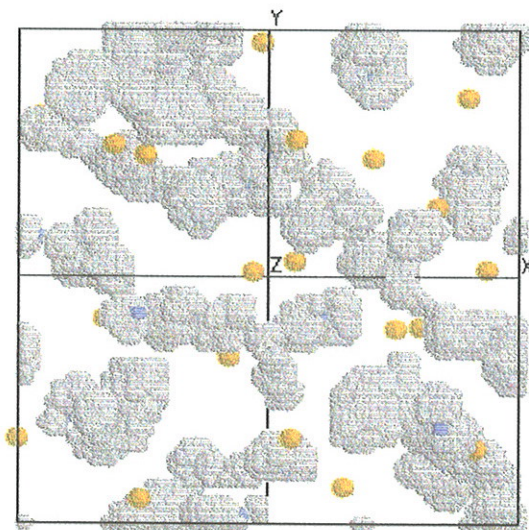


Figura 5.38. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da segunda banda de valência.*

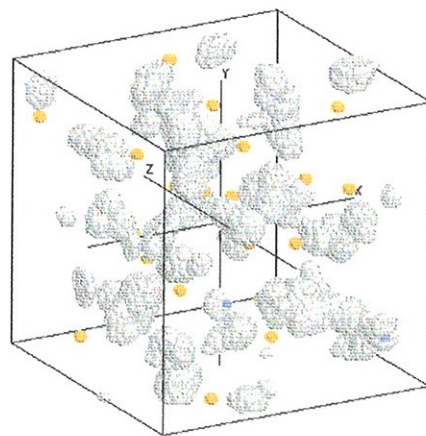


Figura 5.39. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e 20° em torno de x .*

Nas figuras 5.40 e 5.41 mostramos o aspecto dos orbitais que formam o topo da SBV. Estes orbitais pertencem à faixa de energia que vai de $-2,0eV$ a $0,0eV$. Observamos que no sistema amorfo o topo da segunda banda de valência é formada predominantemente por orbitais de caráter não ligantes p_π do nitrogênio. Note que, no caso do cristal, o caráter de orbital não ligante é mais acentuado devido à simetria imposta pela rede cristalina onde as direções z perpendiculares ao plano das ligações são bem definidas.

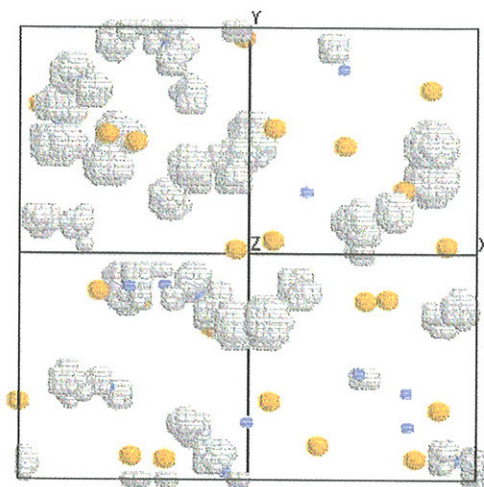


Figura 5.40. *Aspecto dos orbitais que formam o topo da segunda banda de valência.*

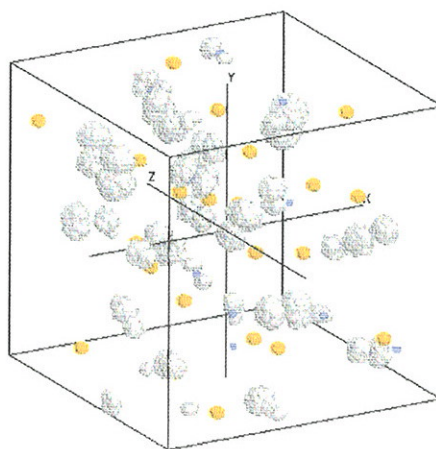


Figura 5.41. *Aspecto dos orbitais que formam o topo da segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e 20° em torno de x .*

Nas figuras 5.42 e 5.43 mostramos um orbital situado $0,5eV$ acima do topo da banda de valência, ou seja, na metade inferior do *gap*. Note que este orbital é do tipo p_π situado nos nitrogênios, pois não se projeta em direção aos silícios para formar ligação. No sistema amorfo alguns orbitais não ligantes interagem repulsivamente e situam-se um pouco acima da banda de valência, ficando assim dentro do *gap*. Por outro lado, as ligações pendentes dos nitrogênios ficam dentro da banda de condução. Sendo assim, os elétrons dos orbitais não ligantes situados no *gap* vão preencher as ligações pendentes dos nitrogênios, e seus orbitais ficam vazios na metade inferior do *gap*.

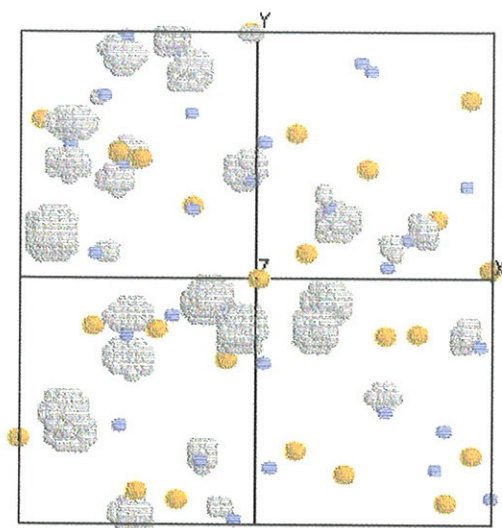


Figura 5.42. *Aspecto de um orbital situado na metade inferior do gap ($0,5eV$ acima do topo da segunda banda de valência).*

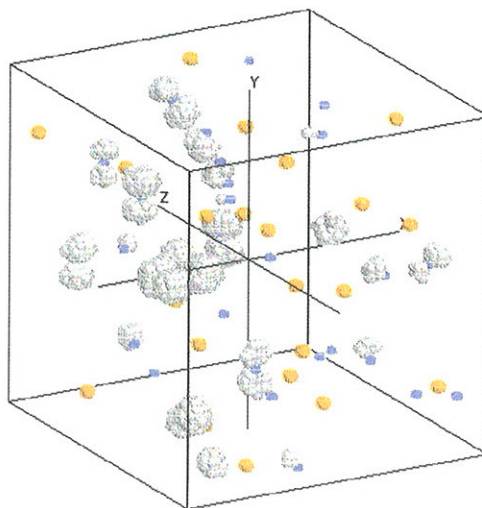


Figura 5.43. *Aspecto de um orbital situado na metade inferior do gap, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x.*

Nas figuras 5.44 e 5.45 mostramos um orbital situado na metade superior do *gap*, $1,6eV$ acima do topo da SBV, ou seja, logo abaixo da banda de condução. Notamos que trata-se de um orbital que pertence aos silícios pois, o orbital ocupa regiões situadas em torno dos átomos de silício, ao contrário do visto acima, que só possui contribuições dos nitrogênios.

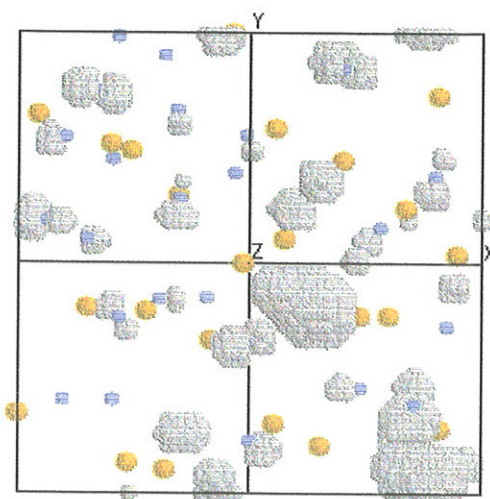


Figura 5.44. *Aspecto de um orbital ($1,6eV$ acima da segunda banda de valência) situado na metade superior do gap.*

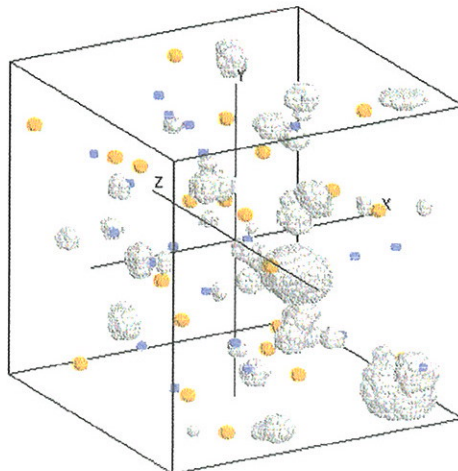


Figura 5.45. *Aspecto de um orbital (1,6eV acima do topo da segunda banda de valência) situado na metade superior do gap, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x.*

Nas figuras 5.46 e 5.47 mostramos os orbitais que formam o fundo da banda de condução. É interessante notar que diferentemente do mostrado nas figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18, esta faixa não é formada predominantemente por orbitais do silício, mas também por contribuições de orbitais dos nitrogênios.

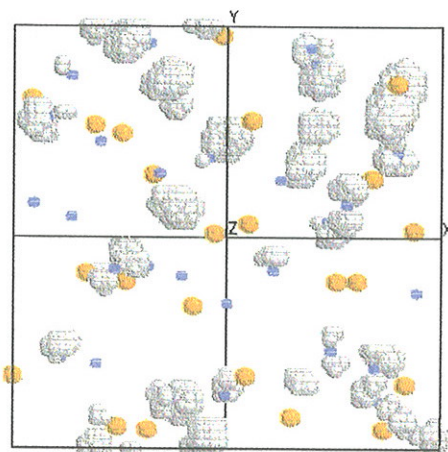


Figura 5.46. *Aspecto dos orbitais formam o fundo da banda de condução.*

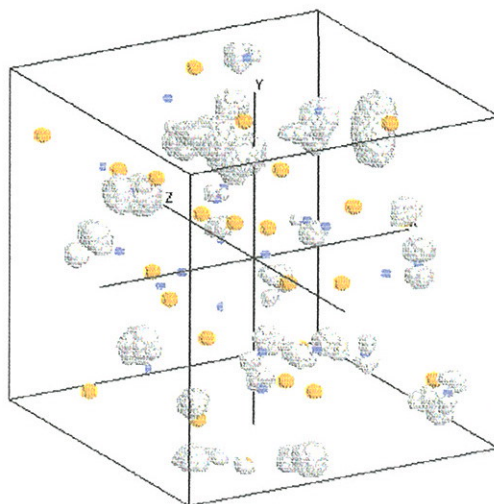


Figura 5.47. Aspecto dos orbitais que formam o fundo da banda de condução, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x .

Retornaremos agora ao sistema $SiN_{1,33}H$, que corresponde à célula do nitreto de silício amorfo contendo hidrogênio. Vamos proceder o mesmo tipo de análise que fizemos para o sistema $SiN_{1,33}$ comparando as correspondentes faixas de energia entre os dois sistemas. Essa comparação vai permitir um estudo dos efeitos do hidrogênio no nitreto de silício amorfo. Na figura 5.48 mostramos a célula, após a relaxação, utilizada para o cálculo da estrutura eletrônica, trata-se de uma célula cúbica contendo 66 átomos, 32 nitrogênios, 24 silícios e 10 hidrogênios. Este sistema também apresenta alguns dos defeitos já identificados no sistema $SiN_{1,33}$, ou seja, possui ligações "erradas" $Si-Si$, dispersão no tamanho das ligações e dois átomos de nitrogênios com ligações pendentes.

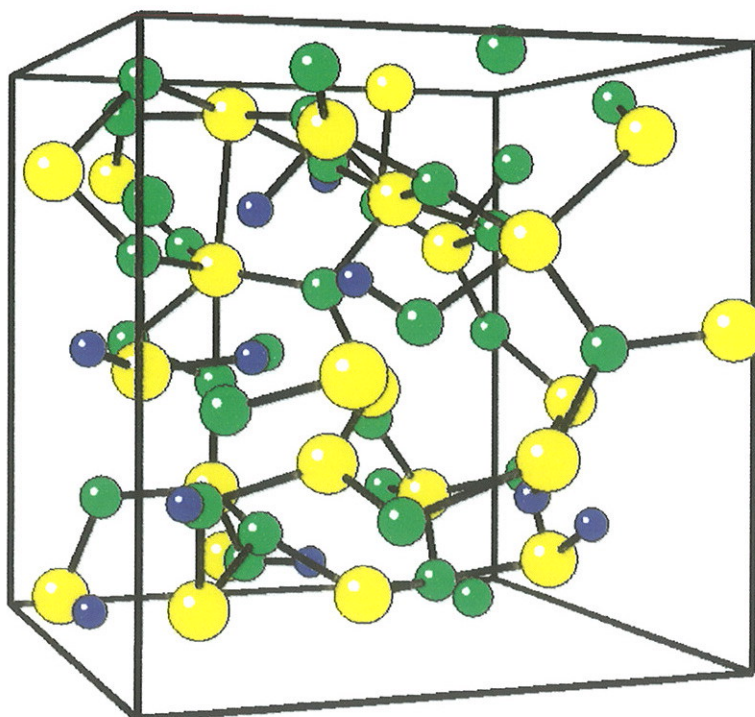


Figura 5.48. Representação esquemática da configuração atômica do sistema α - Si_3N_4 hydrogenado. As bolas amarelas representam os silícios, as bolas verdes os nitrogênios e as bolas azuis representam os hidrogênios.

A presença do hidrogênio modifica as propriedades estruturais do material, como visto no capítulo 3. Um efeito importante é a remoção parcial de ligações pendentes que são determinantes para as propriedades eletrônicas, pois estão associadas a estados no *gap*. O hidrogênio também compete com as ligações $\text{Si}-\text{N}$ e $\text{Si}-\text{Si}$ para formar as ligações $\text{Si}-\text{H}$ e $\text{N}-\text{H}$. Esses dois efeitos associados contribuem para aumentar a ordem local do sistema, retirando estados situados no *gap* e nas bordas das bandas de valência e de condução. Na figura 5.49 mostramos a densidade de estados do nitreto de silício amorfo hydrogenado calculada a partir da célula mostrada na figura 5.48.

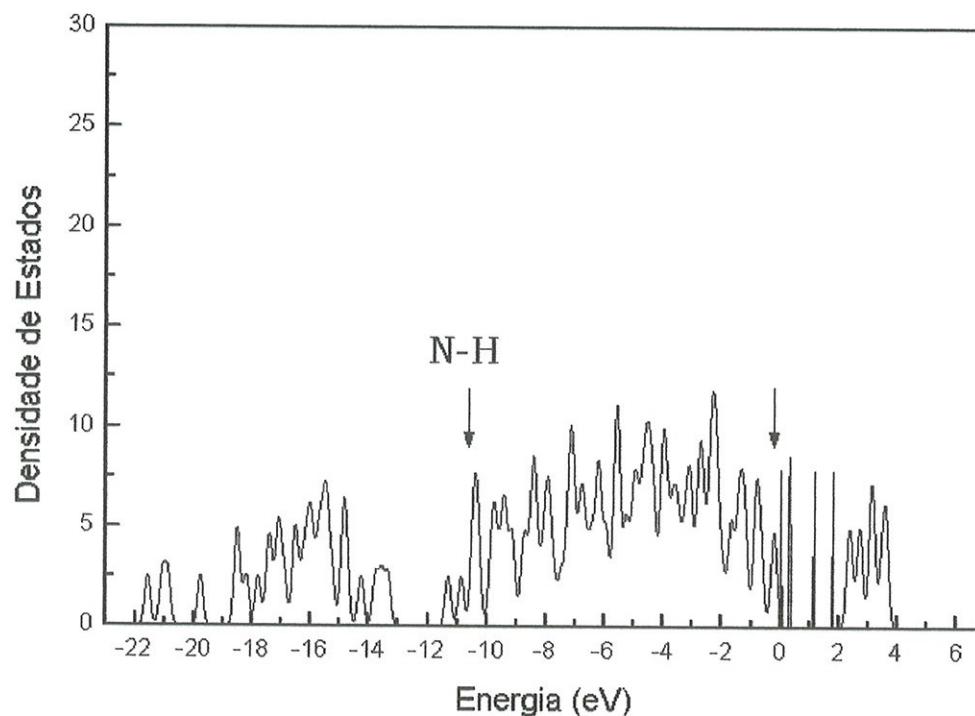


Figura 5.49. *Densidade de estados do sistema $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ hidrogenado. A seta próxima à região do gap indica o último nível ocupado.*

Os orbitais que surgem na parte mais baixa da SBV estão associados às ligações *N-H* e provocam um estreitamento do pseudo *gap*, este fato está em concordância com resultados de medidas experimentais realizadas por Karcher *et al*⁴⁰ que encontraram o nível destas ligações $\sim -9,8\text{eV}$ abaixo do topo da SBV. Como era esperado, a PBV continua sendo formada predominantemente por orbitais *s* do nitrogênio, como podemos observar nas figuras 5.50 e 5.51. Entretanto, notamos que alguns nitrogênios não estão totalmente envoltos pelos orbitais como no caso do amorfo sem hidrogênio. São nitrogênios que estão ligados a hidrogênios e seus orbitais são deformados pela presença do hidrogênio, conseqüentemente isto causa um alargamento da PBV.

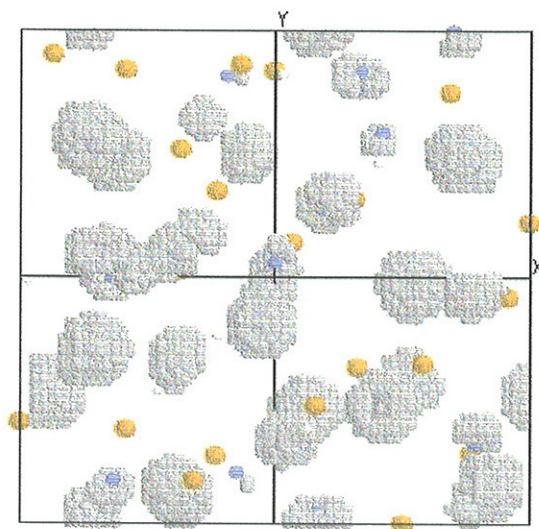


Figura 5.50. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência do sistema hidrogenado. As bolinhas brancas representam os átomos de hidrogênio.*

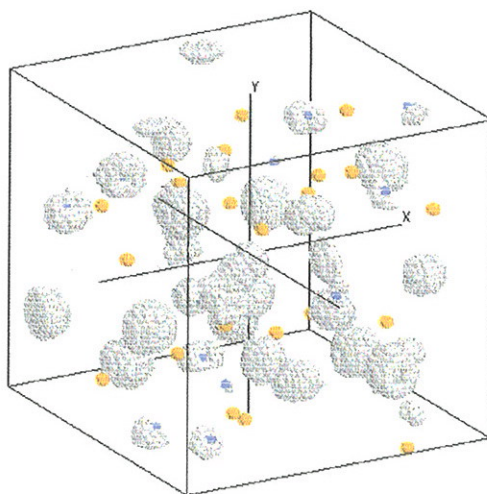


Figura 5.51. *Aspecto dos orbitais que formam a primeira banda de valência do sistema hidrogenado, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x .*

Nas figuras 5.52 e 5.53 mostramos os orbitais que formam o fundo da SBV. Estes orbitais estão situados na faixa de energia que vai de $-11,8eV$ até $-10,0eV$ e estão relacionados às ligações $N-H$.

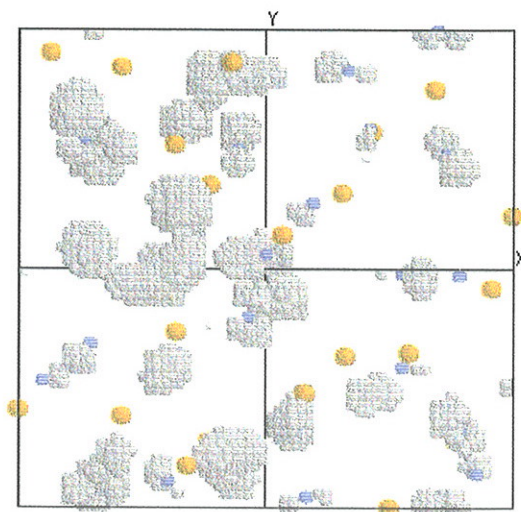


Figura 5.52. Aspecto dos orbitais situados na faixa de energia de $-11,8eV$ até $-10,0eV$ abaixo do topo da segunda banda de valência.

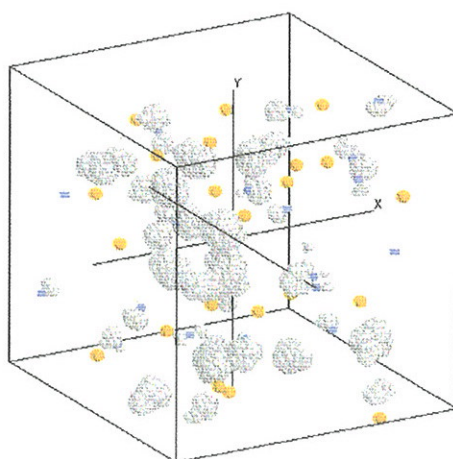


Figura 5.53. Aspecto dos orbitais situados na faixa de energia de $-11,8eV$ até $-10,0eV$ abaixo de segunda banda de valência, numa rotação de 30° em torno de y e 20° em torno de x .

As figuras 5.54 e 5.55 mostram os orbitais também do fundo da SBV que estão na faixa de energia entre $-10,0eV$ e $-8,0eV$. Podemos observar que estes orbitais apresentam o mesmo caráter dos mostrados nas figuras 5.38 e 5.39, e estão relacionados às ligações $Si - N$.

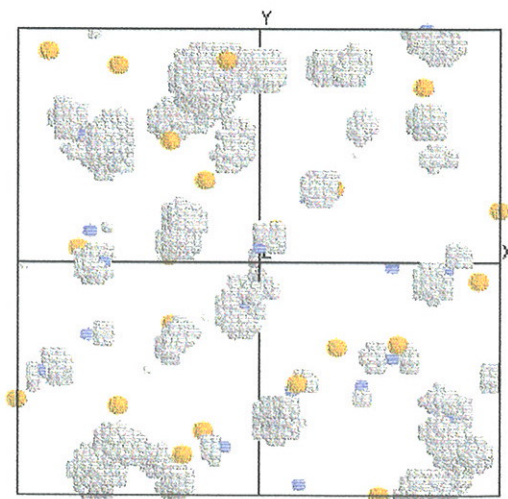


Figura 5.54. *Aspecto dos orbitais situados na faixa de energia de $-10,0eV$ até $-8,0eV$ abaixo do topo da Segunda banda de valência.*

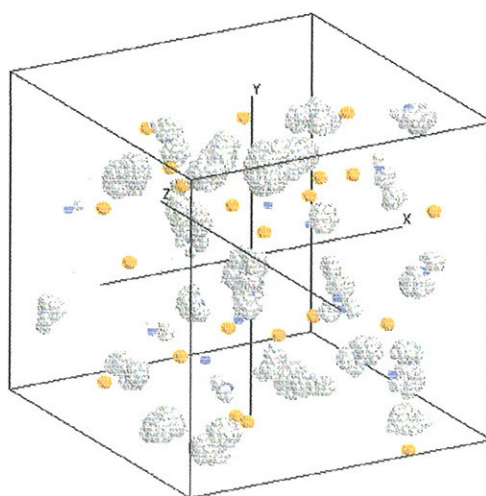


Figura 5.55. *Aspecto dos orbitais situados na faixa de energia de $-10,0eV$ até $-8,0eV$, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x .*

Nas figuras 5.56 e 5.57 mostramos o aspecto dos orbitais que formam o topo da SBV e que pertencem à faixa de energia que vai de $-2,0eV$ até zero. Notamos que os orbitais que formam o topo da SBV possuem caráter p_x do nitrogênio, semelhante aos orbitais desta faixa de energia no sistema sem hidrogênio.

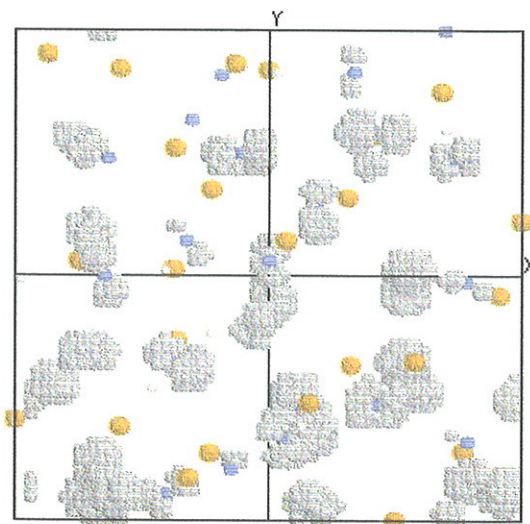


Figura 5.56. *Aspecto dos orbitais situados no topo da segunda banda de valência na faixa de energia de $-2,0eV$ até zero.*

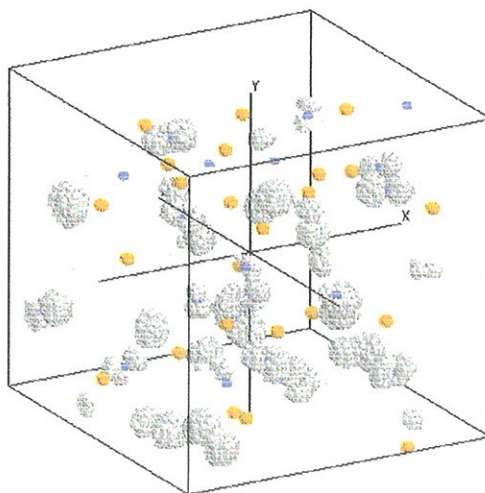


Figura 5.57. *Aspecto dos orbitais situados no topo da segunda banda de valência na faixa de energia de $-2,0eV$ até zero, numa rotação de 30° em torno de y e 20° em torno de x .*

Os orbitais situados no *gap* também apresentam o mesmo caráter que os do sistema sem hidrogênio. Nas figuras 5.58 e 5.59 mostramos o aspecto de um orbital situado na metade inferior do *gap* e de energia $0,5eV$ acima do topo da SBV. Notamos que trata-se de um orbital com caráter *p* e está relacionado com o centro N_2 medido experimentalmente.

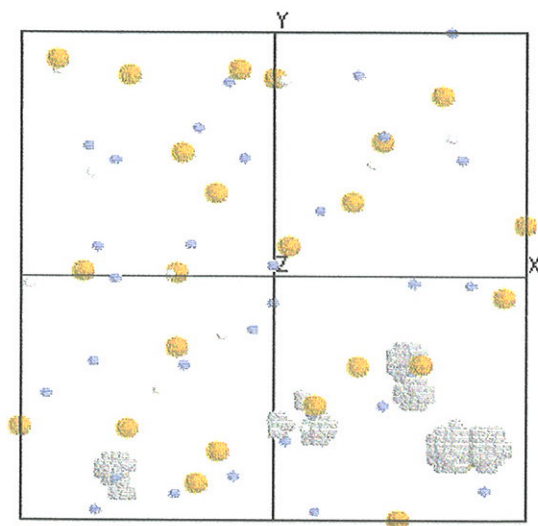


Figura 5.58. Aspecto de um orbital situado na metade inferior do *gap* (energia $0,5eV$).

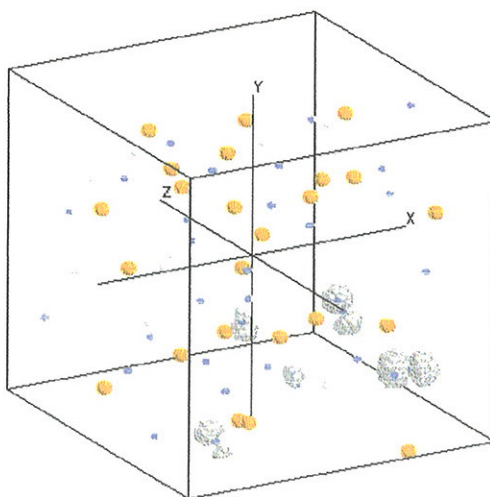


Figura 5.59. Aspecto de um orbital situado na metade inferior do *gap* (energia $0,5eV$), numa rotação de 30° em torno de *y* e de 20° em torno de *x*.

Nas figuras 5.60 e 5.61 mostramos o aspecto de um orbital situado na metade superior do *gap* e situado $1,8eV$ acima do topo da SBV. Como no caso do sistema sem hidrogênio este estado tem contribuições do silício, pois observamos uma concentração de cargas próximo aos silícios. Este estado está relacionado ao centro *K* medido experimentalmente.

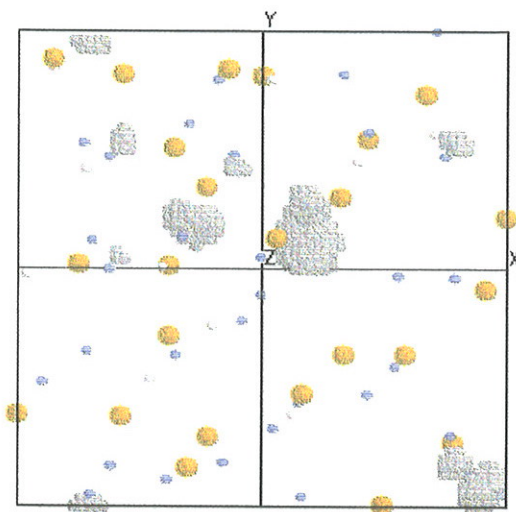


Figura 5.60. *Aspecto de um orbital situados na metade superior do gap (energia $1,8eV$).*

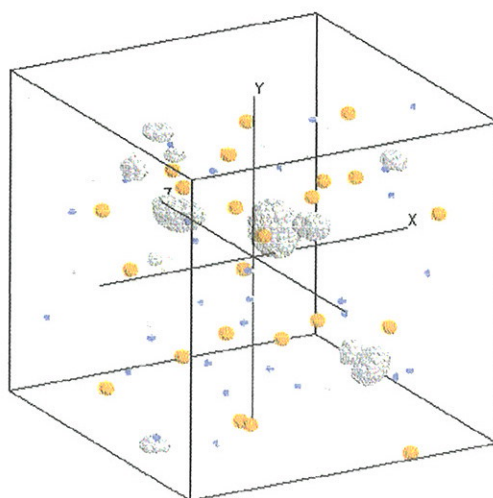


Figura 5.61. *Aspecto de um orbital situados na metade superior do gap (energia $1,8eV$), numa rotação de 30° em torno de *y* e de 20° em torno de *x*.*

O aspecto dos estados que formam o fundo da banda de condução é mostrado nas figuras 5.62 e 5.63. Comparando estes orbitais com os das figuras 5.46 e 5.47 observamos que também são formados por contribuições provenientes de silícios e nitrogênios.

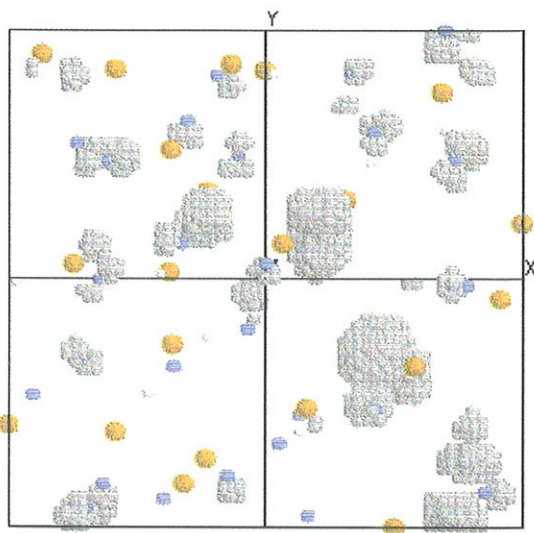


Figura 5.62. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da banda de condução.*

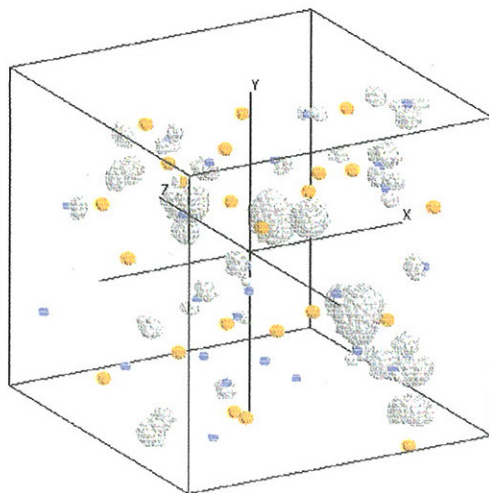


Figura 5.63. *Aspecto dos orbitais que formam o fundo da banda de condução, numa rotação de 30° em torno de y e de 20° em torno de x .*

Mostramos que a PBV no nitreto de silício amorfo puro e hidrogenado é formada predominantemente por contribuições dos orbitais $2s$ do nitrogênio, como acontece no material cristalino. No sistema hidrogenado, essa banda tem um alargamento maior devido a presença do hidrogênio que ao se ligar com um nitrogênio o torna diferente dos ligados somente a silícios. Isso provoca um rearranjo de cargas e muda o aspecto do orbital $2s$ do nitrogênio.

A SBV no nitreto de silício amorfo apresenta o mesmo caráter do sistema cristalino, sendo formada predominantemente por estados $3s$ do silício e estados $2p$ do nitrogênio. Na densidade de estados do sistema hidrogenado notamos o surgimento de estados na região de energia de $\sim -11,0eV$. O surgimento desses estados é devidos às ligações $N-H$, que são mais energética do que as ligações $N-Si$ e posicionam-se na parte inferior da SBV causando um estreitamento do pseudo gap . Medidas experimentais realizadas por Kärcher *et al*⁴⁰ encontraram essas ligações $-9,8eV$ abaixo do topo da SBV. Um outro efeito provocado pelo hidrogênio foi a redução no número de estados no gap . Como vimos na seção 3.4 o número de ligações pendentes nos átomos de silícios e de nitrogênios depende da concentração de hidrogênios no sistema. Esse efeito do hidrogênio de remover ligações pendentes já é bem conhecido em semicondutores covalentes. Mostramos que esse mesmo efeito, em menor intensidade, também ocorre no $\alpha-SiN_{1,33}:H$. Na figura 5.64 apresentamos a densidade de estados na região do gap para os sistemas puro e hidrogenado.

A banda de condução, tanto no sistema puro quanto no hidrogenado, apresenta o mesmo caráter. Mostramos que esta banda é formada predominantemente por orbitais s do silício e por orbitais p do nitrogênio.

Observamos que os estados situados no gap de energia, tanto no nitreto de silício puro quanto no hidrogenado têm o mesmo caráter. Os estados localizados na parte inferior do gap , entre o topo da SBV e $1,0eV$ acima, são orbitais p_{π} do nitrogênio, que provavelmente perderam seus elétrons para ligações pendentes dos nitrogênios. Enquanto que os estados localizados na parte superior do gap , entre $1,0eV$ acima do topo da SBV e o fundo da BC, são predominantemente estados relacionados aos silícios. Não sendo possível através deste método visual distinguir se são ligações "fracas" entre silícios

(chamamos de ligação "fraca" uma ligação cujo tamanho é maior que o tamanho de equilíbrio), ou se são ligações pendentes que tentam formar ligações com outros silícios.

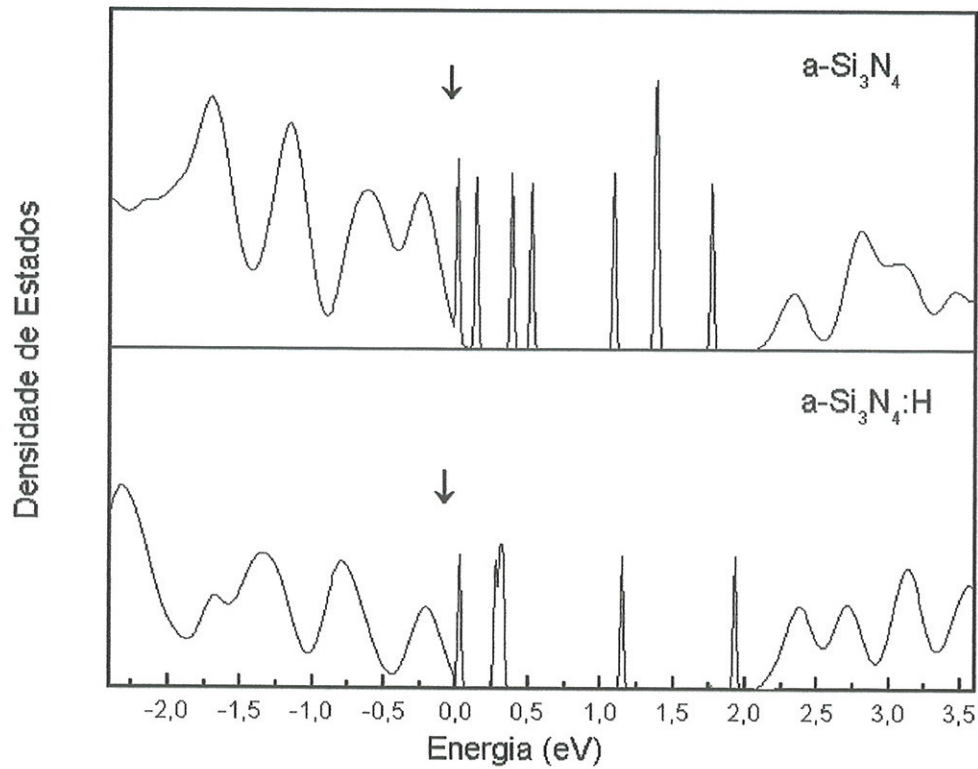


Figura 5.64. Densidade de estados na região do gap para os sistemas $a\text{-SiN}_{1,33}$ e $a\text{-SiN}_{1,33}\text{:H}$.

6 Conclusões

Neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais do nitreto de silício amorfo (SiN_x e $SiN_x:H_y$). Para o estudo das propriedades estruturais desenvolvemos um potencial empírico na forma funcional proposta por Tersoff. O potencial modelo desenvolvido descreve adequadamente propriedades físicas tais como distância de equilíbrio, ângulo de ligações, energia de ligação e frequência de vibração, numa faixa variada de materiais envolvendo ligações $Si-N$. As configurações amorfas foram obtidas via um resfriamento simulado utilizando técnicas de Monte Carlo num ensemble NPT com até 3500 átomos.

Um estudo sistemático da função distribuição radial, $g(r)$, foi feito para diversas relações de $[Si]/[N]$. Os resultados mostraram-se em bom acordo com os resultados experimentais disponíveis. Também, as coordenações médias em torno dos sítios atômicos apresentaram boa concordância com medidas experimentais baseadas em XPS. Mostramos como a variação da concentração de hidrogênio influencia a diminuição da concentração de ligações pendentes.

No estudo das propriedades eletrônicas recorreremos a um procedimento para a investigação de sistemas amorfos, trata-se da combinação de modelos empíricos e métodos *ab initio*. Utilizamos o nosso potencial interatômico para gerar configurações amorfas do nitreto de silício puro e hidrogenado. Através de método *ab initio* (LDA), calculamos as propriedades eletrônicas desses sistemas. Sendo a primeira vez que esse procedimento rigoroso é aplicado ao nitreto de silício na fase amorfa. Mostramos que a primeira banda de valência no α - $SiN_{1,33}$ puro e hidrogenado é constituída predominantemente por orbitais $2s$ do nitrogênio. O fundo da segunda banda de valência no sistema cristalino e no α - $SiN_{1,33}$ é formado por orbitais $3s$ do silício e $2p_{x,y}$ do nitrogênio. No sistema hidrogenado ocorre o surgimento de estados, na região de energia $\sim -11,0eV$ abaixo do topo da segunda banda de valência, relacionados às ligações $N-H$, em concordância com resultados experimentais de fotoemissão. O topo da segunda banda de valência nos sistemas cristalino e amorfo é formada predominantemente por orbitais não ligantes p_π do nitrogênio. Os estados situados

na metade inferior do *gap* estão relacionados aos orbitais p_π dos nitrogênios, enquanto os estados relacionados às ligações entre silícios situam-se na metade superior do *gap*. No sistema $\alpha\text{-SiN}_{1,33}\text{:H}$ notamos uma redução no número de estados no *gap*, em comparação ao sistema sem hidrogênio, indicando que o hidrogênio tem uma função de passivador de níveis de defeitos.

A boa transferibilidade do nosso potencial permite o estudo de sistemas contendo várias concentrações de nitrogênios e de hidrogênios e também de sistemas formados por milhares ou milhões de átomos. A interface Si/SiN , por exemplo, tem sido bastante estudada nos últimos anos. Essas interfaces são formadas crescendo-se um material sobre o outro, o que resulta no surgimento de muitos defeitos, entre eles ligações pendentes que podem ser preenchidas com hidrogênios. O nosso modelo é adequado para uma investigação global e microscópica destas interfaces.

Apêndice A

O SICOV é um programa para simular sólidos covalentes utilizando o método Monte Carlo através do algoritmo de Metropolis. Este programa utiliza um potencial empírico com a forma funcional de Tersoff para descrever a interação entre os átomos. Contém potenciais para cinco tipos de átomos diferentes: nitrogênio, silício, carbono, germânio e hidrogênio. As simulações são realizadas nos regimes NVT ou NPT a uma dada temperatura e pressão para um certo número de ciclos Monte Carlo. Após a obtenção do equilíbrio termodinâmico o programa calcula as propriedades estruturais e fornece informações da energia e da coordenação em cada sítio.

O código é implementado em FORTRAN 77 e pode ser compilado em plataformas HP, ALPHA, SUN e LINUX modificando apenas algumas funções intrínsecas. Potenciais empíricos na forma funcional de Tersoff para outros tipos de átomos podem ser facilmente adicionados ao código. O SICOV possui condições periódicas para vários formatos de células e também permite a implantação de condições periódicas para novas células. Os formatos de células disponíveis no programa são: cúbica, hexagonal, octaédrica truncada e em forma de paralelepípedo.

O programa SICOV pode ser obtido por contato direto com o Prof. Adalberto Fazzio no seguinte endereço eletrônico:

fazzio@schluter.if.usp.br

Referências Bibliográficas

1. C. Wu, *Science News* 154, 28 (1998).
2. W. C. Leslie, K. G. Carroll e R. M. Fisher, *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.* 4, 205 (1952).
3. B. Vassiliou e F. G. Wilde, *Nature (London)* 179, 435 (1957).
4. R. Marchand, Y. Laurent e J. Lang, *Acta Cryst.* B25, 2157 (1996).
5. R. Grün, *Acta Cryst.* B35, 800 (1979).
6. T. Ayama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai e K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* 33, 131 (1979).
7. C. Monteil, B. Cross, R. Berjoan e J. Duran, *J. Non-Cryst. Solids* 151, 32 (1992).
8. F. H. M. Habraken e A. E. Kuiper, *Mat. Science and Eng.* R12, 123 (1994).
9. D. Frohman-Bentchkowsky e M. Lenzlinger, *J. Appl. Phys.* 40, 3307 (1969).
10. M. Pepper, in "Insulating Films on Semiconductors 1979", edited by G. G. Roberts and M. J. Morant (Institute of Physics, London, 1980).
11. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).
12. C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
13. W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133 (1965).
14. J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
15. I. Ohdomari, Y. Yamakoshi, T. Kameyama e H. Akatsu, *J. Non-Cryst. Solids* 89, 303 (1987).
16. N. Umesaki, N. Hirosaki e K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids* 150, 120 (1992).
17. L. Ouyang e Y. Ching, *Phys. Rev.* B54, R15 596 (1996).
18. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21, 1087 (1953).
19. M. P. Allen e D. J. Tildesley, "Computer Simulations of Liquids" (Clarendon Press, Oxford, 1990).

20. F. H. Stillinger e T. A. Weber, Phys. Rev. B31, 5262 (1985).
21. R. Biswas e D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 55, 2001 (1985).
22. J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 56, 632 (1986).
23. J. Tersoff, Phys. Rev. B39, 5566 (1989).
24. J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. 10, 209 (1989).
25. R. Fletcher e M. J. D. Powell, Comput. J. 6, 163 (1963).
26. W. C. Davidon, "Variable Metric Method for Minimization", A. E. C. Research and Development Report, ANL-5990 (1959).
27. A. Y. Liu e M. L. Cohen, Phys. Rev. B41, 10727 (1990).
28. Y. Xu e W. Y. Chiang, Physica B150, 32 (1988).
29. "Handbook of Chemistry and Physics", 72nd ed. (CRC, Cleveland, 1991).
30. R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed. (Krieger, Malabar, 1986).
31. O. Borgen e H. M. Seip, Acta Chem. Scand. 15, 1789 (1961).
32. M. S. Gordon, T. N. Truong e E. K. Bonderson, J. Am. Chem. Soc. 108, 1421 (1986).
33. C. Yamada e E. Hirota, Phys. Rev. Lett. 56, 923 (1986).
34. D. E. Milligan e M. E. Jacox, J. Chem. Phys. 52, 2594 (1970).
35. B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton e G. C. Holywell, J. Mol. Struct. 11, 371 (1972).
36. J. R. Durig e J. S. Church, J. Chem. Phys. 73, 4784 (1980).
37. JANAF "Thermochemical Tables", 3rd ed. (Dow Chemical Company, Midland, MI, 1985).
38. Dados obtidos de uma otimização da geometria da molécula $NH(SiH_3)_2$ com o programa Gaussian/94 com a opção B3LYP/6-31G(p,d).
39. F. W. Smith e Z. Yin, J. Non-Cryst. Solids 137&138, 871 (1991).
40. R. Kärcher, L. Ley e R. L. Johnson, Phys. Rev. B30, 1896 (1984).
41. P. P. M. Venezuela e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. 77, 546 (1996).
42. F. de Brito Mota, J. F. Justo e A. Fazzio, Phys. Rev. B58, 8323 (1998).
43. M. M. Guraya, H. Ascolani, G. Zampieri, J. I. Cisneros, J. H. Dias da Silva e M. P. Cantão, Phys. Rev. B42, 5677 (1990).
44. I. Stich, R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 63, 2240 (1989).

45. M. Kumeda, N. Awaki, H. Yan, A. Marimoto e T. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* 137&138, 887 (1991).
46. B. Yan, J. H. Dias da Silva e P. C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230, 528 (1998).
47. P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964).
48. R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
49. R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
50. M. Bockstedte, A. Kley, J. Newgebauer e M. Scheffler, *Comput. Phys. Comm.* 107, 187 (1997).
51. D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* , 45, 566 (1980).
52. J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev.* B23, 5048 (1981).
53. J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 4409 (1979).
54. N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev.* B43, 1993 (1991).
55. A. Reyes-Serrato, D. H. Galván e I. L. Garzon, *Phys. Rev.* B52, 6293 (1995).
56. S.-Y. Ren e W. Y. Ching, *Phys. Rev.* B23, 5454 (1981).
57. F. de Brito Mota, J. F. Justo e A. Fazzio, *Int. J. Quant. Chem.* 70, 973 (1998).
58. L. Martín-Moreno, E. Martínez J. A. Vergés e F. Yndurain, *Phys. Rev.* B35, 9683 (1987).
59. J. Robertson, *Philos. Mag.* B69, 307 (1994).