UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Defeitos Nativos e Impureza de Berílio em Nitreto de Boro Cúbico

José Luis Petricelli Castineira

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

São Paulo
1998

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

SBI-IFUSP

305M810T2791

537.622
C352d
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Castineira, José Luis Petricelli

Defeitos Nativos e Impureza de Berílio em Nitreto de
Boro Cúbico. São Paulo, 1998.

Tese Doutorado - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Nitreto de Boro Cúbico;
2. Defeitos Nativos; 3. Impureza de Berílio;
4. Energia de Formação.

USP/IF/SBI-027/98

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Defeitos Nativos e Impureza de Berílio em Nitreto de Boro Cúbico

José Luis Petricelli Castineira

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

Comissão examinadora:

Prof.Dr. José Roberto Leite (IFUSP-Orientador)

Prof.Dr. Laércio Gomez (IPEN)

Prof.Dr. Luiz Mario Brescansin (UNICAMP)

Prof.Dr. Tomé Mauro Schmidt (UFU)

Prof.Dr. Valdir Bindilatti (IFUSP)

São Paulo

1997

*mais do que nunca às minhas três
vidas: Rita, Carolina e Gabriela
que me ensinaram a amar como
se não houvesse o amanhã.*

Agradecimentos

A realização deste trabalho é fruto do estímulo e da contribuição de diversas pessoas e instituições, expresso a todos os meus agradecimentos, em especial:

- ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pela orientação segura, dedicada e amiga durante a execução de nosso projeto.
- ao Prof. Dr. Rolf Enderlein, presente em importantes momentos de discussões e elucidações de problemas.
- aos Profs. Dr. Su-Huai Wei e Dr. Luís Guimarães Ferreira, pela minha iniciação no método aqui empregado.
- ao Prof. Dr. Krishian K. Bajaj, cuja atenção e orientação foram muito importantes para o meu desempenho na Emory University.
- a Prof. Dra. Luisa Maria Ribeiro Scolfaro, sempre solícita em fornecer sugestões e opiniões.
- ao Prof. Dr. Adalberto Fazzio, pelo interesse em nosso projeto e apoio na concretização do mesmo.
- aos Profs. Dr. Eduardo K. Takahashi e Antonio Tadeu Lino, pelos enormes favores prestados, especialmente durante o período de minha ausência do país.
- aos colegas Dr. Roberto Hiroki e Dr. Pedro Paulo Venezuela, companheiros que ajudaram-me a desvendar caminhos no início da execução desse trabalho.
- ao Prof. Dr. Horácio Wagner Leite Alves, por participar da realização da fase final de nosso projeto.
- aos amigos Ademir Cavalheiro e Cristina Duarte e a Noriko por colaborarem na digitação da tese.
- aos colegas do Departamento de Ciências Físicas da UFU, que proporcionaram a licença de minhas atribuições didáticas.
- ao Jorge Kintopp e aos colegas do grupo MBE pelas freqüentes informações computa-

cionais fornecidas.

- aos analistas de sistemas do Laboratório de computação Eletrônica da USP-LCCA, especialmente ao Francisco e a Rose, que envidaram todos os esforços para me auxiliar.
- ao Departamento de Física da Emory University (Atlanta-USA) que me acolheu para a execução de parcela fundamental do nosso projeto.
- à CAPES pelo apoio financeiro e ao CNPq cuja concessão da bolsa *sandwich* possibilitou-me o estágio de um ano na Emory University.

Resumo

Desenvolvemos nesse trabalho investigações teóricas relativas ao comportamento de defeitos nativos e da impureza de berílio na rede do nitreto de boro cúbico (c-BN). Entre os defeitos nativos estudamos as vacâncias de nitrogênio e de boro, bem como o anti-sítio de nitrogênio. Concernente ao berílio, analisamos esse átomo nas posições substitucionais e intersticiais (tetraédricas) do cristal. Os resultados obtidos foram utilizados na interpretação de dados experimentais sobre esses centros disponíveis na literatura.

Estudamos para cada um desses sistemas e, complementarmente, para o cristal perfeito, propriedades eletrônicas e estruturais. Do ponto de vista de estados eletrônicos, analisamos o comportamento dos níveis de defeito (ou impureza), enquanto que referente aos aspectos estruturais, encontramos a configuração atômica dos respectivos centros, com as correspondentes energias de formação .

Através dos resultados encontrados, ratificamos o berílio como candidato natural a dopagem tipo *p* do c-BN e formulamos um modelo para a descrição da transição em torno de 1 eV encontrada experimentalmente nesse composto. Mostramos ainda a possibilidade do surgimento da cor azul que o berílio provoca no nitreto de boro estar associada a essa impureza substituindo o nitrogênio na rede cristalina. No que se refere ao anti-sítio de nitrogênio, verificamos que este centro não segue o comportamento metaestável apresentado pelo anti-sítio de arsênio em GaAs, comportamento este sugerido como sendo universal nos compostos semicondutores do grupo III-V.

Concomitante a esses resultados obtidos, resulta de nosso projeto a demonstração da viabilidade do emprego do método *Full-Potential Linear Augmented Plane Waves* - FLAPW - para o estudo de defeitos e impurezas em semicondutores. Mostramos, pela primeira vez, que o método FLAPW é eficiente e rigoroso na investigação desses sistemas. Utilizando supercomputadores de última geração , definimos as condições essenciais para que o método se aplique de forma confiável para estes estudos.

Abstract

We have developed in this work theoretical investigations related to the behavior of native defects and beryllium as an impurity in the lattice of cubic boron nitride (c-BN). Among the native defects, we have studied the vacancies of nitrogen and boron, as well as the antisite of nitrogen. As far as the beryllium impurity is concerned we analysed this atom in the substitutional and interstitial (tetrahedral) lattice positions and we compared these results with the reported experimental data.

For each of these systems and for the perfect BN crystal we calculated electronic and structural properties. Related to the electronic properties, we investigated the behavior of the defect (or impurity) states as well as the structural aspects. We found the atomic configuration of each center and its corresponding formation energy.

Our results confirm that beryllium is a p-type dopant in c-BN, as previously suggested and a model is proposed which describes the electronic transition at about 1 eV measured in the compound. We also show that the blue color exhibited by beryllium doped c-BN can be associated with this impurity in the nitrogen site of the cristaline lattice. Finally we verified that the nitrogen antisite does not show the metaestability in this semiconductor, thus contradicting the predicted universal behavior of this center in III-V compound semiconductors.

Simultaneously emerges from our work the demonstration that the Full-Potential Linear Augmented Plane Waves - FLAPW - is a powerful tool to study defects and impurities in semiconductors. We have shown for the first time that the FLAPW method is efficient and accurate to be applied in such systems. Using new generation supercomputers, we have investigated the conditions required for the method to give reliable results.

Índice

1	Introdução	3
2	Descrição do Método FLAPW	9
2.1	Introdução	9
2.2	Aproximação local na teoria do funcional densidade	10
2.3	Funções de base do método FLAPW	14
2.4	Representação da carga e do potencial	17
2.5	Construção da matriz secular	21
2.6	Cálculo da energia total	25
2.7	Pontos especiais da zona de Brillouin	27
3	Estudo do Nitreto de Boro Cúbico através do Método FLAPW	29
3.1	Introdução	29
3.2	Propriedades estruturais do c-BN	33
3.3	Propriedades eletrônicas do c-BN	39
4	Defeitos Nativos I: Vacâncias	49
4.1	Introdução	49
4.2	Propriedades do c-BN bulk com a célula unitária de 32 átomos	54
4.3	Vacância de boro	59
4.4	Vacância de nitrogênio	64
4.5	Interações hiperfinas	71
5	Estudo da impureza de Berílio em c-BN	79
5.1	Introdução	79
5.2	Berílio substitucional ao boro	85
5.3	Berílio substitucional ao nitrogênio	91

5.4	Be intersticial na rede do c-BN	97
6	Defeitos Nativos II: O Anti-sítio Aniônico	105
6.1	Introdução	105
6.2	Estudo da metaestabilidade no c-BN	111
7	Energia de Formação de Defeitos e Impurezas	119
7.1	Introdução	119
7.2	Energia de formação da vacância neutra	125
7.3	Energia de formação da impureza neutra de Be	128
7.4	Energia de formação do anti-sítio neutro	131
7.5	Energia de formação de defeitos ionizados	132
7.5.1	Vacâncias	133
7.5.2	Impureza de berílio	135
8	Conclusões	142
	Bibliografia	148

Capítulo 1

Introdução

Atualmente os compostos formados por nitretos do grupo III são alvo de intensa investigação devido às suas propriedades que não só lhes conferem importantes aplicações tecnológicas, como são passíveis de grande potencialidade para uma enorme utilização futura, especialmente em condições ambientais adversas e/ou na necessidade de dispositivos eletrônicos de altas potências.

Essa potencialidade está fortemente relacionada a dois aspectos fundamentais exibidos por esses materiais. O primeiro deles consiste no fato de possuírem extensa faixa de valores para a banda proibida de energia (gap), variando de 1,89 eV para o nitreto de índio (InN) à 6,3 eV para o nitreto de boro (BN), este último consistindo no maior gap até então medido para os semicondutores do grupo III-V. Essa faixa abrange aplicações para frequências que vão desde o vermelho até o ultra-violeta.^[1] A segunda importante característica desses compostos é o pequeno parâmetro de rede que apresentam. Essa propriedade é decorrente da curta e forte ligação química entre os seus átomos, a qual por sua vez exhibe mistura de aspectos iônicos e covalentes. Tal característica confere a esses semicondutores, especialmente ao nitreto de boro na sua fase cúbica (c-BN), extrema dureza e alto ponto de fusão, propriedades que aliadas a favoráveis propriedades de transporte, permitem o uso em condições de alta temperatura e pressão.

O conhecimento crescente a respeito das propriedades que os nitretos do grupo III exibem somado à intensa investigação no controle do crescimento desses compostos através de diversas técnicas, onde destacam-se os métodos de epitaxia por feixe molecular-MBE e deposição química de vapor-CVD, tem permitido o emprego desses semicondutores e suas ligas em larga escala. Esse quadro é complementado pelo desenvolvimento na tecnologia de fabricação de heterojunções e filmes finos, no aprimoramento das técnicas de dopagem

e junção de contato e ainda em função do avanço no estudo dos substratos.

O gradativo interesse nos nitretos semicondutores de gálio (GaN), de alumínio (AlN) e de índio (InN), assim como nas respectivas ligas formadas por esses compostos, vincula-se à utilização dos mesmos em dispositivos opto-eletrônicos, especialmente emissores e detectores, que operam na faixa de curto comprimento de onda. Nesse quadro, destaca-se a recente fabricação de *light emitting diodes* (LED), a partir de GaN e suas ligas, que operam na região do azul-verde, bem como do ultra-violeta, os quais além de revolucionarem o importante e bilionário mercado de *displays*, ainda podem ser utilizados em luzes de controle de tráfico, luzes para automóveis e aviões ou ainda na fabricação de lâmpadas para uso doméstico ou de trabalho.^[2] A aplicação desses nitretos mencionados abrange ainda a construção de lasers que operam no espectro de alta frequência, indo do visível ao ultra-violeta, o que permitirá aumentar ao limite de aproximadamente 1 Gbit/inch² o valor da capacidade de densidade de armazenamento de informação, a qual é proporcional ao inverso do quadrado do comprimento de onda.^[3,4]

Por sua vez, o nitreto de boro, embora ainda menos utilizado e conhecido que o GaN, vem emergindo como um material de grande importância na indústria dos semicondutores, principalmente devido a propriedades inerentes a esse composto que permitem a sua utilização em condições extremas de temperatura e pressão. Destacando-se ainda que, pelo fato de ser formado por átomos leves, com a inexistência de orbitais *d*, constitui-se em um material não muito complexo (na verdade é o mais simples dos nitretos), o que o torna também, particularmente, interessante sob o ponto de vista da física do estado sólido.

A dificuldade na obtenção de cristais únicos de c-BN que apresentem boa qualidade e dimensões que permitam, não só seu emprego em escala comercial, como também possibilite medidas confiáveis de suas propriedades ópticas e eletrônicas, postergou a sua aplicação desde seu pioneiro crescimento efetuado por Wentorf.^[5] No entanto, grande ênfase tem sido dada a esse semicondutor nos últimos anos, uma vez que tais obstáculos estão sendo gradativamente superados.

Os trabalhos experimentais a respeito desse material são ainda não consensuais e os trabalhos teóricos sobre o mesmo, invariavelmente, versam sobre sua estrutura de bandas e transições de fase a que o nitreto de boro está sujeito. Essa circunstância nos leva portanto a concluir que um trabalho, o qual através de uma simulação computacional desenvolva teoricamente o estudo de defeitos e impurezas nesse semicondutor, seja de extrema valia para o entendimento das propriedades deste composto.

Portanto, acreditamos que o nosso trabalho fornece significativa contribuição para a compreensão do comportamento dos sistemas aqui investigados. Nesse contexto, destacamos o cálculo pioneiro que realizamos, através do Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves-FLAPW-, a respeito das propriedades estruturais e eletrônicas do berílio como impureza inserida na rede do nitreto de boro, possibilitando, com o auxílio dos valores da energia de formação calculados para os respectivos centros, a elucidação de diversos aspectos experimentais relativos ao tipo de caráter, transições eletrônicas e cor apresentados por esse semiconductor dopado com berílio.

Ainda objetivando a aplicação do FLAPW no estudo de defeitos, investigamos também os defeitos intrínsecos nesse material, representados pelo anti-sítio e pelas vacâncias (de boro e nitrogênio). Concernente ao anti-sítio em BN, os resultados obtidos indicam um comportamento diferenciado do que é verificado para esse centro no GaAs, mostrando que a metaestabilidade, conforme observada nesse último composto, não é um fenômeno inerente aos semicondutores III-V. Em relação às vacâncias, defeitos que se mostram importantes em função dos desvios estequiométricos apresentados experimentalmente pelo nitreto de boro, as energias de formação, conjuntamente com as propriedades eletrônicas e estruturais encontradas, permitiram-nos a explicação da transição eletrônica medida para as amostras não dopadas, assim como nos revela a possibilidade de ser ou não a vacância de nitrogênio a responsável pelo caráter doador verificado experimentalmente para o nitreto de boro.

Considerando a importante característica do método FLAPW em descrever corretamente a função de onda eletrônica próxima aos núcleos, calculamos o campo hiperfino de contato da vacância de nitrogênio no c-BN. O interesse de tal estudo é ampliado em função da detecção da estrutura hiperfina de um centro paramagnético associado a esse defeito no nitreto de boro em sua fase hexagonal.

Hoje entendemos que grande parte das propriedades físicas da matéria decorrem da interação entre átomos ou moléculas. Portanto, a compreensão completa dessas interações nos permitiria elucidar uma gama enorme de fenômenos que nos cercam, os quais atualmente são pertencentes a áreas distintas como, por exemplo, química, geofísica e biologia. Esse conhecimento se refere a nossa capacidade de tratar um problema de mecânica quântica relacionado a um sistema físico formado por núcleos e elétrons. A solução cada vez mais aprimorada da equação de Schrödinger que descreve tal sistema tem possibilitado o cálculo teórico de propriedades físicas de forma cada vez mais precisa. Fundamentalmente, procura-se a precisão na obtenção da energia total do sistema com

a qual calculamos computacionalmente todas as demais propriedades físicas à ela relacionadas, com a conseqüente possibilidade de determinação de propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e de transporte de sistemas cada vez mais complexos.

Nesse quadro, insere-se a importância da descrição, que alguns autores denominam modelagem quanto-mecânica, de um sistema, a qual consiste de técnicas computacionais que permitem o cálculo dessas propriedades fundamentais através de um número finito de átomos que simulem o sistema em estudo. Dentre esses formalismos de modelagem, os mais importantes são aqueles que se utilizam apenas do número e da especificação dos átomos constituintes do sistema e portanto denominados métodos *ab initio*. Esses métodos sofreram grande desenvolvimento nas últimas décadas, que acoplado ao acelerado avanço na estrutura computacional e ao aprimoramento da eficiência dos algoritmos numéricos tornaram possíveis cálculos de sistemas compostos por até centenas de átomos com resultados gradativamente mais precisos em abrangente faixa de propriedades como constantes elásticas de materiais, comprimento de ligações covalentes, polarizabilidades eletrônicas, propriedades térmicas, propriedades de transporte, etc.^[6]

Embora ainda necessite de muitos avanços, a teoria do funcional densidade (DFT),^[7] na aproximação da densidade local (LDA)^[8] e mais recentemente o esquema proposto por Car-Parrinello,^[9] o qual permite facilidades no cálculo da dinâmica molecular de um sistema, forneceram grande impulso aos métodos de primeiros princípios. Apesar da grande proximidade entre os formalismos *ab initio* existentes até então, podemos classificá-los naqueles que se utilizam de um conjunto de base relativamente simples, formado por ondas planas e a filosofia de pseudopotenciais e um segundo grupo baseado em funções de base mais complexas como os métodos (FLAPW) e Linear Muffin-tin Orbitais (LMTO).

Concernente aos métodos FLAPW e pseudopotencial, como ambos adotam a representação de ondas planas para a região interatômica, importantes diferenças entre essas técnicas surgem a partir da descrição das regiões próximas aos núcleos. O método pseudopotencial se utiliza de uma pseudo Hamiltoniana, construída de forma a evitar as rápidas variações do potencial e da função de onda na região próxima a cada núcleo, além de tentar reproduzir o espectro de autovalores e função de onda atômicos para a região distante do núcleo acima de um certo raio, denominado raio de corte.

Por sua vez, o método FLAPW descreve as bruscas variações da função de onda na região do caroço atômico por combinações de harmônicas esféricas simetrizadas em conformidade com a rede estudada, o que permite, vantajosamente ao método pseudopotencial, calcular os estados de caroço. Segundo alguns autores,^[10] provavelmente ambos

os métodos futuramente convergirão para um ponto comum. Essa afirmação baseia-se nos fatos que o advento dos pseudo-potenciais mais *softs*, os quais diminuem a distância ao núcleo correspondente à região descrita pela pseudo-função e a possível incorporação do método Car-Parrinello ao formalismo FLAPW, tem caracterizado a diminuição da diferença entre essas duas técnicas.

Nosso estudo em nitreto de boro cúbico foi efetuado através do método FLAPW, o qual dentro do formalismo da aproximação local para o funcional (spin) densidade,^[7] tem sido usado no estudo da estrutura eletrônica, vibracional (fonons) e cristalográfica de sólidos e superfícies. Provido do antigo APW proposto por Slater,^[11] o método possui a vantagem de não só descrever convenientemente orbitais localizados, por conseguinte tratando adequadamente a região de caroço dos átomos, como descrever satisfatoriamente a região interatômica com a utilização de ondas planas.

O FLAPW consiste em um método teórico sofisticado, utilizado com sucesso no cálculo de heteroestruturas,^[12-14] superfícies^[15,16] e na obtenção de propriedades de *bulk* dos materiais.^[17,18] Trabalhos recentes de aplicação do método são encontrados nas referências [19-30]. O nosso trabalho representa a primeira contribuição desse método para o estudo de defeitos e impurezas em semicondutores. Nesse contexto, paralelamente aos resultados a respeito das propriedades dos sistemas aqui investigados, existe um segundo e importante objetivo em nosso trabalho, o qual refere-se à definição das condições de aplicabilidade desse formalismo, de uma forma realística e sistemática, no estudo de defeitos e impurezas em semicondutores. Tal investigação abrange um detalhado acompanhamento da influência, nos resultados obtidos, dos parâmetros inerentes ao método, como por exemplo tamanho da célula unitária adotada, número de funções de base utilizadas e número de pontos especiais da zona de Brillouin empregados. Para adquirir o controle ideal dessas variáveis, foi fundamental a possibilidade de utilização dos computadores do Centro Nacional de Supercomputação de Pittsburgh.

No capítulo seguinte de nosso trabalho expomos de forma resumida o desenvolvimento matemático do método FLAPW. No capítulo 3, descrevemos o cálculo para o nitreto de boro cúbico *bulk* com 2 átomos compondo a célula unitária, através do qual obtivemos diversas propriedades estruturais e eletrônicas para o c-BN.

O estudo das vacâncias (do cátion e do anion) na rede do nitreto de boro, é descrito no capítulo 4. Esse estudo é precedido pelo cálculo do BN *bulk* utilizando-se uma célula constituída por 32 átomos. As vacâncias além de serem importantes centros que definem as propriedades do material, podem ser pensadas como o estágio inicial na formação de

impurezas substitucionais.

Ainda nos guiando pelo cálculo com 32 átomos, procedemos no capítulo 5 a descrição dos resultados obtidos para o berílio introduzido como impureza, substitucional e intersticial, na rede do nitreto de boro cúbico.

Um estudo do anti-sítio em BN é realizado no capítulo 6, onde observamos o efeito, na configuração estrutural estável, do número de pontos da zona de Brillouin utilizados no cálculo da densidade de carga do sistema.

O capítulo 7 é dedicado ao cálculo da energia de formação dos centros aqui estudados, cujos valores nos indicam a dificuldade de criação dos mesmos e, por conseguinte, alicerçando ou destruindo modelos propostos baseados em resultados experimentais. Finalizando nosso trabalho, expomos no capítulo 8 o resumo de nossas conclusões.

Capítulo 2

Descrição do Método FLAPW

2.1 Introdução

O método de primeiros princípios denominado Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves-FLAPW constitui-se em um dos mais precisos formalismos existentes para o estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de materiais. Esse método, cuja essência vem a ser a resolução das equações de Kohn-Sham, as quais serão abordadas nesse capítulo, tem provado ser extremamente eficiente para o estudo de sistemas formados por muitos elétrons em um cristal com núcleos em posições definidas na aproximação adiabática.

Desde sua versão original provinda do trabalho de Slater em 1937,^[12] o método FLAPW vem sofrendo constante aprimoramento. Entre esses avanços destacam-se a sua transformação para um método *full-potential*,^[31-33] onde leva-se em consideração nos elementos de matriz da equação secular as contribuições não esféricas para o potencial e a densidade de carga do cristal, abandonando, portanto, a aproximação *muffin-tin* para o potencial; a implantação do processo de linearização^[34,35] com o qual é suficiente uma única diagonalização em cada ponto $\vec{k}$ definido da Zona de Brillouin, não se fazendo mais necessário o cálculo do determinante da referida matriz para todas as bandas, além da possibilidade de se levar em consideração efeitos de spin-órbita e outros efeitos relativísticos.

Dessa forma é possível obter-se valores precisos para a energia total do sólido cristalino ou superfícies, conseqüentemente permitindo a obtenção de propriedades físicas do estado fundamental correlacionadas a mesma, tais como pressão, equilíbrio de fases, parâmetro de rede, compressibilidade, constante de força, etc. A obtenção dessas propriedades, algumas com elevado grau de precisão, tem caracterizado o FLAPW como um dos mais completos

métodos existentes para o estudo teórico de materiais.

2.2 Aproximação local na teoria do funcional densidade

A impossibilidade de se obter a solução exata da equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos, como é o exemplo de um material composto por núcleos e elétrons fortemente interagentes, leva-nos à necessidade de procedermos aproximações que nos permitam tornar o problema tratável, entretanto, diminuindo o quanto possível as perdas de precisão e confiabilidade dos resultados.

Nesse contexto, o desenvolvimento da teoria do funcional densidade tem sido um importante avanço na compreensão dos efeitos de muitos elétrons em sólidos, onde os valores obtidos para suas propriedades fundamentais, tais como energia total, densidade de carga, constante de rede e módulo de compressibilidade (*bulk modulus*), tem se revelado extremamente concordantes aos resultados experimentais.

Nos sistemas sólidos os elétrons são fortemente correlacionados através da interação Coulombiana e do princípio de Pauli. Quando do movimento de um dos elétrons, essa interação provoca, além da redistribuição dos demais, a formação de um "buraco" ao redor do mesmo, o qual provém dos efeitos de exchange-correlação. O movimento dessa entidade chamada quasi-partícula, isto é, um elétron blindado por esse buraco, possui por sua vez um movimento aproximadamente independente. Essa descrição de quase partícula permite que um número muito grande de equações seja transformado em um conjunto de equações de uma partícula através da formulação de um potencial efetivo que contém todos os efeitos de muitos corpos.

A teoria do funcional densidade foi desenvolvida por Hohenberg- Kohn^[7] e constitui-se basicamente em dois teoremas válidos para um sistema de elétrons interagentes, sem polarização de *spin*, sujeitos a potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o qual para um sólido pode ser considerado como o potencial Coulombiano devido aos núcleos. Esses teoremas afirmam:

1. a energia total do sistema, em seu estado fundamental, é um funcional único de sua densidade de carga $\rho(\vec{r})$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

2. esse funcional energia total é estacionário quanto a variação da densidade de carga, possuindo seu mínimo valor para a verdadeira densidade de carga.

A extensão dos teoremas para um sistema com polarização de *spin* é imediata ao tomarmos a densidade de carga formada pela soma das densidades dos *spins* up ($\uparrow$) e down ($\downarrow$) e, consequentemente, o funcional energia será dado por:

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (2.2)$$

Os teoremas acima, infelizmente, não nos permitem conhecer completamente a expressão do funcional energia, o qual pode ser escrito na forma:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F[\rho] \quad (2.3)$$

onde

$$V_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.4)$$

e $F[\rho]$ é um funcional da densidade de carga onde está incluída a energia cinética e os termos de interação elétron-elétron. Essa expressão nos mostra adicionalmente que não só o potencial externo define a densidade de carga, bem como o inverso também é verdadeiro, isto é, a densidade de carga determina o potencial externo.

Kohn e Sham^[8] mostraram uma forma de tratar esse funcional, escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_c[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.5)$$

sendo que $T[\rho]$ denota a energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes, $V_c[\rho]$ é a energia devida a interação Couloumbiana entre elétrons, também chamada de energia de Hartree, dada por:

$$V_c[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.6)$$

e $E_{xc}[\rho]$, chamado de termo de troca-correlação para o sistema formado por elétrons

interagentes com densidade ρ . Esse funcional da densidade de carga, presumivelmente pequeno em relação aos demais termos da equação (2.5), contém os efeitos referentes ao princípio de Pauli, todos os efeitos de muitos corpos e ainda a parcela da energia cinética relativa aos elétrons interagentes, a qual foi desconsiderada no termo $T[\rho]$.

Portanto das equações (2.3) e (2.5) podemos denotar o funcional energia total como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

onde agregamos os termos $V_{ext}[\rho]$ e $V_c[\rho]$ em $U[\rho]$.

Descrevendo a densidade de carga do sistema como a soma das densidades de cada partícula, demonstra-se que o valor de $E[\rho]$ é obtido a partir da solução autoconsistente do sistema de equações conhecidas como equações de Kohn-Sham. Estas equações, tipo equação de Schrödinger, em unidades de Rydberg (as quais serão utilizadas ao longo deste capítulo e caracterizadas por: $\hbar = 1$, $m = 1/2$, $e^2 = 2$, $\epsilon_0 = 1/4\pi$) são escritas na seguinte forma:

$$(-\nabla^2 + V(\vec{r}))\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

onde V é o potencial efetivo dado por

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

e pela equação da densidade de carga, descrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Nesse sistema, ∇^2 é o operador energia cinética de uma partícula, V_{ext} é o potencial externo com a inclusão do potencial de Coulomb devido aos núcleos, V_c é o potencial de Hartree, V_{xc} é o potencial de troca-correlação e ψ_i é interpretado como o estado de uma partícula com o correspondente autovalor ϵ_i denotando a sua energia. Note-se aqui que a soma na equação (2.10) dever ser realizada para todos os estados ocupados.

Neste formalismo, a solução desse sistema de equações passa pela necessidade da aplicação de um processo iterativo ou autoconsistente, o qual é decorrente do fato da densidade procurada na equação (2.10) fornecer o potencial efetivo, o qual inserido na expressão (2.8), tem como solução os estados ψ_i , que por sua vez devem reproduzir a densidade de carga anterior dentro de um certo critério de convergência. No entanto, a obtenção de $E[\rho]$ dentro dessa teoria ainda encontra um sério obstáculo, o qual consiste do não conhecimento de uma expressão exata para o termo V_{xc} que é definido como:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

Na aproximação da densidade local ("Local Density Approximation - LDA"), onde a variação da densidade de carga é suficientemente lenta, o termo E_{xc} pode ser aproximado por:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (2.12)$$

sendo que o termo ϵ_{xc} corresponde à energia de troca-correlação, por elétron, de um gás de elétrons interagentes com densidade de carga uniforme $\rho(\vec{r})$. Portanto a LDA assume que ϵ_{xc} é uma função da densidade de carga no ponto $\vec{r}$ somente.

Existem diversas expressões para a função ϵ_{xc} ,^[36-41] as quais aplicadas em métodos de primeiros princípios como o FLAPW em geral fornecem resultados semelhantes entre si e próximos aos valores experimentais para as propriedades de estado fundamental, mas que por outro lado incorrem no grave problema de subestimarem, em até 40%, o valor obtido para o gap óptico de semicondutores e isolantes. Atualmente diversos grupos investem na tentativa de contornar esse problema procedendo correções na energia de troca-correlação. Neste sentido podemos citar a aproximação de gradiente generalizada ("Generalized Gradient Approximation- GGA"),^[41] que substitui o termo ϵ_{xc} por uma função da densidade de carga local somada ao gradiente dessa função ou o método GW, o qual utiliza a teoria de perturbação para a auto-energia eletrônica.^[42] Recentemente a LDA foi estendida para o tratamento de um gás de buracos em semicondutores.^[43]

2.3 Funções de base do método FLAPW

A essência do método FLAPW empregado em nosso trabalho consiste na solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham para uma partícula, escrita como:

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

onde $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ denota o estado de Bloch com vetor de onda ($\vec{k}$) pertencente à banda n , cujos autovalores $\epsilon_{n\vec{k}}(\vec{r})$ compõem a estrutura de bandas do sistema estudado. Observa-se que em cristais, o estado aqui descrito pelos números quânticos n e $\vec{k}$ corresponde ao estado i da equação (2.8).

Nessa equação, o potencial $V(\vec{r})$, na aproximação LDA, inclui o potencial de Coulomb dos núcleos com os elétrons, a interação Coulombiana entre elétrons e ainda o potencial de troca-correlação, podendo ser expresso como:

$$V(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{2Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

sendo Z_{α} o número atômico do núcleo α na posição $\vec{r}_{\alpha}$ e $\rho(\vec{r})$ a densidade de carga eletrônica dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (2.15)$$

cujas soma se estende para todos os estados ($n\vec{k}$) com autovalores menores que a energia de Fermi do sistema.

O processo de autoconsistência inicia-se a partir de uma densidade de carga construída por meio de um cálculo atômico, obtendo-se o potencial via equação (2.14), o qual é utilizado como entrada na equação (2.13) que fornece as funções de onda, as quais por sua vez serão empregadas para o cálculo da nova densidade de carga (equação (2.15)) que realimenta o processo. A convergência é obtida quando a diferença entre as densidades de carga gerada e geradora for menor que determinado critério estipulado. Essa densidade de carga autoconsistente nos permite obter, entre outras quantidades, as bandas de energia, a energia total e a densidade de estados.

O método FLAPW, sendo um desenvolvimento do antigo APW proposto por Slater, mantém sua essência em dois aspectos básicos: a divisão do espaço cristalino em regiões

muffin-tin e ser um processo variacional. Quanto a esse último aspecto a função de onda ψ_{nk} solução da equação (2.13) é expandida variacionalmente, sendo escrita como:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^n \phi_{\vec{G},\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

onde $\vec{G}$ denota os vetores da rede recíproca do sistema estudado e $c_{\vec{G}}^n$ são coeficientes variacionais.

Conforme descrito no trabalho original de Slater, o espaço de um sistema composto por núcleos e elétrons é dividido em duas regiões distintas.^[11] A primeira delas possui o potencial e a função de onda próximos ao núcleo variando bruscamente, mas mantendo o potencial um carácter aproximadamente esférico, enquanto a segunda região que compõe o espaço interatômico é caracterizada por potencial e funções de onda suaves, isto é, que não sofrem bruscas variações. Portanto, essas grandezas devem ser adequadamente representadas por expansões de base correspondentes à cada região, caracterizando o que se denota como representação *dual*.

Nesse contexto, o espaço cristalino é dividido em esferas não sobrepostas centradas nas posições dos núcleos atômicos, com o volume entre as mesmas formando uma região intersticial, conforme caracteriza a figura 2.1. Nessa região interesférica onde o potencial é aproximadamente constante, a expansão da função de onda é realizada através de ondas planas, como:

$$\phi_{\vec{G},\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.17)$$

sendo Ω o volume da célula unitária.

Por sua vez, no interior da região de cada esfera centrada na posição $\vec{r}_\alpha$, a função de onda deve ser expandida por funções do tipo atômica, isto é. combinações lineares de soluções radiais $u_{lm}(\vec{r})$ de equações de Schrödinger com potencial esférico, ou seja:

$$\phi_{\vec{G},\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} u_{lm}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) + B_{lm} \dot{u}_{lm}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|)] Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_\alpha}) \quad (2.18)$$

sendo A e B coeficientes de expansão (dependentes do índice α das respectivas esferas os quais foram omitidos), l e m números quânticos do momento angular, Y_{lm} harmônicas esféricas, u e $\dot{u}$, respectivamente, a solução radial e sua derivada, em relação a energia,^[35] da equação :

Figura 2.1: Divisão do espaço cristalino caracterizando o modelo muffin-tin para o potencial.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_l \right\} r u_{lm}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) = 0 \quad (2.19)$$

onde ϵ_l é um parâmetro de linearização de energia.

As condições físicas de continuidade da densidade de carga e correta descrição da energia cinética dos elétrons na superfície de cada esfera simuladora dos átomos do sistema, impõem a continuidade das funções (2.17) e (2.18) e das derivadas dessas em relação à coordenada $\vec{r}$. O acoplamento dessas funções é conseguido aplicando-se a cada esfera α a expansão:

$$e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} = 4\pi e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r}_\alpha)} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{G}| |\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\hat{\vec{G}}) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_\alpha}) \quad (2.20)$$

sendo j_l a função de Bessel. Dessa forma, obtém-se para cada esfera a construção de

um sistema linear 2x2 de equações e conseqüentemente a possibilidade de determinação dos coeficientes A e B acima. Nesse contexto, uma "LAPW" é justamente uma onda plana na região intersticial "aumentada" por funções do tipo atômicas na região interna à cada esfera através das condições de continuidade impostas, aspecto esse que caracteriza o nome do método.

Note-se que a introdução da derivada da função radial, em relação a energia, na expansão da função de onda no interior da região esférica, conjuntamente com a utilização do parâmetro ϵ_l , aumenta a liberdade variacional do método, de forma que sendo ϵ_l não muito diferente da energia da banda ϵ , podemos escrever a seguinte expansão:

$$u_l(\epsilon, |\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) = u_l(\epsilon_l, |\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) + (\epsilon - \epsilon_l) \dot{u}_l(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) + O((\epsilon - \epsilon_l)^2) \quad (2.21)$$

Portanto, o FLAPW induz um erro da ordem de $(\epsilon - \epsilon_l)^2$ na função de onda, o qual acarreta um erro da ordem de $(\epsilon - \epsilon_l)^4$ na banda de energia. Observando-se que a diferença $(\epsilon - \epsilon_l)$ é menor que uma unidade (em Ry), a alta ordem desses erros demonstra que as "LAPWs" formam uma boa base em um largo intervalo de energia, permitindo assim tratar toda a banda de valência com um único conjunto de ϵ_l . Essas características não só possibilitam uma grande simplificação no método (em relação ao antigo APW), como permitem a obtenção de bandas de energia precisas para um determinado ponto $\vec{k}$ da zona de Brillouin.

2.4 Representação da carga e do potencial

A escolha da representação do potencial e, conseqüentemente da densidade de carga, é um dos aspectos mais importantes a ser considerado dentro de um método que objetiva uma solução precisa de um problema de muitos corpos, como é o caso de um sólido cristalino.

Os cálculos baseados na teoria do funcional densidade que foram efetuados a seguir ao desenvolvimento dessa teoria, apresentavam essa falta de precisão, particularmente para materiais semicondutores que não possuem estrutura cristalina compacta. Isso ocorria, entre outros motivos, porque em geral esses métodos impunham sérias restrições à forma do potencial.

As denominadas esferas *muffin-tin*, onde o potencial era esférico simétrico no interior das mesmas e constante na região intersticial, foram amplamente empregadas nas primeiras versões de cálculos de bandas, inclusive dentro do método APW. A partir dos trabalhos de Wimmer e colaboradores,^[32] que se utilizaram das propostas de Hamann^[44] e Weinert,^[45] foi eliminada qualquer restrição quanto à forma desse potencial. Nesses trabalhos, os autores determinam o potencial Coulombiano através do conceito de potencial múltiplo e da solução do problema de Dirichlet para a esfera, o que permite não só romper as restrições para o potencial, bem como incluir a contribuição de todos os elétrons, inclusive aqueles situados mais próximos aos núcleos.

Nesse contexto, o FLAPW apresenta uma importante distinção em relação aos métodos do tipo pseudopotencial, largamente empregados no estudo de sólidos. Enquanto o FLAPW descreve adequadamente o potencial total (*full-potential*) para todos os elétrons do sistema, os métodos de pseudopotencial empregam a substituição do potencial verdadeiro na região próxima ao núcleo, definida por um raio de corte, onde essa grandeza varia rapidamente, por uma função suave facilmente convergente (pseudopotencial). Essa diferenciação entre os dois métodos faz com que o FLAPW apresente resultados mais confiáveis do que o pseudopotencial, especialmente para sólidos constituídos de átomos leves e pequenos (primeira linha da tabela periódica). Apesar do grande avanço na construção dos pseudopotenciais denominados *softpotentials*, os quais apresentam um pequeno valor para o citado raio de corte, a descrição do potencial para esses átomos com poucos elétrons ainda é sujeita à críticas e análises.

Entretanto, o uso do FLAPW requer alto esforço computacional, o que tem reflexos no tamanho da supercélula utilizada quando se emprega esse método. Enquanto células de até 128 átomos são perfeitamente aplicáveis no método pseudopotencial, no FLAPW células acima de 32 átomos já são bastante proibitivas. Portanto, é fundamental que se aproveite das propriedades de simetria da densidade de carga no sentido de diminuir-se o valor da memória computacional requerida para a execução do cálculo. Explora-se aqui a simetria puntual do sistema dentro da esfera, a simetria do grupo espacial para a região intersticial, a relação entre densidades para átomos equivalentes e ainda o fato de a densidade ser uma grandeza real.

No método FLAPW a descrição do potencial (e da densidade de carga) está intimamente vinculada à escolha da representação da função de onda nas diferentes regiões do espaço. Dessa maneira, como para a função de onda, a solução para a descrição das grandezas físicas é a representação *dual*, isto é, expansões de ondas planas na região intersticial

e de harmônicas esféricas no interior das esferas. Essa representação é consonante com as características do potencial e da densidade de carga em cada região, isto é, rápidas variações no interior das esferas e funções suaves na região intersticial.

Nesse contexto, a densidade de carga é representada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_s \rho_s \Phi_s(\vec{r}) \quad (2.22)$$

para $\vec{r}$ intersticial e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\nu, \alpha} \rho_{\nu, \alpha} K_{\nu}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (2.23)$$

para $\vec{r}$ dentro da esfera situada em $\vec{r}_{\alpha}$. Onde, $\Phi_s(\vec{r})$ são chamadas função estrelas, as quais contém a simetria da rede e $K_{\nu}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})$, denominadas harmônicas da rede, são funções harmônicas esféricas simetrizadas, centradas em cada átomo inequivalente posicionado em $\vec{r}_{\alpha}$.

As funções estrelas são definidas pela expressão:

$$\Phi_s(\vec{r}) = \frac{1}{N_o} \sum_R e^{iR\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{t}_R)} \quad (2.24)$$

onde R são as componentes rotacionais das operações do grupo espacial $\{R|t\}$, que possui N_o operações e $\vec{t}_R$ denotando os vetores não primitivos de translação. Por sua vez, as harmônicas da rede são escritas como:

$$K_{\nu\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) = \sum_m c_{\mu}^{\alpha} Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}}) \quad (2.25)$$

Coerente com a filosofia estabelecida para a expansão da função de onda e da densidade de carga, o potencial do sistema é descrito por:

$$V(\vec{r}) = \sum_{G \leq G_{max}} V_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.26)$$

para a região intersticial, e

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm, \alpha}(|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}}) = \sum_{\nu} V_{\nu}(|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|) K_{\nu}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}}) \quad (2.27)$$

para o interior de cada esfera em $\vec{r}_\alpha$, sendo V_G e V_α os coeficientes das respectivas expansões e $\vec{G}_{max}$ denotando o máximo valor utilizado para os vetores da rede recíproca $\vec{G}$.

Observa-se ser o potencial, o qual é descrito pela equação (2.14), composto pelos termos Coulombiano e de troca-correlação. O termo Coulombiano é obtido através da integração da equação de Poisson escrita como:

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.28)$$

Esta equação torna-se diagonal quando transformada para o espaço recíproco, sendo dada por:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (2.29)$$

A dificuldade da convergência da expansão de Fourier devido às oscilações bruscas do potencial na região próxima ao núcleo, assim como o difícil tratamento, no espaço direto, do longo alcance que caracteriza o potencial de Coulomb, foram contornados por um processo híbrido.^[45] Aplica-se aqui o conceito de ser a densidade de carga substituída por uma pseudodensidade, onde na região intersticial estas são idênticas e dentro das esferas os momentos de multipolo criado pelas duas densidades é o mesmo. Tal esquema tem como suporte o fato do potencial Coulombiano fora da esfera depender somente da carga externa à mesma e do momento de multipolo da carga interna (independentemente da distribuição de carga dentro da esfera).

Essa pseudo-carga é construída adicionando-se à densidade de carga original de cada esfera uma função suave que seja nula na região intersticial e forneça o momento de multipolo igual à diferença entre o multipolo criado pela carga interna à esfera e o multipolo originado pelas ondas planas intersticiais.

Essa função arbitrária é escolhida de forma a obter-se com facilidade sua transformada de Fourier, ou seja, é utilizada uma função polinomial como:

$$\tilde{\rho}_\alpha(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|}{R_\alpha} \right)^l \left(1 - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|^2}{R_\alpha^2} \right)^N Y_{lm}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) \quad (2.30)$$

onde R_α corresponde ao raio da esfera α , Q_{lm} são coeficientes de expansão e N um número inteiro.

Os coeficientes da transformada de Fourier de $\tilde{\rho}_\alpha(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)$ são adicionados aos coeficientes das ondas intersticiais, permitindo via equação (2.28) a obtenção do potencial Coulombiano intersticial. Sendo conhecida a função do potencial (V_G) na região externa (e conseqüentemente o seu valor na superfície de cada esfera), expande-se a mesma em harmônicas da rede e, utilizando-se a solução padrão da função de Green, encontra-se os coeficientes para o potencial interno (V_ν). O potencial total é então obtido somando-se ao potencial Coulombiano o termo de troca-correlação, o qual é determinado no espaço real.

As componentes, intersticial e externa, do potencial de troca-correlação são obtidas diretamente da densidade de carga nesse espaço, sendo a primeira re-expandida no espaço recíproco através das funções estrelas, enquanto os coeficientes da segunda são obtidos da expansão nas harmônicas da rede utilizando o método dos mínimos quadrados.

2.5 Construção da matriz secular

A aplicação do princípio variacional à Hamiltoniana do sistema, com a utilização da função de onda variacional dada pela expressão (2.16), fornece a equação secular da forma:

$$\sum_{\vec{G}} [H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) - \epsilon_n(\vec{k}) S_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k})] c_{\vec{G}}^n(\vec{k}) = 0 \quad (2.31)$$

sendo $H_{\vec{G}\vec{G}'}$ os elementos da matriz Hamiltoniana e $S_{\vec{G}\vec{G}'}$ os elementos de sobreposição dados, respectivamente, por:

$$H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \langle \phi_{\vec{G}}(\vec{k}) | H | \phi_{\vec{G}'}(\vec{k}) \rangle \quad (2.32)$$

e

$$S_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \langle \phi_{\vec{G}}(\vec{k}) | \phi_{\vec{G}'}(\vec{k}) \rangle \quad (2.33)$$

Ressalta-se aqui alguns aspectos referentes ao método FLAPW. O primeiro é que a diagonalização da matriz (2.31), realizada por subrotinas padrão, é efetuada para cada ponto $\vec{k}$ da região irreduzível da primeira zona de Brillouin. O segundo fato consiste de reforçar a já discutida questão de que os autovalores da matriz secular são obtidos por um processo de diagonalização, contrariamente ao oneroso processo utilizado no método APW original, onde as soluções correspondem aos zeros do determinante da matriz. Esse esquema é decorrente da linearização inserida no formalismo do FLAPW com a introdução da derivada, em relação a energia, da função radial (u_{lm} na equação (2.18)). Tal procedimento além de eliminar as assíntotas da versão antiga do método, permite usar as LAPW's como base, mesmo para energias da banda um pouco diferentes de ϵ_l .

Os termos de matriz dados pelas expressões (2.32) e (2.33) podem ser decompostos nas componentes intersticial e interna às esferas, sendo ainda que esses últimos podem ser divididos na parte esférica ($l = 0$) e não esférica ($l \neq 0$) do potencial. Esta decomposição nos permite descrever os termos componentes da matriz como:

$$S_{\vec{G}\vec{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \Theta(\vec{r}) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}') \quad (2.34)$$

e

$$H_{\vec{G}\vec{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{-i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \Theta(\vec{r}) [-\nabla^2 + V_{PW}] e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}') + V_{\alpha}^{NS}(\vec{G}, \vec{G}')] \quad (2.35)$$

onde S_{α} é a contribuição da esfera α para o termo de sobreposição, H_{α} o correspondente termo esférico da Hamiltoniana e V_{α}^{NS} denota a parte não esférica ($l \neq 0$) do potencial, enquanto V_{PW} é o potencial na região intersticial. A função degrau Θ é definida como sendo igual a 1 na região intersticial e zero dentro de cada esfera.

Para a determinação da componente intersticial em ambos os termos acima, utiliza-se o fato que qualquer função $f(\vec{r})$ periódica na rede pode ser expandida em uma série de Fourier com o máximo vetor recíproco $\vec{G} = \vec{G}_{max}$, o que permite escrever:

$$\frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} f(\vec{r}) \Theta(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \leq \vec{G}_{max}} f(\vec{G}) \Theta(-\vec{G}) \quad (2.36)$$

Procede-se aqui a conveniente substituição de $\Theta(\vec{G})$ por uma função analítica $\tilde{\Theta}(\vec{G})$, truncada em $\vec{G}_{max}$, tal que $\tilde{\Theta}(\vec{G}) = \Theta(\vec{G})$ para todo $G \leq G_{max}$. Na versão do método aqui utilizada, $\tilde{\Theta}(\vec{G})$ é escolhida como:

$$\tilde{\Theta}(\vec{G}) = \delta_{\vec{G},0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\alpha}^3}{\Omega} \frac{j_1(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \quad (2.37)$$

para $G \leq G_{max}$, e

$$\tilde{\Theta}(\vec{G}) = 0 \quad (2.38)$$

para $G > G_{max}$.

Dessa forma tem-se que:

$$\frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \Theta(\vec{r}) = \tilde{\Theta}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.39)$$

$$\frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} V_{PW}(\vec{r}) \Theta(\vec{r}) = \tilde{V}_{PW}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.40)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} \Theta(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} (-\nabla^2) e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} &= \\ (\vec{k} + \vec{G}')^2 \tilde{\Theta}(\vec{G} - \vec{G}') & \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde

$$\tilde{V}_{PW}(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} V_{PW}(\vec{G}') \Theta(\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.42)$$

Em relação as componentes internas às esferas, os termos esféricos, de $S_{\vec{G}\vec{G}'}$ e $H_{\vec{G}\vec{G}'}$, são obtidos a partir dos coeficientes a e b e das condições de ortonormalização de Y_{lm} , u e $\hat{u}$, as quais fornecem:

$$S_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}') = \sum_{lm} [a_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) a_{lm}^{\alpha}(\vec{G}') + b_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) b_{lm}^{\alpha}(\vec{G}') \|\hat{u}_l^{\alpha}\|^2] \quad (2.43)$$

e

$$H_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}') = \sum_{lm} \{ [a_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) a_{lm}^{\alpha}(\vec{G}') + b_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) b_{lm}^{\alpha}(\vec{G}') \|\hat{u}_l^{\alpha}\|^2] \epsilon_l^{\alpha} + \frac{1}{2} [a_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) b_{lm}^{\alpha}(\vec{G}') + b_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) a_{lm}^{\alpha}(\vec{G}')] \} \quad (2.44)$$

onde $\|\hat{u}_l^{\alpha}\|^2$ denota a norma da função $\hat{u}_l^{\alpha}$.

Finalmente, os termos de matriz não esféricos do potencial são determinados através de V_{ν} (com $\nu \neq 0$) e são dados por:

$$V_{\alpha}^{NS}(\vec{G}, \vec{G}') = \sum_{lm'l'm'} \sum_{\nu} [a_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) a_{l'm'}(\vec{G}') I_{ll',\nu\alpha}^{uu} + a_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) b_{l'm'}(\vec{G}') I_{ll',\nu\alpha}^{u\bar{u}} + b_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) a_{l'm'}(\vec{G}') I_{l'l,\nu\alpha}^{u\bar{u}} + b_{lm}^{\alpha *}(\vec{G}) b_{l'm'}(\vec{G}') I_{l'l,\nu\alpha}^{\bar{u}\bar{u}}] \int d\vec{r} Y_{lm}^*(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) Y_{l'm'}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) K_{\nu,\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (2.45)$$

observando-se que esses termos são escritos em função das harmônicas da rede, bem como em função de integrais radiais da função de onda aumentada, dadas por

$$I_{ll',\nu\alpha}^{uu} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 u_l(|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|) V_{\nu}(|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|) u_{l'}(|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|) \quad (2.46)$$

sendo $I^{u\bar{u}}$ e $I^{\bar{u}\bar{u}}$ integrais análogas a definição acima.

Salienta-se que no desenvolvimento exposto, apesar das funções de base serem construídas somente com as componentes esféricas do potencial, todos os termos, inclusive os não esféricos, são incluídos nos elementos de matriz, o que caracteriza o método como de *potencial total*.

Portanto, a diagonalização da equação secular (2.31), fornece os autovalores $\epsilon_{n\vec{k}}$ correspondentes aos coeficientes $c_{\vec{G}}^n(\vec{k})$, os quais definirão as funções de onda dadas por (2.16), que por sua vez permitem a determinação da densidade de carga que alimentará o processo de autoconsistência.

2.6 Cálculo da energia total

A energia total constitui-se em uma das mais importantes grandezas físicas a ser determinada através de métodos computacionais simuladores de sistemas físicos. Em um sistema cristalino, as propriedades à ela relacionadas, tais como equilíbrio de fases, parâmetro de rede, compressibilidade e constante de força estão estritamente vinculadas à confiabilidade obtida na determinação dessa quantidade.

No método FLAPW a energia total é obtida através do formalismo de Weinert e colaboradores,^[46] cuja essencial característica é o cancelamento analítico dos termos de valores altos para as energias cinética e potencial, os quais em processos numéricos produzem alta instabilidade nos resultados. Esse problema de instabilidade numérica é mais acentuado no estudo de sistemas contituídos de átomos pesados cujo caroço (quimicamente inerte) é responsável pela maior parte da energia do sistema.

A proposição de Weinert e colaboradores permite alta precisão no cálculo da energia total, aspecto de extrema relevância quando atentamos para o fato que variações de até 10^{-7} Ry no valor dessa grandeza podem ser fundamentais na análise do sistema físico considerado.

Como vimos na secção 2.2, a energia total (aqui entendida por célula unitária de volume Ω) no formalismo do funcional densidade é escrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.47)$$

onde:

$T[\rho]$ denota a energia cinética do sistema,

$U[\rho]$ corresponde à energia de interação Coulombiana entre as partículas do sistema (e: elétron, n: núcleo):

$$U[\rho] = U_{ee}[\rho] + U_{en}[\rho] + U_{nn}[\rho] \quad (2.48)$$

e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação .

O termo de energia cinética acima, dado por

$$T[\rho] = \sum_{n\vec{k}} \int d\vec{r} \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) (-\nabla^2) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.49)$$

pode ser determinado no caso não relativístico (relativístico) a partir da equação de Schrödinger (Dirac) para uma partícula. No caso não relativístico escrevemos:

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi_{n\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.50)$$

onde $V(\vec{r})$, dado pela expressão (2.14), é aqui reescrito na seguinte forma:

$$V(\vec{r}) = V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.51)$$

onde incluímos os potenciais Coulombianos da expressão (2.9) no termo $V_C(\vec{r})$. A partir da equação (2.50) e de (2.51), pode-se escrever:

$$T[\rho] = \sum_{n\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} - [\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_C(\vec{r}) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r})] \quad (2.52)$$

onde utilizamos a expressão (2.15) para a densidade de carga.

O termo de energia potencial $U[\rho]$ é composto por fatores, como explicita a equação (2.48), os quais podem ser escritos como;

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.53)$$

$$U_{en} = -2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (2.54)$$

$$U_{nn} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|} \quad (2.55)$$

Definindo-se o potencial generalizado de Madelung ($V_M(\vec{r}_{\nu})$) como o potencial no núcleo situado em $\vec{r}_{\nu}$ devido à todas as cargas do cristal (exceto o próprio núcleo Z_{ν}), isto é:

$$V_M(\vec{r}_\nu) = \int \frac{d\vec{r}\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_\nu|} - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\nu|} \quad (2.56)$$

e observando-se a equação (2.14), pode-se escrever a energia potencial $U[\rho]$ como:

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int_\Omega d\vec{r}\rho(\vec{r})V_C(\vec{r})d\vec{r} - \sum_\nu Z_\nu V_M(\vec{r}_\nu) \quad (2.57)$$

Finalmente, a expressão para a energia total transforma-se em:

$$E = \sum_{n\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} - \int d\vec{r}\rho(\vec{r})\left[\frac{1}{2}V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) - E_{xc}(\vec{r})\right] - \frac{1}{2} \sum_\nu Z_\nu V_M(\vec{r}_\nu) \quad (2.58)$$

Ressaltamos aqui, sem nos aprofundarmos (ver detalhes na referência [10]), que a utilização da expansão (2.18) para a densidade de carga na equação acima, produz nos fatores V_C e V_M , para ($l = 0$), termos do tipo $\frac{Z_\alpha}{r}$, os quais se cancelam mutuamente. Conclui-se portanto, que esses termos divergentes oriundos da interação Coulombiana são passíveis de cancelamento ao serem combinados com o termo de energia cinética, fornecendo a mencionada estabilidade para a energia total do sistema.

2.7 Pontos especiais da zona de Brillouin

Um aspecto importante a ressaltar no método aqui empregado relaciona-se à determinação precisa da densidade de carga e da energia total descritas, respectivamente, pelas equações (2.15) e (2.58), as quais envolvem a soma nos estados ocupados.

No entanto, para ambas as expressões aplicadas em cristais, as somatórias sobre o vetor de onda $\vec{k}$ transformam-se em integração na primeira zona de Brillouin do espaço de Fourier, isto é:

$$\int_{ZB} f(\vec{k})d\vec{k} \quad (2.59)$$

onde $f(\vec{k})$ é uma função periódica que possui a simetria da rede.

Observando que a diagonalização da matriz secular expressa pela equação (2.31) é efetuada para cada ponto $\vec{k}$ fixo, a resolução dessa integral através de uma rede formada por muitos pontos $\vec{k}$ s torna o método de difícil aplicação.

Dessa forma, utiliza-se o conceito, formulado inicialmente por Baldereschi,^[47] onde adota-se um conjunto restrito de pontos $\vec{k}s$, denominados pontos especiais, os quais, devidamente ponderados, são representativos de toda a zona, permitindo escrever, por exemplo, para a densidade de carga:

$$\rho(\vec{r}) \cong \sum_{k_i} \alpha_i \rho_{k_i}(\vec{r}) \quad (2.60)$$

sendo α_i o peso de cada ponto especial $\vec{k}_i$, onde $\rho_{k_i}(\vec{r})$ é dado por:

$$\rho_{k_i}(\vec{r}) = \sum_n |\psi_{n\vec{k}_i}(\vec{r})|^2 \quad (2.61)$$

Diferentes métodos, onde destacam-se as proposições de Chadi-Cohen^[48] e Monkhorst-Pack,^[49] fornecem esses pontos (com os seus respectivos pesos), os quais, sendo função apenas da simetria da estrutura cristalina, são independentes da banda de energia e vem constituindo-se em uma essencial estratégia no estudo de sólidos.

Capítulo 3

Estudo do Nitreto de Boro Cúbico através do Método FLAPW

3.1 Introdução

Com especial ênfase a partir da década passada, o nitreto de boro vem despertando, gradativamente, maior interesse por parte dos pesquisadores que atuam na área do conhecimento e aplicações de materiais. Esse quadro está intimamente vinculado às particulares propriedades exibidas pelo BN. Dentre as características inerentes desse composto destacam-se a extrema dureza, alta condutividade térmica, altos pontos de fusão, boa transmitância em largo espectro de radiação (desde o visível ao ultra-violeta) e mais recentemente a possibilidade de construção de junções *p-n*.^[50,51]

Particularmente, o nitreto de boro cúbico, se apresenta na composição estrutural *zinc-blende*, a qual aliada ao pequeno parâmetro de rede faz com que esse material exiba elevada semelhança ao diamante em diversos aspectos, inclusive em grande parte das propriedades acima mencionadas. Ressalte-se ainda a grande faixa proibida de energia que esses dois materiais possuem, sendo que o valor de 6,3 eV exibido pelo c-BN consiste no maior gap existente dentre aqueles apresentados pelos materiais semicondutores heteropolares.^[1]

No entanto, contrário ao diamante que até o momento só é passível de dopagem tipo *p*, o c-BN apresenta a vantagem de poder ser dopado tanto tipo *p* como tipo *n*. Esse conjunto de fatores permite, quer na sua forma de filme fino ou na estrutura de monocristal, uma enorme potencialidade de aplicações desse material na indústria, tais como detectores e emissores ópticos na faixa do UV, dispositivos operando em altas temperaturas, capa

protetora e resistente para instrumentos especiais de corte ou ópticos.

O nitreto de boro pode existir sob três formas alotrópicas principais: cúbica (c-BN, β -BN, ou ainda *sphalerite*) que possui a estrutura *zinc-blende*; wurtzita (w-BN ou γ -BN); hexagonal (h-BN ou α -BN) com idêntica forma cristalina ao grafite. É possível também encontrar o BN em variações da estrutura hexagonal, como a romboédrica, a qual apresenta a mesma estrutura do grafite, mas com diferente sequência de empilhamento e anéis hexagonais paralelos deslocados entre si, ou a *turbostratic*, onde os planos dos anéis hexagonais não são paralelos entre si. Existem, adicionalmente, formas mais complexas e menos importantes, bem como a estrutura amorfa. Ressalta-se ainda que a fase cristalina do NaCl (*rock-salt*), forma comum encontrada em outros compostos da família dos nitretos do grupo III, até então não foi observada para o BN.

O BN é o único material a apresentar uma estrutura hexagonal similar ao grafite, inclusive com parâmetros de rede próximos, o que confere a ambos propriedades físicas semelhantes como, por exemplo, baixa densidade. A formação do nitreto de boro nessa estrutura é possível mediante alta temperatura e baixa pressão ($\leq 100\text{kPa}$).^[1]

As estruturas *zinc-blende* e wurtzita são bastante similares entre si e ambas exibem um arranjo atômico que fornece uma alta densidade ao nitreto de boro. Embora a primeira delas tenha simetria puntual T_d e a segunda seja hexagonal, com simetria C_{6v}^4 , essas estruturas exibem um átomo do grupo III coordenado por quatro átomos vizinhos de nitrogênio e vice-versa. A fase wurtzita do nitreto de boro cristalino, a qual é obtida por choques de compressão em condições ambientes é termodinamicamente metaestável e de difícil obtenção. Por sua vez o BN cúbico, sendo termodinamicamente estável nessas mesmas condições é a forma cristalina que apresenta maior potencial de utilização, sendo a mais pesquisada atualmente. Essa estrutura é conseguida de forma semelhante à empregada na produção do diamante, isto é, necessidade de alta temperatura (1800 K) e alta pressão (acima de 4,0 GPa).

O nitreto de boro cúbico foi pioneiramente sintetizado por Wentorf em 1957 através de diversos métodos, geralmente à partir do h-BN, por meio de transformações catalíticas, nas quais diferentes catalizadores foram utilizados.^[5,62] Empregando a combinação de altas temperaturas (até 2300 K) e pressões na faixa de 4,5 a 7,5 GPa, foram obtidos mono e policristais de c-BN que usualmente apresentaram a coloração amarela, embora diversas outras cores como preto, vermelho escuro, branco e marrom foram exibidas pelas amostras. O parâmetro de rede medido para o material foi $3,615 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

O espectro de absorção óptica medido pelo autor mostrou-se semelhante àquele obtido

para o diamante, embora deslocado deste último, como um todo, de 2 eV para os valores de maior energia, além do que foi observada uma forte absorção na faixa de 7 a 9 eV.

Segundo o autor, os primeiros policristais sintetizados mostraram uma relação estequiométrica favorável ao boro, sendo que as amostras de c-BN não dopadas, monocristais ou não, em geral, apresentaram o carácter tipo *n* com altas resistividades elétricas ($10^6 - 10^9$ ohm.cm). É interessante notar que as amostras crescidas tanto com excesso de nitrogênio como com excesso de boro continuaram apresentando essas características de alta resistividade e de predominância dos portadores negativos.

A seguir, um estudo de refletividade nesse material^[53] apresentou absorção não só na faixa de 9 à 10 eV, como acentuado pico em 14,5 eV, corroborando a possibilidade de grande gap para o c-BN.

A investigação experimental seguinte a respeito do gap desse semiconductor foi efetuada por Fomichev e Rumsh,^[54] baseada na emissão espectral do raio X na banda K. Os autores relatam a obtenção de um valor de $6,0 \pm 0,5$ eV para a transição eletrônica de mínima energia entre as bandas de valência e condução, juntamente com uma largura da banda de valência da ordem de 15,0 eV.

Posteriormente Halperin e Katzir^[55] efetuaram uma série de medidas elétricas e ópticas em diversas amostras não dopadas de c-BN que ratificavam a cor amarelo-laranja, o carácter tipo *n* e a alta resistividade desse materiais, aspectos esses concordantes com os trabalhos anteriores de Wentorf.^[5,52]

Além dos aspectos do material *bulk* descritos acima, atualmente é tecnologicamente fundamental o conhecimento e controle do crescimento de filmes finos de c-BN com o intuito de fabricação de heterojunções ou películas para dispositivos de corte e protetoras contra a corrosão. Especialmente a partir do início desta década, tem sido intensa a tentativa de aprimorar-se as técnicas de crescimento do nitreto de boro (particularmente em sua fase cúbica) tanto na direção dos cristais únicos como em relação aos filmes finos. Contudo, de forma geral esses processos de crescimento ainda necessitam de melhor controle, quer seja na obtenção de cristais ou de filmes, com pequena existência de fases indesejadas, defeitos estruturais ou ainda na inserção de dopantes.

Em relação ao crescimento de filmes finos de c-BN, as mais diversas técnicas têm sido empregadas, sendo que dentre as mais utilizadas, destacamos as de deposição de vapor via plasma,^[56] as que envolvem fluxo de ions (*Ion Beam Assisted Deposition - IBAD*)^[57] e radio frequência (rf) *sputtering*.^[58,59] No entanto, independente do processo, em geral a deposição de camadas revela a mistura de fases, com o surgimento da estrutura c-BN, que

apresenta a coordenação tetraédrica sp^3 e da estrutura hexagonal com coordenação sp^2 . A composição dessa mistura é investigada por diversos métodos, especialmente através da absorção de infravermelho a qual revela picos característicos das fases c-BN e h-BN.^[60] Geralmente através de um fluxo adicional de N_2 , com o objetivo de não permitir a evaporação do nitrogênio depositado, cada técnica possui aspectos intrínsecos que necessitam ser manipulados no sentido de aumentar a predominância de fase cúbica, embora controvérsias ainda são comuns dentro de um mesmo processo.^[61]

Concernente ao estudo teórico, advindo do desenvolvimento dos métodos *ab-initio*, acoplados à acentuada expansão da tecnologia computacional verificada recentemente, é significativo o número de trabalhos publicados nos últimos anos referentes aos semicondutores III-V. Embora crescente, o número de trabalhos existentes sobre o BN e, conseqüentemente, o próprio conhecimento desse material, é ainda comparativamente menor aos relacionados com o GaN, por exemplo.

No entanto, diversos cálculos foram realizados no sentido de obter-se as propriedades estruturais e eletrônicas do nitreto de boro puro em suas mais variadas fases. Pioneiramente, a estrutura de bandas do nitreto de boro cúbico foi calculada por Kleinman e Phillips^[62] em 1960 através do tratamento de um pseudopotencial assimétrico como perturbação da Hamiltoniana do diamante cristalino. Dessa forma foi obtido um gap indireto de 10,5 eV na transição $\Gamma_{15}^v \rightarrow X_1^c$.

Estudos teóricos seguintes forneceram os mais diferentes resultados como gaps indiretos pequenos de 3,0 eV^[63] através do método *Orthogonalized Plane Waves* (OPW), ou grandes de 8,7 eV^[64] com um cálculo *ab initio* utilizando-se o método *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) dentro da aproximação LDA, assim como grandes larguras de faixa de valência (acima de 22 eV) foram encontradas com um pseudopotencial não local empírico.^[65]

Os mais modernos e rigorosos trabalhos *ab initio* teóricos produzem resultados bastante similares para as propriedades eletrônicas e estruturais do c-BN, dentre esses destacamos os estudos realizados pelos métodos pseudopotencial,^[66] FLAPW,^[67] celular variacional^[68] e LMTO,^[69] onde nesse último também são efetuados cálculos de parâmetros internos de tensão para o nitreto de boro.

3.2 Propriedades estruturais do c-BN

Nosso estudo do nitreto de boro *bulk* inicia-se com o cálculo teórico das propriedades estruturais desse semicondutor, primeiro obtendo-se o parâmetro da sua rede cristalina. Esse estudo é realizado encontrando-se o valor de mínima energia exibida pelo sistema ao variar-se o tamanho da célula unitária que simula o material.

No cristal perfeito a célula é composta por dois átomos (um de cada elemento), correspondente a uma rede CFC, situados segundo a estrutura *zinc-blende*, ou seja, um na origem (0,0,0) e o outro na posição ($a/4, a/4, a/4$) em simetria T_d , onde a é o parâmetro de rede do cristal.

Um dos aspectos que se deve atentar para a realização desse cálculo é a necessidade de manter-se fixo, à medida que se altera o volume da célula, um primeiro grupo de determinados fatores que influenciam o resultado da energia total do sistema, bem como, se a estrutura computacional disponível permitir, aumentar-se o valor de um segundo grupo de parâmetros até obtermos a convergência da energia total.

Concernente ao segundo desses grupos, salientamos: o valor máximo dos números quânticos l s utilizados tanto na expansão das LAPWs, como na construção das harmônicas da rede com as quais expande-se o potencial e a densidade de carga, o conjunto de pontos $\vec{k}$ s da zona de Brillouin no qual é calculada a expansão da densidade de carga e ainda o número de funções de base usadas no cálculo.

Em relação ao primeiro grupo, destacamos o valor do raio das esferas representantes dos átomos componentes do sistema, as quais são simuladoras da região mais próxima ao respectivo núcleo no qual cada esfera é centrada, assim como os valores das energias tentativas para cada correspondente estado inserido na equação radial (2.19).

Estudos anteriores mostram que o valor de $l=8$ para a expansão da função de onda dentro da esfera é suficiente para uma convergência satisfatória para a maioria dos sistemas. Aqui utilizamos $l=12$ para essa expansão, enquanto as harmônicas da rede foram expandidas até $l=8$.

Na construção da densidade de carga para o nosso estudo das propriedades estruturais do BN, utilizamos 30 pontos especiais na zona irredutível de Brillouin, equivalente à 500 pontos da primeira zona desse sistema. O nosso estudo do anti-sítio aniônico em BN discutido no capítulo 6 mostra a importância da convergência no número desses pontos especiais $\vec{k}$ s. No entanto no que concerne ao cálculo da constante de rede, ou mesmo de outras propriedades de estado fundamental como módulo de compressibilidade, a in-

fluência do número de pontos k s torna-se menos acentuada. Nesse contexto, mostraremos mais adiante que os resultados dessas grandezas obtidos com um cálculo no qual se utiliza 10 pontos especiais na zona irreduzível, equivalente a 100 pontos na primeira zona, comprovam tais afirmações.

O cálculo do parâmetro de rede foi executado com 450 funções LAPW, com a utilização de 2830 ondas planas, equivalente à 180 funções estrelas simetrizadas de acordo com a estrutura do sistema aqui estudado. Salienta-se ainda que os parâmetros de energia usados (em Ry) na equação radial (2.19) foram: $\epsilon_s = -1,11$ (0,30) e $\epsilon_p = 0,30$ (0,30) para o átomo de nitrogênio (boro).

Completando o conjunto de parâmetros que fixamos para esse estudo, observamos que o FLAPW nos impõe a necessidade de estipular os valores dos raios das esferas simuladoras dos átomos de forma que essas não se sobreponham quando da necessidade de aproximação dos átomos, quer seja para a investigação do parâmetro de rede, ou para a futura análise das relaxações em torno dos defeitos e impurezas estudados. Mediante esse quadro e salientando que a utilização de raios idênticos para átomos diferentes, no método FLAPW, não acarreta prejuízo na confiabilidade dos resultados, adotamos o critério de empregar o valor único de 0,683 Å (1,290 u.a.) correspondente à aproximadamente 19% da constante de rede experimental do nitreto de boro, cujo o valor é 3,615 Å (6,831 u.a.)^[1,70] ou cerca de 88% da semidistância entre os átomos de nitrogênio e boro.

Destacamos que a inexistência de orbitais d preenchidos nos átomos de B e N permite desprezarmos efeitos relativísticos, os quais nem sempre são pequenos na família dos nitretos do grupo III. Portanto, nossos cálculos foram realizados através do uso das equações escalar relativísticas aplicadas somente aos orbitais considerados como de caroço ($1s^2$ do B e do N).

A energia total foi calculada autoconsistentemente, até a convergência de 10^{-5} Ry, para cada correspondente volume da célula empregada e o funcional do potencial de troca-correlação foi tratado através do recente formalismo denominado *Generalized Gradient Approximation* (GGA) desenvolvido por Perdew e colaboradores.^[41]

Os resultados obtidos para a energia total por célula primitiva em função do parâmetro de rede, com a utilização do conjunto de parâmetros descritos acima, foram ajustados à equação de estado de Murnaghan^[71] e estão exibidos na figura 3.1. Essa equação de estado descreve a dependência da energia total com o volume V do sistema através da relação :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V/V_0)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E(V_0) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

Figura 3.1: Energia total por célula primitiva calculada para o c-BN em função do parâmetro de rede.

onde B_0 é o módulo de compressibilidade definido, no volume de equilíbrio V_0 , por:

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V=V_0} \quad (3.2)$$

e B'_0 a sua derivada em relação a pressão.

A equação (3.1) é encontrada ao assumirmos que, para valores não muito acentuados da pressão, a qual é definida por

$$P(V) = - \frac{\partial(E(V))}{\partial V} \quad (3.3)$$

o comportamento da função módulo de compressibilidade é linearmente dependente da pressão, isto é

$$B(P) = B_0 + B'_0 P \quad (3.4)$$

Dessa forma, utilizando-se como ponto de partida, através de um processo polinomial, os valores obtidos para a energia e para o parâmetro de rede no ponto de equilíbrio, efetuamos o citado ajuste (baseado no método de mínimos quadrados) com a equação (3.1), encontrando os valores para as propriedades fundamentais do c-BN expostos na tabela 3.1, onde também incluímos os dados extraídos dos principais trabalhos teóricos e experimentais referentes a tais propriedades.

Obtivemos para o parâmetro de rede o resultado de 3,626 Å, com o desvio de 0,2% relativo aos valores experimentais. Contrário ao que se observa em relação aos métodos LDA, os quais geralmente fornecem valores para o parâmetro de rede menores do que os dados experimentais, nosso resultado se encontra um pouco acima desses, embora plenamente dentro da faixa de valores teóricos até então obtidos.

Os nossos resultados corroboram o fato conhecido que os métodos *ab-initio* modernos como FLAPW e pseudopotencial, baseados na aproximação LDA, são capazes de fornecer valores extremamente próximos daqueles obtidos experimentalmente para as propriedades estruturais dos sólidos cristalinos, especialmente para o parâmetro de rede. Como já observado anteriormente, a LDA descreve bem as propriedades relacionadas ao estado fundamental do sistema.

A convergência desses resultados pode ser atestada pelos cálculos efetuados com a utilização de menores valores para os números de pontos especiais $\vec{k}$ s e funções de base. Verificamos que 100 pontos especiais fornecem um parâmetro de rede 0,3% menor, com o correspondente valor do módulo de compressibilidade 2% menor, que os respectivos valores constantes na tabela 3.1. Salientamos ainda que a energia autoconsistente obtida em função dos números de funções de base e pontos $\vec{k}$ s utilizados nos mostra uma convergência da ordem de milésimos de Ry, equivalente a centésimos de eV.

Nosso resultado de 386 GPa para o módulo de compressibilidade está compatível com as medidas mais recentes para essa grandeza, embora a extrema dificuldade na obtenção de amostras de boa qualidade e de tamanho mínimo satisfatório, não permita total confiabilidade nos resultados experimentais.

A proximidade entre os átomos vizinhos, assim como a semelhança de outras propriedades mecânicas, confere ao c-BN a expectativa de um valor para o módulo de compressibilidade similar aquele do diamante, cujo o valor experimental é 431 GPa.^[1] No entanto os dados até então obtidos experimentalmente para o c-BN vão desde 290^[76] à 465^[79] GPa, sendo que esse último é passível de controvérsias por não ser extraído diretamente, mas através de interpolações de relações semi-empíricas. Dois outros trabalhos mais

Tabela 3.1: *Propriedades estruturais do c-BN calculadas teoricamente comparadas aos valores obtidos experimentalmente.*

propriedade	presente trabalho	teoria	experimental
parâmetro de rede (Å)	3,626	3,56 – 3,77 ^a	3,615 ^c – 3,616 ^d
Módulo de compressibilidade(GPa)	386	353 – 400 ^b	290 – 465 ^e

a - referências [66–69,72–75]

b - referências [67–69,72–74]

c - referência [5]

d - referência [70]

e - referências [76–79]

recentes fornecem para essa grandeza valores experimentais que se encontram na faixa daqueles obtidos teoricamente, ou seja, 369 ± 14 ^[77] e 382 ± 3 GPa,^[78] salientando -se que esse último foi medido em um monocristal.

Observamos ainda que a utilização da relação empírica $B_0 = 1761 d^{3.5}$ ^[80] onde d é a distância entre os átomos primeiros vizinhos, fornece o valor 367 GPa para o módulo de compressibilidade do c-BN, o que juntamente com os mais novos resultados experimentais estão em muito boa concordância com o valor aqui calculado. É interessante observar que os valores obtidos para o módulo de compressibilidade do c-BN não apresenta a esperada proximidade com o valor exibido pelo diamante.

A título de informação e comparação das propriedades do c-BN com as dos demais nitretos do grupo III, mostramos na tabela 3.2 os resultados dos recentes cálculos *ab-initio* efetuados por Kim e colaboradores^[69] para os parâmetros de rede, respectivos módulos de compressibilidade e parâmetros interno de tensão de Kleinmam^[81] desses compostos, na estrutura *zinc-blende*. A utilização de resultados teóricos ao invés de dados experimentais é aqui efetuada em função da inexistência desses últimos para a maioria dessas quantidades referentes aos nitretos.

A propriedade física inserida na última coluna dessa tabela, o parâmetro interno de tensão de Kleinmam (ζ) é um fator que mede as contribuições devido a elasticidade das ligações (*bond-bending*), dos termos de potencial, representados por U , na variação do coeficiente de deformação D_u , isto é

Tabela 3.2: Valores para o parâmetro de rede, o módulo de compressibilidade (B_0) e parâmetro interno de tensão de Kleinman (ζ) calculados^[69] para os nitretos zinc-blende do grupo III.

composto	$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	ζ
BN ^a	3,63	386	
BN	3,62	400	0,1
AlN	4,37	203	0,6
GaN	4,50	201	0,5
InN	4,98	139	0,7

a- nosso trabalho

$$\Delta D_u \propto \zeta U \quad (3.5)$$

onde D_u , por sua vez, é o coeficiente de proporcionalidade da variação dos elementos da Hamiltoniana quando o sistema sofre uma deformação na direção $\langle 111 \rangle$. Visto de uma outra maneira, ζ descreve as posições relativas entre os cátions e ânions que pertencem as respectivas subredes que compõem a estrutura *zinc-blende*, quando essa sofre a distorção na direção $\langle 111 \rangle$. Portanto, pequenos valores de ζ indicam maior grau de resistência a distorções angulares, caracterizando ligações mais fortes entre os átomos envolvidos.

Depreende-se dessas considerações e dos valores expostos na tabela 3.2, a constatação de ser o BN o mais duro (*hard*) desses materiais, seguido pelo AlN e GaN (aproximadamente no mesmo patamar) e por último o InN apresentando-se como o mais mole (*soft*). Essa afirmação é apoiada no fato dos nitretos apresentarem a tendência de possuir valores maiores para o módulo de compressibilidade (indicando menor grau da compressibilidade $\partial V/\partial P$) e menores valores do parâmetro de tensão interna a medida que o cátion possui menor massa atômica.

Figura 3.2: Estrutura de bandas calculada para o c-BN nas direções de alta simetria da zona de Brillouin. O zero de energia foi definido no topo da banda de valência, Γ_{15}^v .

3.3 Propriedades eletrônicas do c-BN

Adotando-se a constante de rede cristalina obtida teoricamente e mantendo-se inalterados os demais parâmetros utilizados nos cálculos descritos na seção anterior, procedemos a obtenção da estrutura de bandas do nitreto de boro cúbico. A figura 3.2 mostra a estrutura de bandas obtida através do FLAPW para as direções de alta simetria na zona de Brillouin desse sistema. As mais importantes transições eletrônicas relacionadas à essa estrutura, obtidas com o método aqui empregado, estão apresentadas na tabela 3.3, na qual estão também inseridos os principais resultados experimentais e teóricos disponíveis.

Ratificamos através desses resultados ser o c-BN um material de gap indireto, com a transição entre os níveis Γ_{15}^v e X_1^c , de 4,52 eV, ocorrendo a transição direta entre os níveis Γ_{15}^v e Γ_{15}^c no valor de 8,80 eV. Como esperado, os estados ocupados (situados abaixo do topo da banda de valência na figura 3.2) são muito bem descritos pela teoria LDA, fornecendo resultados bastante concordantes com outros cálculos do mesmo gênero, bem como com os resultados de cálculos semi-empíricos. Essa afirmação é atestada especialmente

Tabela 3.3: Resumo das principais transições eletrônicas (em eV) calculadas para o c-BN através do FLAPW, comparadas com alguns valores experimentais e teóricos disponíveis. A parte inferior da tabela refere-se as larguras da banda de valência.

	presente trabalho	teoria ^a	experimental ^b
$X_1^c - \Gamma_{15}^v$	4,52	4,2-5,0	6,0-6,4
$\Gamma_{15}^c - \Gamma_{15}^v$	8,80	7,9-8,93	
$L_1^c - \Gamma_{15}^v$	10,33		
$L_1^c - L_3^v$	12,01		
$X_1^c - X_5^v$	9,37		
$L_1^v - L_1^v$	5,32		
$X_3^v - X_1^v$	5,71		
inferior	5,47	5,3-5,9	
superior	10,64	10,1-10,8	
total	20,08	19,7-20,44	15,4-22,0

a - referências [66-68,72-74]

b - referências [54,82,83]

pelo valor de 20,08 eV obtido para a largura da faixa de valência em nosso trabalho, o qual está concordante aos raros valores experimentais existentes, bem como semelhante aos recentes resultados teóricos calculados através de rigorosos métodos *ab initio*.

Alguns trabalhos anteriores que reportam a estrutura de bandas do nitreto de boro cúbico apontam uma controvérsia sobre o caráter do nível de simetria que forma o fundo da banda de condução no ponto Γ . Particularmente, dois estudos utilizando-se pseudopotenciais não local iônico^[66] ou empírico^[65] fornecem, respectivamente, Γ_{15}^c e Γ_{c_1} para esse ponto. Nosso resultado mostra-se concordante com os valores obtidos pela maioria dos trabalhos teóricos, assim como pelo cálculo de primeiros princípios mais recente efetuado por Wentzcovitch e colaboradores^[66] que obtém Γ_{15}^c como o nível que compõe o fundo da banda de condução no ponto Γ , estabelecendo o caráter degenerado para esse estado no centro da zona de Brillouin.

Assim como os resultados LDA em geral, o valor aqui obtido para a faixa de energia proibida está subestimado, correspondendo à cerca de 72% do valor experimental. Objetivando a ilustração dos aspectos relativos às propriedades eletrônicas dos c-BN, salientamos

aqui a correção para o gap desse composto obtida por Surh e colaboradores^[84] através do método GW, onde o termo de troca-correlação é tratado de forma mais elaborada.

Nesse formalismo, tal funcional é dividido em duas partes: a função de Green (G) de uma partícula e a interação de Coulomb blindada dinamicamente (W), resultando em um deslocamento da banda de condução, obtida por um cálculo *ab initio* LDA, para valores maiores de energia. Esse deslocamento, dependente do ponto da banda em consideração, corresponde à 2 eV e 2,8 eV para os pontos Γ e X, respectivamente, o que torna os valores aqui obtidos muito próximos dos valores conseguidos experimentalmente para as transições direta e indireta envolvendo esses pontos.

A seguir, procedemos o cálculo da densidade de estados para o c-BN, mantendo os mesmos valores para os parâmetros anteriormente explicitados, embora a estrutura obtida para a densidade de estados tenha se mostrado bastante sensível ao número de pontos especiais $\vec{k}_s$ utilizados.

Mostramos na figura 3.3 a densidade de estados resultante de nosso cálculo. Esses resultados são muito semelhantes àqueles obtidos por Park e colaboradores,^[67] que se utilizaram de uma versão mais antiga do código FLAPW.

Ao observarmos os orbitais e os respectivos átomos que mais contribuem para cada faixa de energia dessa figura, constatamos que a banda tipo s, isto é, correspondente a valores de energia compreendidos entre -20 e -15 eV é praticamente construída com os orbitais 2s dos átomos de nitrogênio. Os orbitais 2p do nitrogênio são os principais responsáveis pelos estados que formam a banda tipo p que abrange a faixa de energia de -10 eV ao topo da banda de valência. No entanto, essa região recebe também a contribuição de orbitais hibridizados 2p e 2s do boro, enquanto o topo da banda de valência é formado praticamente por orbitais 2p de nitrogênio. Esses resultados são muito importantes para o entendimento do efeito sobre a estrutura eletrônica ocasionado pela criação de um defeito na rede ou pela introdução de uma impureza no cristal.

Um aspecto importante exibido experimentalmente pelo c-BN, no qual é acompanhado pelo diamante e pela família dos nitretos do grupo III, é o comportamento de gap fundamental crescente ao realizar-se a diminuição do volume (equivalente ao aumento de pressão) do material.

Na figura 3.4 mostramos a dependência, com o parâmetro de rede, das principais transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução envolvendo os pontos Γ e X do c-BN. A faixa de variação do parâmetro de rede aqui utilizada é cerca de 6% em torno do valor correspondente ao volume de equilíbrio. Essa figura foi construída tomando-se o

Figura 3.3: Densidade de estados obtida pelo FLAPW para o c-BN. O zero de energia corresponde ao topo da banda de valência.

topo da banda de valência Γ_{15}^v como referência para as curvas: $X_1^c - \Gamma_{15}^v$ que corresponde ao gap fundamental indireto, $\Gamma_{15}^c - \Gamma_{15}^v$ referente ao gap direto no ponto Γ e $\Gamma_{15}^v - \Gamma_1^v$ relativa à largura da faixa proibida. A curva $X_1^c - X_5^v$ caracteriza o comportamento do gap direto no ponto X .

Observamos nessa figura a linearidade dos valores das transições calculadas em função da variação do parâmetro da rede, comportamento observado também nos demais nitretos.^[74] Constata-se o aumento, em função da diminuição de volume, não só do valor do gap fundamental, bem como das transições diretas nos pontos Γ e X . Observa-se que das transições diretas entre as bandas de condução e valência, a que ocorre no ponto X é levemente mais sensível às alterações de volume realizadas. Verifica-se também o aumento da largura da faixa de valência com o decréscimo do parâmetro de rede. Essa característica decorre dos estados componentes da estrutura de bandas, nos pontos aqui considerados,

Figura 3.4: Principais transições apresentadas pelo c-BN, entre as bandas de valência e condução, em função da razão do parâmetro de rede no volume de equilíbrio V_0 pelo parâmetro de rede em torno de V_0 .

possuírem um comportamento generalizado de tendência a afastarem-se entre si quando procede-se a diminuição de volume do material. Tal aspecto pode ser entendido através da maior interação entre os orbitais devido a aproximação mútua dos átomos do sistema.

O comportamento do valor do gap fundamental (E_g) do c-BN em função da pressão (P) hidrostática aplicada ao material apresenta o caráter sublinear, expresso pela equação

$$E_g = E_g(0) + \gamma P + \delta P^2 \quad (3.6)$$

onde $E_g(0)$ significa a energia do gap fundamental no volume de equilíbrio. Obtivemos para os coeficientes dessa equação os valores exibidos na tabela 3.4. Observamos que o valor de 3,4 meV/GPa aqui encontrado para o coeficiente γ está um pouco acima dos recentes cálculos teóricos, obtidos com o método pseudopotencial, os quais fornecem os valores 2,0^[73] e 2,8^[74] e portanto mais próximo do valor experimental de 6 meV/GPa.^[83]

Particularmente, a boa concordância com o trabalho em nitretos efetuado por Chris-

Tabela 3.4: Coeficientes γ e δ da equação (3.6) obtidos para o gap fundamental do c-BN, como função da pressão, comparados aos valores teórico e experimental. Os valores estão expressos nas unidades meV/GPa para γ e meV/GPa² para δ .

	γ	δ
presente trabalho	3,4	-0,01
teoria	2,0 ^a -2,8 ^b	-0,02 ^b
experimental	6,0 ^c	
a - referência [73]		
b - referência [74]		
c - referência [83]		

tensen e Gorczyca^[74] corrobora a argumentação desses autores de que o coeficiente de pressão γ para o gap fundamental nos nitretos do grupo III cresce com o parâmetro de rede e diminui com a ionicidade do material. Nesse trabalho, os autores mostram através de três distintas definições para a ionicidade,^[74,85,86] que o valor dessa grandeza calculada para esses materiais cresce com o aumento da massa atômica do cátion, sendo dessa forma co-responsável pelos valores menores para o coeficiente de pressão nos nitretos, comparados aos outros semicondutores III-V, contrariando com isso a regra empírica de Paul^[87] que afirma ser esse coeficiente igual para todos os compostos III-V.

A densidade de carga de valência no plano (110) obtida para o c-BN está mostrada na figura 3.5. Nessa figura, na qual o espaçamento entre os contornos é de 0,14 elétron/Å³, observa-se a maior concentração de carga ao redor dos átomos de nitrogênio, onde o maior valor da densidade, correspondente à 41 elétron/Å³, é encontrado próximo desse átomo.

A seguir, calculamos outra grandeza importante relativa ao nitreto de boro que corresponde à sua energia de coesão E_{coe} . Nesse sentido, efetuamos a diferença entre a energia total calculada $E(\text{BN}_2)$ do par B-N e a soma das energias atômicas obtidas para o nitrogênio (E_N^{AT}) e para o boro (E_B^{AT}):

$$E_{coe} = E_N^{AT} + E_B^{AT} - E(\text{BN}_2) \quad (3.7)$$

A equação acima nos fornece o valor de 16,83 eV para a energia de coesão, o qual situa-se 3,47 eV acima do valor experimental de 13,36 eV. Ressaltamos no entanto que devido à ausência de uma medida direta, esse último valor é estimado a partir dos valores empíricos

Figura 3.5: Distribuição de carga de valência no plano (110) para o c-BN.

para o calor de formação do BN e das energias de atomização dos seus elementos.^[88]

Com respeito ao nosso resultado, podemos inserir no mesmo a correção da energia vibracional de ponto-zero, a qual baseada no modelo de Debye ($E_{pz} = \frac{9}{4}k_B\Theta_D$, sendo Θ_D a temperatura de Debye e k_B a constante de Boltzmann) é estimada em 0,34 eV, diminuindo o valor da energia de coesão teórica para 16,49 eV. Embora seja ainda cerca de 23% superior ao valor experimental estimado, esse resultado é concordante com o cálculo teórico da referência [66].

Uma das grandezas fundamentais na teoria e na aplicação tecnológica dos materiais semicondutores é a massa efetiva de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência. Apesar de diversos trabalhos teóricos terem sido efetuados para a determinação da estrutura de bandas do c-BN, não é do nosso conhecimento que estas massas tenham sido calculadas por um método *ab-initio*. Também os valores destas massas efetivas não constam de um livro de revisão recente sobre os nitretos.^[1] No que se refere aos valores experimentais, as massas efetivas eletrônicas foram obtidas para os nitretos

Tabela 3.5: Massas efetivas longitudinal (m_l^*) e transversal (m_t^*) do elétron no ponto X e dos buracos leve (m_{lh}^*) e pesado (m_{hh}^*) do c -BN, em unidades da massa do elétron livre m_0 , comparados aos valores calculados para nitretos do grupo III. Os valores entre parênteses correspondem aos resultados experimentais.

	BN	AlN ^a	GaN ^a	InN ^d
elétron				
$m_l^*(X)$	0,94	0,53	0,58	
$m_t^*(X)$	0,31	0,31	0,30	
$m_e^*(\Gamma)$			0,13-0,21 ^b (0,15) ^c	0,14(0,11) ^e
buraco				
$m_{lh}^*(100)$	0,53	0,35	0,21	0,11
$m_{lh}^*(111)$	0,31	0,30	0,18	
$m_{hh}^*(100)$	0,57	1,02	0,74	0,49
$m_{hh}^*(111)$	1,57	2,85	1,82	

a - referência [89]

b - referência [90]

c - referência [91]

d - referência [92]

e - referência [93]

de gap direto (InN e GaN).^[1]

Portanto, a partir da estrutura de bandas da figura 3.2, procedemos o cálculo das massas efetivas para o elétron da banda de condução e para os buracos leve e pesado da banda de valência. Estando o mínimo da banda de condução do nitreto de boro cúbico situado no ponto X , obtivemos para o elétron as componentes longitudinal e transversal, à direção $\langle 100 \rangle$, da massa efetiva nesse estado $\vec{k}$. Em relação à massa efetiva dos buracos, investigamos seus valores no ponto Γ para as direções principais $\Gamma - X$ (100) e $\Gamma - L$ (111).

Os resultados aqui obtidos são mostrados na tabela 3.5, onde também inserimos as respectivas massas efetivas calculadas e medidas para os demais nitretos. Constata-se pelos valores expostos nessa tabela certa tendência na diminuição da massa efetiva, seja para o elétron no ponto mínimo da respectiva banda de condução ou para o buraco leve, a medida que aumentamos o número atômico do cátion.

Tabela 3.6: Parâmetros de Luttinger obtidos para o c-BN, comparados aqueles extraídos da referência [89] para o GaN e AlN.

Composto	γ_1	γ_2	γ_3
BN	1,82	0,03	0,60
AlN	1,92	0,47	0,75
GaN	3,07	0,86	1,26

Em relação as massas efetivas eletrônicas, os nitretos de gap indireto (BN a AlN) apresentam no ponto X um valor bem superior aqueles verificados no ponto Γ dos nitretos do gap direto. Se observarmos os resultados no ponto X , as massas transversais são bastantes próximas (excessão feita ao InN, cujo valor é desconhecido), enquanto as massas longitudinais aparentemente seguem a referida tendência de valores menores para cátions de maior massa.

Em decorrência desse comportamento da massa efetiva para elétron, o nitreto de boro apresenta uma anisotropia no ponto X bem mais acentuada que os demais nitretos. Essa anisotropia é, inclusive, próxima daquela exibida pelo silício. Observando-se que neste último semiconductor as massas efetivas eletrônicas são (em unidade de m_0) 0,92 e 0,19 para, respectivamente, a componente longitudinal e transversal, percebe-se que tais valores são, coincidentemente, similares aos correspondentes valores dessas grandezas no c-BN, dessa forma acarretando a semelhante anisotropia verificada nesses materiais.^[94]

Enquanto as massas dos buracos leves nos nitretos também seguem a citada tendência de diminuição de seus valores com o número atômico do cátion, em ambas direções calculadas, as massas efetivas dos buracos pesados exibem estranhas oscilações, com valores bem superiores para o AlN em relação aos demais nitretos. Aqui, podemos especular sobre a possibilidade do método semi-empírico que produziu os resultados mostrados para o AlN não descrever a banda de valência de forma tão realística quanto o faz o cálculo *ab initio*.

Infelizmente, os resultados experimentais existentes não permitem elucidar de forma completa essas dúvidas, no entanto, salientamos que os valores encontrados para as massas efetivas do elétron nos compostos BN e GaN estão compatíveis com o fato experimental de possuir o GaN uma condutividade superior ao nitreto de boro na condição desses materiais não estarem intencionalmente dopados.^[1]

A dopagem de impurezas rasas tipo *p*, nos materiais *bulk* e nas heteroestruturas envolvendo semicondutores, tem sido estudada através da teoria da massa efetiva,^[95] onde surge como relevante o modelo de Luttinger-Kohn, o qual permite a descrição do comportamento dos buracos em estados degenerados da banda de valência.^[96] Nesse modelo, são definidos três parâmetros γ_1 , γ_2 e γ_3 , conhecidos como parâmetros de Luttinger, os quais participam na composição dos elementos de matriz da Hamiltoniana que descreve o sistema e relacionam-se com as massas efetivas de buracos leves e pesados na forma:

$$m_{lh}(100) = m_0 / \gamma_1 + 2 \gamma_2$$

$$m_{lh}(111) = m_0 / \gamma_1 + 2 \gamma_3$$

$$m_{hh}(100) = m_0 / \gamma_1 - 2 \gamma_2$$

$$m_{hh}(111) = m_0 / \gamma_1 - 2 \gamma_3$$

Utilizando-se os dados mostrados na tabela 3.5 para as respectivas massas efetivas dos buracos, obtemos os valores para os parâmetros de Luttinger do c-BN, os quais estão apresentados na tabela 3.6, onde também inserimos os valores correspondentes a esses mesmos parâmetros para os compostos GaN e AlN, extraídos da referência [89]. É interessante notar que a medida que se aumenta a massa atômica do cátion, o composto exibe valores maiores para os parâmetros de Luttinger.

Espera-se que estes parâmetros venham a ser utilizados na descrição dos estados de buracos na banda de valência, principalmente quando da utilização do c-BN em heteroestruturas (interfaces, poços e pontos quânticos, etc) formadas com outros compostos (nitretos).^[95]

Ao final deste capítulo, podemos afirmar que as propriedades aqui estudadas para o nitreto de boro cúbico não só nos permite conhecer esse material com mais profundidade, como nos fornece subsídios para a análise dos defeitos nesse composto descritos nos capítulos seguintes.

Capítulo 4

Defeitos Nativos I: Vacâncias

4.1 Introdução

Comparativamente aos estudos de defeitos e impurezas em Si, GaAs, GaP e outros semicondutores, aqueles realizados em BN estão em sua infância. Apesar da importância tecnológica e em Física básica deste material, apenas recentemente alguns trabalhos mais detalhados sobre defeitos começaram a ser publicados. A partir desse capítulo nos dedicaremos à investigação a respeito de tais centros, iniciando nossa descrição com os defeitos nativos, no caso as vacâncias.

Entre os defeitos em materiais semicondutores, a vacância na rede cristalina constitui-se em um dos mais relevantes. Essa importância provém não só do subsídio teórico que fornece o conhecimento das ligações pendentes (*dangling bonds*) oriundas do átomo removido da rede, bem como dos efeitos produzidos pelas vacâncias no desempenho dos dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos construídos com base nestes materiais.

Do ponto de vista teórico, grande parte das investigações efetuadas a respeito de impurezas, especialmente as substitucionais, tomam como ponto de partida e, simultaneamente, são alicerçadas pelas informações provenientes das propriedades decorrentes da vacância. Esse fato levou pesquisadores a formularem vários modelos para a análise e explicação dos fenômenos vinculados a esse defeito nativo.^[97-100]

Para a utilização dos semicondutores na construção de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, enfatiza-se o fato da vacância geralmente introduzir níveis profundos no interior do gap, o que pode resultar em armadilhas responsáveis pela captura de portadores do sistema com a conseqüente degradação do dispositivo.

Em relação aos nitretos do grupo III, o estudo da ausência de um dos átomos no composto torna-se relevante em função da possibilidade de, conforme a espécie do átomo vacante, obter-se semicondutores tipo n ou p .^[101,102] Particularmente, para o c-BN, além desse aspecto referente ao carácter intrínseco do material ser resultante da espécie de vacância existente, esse tipo de defeito adquire interesse maior uma vez que, no crescimento de filmes finos, as experiências indicam o usual e, muitas vezes, alto desvio do equilíbrio estequiométrico, apresentando uma concentração de defeitos nativos geralmente maior que em outros materiais III-V. Observa-se que na maioria das técnicas de crescimento da fase cúbica dos filmes finos de nitreto de boro, necessita-se uma atmosfera de argônio-nitrogênio com o objetivo de diminuir a indesejada evaporação do nitrogênio das camadas superficiais, a qual contribui fortemente para o aumento do mencionado desvio estequiométrico observado no composto.

A já citada carência de amostras crescidas com boa qualidade não permite esclarecer uma série de dúvidas referentes a esse defeito, portanto, gerando diversas especulações e diferentes interpretações a partir dos resultados experimentais coletados. No GaN, por exemplo, é notória a controvérsia sobre a vacância de nitrogênio ser ou não responsável pelo carácter intrínseco tipo n desse composto. Inicialmente, tal carácter era atribuído à esse centro devido ao fato do mesmo dar origem a níveis doadores rasos no *gap* do material.^[103,104] No entanto, os autores da referência [103] mostraram a inviabilidade desse modelo através do alto valor da energia de formação encontrada teoricamente para esse sistema, à qual leva a uma baixa concentração desses defeitos, conseqüentemente, não permitindo atribuir à vacância de nitrogênio essas características observadas experimentalmente. Conforme comprovaremos no decorrer deste capítulo, fortes semelhanças na estrutura atômica e eletrônica das vacâncias ocorrem entre o c-BN e o GaN, sugerindo comportamento análogo da vacância de nitrogênio em ambos os materiais. Essa semelhança também nos induz a especulações a respeito da vacância de boro em c-BN assemelhar-se à vacância de gálio no GaN. Nesse último material, a vacância de gálio é de difícil detecção experimental, fato explicado através dos cálculos teóricos pela baixa concentração dessa espécie de defeito em conseqüência da alta energia de formação encontrada para esse centro. Dessa forma, a utilização da vacância de gálio com o intuito de obter-se o carácter tipo p em amostras não dopadas de GaN, conforme é demonstrado pelos trabalhos teóricos, torna-se ineficaz pela existência da maior concentração de outros centros doadores no material.

Por outro lado, recentemente As e colaboradores^[105] cresceram, através de MBE, uti-

lizando GaAs como substrato, filmes finos de GaN cúbico não dopado. A caracterização das amostras crescidas em condições ricas em nitrogênio revelou uma concentração de portadores tipo p da ordem de 10^{13} cm^{-3} , a qual os autores atribuem à vacâncias de gálio. Esses aspectos controversos referentes as vacâncias em GaN e a mencionada semelhança encontrada entre as vacâncias nos nitretos de boro e gálio, evidenciam a importância de outros estudos a respeito desses centros, além do que inexistem registros que claramente relacionem as observações experimentais à existência de vacâncias de boro na rede do c-BN.

Com o intuito de tentar determinar experimentalmente, para o nitreto de boro cúbico, os níveis de energia e as propriedades relativas aos defeitos, intrínsecos e extrínsecos, são utilizados métodos tais como *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR)*,^[91,106] Catodoluminescência (CL)^[107,108] e Luminescência Termoestimulada^[109] e outros. O fato do BN na sua forma grafite (BN_g ou h-BN) ser crescido com mais facilidade do que o cristal cúbico, levou os pesquisadores a investigarem inicialmente essa estrutura. Os estudos de EPR detectam inequivocamente, nas amostras não dopadas desse material, um centro paramagnético dominante cuja concentração é de 10^{19} por grama.^[106,110-114] O espectro obtido em cada um desses trabalhos é decorrente da interação do spin de um elétron desemparelhado com três átomos de boro primeiros vizinhos. Khusidman e Neshpor^[111] descrevem esse centro como sendo proveniente de uma vacância de nitrogênio que armadilha tal elétron, similar a um centro F (centro de cor) que ocorre nos halogenetos alcalinos. Conforme observam esses autores, uma carga de 0,8 elétron é transferida para cada átomo de nitrogênio no h-BN sem defeito, sugerindo que essa carga talvez seja responsável pela interação hiperfina que surge com os núcleos dos átomos de boro ao proceder-se a retirada do anion da rede cristalina.

Nas amostras dopadas com carbono, a investigação por EPR do h-BN exibe uma linha adicional coincidente com o centro da estrutura hiperfina acima descrita, caracterizando a justaposição de duas estruturas pertencentes a centros paramagnéticos distintos.^[106] Diversos autores atribuem essa linha ao comportamento do carbono no sentido de estabilizar o elétron na vacância de nitrogênio.

Em um estudo experimental e teórico pioneiro, de 1975, feito por Katzir e colaboradores^[115] e outro realizado por Zunger e Katzir^[116] foram obtidos os níveis introduzidos no gap do material pelo carbono substitucional ao nitrogênio, bem como o efeito sobre esses níveis decorrente do deslocamento da impureza ao formar-se o par vacância-carbono. Segundo esses autores, o nível formado pelo carbono no gap, a 4,1 eV abaixo do fundo

da banda de condução, fornece o elétron que é armadilhado pelo estado originário da vacância, em aproximadamente 1 eV abaixo do fundo da banda de condução, de acordo com os resultados experimentais obtidos por EPR, termoluminescência e medidas de corrente estimulada termicamente.

Distintamente do h-BN, o espectro de EPR exibido pelo nitreto de boro cúbico é composto por uma linha simples, estrutura que caracteriza a ausência da interação hiperfina.^[106,114,117] Alguns autores apontam que, de forma similar ao que ocorre no nitreto de boro hexagonal, átomos de carbono na rede cristalina cúbica do BN possuem nesse material a mesma função estabilizadora para a carga que supostamente fica armadilhada ao redor da vacância do nitrogênio. Todavia, mesmo com esta possibilidade a estrutura hiperfina não é observada no espectro de EPR nessa fase do composto. Esse modelo é suportado pelo estudo da referência [114] que, através da dopagem de filmes do BN com carbono, obtém-se o aumento da concentração desses centros paramagnéticos vinculados à vacância, assim como pelo trabalho da referência [106] que, comparando o comportamento das estruturas de EPR das fases h-BN (pyrolytic) e c-BN em função do *annealing* das amostras, conclui serem estas pertencentes ao mesmo tipo de centro. Não há entretanto explicação para a mencionada ausência da estrutura hiperfina. Nesse último trabalho os autores propõem um modelo para a formação da fase cúbica oriunda do h-BN, onde a vacância assume fundamental importância, uma vez que esse defeito atua como semente catalizadora da transformação. Os autores argumentam que essa nucleação inicia-se com a alteração da simetria trigonal para tetragonal ao redor do centro F. Deve ser enfatizado que o modelo acima sugerido é corroborado no estudo com dopagem por carbono da referência [114] na medida que o aumento da pressão de vapor de N_2 , com a conseqüente diminuição de vacâncias na rede, provoca a redução da fase cúbica do policristal e o incremento das características da fase hexagonal do BN.

Sob o ponto de vista teórico, exceto o estudo efetuado por Bar-Yam e colaboradores^[118] sobre defeitos nativos em nitreto de boro cúbico, apenas na fase final de execução de nosso projeto é que começaram a surgir alguns trabalhos ligados à tentativas de modelar estes centros nativos através de cálculos de estrutura eletrônica mais elaborados. No entanto, a quase totalidade desses estudos baseia-se em formalismos menos precisos do que o aqui empregado. Adotando aproximações tipo *tight-binding* e potencial *muffin-tin*, ou ainda a utilização de métodos de aglomerados, esses trabalhos geralmente restringiram-se ao cálculo de sistemas não relaxados. Como em outros semicondutores mais conhecidos do grupo IV e III-V, os efeitos dos deslocamentos dos átomos vizinhos à vacância desempe-

nam papel importante no processo de minimizar a energia do centro.

Na referência [118], os autores realizam uma interessante análise sobre considerações termodinâmicas e cinéticas na formação de filmes de c-BN e diamantes. Eles procedem uma conjunção de crescimento e caracterização de filmes desses cristais com cálculos de primeiros princípios através do método pseudopotencial, com os quais tentam descrever as principais variáveis experimentais envolvidas no processo. Esse estudo corrobora a tese da nucleação do c-BN (e também do diamante) estar vinculada à existência de vacâncias (de nitrogênio, no caso do nitreto de boro) na rede cristalina.

Nesse trabalho, embora os autores não procedam uma análise detalhada das estruturas eletrônica e configuracional da vacância, os cálculos da energia de formação na condição de quase equilíbrio para esses defeitos nas redes cúbicas e hexagonal caracterizam as possibilidades de estabilização do c-BN. Os resultados mostram que, conforme o ambiente de crescimento, as existências das vacâncias de nitrogênio (responsável por um nível doador) e boro (que origina um nível aceitador) surgem como centros dominantes nas condições ricas em boro ou nitrogênio, respectivamente. Em relação à vacância de nitrogênio, os cálculos fornecem resultados coerentes com as observações experimentais relatadas nesse mesmo trabalho, caracterizando a importância do controle estequiométrico no crescimento do c-BN.

O trabalho seguinte relacionado à vacância em nitreto de boro cúbico foi realizado por Nikiforov e colaboradores^[119] que baseando-se na teoria de espalhamento múltiplo, efetuaram o cálculo da vacância de nitrogênio através de um aglomerado que descreve um sistema onde 25% dos sítios de nitrogênio estão vacantes. Apoiados na densidade de estados calculada para o sistema fora do equilíbrio estequiométrico, os autores concluem ser a vacância de nitrogênio o centro responsável pelo aparecimento de um nível aceitador no interior do gap, o que contraria as evidências anteriores.

Um outro trabalho que trata do estudo da vacância em c-BN foi realizado por Gubanov e colaboradores,^[120] onde foi utilizado o esquema de supercélula através do método LMTO. Embora tenham realizado o cálculo com 64 átomos compondo a célula, os autores não só adotaram aproximações semi-empíricas tipo *tight-binding*, bem como não levaram em consideração qualquer relaxação ou distorção do sistema. Baseados na estrutura eletrônica e nas análises das densidades de estados e de carga, os autores concluem que as vacâncias de nitrogênio e boro do c-BN apresentam, respectivamente, o caráter doador e aceitador.

O mais recente trabalho sobre a vacância de nitrogênio no nitreto de boro cúbico, também utilizando um método *ab initio* Hartree-Fock baseado no modelo de aglomerado,

foi efetuado por Piquini e colaboradores,^[121] no qual observam um acentuado afastamento dos átomos primeiros vizinhos ao centro da vacância, bem como corroboram o caráter doador originado por esse defeito. Os autores também discutem a possibilidade da vacância de nitrogênio no c-BN apresentar características de centro F semelhantes às aquelas observadas para esse centro na fase hexagonal do nitreto de boro.

Dessa análise que realizamos, conclui-se que é necessário a realização de um cálculo de primeiros princípios baseado em um método preciso como o FLAPW para o estudo dos defeitos nativos em c-BN. Um dos aspectos fundamentais relativos a esse tipo de investigação concentra-se no tamanho da célula unitária empregada. Nesse sentido, procedemos diversos estudos, variando entre 2 e 32 o número de átomos componentes dessa célula. Conforme ficará demonstrado nos capítulos seguintes, a energia total obtida para os sistemas calculados com a célula unitária formada por 16 e 32 átomos fornecem resultados bastante próximos, levando às mesmas interpretações para as estruturas eletrônica e configuracional encontradas com a utilização desses dois tamanhos diferentes de células.

Ressalta-se que grande parte dos recentes trabalhos publicados, mesmo aqueles baseados nos métodos de pseudopotenciais, os quais demandam menor esforço computacional do que o FLAPW, também foram realizados mediante a utilização de células com 32 átomos, onde, inclusive, destaca-se que importantes conclusões sobre o GaN foram obtidas através da utilização de células formadas com apenas 16 átomos.^[103] É interessante observar que o método FLAPW tem sido utilizado para o estudo de impurezas em isolantes, por exemplo, alumínio em quartzo, adotando-se células unitárias com somente 18 átomos.^[122]

4.2 Propriedades do c-BN bulk com a célula unitária de 32 átomos

No esquema da célula unitária grande para o estudo de defeitos, construímos uma supercélula que contém este defeito. Objetivando uma análise adequada dos resultados referentes aos centros estudados em nosso trabalho, procedemos inicialmente o cálculo das propriedades do semicondutor BN *bulk* no esquema da célula unitária grande (*Large Unit Cell Approach - LUCA*). Este estudo é importante principalmente por três razões: em primeiro lugar, como a supercélula utilizada para o estudo dos defeitos é finita, necessitamos de uma referência para os níveis de energia. Em segundo lugar necessitamos de uma referência para a energia total, uma vez que estamos interessados em obter ener-

Figura 4.1: *Esquema da célula composta por 32 átomos utilizada na simulação do nítreto de boro zinc-blende, onde esferas distintas representam espécies diferentes de átomos. As linhas pontilhadas caracterizam os primeiros vizinhos do átomo, enquanto as linhas tracejadas denotam os vizinhos ao longo do plano (110).*

gias de formação para os defeitos. Finalmente em terceiro lugar, a reprodução com uma super-célula da estrutura eletrônica do cristal obtida rigorosamente com dois átomos por célula fornece os valores confiáveis para os parâmetros a serem utilizados no cálculo da célula com defeito. Nesse caso, procura-se sempre trabalhar no limite do menor esforço computacional.

Dessa forma, empregamos supercélulas constituídas por 8, 16 e 32 átomos. Como a maior parte dos resultados que apresentamos nesse trabalho foram obtidos com a supercélula composta por 32 átomos, nesse capítulo nos concentraremos na análise das características desse sistema. No capítulo 6 faremos um estudo mais detalhado da estabilidade do anti-sítio aniônico do BN em função do tamanho das células empregadas. Os átomos componentes da célula com 32 átomos, em suas respectivas posições na rede CFC, estão esquematicamente mostrados na figura 4.1.

Convém ressaltar que na simulação da estrutura *zinc-blende*, a simetria da supercélula está vinculada ao número de átomos que compõem a mesma, de forma que a simetria de translação seja preservada, isto é, a translação da célula através dos correspondentes vetores primitivos reproduza no espaço o composto simulado. Nessa condição, as células "cúbicas" *zinc-blende* devem ser construídas de acordo com a tabela 4.1.

Em relação aos parâmetros discutidos no capítulo anterior, na utilização da célula com 32 átomos, mantivemos inalterados os valores das energias orbitais de cada átomo inseridas na equação radial 2.19, os máximos valores de l nas expansões das funções de onda e das harmônicas da rede e ainda os raios das esferas correspondentes a cada átomo.

Por outro lado, em relação ao cálculo anterior com 2 átomos por célula, o aumento no tamanho da célula e o conseqüente incremento na demanda computacional, obriga-nos a redimensionar os demais parâmetros. Dessa forma, realizamos o cálculo adotando 1800 LAPW's, com 30.000 ondas planas simetrizadas e 8 pontos especiais na zona irreduzível de Brillouin, equivalente a 20 pontos da primeira zona de Brillouin, assim como empregamos a constante de rede cristalina obtida no estudo com 2 átomos por célula.

A convergência da energia total autoconsistente para esse sistema, aqui representado por BN32, fornece-nos os resultados expostos na tabela 4.2, os quais estão comparados aos valores obtidos para o cálculo com 2 átomos por célula. Esses resultados denotam uma convergência bastante satisfatória para nossos propósitos, uma vez que apontam diferenças da ordem de centésimos de eV para os autovalores e de centésimos de elétron para a carga total nas esferas.

Observamos que a energia total por par de átomos B-N difere para os dois sistemas em décimos de eV, portanto não afetando as conclusões do nosso estudo. Em primeiro lugar, porque na análise da estabilidade do defeito comparamos energias totais de uma mesma célula em diferentes configurações atômicas. Em segundo lugar, décimos de eV não alteram nossas conclusões baseadas na energia de formação dos defeitos.

Discutiremos em seguida quatro aspectos importantes referentes à interpretação dos resultados do uso do FLAPW no esquema da supercélula para o estudo de defeitos. O primeiro se refere ao estudo da configuração estrutural do defeito. Não sendo o FLAPW um método estritamente de dinâmica molecular, a energia mínima do sistema é encontrada analisando-se diretamente as forças calculadas sobre os átomos próximos ao defeito. Uma minimização destas forças define a configuração considerada mais estável. É importante observar que o processo "manual" de mover esses átomos, apesar de não ser tão preciso como aquele utilizado no modelo de dinâmica molecular, produz resultados con-

Tabela 4.1: Características das supercélulas conforme a sua composição. A denotação das simetrias é: CFC= cúbica de face centrada; CCC= cúbica de corpo centrado e CS= cúbica simples. O vetor primitivo deve ser permutado para a obtenção da base. Na última coluna, d significa a distância entre defeitos vizinhos, sendo a o parâmetro de rede.

número de átomos	simetria	vetor primitivo	d
2	CFC	$a/2, a/2, 0$	-
8	CS	$a, 0, 0$	a
16	CFC	$a, a, 0$	$a\sqrt{2}$
32	CCC	$a, a, -a$	$a\sqrt{3}$
54	CFC	$3a/2, 3a/2, 0$	$3a\sqrt{2}/2$
64	CS	$2a, 0, 0$	$2a$
128	CFC	$2a, 2a, 0$	$2a\sqrt{2}$

fiáveis quando utilizado com critério. Porém, é importante observar que não excluímos a possibilidade de que pequenas distorções estejam presentes nos sistemas que estudamos.

O segundo aspecto se refere à definição de uma referência apropriada para a localização dos níveis de energia obtidos com a célula que inclui o defeito em relação a estrutura eletrônica do cristal perfeito. Se usarmos uma célula muito grande com defeito os níveis de energia produzidos pelo mesmo se superpõem naturalmente ao espectro do cristal perfeito. Entretanto para células como as que utilizamos neste trabalho o espectro de autovalores que inclui os níveis de defeito tem que ser comparados com o espectro de uma supercélula equivalente sem o defeito. Nesse contexto, adotamos como referência o nível de caroço dos átomos pertencentes a ambas as células (com e sem defeito) que se encontrem mais afastados e, portanto, sofrendo a menor influência (medida através da força) do defeito.

O terceiro aspecto se refere a uma característica dos métodos baseados na supercélula que não aparece, por exemplo, nos métodos de aglomerados moleculares. Essa característica se refere ao fato de que os defeitos e impurezas podem interagir entre si dependendo obviamente do tamanho da célula e da natureza dos mesmos.

A situação ideal para aplicação destes métodos é que os estados de defeito sejam bem localizados e as supercélulas grandes. Portanto, o método produziria melhores resultados para os chamados centros profundos (*deep levels*) e centros geradores de níveis rasos

Tabela 4.2: Estrutura eletrônica do *c*-BN calculada com 32 átomos por célula (BN32) e com 2 átomos por célula (BN2). A carga é dada em número de elétrons.

	BN32	BN2
energia de coesão (eV)	16,31	16,83
largura da faixa proibida (eV)	4,544	4,521
largura da faixa de valência (eV)	20,109	20,080
carga na esfera de B	2,912	2,919
carga na esfera de N	5,022	5,041
carga no interstício por par	4,067	4,040

aceitadores (*shallow acceptor centers*). Não se espera que estes métodos descrevam corretamente as chamadas impurezas doadoras rasas (*shallow donors*) cujos estados de defeito são muito delocalizados.

Para uma supercélula de 32 átomos mesmo os centros geradores de níveis profundos, como as vacâncias, por exemplo, interagem entre si produzindo uma dispersão (banda) artificial nos níveis de defeito. Portanto, para a localização destes níveis em relação aos estados do cristal perfeito devemos nos orientar principalmente pela função densidade de estados. O pico desta função na região do gap é aceito como a posição do nível de defeito. Normalmente este pico é pronunciado localizando razoavelmente bem os estados em torno deste "nível de defeito".

O quarto aspecto, mais geral, a ser ressaltado está relacionado ao formalismo LDA. Os autovalores soluções das equações de Kohn-Sham não têm significado físico bem estabelecido e as auto-funções são interpretadas apenas como um esquema de se obter a densidade de carga para o estado fundamental do sistema. Todavia, a comparação direta com os resultados experimentais tem fornecido *a posteriori* a informação de que os autovalores mencionados estão ligados às energias das quasi-partículas. Quanto aos estados excitados, como já mencionamos, eles não são acessíveis de uma forma realística pela LDA. Assim, procuramos basear nossas conclusões mais importantes nas energias do estado fundamental dos sistemas e nas suas diferenças para obter energias de transição.

4.3 Vacância de boro

O estudo das vacâncias nos formalismos que empregam o método de supercélula é efetuado simplesmente suprimindo desta o átomo que origina a vacância na rede cristalina. Portanto, adotando-se a célula descrita na seção anterior, o estudo desse tipo de sistema em nosso trabalho é realizado com 31 átomos. Com o intuito de proceder a análise do efeito da remoção de um átomo da rede, comparativamente ao cálculo do nitreto de boro sem defeito, manteremos inalterados todos os parâmetros utilizados no cálculo BN32.

A remoção do átomo de boro da rede do BN, com os seus correspondentes três elétrons de valência, é responsável pela origem de quatro ligações não saturadas (orbitais pendent), as quais promoviam a coordenação tetraédrica com os átomos de nitrogênio primeiros vizinhos. Observando que cada um desses átomos de nitrogênio primeiros vizinhos é coordenado a três outros átomos de boro, dividindo com os mesmos seus cinco elétrons de valência, a remoção do átomo de boro resultará em cinco elétrons existentes nessas ligações pendent, os quais acomodar-se-ão originando uma sensível alteração na estrutura eletrônica do material. Essa mudança é decorrente da tendência desses elétrons formarem uma ligação tipo *s*, preenchida com dois elétrons, refletindo a interação entre os átomos de nitrogênio e outra ligação tipo *p*, contando com os 3 outros elétrons restantes, que surge com características mais delocalizadas. O primeiro desses orbitais, com a carga concentrada nas regiões próximas aos átomos de nitrogênio, participa da composição da faixa inferior da banda de valência, a qual possui contribuição majoritária dos orbitais *s* do nitrogênio. O outro orbital deve situar-se energeticamente acima do topo da banda de valência, cujos estados são provindos predominantemente dos orbitais *p* do nitrogênio, conforme verificamos na análise da estrutura eletrônica do c-BN *bulk*.

O resultado do nosso cálculo autoconsistente, confirma essas análises, mostrando que a remoção do átomo de boro induz o aparecimento de um nível não degenerado de simetria a_1 ressonante na banda de valência e outro nível tridegenerado de simetria *t* no interior do gap. Esse último orbital é ocupado com três elétrons e, a partir da projeção da estrutura eletrônica do sistema com defeito em relação ao puro, apresenta um valor de energia que o situa na região em torno de 0,50 eV acima do topo da banda de valência. Esse nível apresenta uma faixa de energia de 0,91 eV, dispersão essa que denota uma significativa interação entre os orbitais oriundos de vacâncias vizinhas, praticamente provocando a sobreposição dessa banda de defeito com a própria banda de valência. Mostramos esquematicamente na figura 4.2 a região do gap, caracterizando o nível de defeito com sua

respectiva ocupação, confirmando que este centro seria um aceitador no c-BN.

Apresentamos na figura 4.3 a densidade de carga de valência desse sistema, no plano (110) e também a densidade de carga, no mesmo plano, relativa ao nível da vacância situado no interior da gap. Observa-se na parte (b) da figura 4.3 que o estado de defeito concentra carga somente nos átomos de nitrogênio, especialmente nos primeiros vizinhos. Esse nível possui um caráter p e é claramente uma forte perturbação do topo da banda de valência. A remoção do átomo de boro provoca uma maior repulsão dos orbitais p do nitrogênio primeiros vizinhos de forma que o estado de defeito resultante corresponde a uma energia mais alta, situando-se no interior do gap.

Acrescentamos ainda que, em relação a banda de valência, a significativa perturbação originada na sua estrutura devido a remoção do átomo de boro provoca o aumento de 0,25 eV na energia do nível a_1 que define o fundo dessa banda. Embora em pequena escala, os orbitais $2s$ dos átomos de boro também participam da constituição do fundo da banda de valência e, portanto, compreende-se que a retirada de um desses átomos provoca tal alteração.

Esses resultados são concordantes com os cálculos realizados na referência [120] que obtiveram o "nível de vacância" 0,63 eV acima do topo da banda de valência, com uma dispersão de 0,45 eV. Esse menor valor da dispersão, comparada ao aqui obtido, é decorrente da utilização de uma célula maior (64 átomos) do que a empregada em nosso trabalho.

Destacamos que semelhante comportamento é encontrado nos cálculos recentes para a vacância de gálio efetuados em GaN.^[103,104] Os resultados apresentados para esse centro, a exemplo do c-BN, demonstram a existência desse nível aceitador ocupado com três elétrons. As características exibidas para a densidade de carga deste centro, apesar de obtido para a estrutura wurtzita, são semelhantes às aquelas mostradas na figura 4.3.

A vacância de boro provoca significativas perturbações na estrutura do cristal de c-BN, deslocando não só os átomos de nitrogênio primeiros vizinhos ao centro da vacância, bem como os átomos segundos vizinhos (átomos de boro). A primeira vizinhança afasta-se 0,10 Å do defeito, deslocamento correspondente a 6,4% da distância B-N, medida entre os sítios do cristal não relaxado, enquanto os átomos de boro movimentam-se 0,02 Å em direção à vacância (1,35 % da distância B-N).

Verificamos que as pequenas forças remanescentes no sistema após esse rearranjo cristalino não indicam a possibilidade de outras distorções na rede, portanto mantendo inalterada a simetria T_d do sistema. Essa significativa alteração estrutural em torno do

Figura 4.2: Representação esquemática do nível de energia induzido pela vacância de boro no gap do c-BN. As esferas representam os elétrons e os círculos os buracos. O gap apresentado corresponde ao valor experimental, 6,3 eV [1]. E_v e E_c denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

defeito também pode ser medida pela diminuição de 0,45 eV verificada na energia total ao realizar-se a relaxação do sistema.

No capítulo anterior salientamos a arbitrariedade que o método FLAPW nos permite em relação aos raios das esferas simuladoras dos átomos, uma vez que sendo *full potential* e *all electrons* qualquer que seja a escolha para esses valores, desde que mantida a condição de não sobreposição das esferas, leva a resultados equivalentes. Dessa forma, a variação da quantidade de carga no interior das esferas deve ser observada com cautela, fornecendo apenas uma indicação do comportamento de cada átomo.

No caso da vacância de boro, observamos que a totalidade dos nitrogênios primeiros vizinhos sofrem a perda de cerca de 0,4 elétron, a qual pode ser atribuída a carga proveniente do boro removido que, no cristal perfeito, era deslocada para esses átomos de nitrogênio.

Através da densidade de carga descrita na parte (a) da figura 4.3, fica claro a ausência

Figura 4.3: Densidades de carga de valência (a) e do nível tipo *p* existente no gap (b), no plano (110), originadas pela vacância de boro. O espaçamento entre os contornos são 0,14 elétron/Å³ (a) e 0,007 elétron/Å³ (b).

de carga na região do sítio vacante, bem como tal distribuição sugere uma repulsão mútua entre os nitrogênios primeiros vizinhos à vacância. Da comparação entre as figuras observa-se o "alongamento" que a distribuição de carga sofre ao longo da direção entre os átomos de nitrogênio e boro próximos ao defeito. Esse "desequilíbrio" de carga, em relação ao cristal perfeito, indica a tendência do nitrogênio interagir mais fortemente com o boro situado na segunda vizinhança ao defeito.

Observa-se que tendo o boro um raio atômico (0,9 Å) maior que o nitrogênio (0,7 Å), o espaço originado pela sua remoção não é "ocupado" pelos nitrogênios primeiros vizinhos ao centro da vacância. Por outro lado, verifica-se que a alta eletronegatividade (3,0 - na escala de Pauling) do nitrogênio não permite uma grande interação entre os mesmos, o que resulta no mencionado afastamento dos átomos primeiros vizinhos que por conseguinte provocam a aproximação dos boros localizados na segunda camada vizinha à vacância.

Conclui-se dos resultados expostos o domínio das interações Coulombianas nesse processo de relaxação, uma vez que a retirada do boro origina, além dos mencionados cinco

elétrons desemparelhados, quatro nitrogênios primeiros vizinhos os quais atraem carga negativa na rede do c-BN. A repulsão mútua dessa carga negativa, aliada à atração entre os nitrogênios (negativos) e os boros (positivos) segundos vizinhos à vacância, levam à configuração geométrica final do sistema.

Esses aspectos nos guiam a compreender que surge uma fraca ligação química entre os nitrogênios primeiros vizinhos à vacância. Admitindo-se que a existência de uma significativa interação entre dois átomos de nitrogênio ocorra mediante uma aproximação entre os mesmos da ordem de 1,1 Å, como observado na molécula de N_2 , podemos entender essa fraca ligação através da distância, comparativamente elevada, de 2,56 Å que separa esses átomos na rede cristalina do nitreto de boro cúbico. Entre outras características, essa fraca interação reflete-se no fato que, embora a configuração geométrica da rede do c-BN tenha sido sensivelmente alterada, essa mudança nas posições atômicas não é acompanhada nos níveis de energia dos auto-estados, os quais não sofrem modificações maiores que 40 meV em relação à estrutura eletrônica obtida para o sistema sem relaxação.

Procedendo-se a comparação com o GaN, verifica-se que a vacância de gálio também origina, em relação a outros defeitos nativos, significativas alterações na rede desse material.^[103] Particularmente para a sua fase wurtzita, a qual mostra proximidades com a estrutura cúbica, foi calculada a relaxação (acompanhada de uma leve distorção) média em torno de 0,11 Å para os átomos de nitrogênios primeiros vizinhos, correspondente a 3,6% da distância original Ga-N na rede cristalina, demonstrando que essas alterações são, proporcionalmente, pouco menores que as encontradas para o c-BN. O fato da relaxação do GaN ser proporcionalmente menor que a observada no nitreto de boro é consequência da maior distância interatômica e da maior ionicidade verificadas no nitreto de gálio, os quais provocam nesse material menores repulsões entre os nitrogênios primeiros vizinhos, comparadas com as descritas para o c-BN, ao remover-se o cátion do sistema.

É interessante notar que um estudo prévio da vacância de boro no qual utilizamos uma célula menor, composta por 16 átomos, fornece resultados qualitativos e quantitativos bastante próximos dos aqui descritos para esse sistema. Esse cálculo foi efetuado empregando o mesmo raio para as esferas simuladoras do átomo, 10 pontos especiais para a zona irreduzível de Brillouin e 1200 LAPWs. Como um dos principais aspectos, destacamos que é encontrado o mesmo estado de defeito, o qual exibe o caráter aceitador profundo originário da existência da vacância. Obtém-se esse nível tipo *p*, com sua respectiva ocupação de 3 elétrons, situado a 0,5 eV acima do topo da banda de valência, apresentando no entanto uma acentuada dispersão correspondente a 2,6 eV, consequência

do uso de uma supercélula menor.

Nota-se também que é obtida uma configuração estrutural semelhante àquela encontrada com a utilização da célula maior, isto é, a relaxação no modo simétrico ("respiratório") afastando os átomos primeiros vizinhos da impureza em cerca de 7,2% da distância B-N, com os boros segundos vizinhos sendo deslocados 0,92% dessa distância. Adicionalmente observa-se uma diminuição da energia total do sistema devida a relaxação, da ordem de 0,35 eV, não muito diferente da alteração verificada para a célula de 32 átomos.

Como já mencionamos e voltaremos a comentar no capítulo 7 deste trabalho, as conclusões baseadas na energia total calculada são mais seguras que aquelas baseadas em autovalores e autoestados de um elétron no que se refere ao tamanho das células.

Resumidamente, podemos concluir que a vacância de boro origina fortes alterações tanto eletrônicas como estruturais na rede do nitreto de boro cúbico, além de demonstrar que, dependendo da possibilidade na sua formação, tal centro nativo pode atuar como compensador de portadores tipo *n* ou como responsável por um possível caráter aceitador desse semiconductor.

4.4 Vacância de nitrogênio

Estudamos a vacância de nitrogênio utilizando a mesma supercélula adotada para o estudo da vacância de boro, a qual após a remoção do átomo de nitrogênio consiste de 31 átomos. Novamente aqui todos os parâmetros empregados no cálculo denominado BN32 foram novamente mantidos sem alteração.

Analogamente ao caso da vacância de boro, uma análise qualitativa nos mostra que a ausência de um átomo na sub-rede do nitrogênio em c-BN origina quatro orbitais não saturados, provenientes das ligações do átomo removido com os boros primeiros vizinhos. Porém, agora são três os elétrons remanescentes dessas ligações, dos quais dois irão ocupar um nível tipo *s* enquanto que o terceiro irá se localizar em um estado tipo *p* compatível com a simetria do sistema.

Na seção anterior, observamos que os primeiros vizinhos à vacância de boro são átomos de nitrogênio que interagem entre si na formação dos estados de defeito, tipo *s* e tipo *p*, cujas respectivas posições em energia podem ser compreendidas a partir da contribuição dos orbitais atômicos 2s e 2p do N para a estrutura de bandas do cristal perfeito. Dessa forma, verificamos que o estado de defeito tipo *s* situa-se próximo do fundo da banda de valência que é originada principalmente pelo orbital atômico 2s do nitrogênio, enquanto o

nível tipo p localiza-se acima do topo da banda de valência que é formado pela majoritária contribuição do orbital atômico $2p$ desse mesmo átomo.

Procedendo-se semelhante análise para o sistema vacância de nitrogênio, podemos estimar a posição em energia dos mencionados estados de defeito tipo s e tipo p originados também por este centro. Primeiramente observamos que, para a estrutura de bandas do c -BN, a contribuição dos orbitais atômicos dos átomos de boro, no caso os primeiros vizinhos à vacância, ocorre mais significativamente para a parte superior da banda de valência (orbital $2s$) e fundo da banda de condução (orbital $2p$).

Considerando que, além do valor alto para o gap do c -BN, a parte superior da banda de valência encontra-se aproximadamente 12 eV acima da parte inferior, podemos esperar que os estados de defeito induzidos pela vacância de nitrogênio possuam valores de energia acima dos correspondentes níveis de defeito originados pela vacância de boro, portanto, prevê-se que o nível tipo s localiza-se na região próxima ao topo da banda de valência, enquanto o estado tipo p situe-se na região do fundo da banda de condução.

Efetivamente, confirmando esses aspectos, a estrutura eletrônica resultante do nosso cálculo mostra que a vacância de nitrogênio dá origem a um nível de simetria a_1 , com dupla ocupação, ressonante na banda de valência e um segundo estado, de simetria e preenchido com um elétron. Esse último estado situa-se a 0,10 eV abaixo do fundo da banda de condução, apresentando uma dispersão de 0,41 eV, o que faz com que a faixa de energia relativa ao mesmo chegue a sobrepor-se aos estados do fundo da banda de condução. A figura 4.4 mostra esquematicamente a posição desse nível de defeito em relação ao gap do c -BN, estado esse que, em princípio, não só poderia responder pelo carácter intrínseco tipo n observado experimentalmente em grande parte das amostras de c -BN, como também por uma possível estrutura hiperfina (análogo ao h -BN), não detectada no sinal de EPR desse material. Entretanto, uma conclusão definitiva a respeito desta importante constatação depende de estudos adicionais que faremos neste trabalho.

Concernente ao fundo da banda de valência, a vacância de nitrogênio provoca nesse estado uma menor perturbação do que aquela induzida pela vacância de boro. Pode-se atestar esse menor efeito pelo aumento de 0,11 eV da energia desse orbital, comparado ao valor de 0,25 eV apresentado pela vacância de boro.

Salienta-se que os recentes cálculos,^{[120][121]} a respeito da vacância de nitrogênio fornecem resultados semelhantes aos aqui obtidos no que se refere à posição de energia do estado próximo ao fundo da banda de condução. No entanto, em relação ao nível totalmente ocupado (tipo s) e de menor energia, ambos trabalhos citados o encontraram

Figura 4.4: Representação esquemática do nível de energia induzido pela vacância de nitrogênio no *c*-BN. As esferas representam os elétrons e os círculos os buracos. O gap apresentado corresponde ao valor experimental, 6,3 eV [1]. E_v e E_c denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

localizado no interior do gap, pouco acima do topo da banda de valência, diferentemente do nosso cálculo que fornece tal estado ressonante na banda de valência. A comparação do nosso resultado, relativo à posição desse nível, com os obtidos nesses trabalhos, os quais são baseados em métodos menos rigorosos, como aproximações tipo *tight-binding* (que só levam em consideração a interação entre os primeiros vizinhos ao centro) ou modelagem do sistema através de aglomerados, mostra a importância da correta descrição, como a fornecida pelo FLAPW, das interações entre os átomos próximos à região do defeito, possibilitando obter-se uma localização confiável dos estados de defeito. Como será discutido ainda neste capítulo, a interação entre esses átomos vizinhos reflete-se na separação entre os níveis originados pelo defeito, tornando mais claro os motivos das diferenças entre os nossos resultados e aqueles apresentados nas referências [120,121].

Para uma melhor análise comparativa dos resultados obtidos para as duas vacâncias, mostramos nas tabelas 4.3 e 4.4 o resumo das principais características desses sistemas. Na

Tabela 4.3: Características dos níveis de defeito obtidos para os sistemas com vacância de B (V_B) e de N (V_N). As energias estão em eV e relacionadas ao topo da banda de valência (E_v) e ao fundo da banda de condução (E_c).

	Simetria	Ocupação	Energia	Dispersão
V_B	t	3	$E_v+0,5$	0,91
V_N	e	1	$E_c-0,1$	0,41

parte (a) da figura 4.5, mostramos a densidade de carga de valência do sistema vacância de nitrogênio, onde nota-se que as cargas remanescentes dos boro primeiros vizinhos, distintamente do caso da vacância de boro, se rearranjam de forma a originar ligações químicas entre os mesmos, não ocupando a região da vacância, a qual se apresenta praticamente sem carga.

Se observarmos que a distância entre dois átomos de boro pertencentes à primeira camada de vizinhos ao centro de defeito, correspondente a 2,56 Å, é comparável à distância entre átomos vizinhos no boro cristalino (~ 2 Å), compreendemos o aparecimento da ligação entre esses átomos, fato que não ocorre com os átomos de nitrogênio primeiros vizinhos no caso de vacância de boro, como descrito na seção anterior.

A figura denota também que os átomos de boro primeiros vizinhos tendem a perder carga, em relação ao cristal perfeito, com a remoção do nitrogênio. Isto pode ser comprovado, apesar das ressalvas expostas na seção anterior a respeito da carga nas esferas, através da quantidade de carga existente nas mesmas. Após a minimização da energia total, verifica-se que as esferas desses quatro átomos de boro mencionados perdem no conjunto cerca de 0,16 elétron.

A sobreposição da banda de energia proveniente do nível de vacância aos níveis de condução, caracteriza o estado de defeito como delocalizado. Podemos confirmar essa afirmação através da figura 4.5(b) que apresenta a densidade de carga desse estado, demonstrando que além da concentração de carga nos boro primeiros vizinhos, surge uma forte densidade sobre a segunda camada de nitrogênio. O tamanho da célula restringe a vizinhança ao defeito somente até esse átomo, não permitindo portanto confirmarmos o grau da referida delocalização. Tal distribuição mostra que parcela dessa carga localiza-se entre cada átomo de boro primeiro vizinho e o seu interstício tetraédrico. Esses aspectos

Tabela 4.4: Características estruturais obtidas para os sistemas com vacância de $B(V_B)$ e de $N(V_N)$ relativas à relaxação (em Å) dos primeiros vizinhos (Δd_1) e segundos vizinhos (Δd_2) do defeito, com suas respectivas porcentagens em relação a distância $B-N$ e as correspondentes diminuições (em eV) da Energia Total (ΔE_T) de cada sistema. A referência para a energia total é o defeito sem relaxação.

	Δd_1	$\%(\Delta d_1)$	Δd_2	$\%(\Delta d_2)$	ΔE_T
V_B	0,10	6,4	0,02	1,4	0,45
V_N	0,03	1,6	-	-	0,08

reforçam a afirmação anterior de que os átomos de boro próximos à vacância constroem ligações químicas entre si. Os elétrons dos orbitais pendentes criados pela remoção do átomo de nitrogênio interagem fortemente, refletindo este fato em um distanciamento considerável entre os valores da energia dos orbitais tipo s e tipo p oriundos do defeito. Distintamente da vacância de boro, onde a pequena interação dos átomos primeiros vizinhos não acarreta o aumento tão significativo da energia do nível tipo p , nesse caso a acentuada interação induz uma grande alteração do topo da banda de valência, produzindo uma separação de mais de 10 eV entre esses níveis s e p e, conseqüentemente, posicionando o estado de energia mais alta (tipo p) próximo ao fundo da banda de condução. Podemos entender este orbital p de forma similar ao que ocorre em uma molécula diatômica, cujos estados p originam ligações σ e π , sendo que nesse caso da vacância de nitrogênio o orbital π , de energia mais baixa situa-se próximo ao fundo da banda de condução, enquanto o orbital σ encontra-se ressonante nessa banda. Isto explica a origem do nível de defeito que encontramos ocupado com um elétron na vacância de N.

Observa-se que a concentração de carga associada ao nível da vacância, sendo bastante acentuada sobre os átomos de boro primeiros vizinhos e quase nula na região da vacância, de certa forma assimila-se à distribuição de carga verificada nos centros de cor.

A exemplo da vacância do cátion nos nitretos de boro e gálio, encontramos fortes semelhanças entre as características eletrônicas provindas da vacância de nitrogênio existente na rede desses materiais. Os cálculos para esse defeito em GaN efetuados através de métodos LDA, determinam o caráter doador relativo a esse centro, exibido também através de um orbital ocupado com um elétron.^[103,104] O nível responsável por esse caráter, como no caso do nitreto de boro, é encontrado na fronteira da banda de condução, sendo que para o GaN ele está aproximadamente 0,8 eV acima do fundo da banda de condução

Figura 4.5: Densidades de carga de valência (a) e do nível tipo p existente no gap (b), no plano (110), originadas pela vacância de nitrogênio. Os espaçamentos entre os contornos são $0,14$ elétron/ $\text{\AA}^3$ (a) e $0,007$ elétron/ $\text{\AA}^3$ (b).

Podemos também observar a semelhança existente entre as densidades de carga do orbital referente à vacância de nitrogênio nesses dois semicondutores. Os gálions primeiros vizinhos ao centro da vacância promovem ligações químicas parecidas com as ligações metálicas existentes no gálion *bulk*. Analogamente ao que ocorre no c-BN, verifica-se serem tais ligações possíveis em função da distância entre os referidos átomos de gálion ser próxima aquela verificada no gálion metálico. Em ambos os compostos, essa ligação entre os vizinhos à vacância de nitrogênio, promove a mencionada separação entre os níveis do defeito, isto é, a_1 e t_2 (no caso do GaN), ou a_1 e e (para o c-BN), situando em energia o estado ocupado com um elétron em posições semelhantes na estrutura de níveis dos respectivos materiais.

Esse aspecto é reforçado pela observação que em outros semicondutores III-V, como o GaAs, por exemplo, cuja distância entre os átomos de Ga é cerca de 20% maior que a distância entre esses átomos no GaN, a separação entre os níveis de defeito a_1 (s) e t_2 (p) é bem menor, da ordem de 1eV. Estes níveis são bem localizados, como níveis

(ressonâncias) profundos.

É interessante notar que os resultados que obtemos para o c-BN e aqueles encontrados para o GaN provêm da descrição correta das interações eletrônicas entre os cátions vizinhos à vacância. Dessa forma, explica-se porque os resultados baseados nos cálculos mencionados *tight binding* ou no modelo de aglomerados, não permitindo a melhor descrição dessas interações, encontram uma menor separação entre esses referidos níveis, conseqüentemente posicionando o estado tipo *s* no interior do *gap*, quer seja no nitreto de boro^[120] ou no GaN.^[123]

A remoção do átomo de nitrogênio não provoca grandes modificações estruturais na rede cúbica cristalina. Efetivamente, a fraca relaxação do sistema fica restrita ao modo "respiratório" dos primeiros vizinhos da vacância, mantendo a simetria T_d ao redor do defeito. Conforme observa-se na tabela 4.4, o deslocamento desses primeiros vizinhos é de 0,03 Å equivalente a 1,6% da distância B-N, sendo que tal deslocamento ocorre no sentido desses átomos de boro afastarem-se do centro da vacância. Coerente com a pequena alteração estrutural, a diminuição de energia total com a realização da relaxação do sistema é de apenas 0,08 eV, sendo, como atesta a referida tabela, bem menor que a variação verificada para tal grandeza no sistema que simula a vacância de boro. Outra característica da pequena perturbação decorrente do rearranjo cristalino é a alteração sofrida pelos níveis de defeito, a qual não é superior a 30 meV. A ausência do nitrogênio perturba a rede cristalina em uma escala bem menor do que o faz a retirada do boro, onde nesse último caso podemos também atribuir parcela da acentuada alteração a remoção de um átomo de maior tamanho.

Semelhantes resultados aos obtidos com a utilização da célula formada por 32 átomos, são também encontrados com a adoção da célula composta por 16 átomos. Nesse cálculo realizado com a célula menor, o estado tipo *p* proveniente da vacância de nitrogênio encontra-se ocupado com um elétron 0,3 eV abaixo do fundo da banda de condução, sendo de 2,27 eV a dispersão referente ao mesmo. Em relação às características estruturais do centro, verifica-se o deslocamento somente dos primeiros vizinhos (no modo "respiratório") de 3,2% da distância B-N, sendo esse afastamento em relação ao centro da vacância um pouco maior que o observado com a célula maior. A maior relaxação do sistema verificada com essa célula menor também pode ser avaliada através da diminuição de 0,20 eV da energia total, comparada aos 0,08 eV obtida ao proceder-se os deslocamentos atômicos na célula de 32 átomos. No entanto, o estudo das vacâncias atesta que a célula de 16 átomos já fornece valores satisfatórios na descrição de boa parte dos aspectos inerentes a esses

sistemas, indicando dessa forma que a célula de 32 átomos aqui utilizada produz uma boa convergência dos resultados.

Ressalta-se que, também estruturalmente, a vacância de nitrogênio em GaN fornece resultados muito semelhantes aos aqui obtidos para esse defeito no nitreto de boro cúbico. Em analogia ao que ocorre no c-BN, essa vacância produz perturbações na rede do GaN que são bem menos acentuadas que a vacância do cátion nesse mesmo semicondutor. A configuração geométrica calculada para a vacância de nitrogênio na fase wurtzita do GaN exibe uma distorção levemente maior que a obtida no caso da vacância de gálio, sendo que o afastamento médio dos átomos de gálio primeiros vizinhos ao defeito está em torno de 0,03 Å, correspondente a cerca de 1% da distância Ga-N apresentada para os sítios cristalinos não relaxados.^[103] Observa-se aqui que, também para a vacância de nitrogênio, proporcionalmente os valores das relaxações da rede do GaN são próximos e pouco menores aos encontrados em nosso trabalho para a vacância de nitrogênio no nitreto de boro cúbico.

Essa semelhança entre ambos os nitretos no que se refere aos efeitos das vacâncias do nitrogênio e dos correspondentes cátions nas respectivas redes, a freqüente verificação da desproporção estequiométrica favorável ao cátion (especialmente nos crescimentos de filmes finos) e ainda o caráter tipo *n* intrínseco apresentado pelas amostras desses materiais levariam a apontar a vacância de nitrogênio como a responsável pelas características doadoras observadas nesses dois semicondutores. No entanto, conforme mostram os autores da referência [103], a elevada energia de formação, com a conseqüente baixa concentração desses centros no GaN, induz a conclusão que tal situação pode não ser verdadeira.

Procedemos no capítulo 7 a descrição do cálculo das energias de formação dos centros aqui estudados, o que nos permitirá analisar de forma mais realística o comportamento desses defeitos nativos na rede do c-BN.

4.5 Interações hiperfinas

Como salientado, um dos objetivos básicos de nosso trabalho consiste em mostrar a aplicabilidade de um método como o FLAPW em um estudo como o aqui desenvolvido. Conforme já mencionado, uma das grandes vantagens do método FLAPW, quando comparado, por exemplo, como o método do pseudopotencial é que o primeiro fornece uma realística descrição dos estados eletrônicos na região do caroço atômico. Esta descrição permite o cálculo de parâmetros ligados à interação hiperfina de contato entre os estados

eletrônicos do defeito e os núcleos dos átomos vizinhos ao mesmo, fornecendo diversas informações importantes a respeito do centro estudado.

A introdução desse capítulo demonstra como é relevante essa interação no estudo da vacância nos nitretos, especialmente a vacância de nitrogênio, defeito ao qual são atribuídos os espectros de ressonância paramagnética detectados no BN e no GaN, tornando valioso um cálculo *ab-initio* das interações magnéticas hiperfinas, como o aqui efetuado para o c-BN.

As técnicas de ressonância magnética, nas suas várias formas, como Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Ressonância Magnética Nuclear Eletrônica (ENDOR), Ressonância Magnética Detectada por Ótica (ODMR), etc., constituem-se em métodos experimentais de grande importância na caracterização de defeitos em sólidos. As principais características dessas técnicas é que elas fornecem a simetria do defeito, a natureza dos átomos que o compõe, a natureza dos estados eletrônicos do defeito e os valores das funções de onda nos núcleos vizinhos ao mesmo. Estas informações permitem, juntamente com os cálculos teóricos, a construção de modelos microscópicos para os centros. O método FLAPW é potencialmente um dos poucos esquemas teóricos que permitem acessar os espectros de ressonância obtidos para os nitretos aqui descritos.

Nas seções anteriores, o estudo da estrutura eletrônica de um material, envolvendo as interações entre a distribuição dos seus elétrons com os núcleos existentes no sistema, foi realizado considerando-se esses últimos como cargas pontuais. No entanto, as considerações do tamanho não finito do núcleo, bem como da distribuição de carga não esférica no interior do mesmo, nos levam às chamadas interações hiperfinas, cujos efeitos embora bem menores do que aqueles produzidos pelas interações Coulombianas, são mensuráveis e extremamente importantes na análise dos centros paramagnéticos.^[91]

As interações hiperfinas podem ser classificadas em eletrostáticas e magnéticas. A primeira delas é decorrente da interação da densidade de carga eletrônica $\rho_E(\vec{r}_E)$ com a densidade de carga nuclear $\rho_N(\vec{r}_N)$, cuja energia no sistema MKS é dada por

$$E_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_e(\vec{r}_e)\rho_N(\vec{r}_N)}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|} d\vec{r}_e d\vec{r}_N \quad (4.1)$$

A expansão do termo $\frac{1}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|}$ em harmônicas esféricas e a consideração da pequena carga eletrônica no volume nuclear, permite-nos escrever a energia E_E acima como

$$E_E = E_E^1 + E_E^2 \quad (4.2)$$

sendo que:

$E_E^1 \rightarrow$ envolve os momentos de multipolos nucleares (onde $l=0$ descreve a interação Coulombiana) e somente os termos multipolares ($l \geq 2$) contribuem para a interação hiperfina, acarretando desdobramentos da ordem de apenas 10^{-8} eV nos níveis de energia do espectro eletrônico. Este termo é dependente das simetrias das densidades de carga nuclear e eletrônica e, portanto, nulo em muitos casos.

$E_E^2 \rightarrow$ é função das densidades médias esféricas de ρ_e e ρ_N , onde apenas o termo monopolar ($l=0$) é significativo. Produz somente um deslocamento nos níveis não perturbados da interação Coulombiana.

Por sua vez, a interação hiperfina magnética é decorrente da existência de momentos magnéticos resultantes dos estados eletrônicos e nucleares. Essa interação pode ser tratada como a interação do momento magnético nuclear ($\vec{\mu}_N$) com o campo magnético formado, sobre o núcleo, devido aos estados eletrônicos que incluem o movimento orbital e o spin dos elétrons.

A energia de interação devida ao momento magnético orbital pode ser escrita como:

$$E_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i 2\beta(\vec{\mu}_N \cdot \vec{l}_i) \langle r_i^{-3} \rangle_i \quad (4.3)$$

onde $\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}$ é o magneton de Bohr, l o número quântico orbital do elétron i , cujo "raio médio" de sua trajetória, em relação ao núcleo, é dado por $\langle r_i^{-3} \rangle_i$. Como os elétrons em orbitais, com os mesmos números quânticos n , l , tem o mesmo valor de $\langle r_i^{-3} \rangle$ e o momento angular total de uma camada fechada é zero, só contribuem para E_L , os elétrons que estão em orbitais parcialmente ocupados. Dessa forma temos:

$$E_L = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta(\vec{\mu}_N \cdot \vec{L}) \langle r_i^{-3} \rangle \quad (4.4)$$

sendo $\vec{L}$ o momento angular total dos elétrons.

Em sólidos, o fato de muitos átomos possuírem o valor de $\vec{L}=0$ faz com que em geral a interação hiperfina magnética de interesse recaia somente no termo originado pelo spin. A energia desse acoplamento entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético gerado pelo spins dos elétrons ($\vec{B}_e$) é dada por

$$E_S = \vec{\mu}_N \cdot \vec{B}_e \quad (4.5)$$

Classicamente, obtém-se esses termos através da interação entre os dipolos dos elétrons ($\vec{\mu}_e$) e do núcleo ($\vec{\mu}_N$) separados pela distância $\vec{r}$. Dessa forma, podemos separar as contribuições para $\vec{B}_e$ devido à densidade de carga "dentro" e "fora" do núcleo. O termo correspondente à densidade de carga "fora" do núcleo, proveniente da interação anisotrópica dipolar, é dado por:

$$E_d = -\frac{\mu_0}{4\pi} g\beta \frac{\mu_N}{I} \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (4.6)$$

onde g é o fator giromagnético do elétron, $\vec{S}$ denota o spin total dos elétrons e $\vec{I}$ o momento nuclear de spin, o qual se relaciona com $\vec{\mu}_N$ através de:

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad (4.7)$$

sendo g_N e β_N , respectivamente, o fator e o magneton do spin nuclear.

Essa contribuição também se anula na ocorrência de densidades esféricas simétricas de spin eletrônico, assim como para densidades cujos orbitais estejam totalmente preenchidos ou semipreenchidos (no acoplamento $\vec{L} \cdot \vec{S}$).

Por sua vez, o termo isotrópico, denominado campo hiperfino de contato, é originário da probabilidade não nula dos elétrons de orbitais tipo s estarem no núcleo. Esse acoplamento é descrito pela expressão:

$$E_c = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g\beta \vec{\mu}_N \cdot \vec{S} \sum_{ns} |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \quad (4.8)$$

onde $|\psi_{ns}(0)|^2$ é a densidade de probabilidade eletrônica com *spin up* ($\uparrow$) e *spin down* ($\downarrow$) sobre o núcleo. Portanto, o campo de contato é dado por:

$$\vec{B}_c = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g\beta \vec{S} \sum_{ns} |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \quad (4.9)$$

Quanticamente, o acoplamento magnético de spin pode ser descrito pela Hamiltoniana:

$$H_{HF} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (4.10)$$

cuja diferença entre os seus autovalores, detectada pelos picos de ressonância observados através da introdução de um campo magnético externo à amostra, é proporcional as componentes do tensor de acoplamento $\bar{A}$ e ao número quântico m_I (projeção no eixo z do momento nuclear), o qual por sua vez assume $2I+1$ valores. Esse espectro, obtido experimentalmente, permite uma caracterização do centro paramagnético, revelando o valor de I e, conseqüentemente, o tipo de átomo envolvido, enquanto que a simetria observada para o tensor $\bar{A}$ reflete o comportamento da função de onda eletrônica próxima ao defeito.

O espectro típico de EPR encontrado para o h-BN não dopado está mostrado na parte (a) da figura 4.6, fornecendo uma estrutura composta por 10 linhas com um fator g variando entre 2,0027 e 2,0032, próximo do fator do elétron livre ($g = 2,0023$). Tal espectro, como anteriormente mencionado, é atribuído a interação do spin de um elétron desemparelhado originário da vacância de nitrogênio com três átomos de boro primeiros vizinhos. Essa interação ocorre com os isótopos pesados de boro ^{11}B que possuem o spin nuclear $I = 3/2$, os quais surgem na proporção de 80% contra os restantes 20% de sítios da subrede do boro que são ocupados pelo ^{10}B .

A estrutura hiperfina encontrada fornece a largura pico a pico entre 4 e 6 Gauss e a constante de interação hiperfina (A) variando de 7,1 a 8 Gauss, com os correspondentes valores para o campo de contacto situando-se entre 7,7 e 8,2 KGauss. Essas medidas permitem obter o valor da densidade de carga ($|\psi|^2$) desse centro no sítio dos átomos de boro, o que resulta na faixa de 0,98 a 1,05 10^{23} cm^{-3} .

Na parte (b) da figura 4.6 são apresentadas as estruturas obtidas para duas distintas amostras de c-BN, compostas por uma linha simples com o valor de g do elétron variando entre 2,0023 e 2,0025. Essas estruturas, que apresentam o valor de pico a pico oscilando na faixa de 20 a 30 Gauss, mostram a presença de um elétron desemparelhado, no entanto não exibem a interação hiperfina, denotando ou um pequeno valor para o campo de contato ou uma baixa concentração de centros paramagnéticos.

Complementando o quadro descrito sobre as informações experimentais, que são admitidas serem relacionadas à vacância de nitrogênio, nota-se que o espectro de EPR obtido por Fanciulli e colaboradores^[91] em GaN cúbico, mostrado na parte (c) da figura 4.6, exibe estrutura semelhante àquela observada para o c-BN, demonstrando que também esse sistema não apresenta a interação hiperfina.

Estamos agora em condições de, utilizando os resultados que obtivemos para a vacância

Figura 4.6: Espectros de EPR obtidos para o h-BN (a), c-BN (b) e c-GaN (c). As figuras a e b foram extraídas da referência [114] e figura c da referência [91].

de nitrogênio, verificar a possibilidade deste centro estar relacionado ao espectro medido para o c-BN e apresentado na figura 4.6. Conforme descrito anteriormente, existe uma grande possibilidade do centro V_N no estado fundamental conter um elétron desemparelhado localizado em um nível de energia presente no *gap* próximo ao fundo da banda de condução. Este fato explicaria o sinal de EPR encontrado, além de tornar o material tipo *n*, como também é observado.

Para confirmar com segurança a identificação do centro V_N como responsável pelo sinal de EPR observado, precisamos ainda calcular o campo de contacto nos núcleos de ^{11}B primeiros vizinhos, que faremos em seguida, e examinarmos as condições de estabilidade deste centro, o que realizaremos no capítulo 7 deste trabalho.

A partir do conhecimento da distribuição eletrônica da carga autoconsistente do sistema sobre os núcleos dos átomos de boro primeiros vizinhos ao centro de defeito, utilizamos a equação (4.9) para procedermos o cálculo do campo de contacto dessa interação para o sistema vacância de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.5, comparados aos respectivos valores experimentais encontrados para o nitreto de boro na

Tabela 4.5: Campo de contacto (B_c) e densidade de carga $|\psi|^2$ nos átomos de boro primeiros vizinhos à vacância de nitrogênio no c-BN calculados pelo FLAPW. Os valores experimentais obtidos para o h-BN^[114] são mostrados para comparação. Essas mesmas quantidades calculadas, a partir do conceito de impureza hidrogenóide (ver texto), nos compostos c-BN e c-GaN estão denotadas, respectivamente, por BN_{hid} e GaN_{hid} .

	$ \psi ^2$ (10^{23}cm^{-3})	B_c (KGauss)
c-BN	6,61	52,9
h-BN	1,05	8,2
BN_{hid}	0,04	0,32
GaN_{hid}	0,0006	0,005

forma de grafite (h-BN).

Em virtude do nível ocupado com um elétron originado pela vacância de nitrogênio exibir, tanto no c-BN como no c-GaN, características de estado delocalizado, consideramos também, para comparação, o comportamento limite desse elétron como se estivesse, em ambos materiais, ligado à uma impureza tipo hidrogenóide. A tabela 4.5 mostra os valores calculados através dessa consideração. Nesse modelo, o elétron de massa m^* (cujos respectivos valores foram obtidos da tabela 3.5), é descrito pela função de onda do átomo de hidrogênio dentro do material de constante dielétrica ϵ . Para tais constantes dielétricas, utilizamos os valores $\epsilon = 4,78$ para o c-BN e $\epsilon = 4,14$ para o c-GaN que foram extraídos da referência [74].

Através dos dados expostos na tabela 4.5, verificamos que o valor calculado para o campo de contato no c-BN é cerca de 6 vezes superior ao valor experimental observado para o BN hexagonal. No entanto, a detecção de apenas uma linha simples na estrutura de EPR contrasta com esse resultado. Poderíamos conjecturar que o tamanho da célula aqui empregada não descreva satisfatoriamente um estado delocalizado, aprisionando artificialmente carga ao redor do defeito. Esse efeito provoca o aumento do valor de $|\psi|^2$, acarretando o aumento do campo de contato calculado. Todavia, o aumento do tamanho da célula produziria valores para $\tilde{B}_c$ que tenderiam ao seu valor mínimo, ditado pelo modelo hidrogenóide. Como demonstra a tabela 4.5, tal valor limite para o c-BN seria passível de detecção, embora o mesmo não se possa dizer para o caso do c-GaN.

A partir desses resultados, podemos argumentar que os espectros de EPR apresentados

pelos nitretos cúbicos, exibidos na figura 4.6, seriam produzidos por algum outro tipo de centro que não a simples vacância de nitrogênio. Esta conclusão é perfeitamente compatível com o resultado que mostramos no capítulo 7 para a energia de formação do centro V_N , da ordem de 8 eV, portanto, indicando que se a vacância de nitrogênio existir em seu estado neutro no material, a sua concentração seria muito baixa para ser observada por EPR.

Capítulo 5

Estudo da impureza de Berílio em c-BN

5.1 Introdução

A importância do nitreto de boro em sua fase cúbica tem guiado os pesquisadores a investigações sobre impurezas e defeitos em sua rede cristalina. O fato desse semiconductor possibilitar as dopagens tipos p e n e, especialmente, a construção da já citada primeira junção p - n desse composto^[50] intensificou tal interesse. A dificuldade no crescimento de amostras de alta qualidade, tanto com relação ao tamanho quanto à pureza, faz com que os valores experimentais existentes relacionados às impurezas em c-BN sejam passíveis de incertezas, além do fato de algumas transições eletrônicas observadas não poderem ainda ser atribuídas com exatidão ao centro responsável pela mesma. Nesse contexto, o estudo teórico de algumas impurezas que auxiliem a elucidar algumas dessas incertezas torna-se extremamente importante na busca do controle da dopagem nesse material.

A partir do trabalho pioneiro do crescimento de c-BN efetuado por Wentfort,^[5] observou-se para esse composto a possibilidade de dopagens tipo n e p , a qual foi confirmada por esse mesmo pesquisador em um trabalho posterior.^[124]

No crescimento desse material *bulk* sem a presença de dopantes intencionais, Halperin e Katzir,^[55] detectaram através do sinal obtido com efeitos termoelétricos, o caráter intrínseco tipo n , embora os demais métodos, como absorção óptica, termoluminescência, fotocondutividade e eletroluminescência utilizados nesse mesmo trabalho não confirmaram tal resultado. A princípio, como no caso do nitreto de gálio, conjectura-se a possibilida-

de desse caráter advir de vacâncias de nitrogênio ou, como sugerem alguns autores, da existência de carbono na rede cristalina.

Um dos candidatos naturais ao tipo de dopagem *p* para o nitreto de boro *zinc-blende* é o berílio quando substituindo átomos de boro, similar ao que ocorre quando o Be substitui o Ga em GaAs.^[125,126] Para a obtenção dessa condição, essas impurezas devem ser suficientemente abundantes para, adicionalmente, compensar os doadores intrínsecos *n*. A impureza de berílio adquire maior importância por ser até recentemente a única capaz de fornecer, inequivocamente, o caráter tipo *p* do c-BN, embora sua posição na rede cristalina ao conferir tal propriedade seja ainda desconhecida. Outros possíveis candidatos como zinco, magnésio, lítio e o próprio boro, aparentemente não possuem essa propriedade.^[124]

Como é hoje bem sabido o magnésio é o dopante típico em GaN responsável pelo caráter *p* do material. O Mg substitui o Ga e gera um nível aceitador raso próximo ao topo da banda de valência. Este efeito ocorre tanto para o GaN na fase wurtzita,^[102,127-129] como na fase cúbica.^[130] Entretanto, este comportamento não tem sido observado se o magnésio substituir o B em BN, sendo possível que relaxações e/ou distorções da rede venham a produzir um nível profundo ao invés de um nível raso. Nesse caso é interessante comparar os raios covalentes do Mg (1,6 Å) com aqueles do Ga (1,5 Å) e do B (0,9 Å). Os efeitos do Mg na rede do c-BN constituem uma das muitas propriedades desse material dopado que necessitam ser investigadas.

Ainda em relação a essa impureza, recentemente foi relatada a obtenção de filme fino de c-BN dopado com magnésio, ao qual foi atribuído o caráter *p* observado na amostra.^[51] No entanto, ressalva-se que o filme crescido nesse trabalho era composto em grande parte pela fase hexagonal, cuja menor densidade talvez possibilite maiores condições de abrigar o átomo de magnésio.

Por outro lado, a dopagem tipo *n* é observada com a implantação de silício e enxofre na rede desse composto. O enxofre quando adicionado ao c-BN origina um nível cuja energia de ativação é de 0,05 eV em relação a banda de condução.^[124] Já o silício quando implantado em uma dosagem de 5% em peso da amostra, gera um estado abaixo da banda de condução, cuja energia de ativação se encontra em 0,24 eV.^[50] Ressalta-se a importância dessas dopagens com a exemplificação da recente construção do primeiro diodo de c-BN, produzido através da junção *p-n*, a qual foi obtida com berílio e silício utilizados como dopantes no crescimento, a alta temperatura e pressão, do nitreto de boro cúbico.^[50]

Complemente-se que ainda é incipiente a investigação de outras importantes impure-

zas, intencionais ou não, introduzidas no nitreto de boro cúbico, entre as quais destacamos o carbono que, como relatado no capítulo anterior, presumivelmente possui um papel relevante na estabilização da vacância de nitrogênio, assim como na origem ainda controversa do caráter *n* desse semicondutor.

O primeiro trabalho a respeito do berílio em c-BN surgiu já nos pioneiros crescimentos desse composto efetuados por Wentorf.^[124] O autor relata a obtenção, em altas pressões e temperaturas, de monocristais de nitreto de boro cúbico com tamanho de 0,7 mm, ao qual adicionou até 1% de berílio (em peso), observando, através de medidas termoeletricas, o caráter *p* do material. Os valores típicos de resistividade medidos para amostras dopadas foram da ordem de 10^3 ohm.cm, embora resistividades tão baixas quanto 200 ohm.cm (a 25 °C) tenham sido obtidas. A partir do conhecimento das resistividades das amostras, foi estimada a energia de ativação entre 0,19 e 0,23 eV, atribuída ao nível aceitador da impureza. Segundo o autor, o tamanho e a não uniformidade dos cristais não permitiram medidas de absorção óptica ou experimentos de efeito Hall.

Outra importante característica observada é o fato da cor do c-BN tornar-se azul após a introdução do berílio, sendo que ao crescer a concentração da impureza, esse azul adquire gradativamente uma tonalidade mais profunda, diminuindo a translucidez da amostra. Apesar do átomo de berílio estar diretamente relacionado a estes efeitos descritos, até o momento nada se sabe a respeito do modelo microscópico desse centro (ou centros). É interessante notar que o c-BN, segundo o autor, adquire uma cor semelhante àquela exibida pelo diamante quando dopado por átomos de boro.^[131] Observando-se que a impureza de boro em diamante é equivalente ao Be no nitreto de boro cúbico, pode-se especular que centros análogos estariam originando esse efeito nestes materiais.

Passado um período relativamente longo, em 1987, o berílio voltou a ser utilizado como dopante em c-BN para a obtenção de semicondutor tipo *p* na fabricação, por Mishima e colaboradores,^[50] da referida primeira junção *p-n* baseada nesse composto. Nesse trabalho os autores relatam terem obtido, a partir do c-BN em pó, um monocristal com tamanho de aproximadamente 1mm, através do emprego do método de solvente. Com a condição de 5,5 GPa e 1700 °C no interior da célula, utilizando-se um solvente a base de lítio, ao qual foi adicionado 1%, em peso, de berílio, a amostra é precipitada na base da célula, mantida em baixa temperatura. Novamente aqui os autores observam a característica cor azul do c-BN devida a existência do berílio no material. As amostras dopadas apresentaram a resistência elétrica entre 10^2 a 10^3 ohm, sendo que através destas medidas foi obtida a energia de ativação de $0,23 \pm 0,02$ eV para o nível de impureza. Além dessa, uma outra

energia de ativação, com característica de nível profundo, estimada em $1,11 \pm 0,15$ eV, foi observada para amostras não dopadas que apresentavam alta resistividade elétrica e caráter tipo *n*.

O mais recente trabalho experimental sobre berílio em c-BN *bulk* foi efetuado por Taniguchi e colaboradores^[132] que descrevem a sinterização de um policristal tipo *p* em condições de temperatura e pressão de, respectivamente, 2100°C e 7,7 GPa. Aqui também utilizando-se um catalizador a base de lítio, elemento cuja concentração na amostra final mostrou-se insignificante, o policristal de c-BN é crescido a partir do pó de nitreto de boro *zinc-blende*, o qual por sua vez tem o h-BN como precursor de sua sinterização. Foi adicionado ao solvente 3% da impureza de berílio em peso, segundo os autores a melhor razão de mistura, pois a medida que se aumenta a quantidade da impureza a amostra torna-se maior e mais irregular, caracterizando a interferência do dopante na nucleação do cristal. Salienta-se que, uma vez mais, é relatada a influência do berílio tornando o composto azul, ratificando trabalhos anteriores.

As resistências elétricas medidas para o c-BN dopado foram cerca de 10 vezes maiores que aquelas obtidas na referência [50], característica atribuída pelos autores ao fato do policristal apresentar contornos de grão, o que aumentaria a resistência do material quando comparado ao monocristal investigado naquele trabalho. A alta resistência verificada nas amostras com baixa concentração de impurezas permitiu a detecção de corrente elétrica somente nas amostras que apresentavam, no c-BN em forma de pó, uma concentração de Be dopante maior que 800 ppm (parte por milhão). Nas amostras com as concentrações de berílio entre 800 ppm e 4500 ppm os autores efetuaram medidas da resistência elétrica em função da temperatura, obtendo as energias de ativação relacionadas aos centros existentes no composto. Dada a importância para os nossos estudos desses resultados experimentais ligados ao Be, transcrevemos da referência [132] a figura 5.1, que fornece o resumo dos resultados encontrados nesse trabalho.

Observamos que as energias de ativação relacionadas ao dopante, obtidas através da derivada das curvas mostradas nessa figura, para as amostras com concentrações de berílio entre 1700 ppm e 4500 ppm (curvas intermediárias da figura 5.1), encontram-se entre 0,26 e 0,35 eV. A referida figura mostra também, a título de comparação, na curva mais inferior, o resultado para a energia de ativação no monocristal dopado com berílio obtida na referência [50], cujo valor aproxima-se daqueles descritos acima para a energia de ativação relacionada a essa impureza encontrada no policristal.

Assim como no material não dopado da referência [50], observamos que também nesse

Figura 5.1: Resultados obtidos em relação ao berílio como dopante no c-BN, transcritos da referência [132]. As energias de ativação (E_A) do material foram obtidas através da medida da resistência elétrica em função da temperatura. A curva inferior refere-se aos resultados obtidos da referência [50].

trabalho é obtida, para as amostras com baixa concentração de dopante (800 ppm, na curva superior da figura) uma energia de ativação próxima de 1 eV. Enquanto no estudo da referência [50] essa transição eletrônica é encontrada em $1,11 \pm 0,15$ eV, aqui os autores a obtêm em 1,03 eV.

No capítulo anterior, salientamos que os cálculos teóricos a respeito de defeitos e impurezas em nitreto de boro são ainda em número reduzido. Particularmente, em relação ao estudo de impurezas no c-BN, o primeiro trabalho, de nosso conhecimento, foi efetuado por Estreicher e colaboradores,^[133] que, baseado em um método de aglomerados dentro do formalismo Hartree-Fock, investigaram a configuração estrutural do hidrogênio como impureza intersticial nas redes do c-BN e do c-BP. Através do estudo da energia total, empregando um aglomerado composto por até 86 átomos (inclusive os 42 átomos de hidrogênio

saturadores das ligações periféricas do aglomerado), foram estudadas as configurações da impureza nos interstícios tetraédricos de boro e nitrogênio, assim como no meio da ligação B-N. Segundo os autores, o menor valor para a energia total do sistema é obtido para o hidrogênio nessa última posição, sendo o interstício tetraédrico do nitrogênio a configuração menos estável. Uma estimativa do valor de energia para a barreira de difusão entre essas posições é calculada e comparada com dados obtidos para o silício e o diamante.

Só recentemente impurezas em nitreto de boro cúbico voltaram a ser assunto de estudos teóricos através da investigação, efetuada por Gubanov e colaboradores,^[134] do carbono e do silício substitucionais na rede desse cristal. Esses autores modelaram os sistemas com uma supercélula composta por 64 átomos, utilizando o método tipo *tight-binding*, com aproximação *muffin-tin* e permitindo apenas a relaxação dos primeiros vizinhos à impureza.

Um terceiro e último trabalho teórico publicado sobre impurezas em c-BN relata o estudo de alguns elementos, entre os quais o berílio, no sítio intersticial tetraédrico da rede.^[135] Para os cálculos utilizou-se o método *ab-initio* Hartree-Fock simulando a rede através de um aglomerado composto por 18 átomos de BN e mais 28 átomos de H que saturaram as ligações periféricas pendentes. Permitindo a relaxação dos primeiros e segundos vizinhos restrita ao modo "respiratório", os autores obtiveram a estabilidade dos sistemas com impureza através do cálculo da energia de ligação destes sistemas em relação ao sistema puro. Baseados nesses resultados, os autores argumentam que todas as impurezas estudadas (Li, Be, B, C, O, Si e S) não são estáveis no interstício de nitrogênio, enquanto no interstício de boro são estáveis apenas as impurezas mais leves Li, Be e talvez o próprio boro.

As conclusões baseadas nos cálculos acima são passíveis de severas críticas, principalmente porque a estabilidade de um defeito ou impureza na rede cristalina, a uma dada temperatura, depende da energia de formação do defeito e não simplesmente da diferença de energia total do sistema com e sem defeito. Como os aspectos termodinâmicos do problema são ignorados no cálculo mencionado, pouco se pode dizer a respeito da ocorrência ou não do centro a uma dada temperatura baseando-se nos resultados obtidos. No capítulo 7 abordaremos este tema de forma correta.

A partir dessa introdução, conclui-se que são completamente desconhecidos os modelos microscópicos que descrevem os efeitos da incorporação do berílio na rede do c-BN e que portanto um cálculo através de um método rigoroso como o FLAPW, com a inclusão de considerações termodinâmicas para o estudo da sua energia de formação, são

imprescindíveis para a compreensão dos sistemas envolvendo essa impureza.

5.2 Berílio substitucional ao boro

Nossas investigações a respeito do berílio como impureza substitucional no nitrato de boro cúbico foram realizadas através da célula utilizada no capítulo anterior para o cálculo do c-BN puro, composta por 32 átomos, na qual procedemos a substituição de um átomo da rede pelo átomo de berílio. Ressaltamos que mantivemos inalterados todos os parâmetros do referido cálculo, inclusive o raio da esfera que envolve a impureza. Devido a semelhança entre os átomos de berílio e boro, as energias orbitais ϵ_l correspondentes a impureza são as mesmas utilizadas para o átomo de boro.

Uma vez que o átomo de berílio difere por apenas uma unidade atômica do átomo de boro substituído, podemos prever perturbações não muito acentuadas na rede cristalina hospedeira quando o berílio se incorporar no sítio de boro. A confirmação de tais expectativas iniciam-se com a observação dos principais aspectos relativos às propriedades eletrônicas resultantes do cálculo autoconsistente para esse sistema relaxado, os quais estão exibidos nas figuras 5.2 e 5.3.

A projeção dos estados eletrônicos do sistema com impureza na estrutura eletrônica do c-BN puro são apresentados na figura 5.2, mostrando o aparecimento de um nível de simetria t_1 , preenchido com 5 elétrons, situado a 0,11 eV acima do topo da banda de valência. A substituição do átomo de boro pelo berílio provoca a diminuição de um elétron da banda de valência, originando esse nível, que por sua vez reflete uma leve perturbação provocada pelo berílio na estrutura eletrônica do c-BN puro, especialmente no topo da sua banda de valência. Essa alteração acarreta o deslocamento do topo da banda de valência, o qual como discutido no capítulo anterior possui uma contribuição majoritária do orbital p do nitrogênio, para o interior da faixa proibida de energia. A comparação entre os topos das bandas de valência das estruturas de níveis do sistemas berílio substitucional ao boro e c-BN *bulk*, observada na figura 5.3, nos permite afirmar que esse nível de impureza é uma perturbação do topo da banda de valência do cristal puro, possuindo um comportamento, em função de $\vec{k}$ da zona de Brillouin, como de um estado de valência. De fato, a figura 5.3 mostra que as estruturas de bandas desses dois sistemas são muito próximas, corroborando a fraca perturbação na rede hospedeira devida a presença do berílio. Verifica-se, por exemplo, que o autoestado que compõe o fundo da banda de valência do c-BN *bulk* praticamente não teve sua energia alterada (a variação

Figura 5.2: Representação esquemática do nível de energia induzido pelo berílio substitucional ao boro em c-BN. As esferas representam os elétrons e o círculo o buraco. O gap apresentado corresponde ao valor experimental, 6,3 eV [1]. E_v e E_c denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

foi de aproximadamente 0,01 eV) com a criação do centro de impureza.

Tomando-se o modelo da substituição do boro pelo berílio como sendo resultante da introdução do átomo da impureza no sítio da vacância de boro, conclui-se dos dados acima que o fundo da banda, que havia sofrido a perturbação com a remoção do átomo de boro descrita no capítulo anterior, é recomposto com a introdução do berílio. Os níveis 2s do nitrogênio (majoritariamente) e 2s do berílio tendem a reconstruir a estrutura de bandas do c-BN *bulk*.

Mostramos na parte (a) da figura 5.4 a densidade de carga de valência no plano (110) para o centro BN:Be_B comparada a do c-BN puro, mostrada na figura 3.5. Concluimos que o átomo da impureza procura proceder a reconstrução das ligações sp^3 rompidas com a retirada do átomo de boro. Dessa comparação entre as densidades de carga dos sistemas com e sem impureza, observa-se que o berílio faz o papel do boro na rede cristalina com uma pequena transferência a mais de carga para o N. O valor da carga encontrada na

Figura 5.3: Comportamento, na direção $L-\Gamma-X$, dos níveis que caracterizam a banda de valência e o fundo da banda de condução das estruturas de bandas do c-BN com berílio substitucional ao boro (linha tracejada) e do c-BN puro (linha contínua). O zero de energia corresponde ao topo da banda de valência.

esfera de N é cerca de 0,04 elétron maior que aquela encontrada para o c-BN. Isto pode ser compreendido notando-se que a eletronegatividade do B (2 na escala de Pauling) é maior que aquela do Be (1,5 na escala de Pauling).

Essa transferência de carga fica também visualizada na figura 5.5 que mostra, através da densidade de carga no plano (110), as regiões que ganham e perdem carga em relação ao c-BN puro quando o berílio substitui o boro. Nota-se claramente que as regiões onde ocorrem maior concentração de carga, em relação ao cristal perfeito, encontram-se dispostas próximas dos átomos de nitrogênio.

A parte (b) da figura 5.4 mostra a densidade de carga, no plano (110), do nível de impureza situado no gap do material. Observamos que esse estado de defeito, de caráter p , está estritamente relacionado com os orbitais atômicos do nitrogênio, não apresentando projeção sobre os átomos de boro, assim como ocorre para o c-BN puro. Conclui-se dessa figura que a contribuição de carga do nível de impureza vai além dos primeiros vizinhos,

Figura 5.4: Densidades de carga de valência (no plano 110) do centro berílio substitucional ao boro (a) e do nível existente no gap originário dessa impureza (b), comparadas às correspondentes densidades de carga do sistema vacância de boro (c) e (d). Os espaçamentos entre os contornos são de 0,14 elétron/Å³ (a) e (c) e de 0,007 elétron/Å³ (b) e (d).

surgindo uma significativa quantidade da mesma nos átomos de nitrogênio terceiros vizinhos, o que indica a delocalização desse estado de defeito. Novamente aqui, o tamanho da célula utilizada não nos permite conhecer a extensão precisa dessa delocalização, uma vez que os terceiros vizinhos são compartilhados por dois defeitos próximos, inexistindo os vizinhos seguintes.

É interessante, como já observamos anteriormente, imaginar a formação da impureza substitucional como a criação de uma vacância com a respectiva inclusão desta impureza. Podemos acompanhar esta simulação através das figuras 5.4(b) e 5.4(d) que mostram as distribuições de carga relacionadas aos níveis de defeito encontrados no *gap* do material para o Be substitucional e a vacância de B, respectivamente. O fato destes estados de defeito serem de mesma natureza, tipo p (t) do nitrogênio, implica certa semelhança entre estas duas distribuições de carga. Entretanto, pode-se observar na figura 5.4(b) que o Be, com dois elétrons de valência refaz as ligações sp^3 com o N. Como consequência o nível de energia t da vacância, que era profundo, move-se para bem próximo do topo da banda de valência, tornando-se raso e ocupado com um buraco, conforme observado experimentalmente.

Coerentemente com o fato do berílio praticamente simular o B na rede do c-BN, a sua incorporação origina uma pequena relaxação na rede cristalina, a qual restringe-se apenas a deslocamentos (no modo "respiratório") dos quatros átomos de nitrogênio primeiros vizinhos. Esse deslocamento é da ordem de 0,05 Å, equivalente à 3,2 % da distância entre os átomos B-N, de forma a afastá-los da impureza e mantendo a simetria T_d do cristal. Observe-se que sendo pequena a perturbação estrutural provocada pelo berílio, essa relaxação quase não provoca mudanças, em relação ao sistema não relaxado, tanto nos níveis eletrônicos como na energia total do sistema com impureza, cuja diminuição em função do afastamento dos primeiros vizinhos é de 0,45 eV.

Retomando o modelo da introdução do berílio na vacância de boro, percebe-se que os átomos de nitrogênio que haviam afastado-se do centro de defeito na vacância de boro, tendem a retornar, atraídos pela impureza de berílio que atua como um centro positivo, às posições cristalinas do c-BN puro.

Ressalte-se que, como para as vacâncias, a utilização da célula composta por 16 átomos fornece os mesmos resultados qualitativos aqui obtidos para o Be substitucional ao B com a célula formada por 32 átomos. Do ponto de vista da estrutura eletrônica obtém-se o mesmo caráter p para este centro, com o nível t e sua respectiva ocupação de 5 elétrons situado a 0,45 eV acima do topo da banda de valência. Além disso, encontra-se semelhante

Figura 5.5: Diferença da densidade de carga no plano (110), em relação ao c-BN puro, caracterizando a transferência de carga devido ao berílio substitucional ao boro em c-BN. a) regiões que ganharam carga. b) regiões que perderam carga. O espaçamento entre os contornos é de 0,14 elétron/Å³.

configuração estrutural, isto é, a relaxação no modo "respiratório" afastando os átomos primeiros vizinhos da impureza em cerca de 3% da ligação B-N, inclusive com a diminuição da energia total provocada pela relaxação, da ordem de 0,35 eV, não muito diferente da alteração promovida na energia com o rearranjo estrutural na simulação com 32 átomos.

Considerando-se os resultados até aqui obtidos, especialmente as estruturas eletrônicas apresentadas, bem como os aspectos experimentais descritos em relação aos trabalhos das referências [50] e [132], podemos atribuir a origem da energia de ativação em torno de 1 eV medida nas amostras não dopadas, ou levemente dopadas, à vacância de boro neutra ou à alguma forma ionizada desse centro. À medida que cresce a quantidade de berílio incorporada ao material, estas vacâncias são preenchidas pelas impurezas, aumentando-se o número de aceitadores no interior do composto e conseqüentemente, conforme mostram os dados experimentais,^[132] fazendo desaparecer o mencionado nível relativo à vacância. No capítulo 7 desse trabalho analisaremos esse modelo com maior profundidade através do conhecimento dos valores das energias de formação dos centros aqui envolvidos, o que

permitirá uma melhor interpretação dos resultados experimentais.

Nossos resultados mostram que o Be substituindo o B no nitreto de boro cúbico, como ocorre na substituição do gálio por esse elemento em GaAs,^[125,126] induz a atividade p observada no c-BN. Portanto, a exemplo do GaAs, o berílio é o dopante aceitador raro típico em nitreto de boro cúbico, uma vez que as pequenas alterações estruturais e eletrônicas provocadas pela impureza indicam uma baixa energia de formação desse centro, conforme mostraremos no capítulo 7 desse trabalho, conseqüentemente possibilitando altas concentrações do mesmo no material.

5.3 Berílio substitucional ao nitrogênio

A simulação da substituição do nitrogênio pelo berílio foi realizada através da mesma supercélula de 32 átomos, onde também mantivemos inalterados os demais parâmetros utilizados nos cálculos anteriores.

Comparativamente ao sistema onde o berílio é introduzido no lugar do boro, essa impureza substitucional ao nitrogênio provoca na rede hospedeira alterações estruturais e eletrônicas significativamente mais intensas. Estruturalmente, verificamos a existência da relaxação da rede abrangendo não só os primeiros vizinhos, que se afastam da impureza no modo "respiratório", bem como alcançando, embora de forma menos intensa, os segundos vizinhos, os quais também se afastam da impureza na direção da diagonal da face da célula cúbica unitária. Os primeiros vizinhos se deslocam 0,151 Å, enquanto os segundos vizinhos se movimentam 0,021 Å, equivalente a, respectivamente, 9,6% e 1,3% da distância B-N, mostrando aqui o efeito mais pronunciado do berílio em relação a substituição ao boro estudada na seção anterior.

Esses resultados para os afastamentos dos átomos vizinhos são compatíveis com as características do berílio atômico introduzido na rede, uma vez que esse átomo possui um raio covalente (1,12 Å) maior e uma menor eletronegatividade (1,5 na escala Pauling) em relação ao nitrogênio substituído, cujos respectivos valores para essas quantidades são 0,70 Å e 3 (escala de Pauling). Portanto, a tendência do Be ocupar um espaço maior que o N na rede é um dos aspectos que contribui para o afastamento dos átomos vizinhos da impureza.

Adotando-se novamente o modelo da impureza substitucional ser equivalente a introdução do berílio na vacância (no caso, a de nitrogênio), nota-se que a pequena perturbação estrutural observada no caso dessa vacância não é mantida com a presença da impureza.

Essa característica pode ser entendida como sendo resultante da existência de um átomo que não perde de forma significativa suas características atômicas ao ser introduzido no cristal, a exemplo do que ocorre com o átomo de ouro substitucional na rede cristalina do silício,^[136] indicando assim a dificuldade do berílio em proceder ligações químicas com os átomos de boro.

No capítulo precedente descrevemos o comportamento estrutural da vacância de nitrogênio, salientando a tendência dos átomos de boro vizinhos ao centro da vacância formarem ligações químicas entre si. Ressaltamos que, entre outros aspectos, a distância entre os boros era compatível com aquela verificada no material *bulk* formado por esse elemento. Com a introdução, no sítio da vacância, do átomo de berílio, cujas características (como eletronegatividade, por exemplo) em parte se assemelham ao átomo de boro, é compreensível que a pequena distância (1,57 Å) observada entre o átomo de impureza e os boros primeiros vizinhos, induz a repulsões entre esses átomos.

Podemos inferir a dificuldade de hibridização entre os orbitais do berílio e aqueles provenientes da rede cristalina hospedeira, observando os valores das energias dos orbitais atômicos para esses elementos. As energias atômicas dos orbitais 2s e 2p estão apresentadas (ϵ_s, ϵ_p , respectivamente) na tabela 5.1, onde mostramos também os valores das energias para os orbitais híbridos (ϵ_h) obtidos de^[97]:

$$\epsilon_h = \frac{\epsilon_s + 3\epsilon_p}{4} \quad (5.1)$$

Nota-se que a hibridização para o berílio substitucional ao nitrogênio é dificultada pela maior diferença (6,76 eV) entre os valores de ϵ_h do nitrogênio e berílio, comparada a diferença (2,44 eV) entre esse último elemento e o boro. Os aspectos descritos podem ser ratificados pela parte (a) da figura 5.6 que mostra, para o plano (110), a densidade de carga de valência do centro berílio substitucional ao nitrogênio. Esta figura deve ser comparada diretamente com aquela correspondente para o cristal de c-BN (figura 3.5).

As regiões da célula que ganharam e perderam carga com a substituição do nitrogênio pelo berílio estão mostradas, através da densidade de carga no plano (110), na figura 5.7. Fica evidenciado que a perda de carga foi consequência da retirada do nitrogênio, enquanto observa-se que ocorre a transferência de carga, embora pequena, para o átomo de boro, fato explicado pela proximidade entre as eletronegatividades do boro e do berílio.

Podemos confirmar esse comportamento referente à distribuição de carga observando que os átomos de boro vizinhos ao berílio apresentam a concentração de 0,18 elétron

Figura 5.6: Densidades de carga de valência (no plano 110) do sistema berílio substitucional ao nitrogênio (a) e do nível existente no gap originário dessa impureza (b), comparadas às correspondentes densidades de carga do sistema vacância de nitrogênio (c) e (d). Os espaçamentos entre os contornos são de 0,14 elétron/ $\text{\AA}^3$ (a) e (c) e de 0,007 elétron/ $\text{\AA}^3$ (b) e (d).

Tabela 5.1: Energias dos orbitais híbridos ϵ_h (em eV) obtidas através das energias atômicas 2s e 2p dos respectivos elementos utilizando a expressão (5.1).^[97]

	2s	2p	ϵ_h
Be	-5,58	-2,04	-2,93
B	-9,25	-4,08	-5,37
N	-18,37	-6,80	-9,69

superior àquela exibida por esses átomos no cristal sem defeito. Considerando-se que no material perfeito ocorre uma transferência de carga dos átomos de boro para cada nitrogênio, a remoção deste último e, por conseguinte, a inexistência dessa referida transferência de carga, acoplada ao fato do berílio possuir menor eletronegatividade que o boro, resulta na obtida distribuição de carga mostrada na figura 5.6(a).

O berílio no sítio do nitrogênio provoca o aparecimento de um nível profundo posicionado em 2,35 eV acima do topo da banda de valência, apresentando uma dispersão de 0,78 eV. Esse estado, de simetria t , semipreenchido com 3 elétrons, é decorrente da significativa alteração ocorrida na estrutura eletrônica do nitreto de boro cúbico com a inclusão do Be. A figura 5.8 representa esquematicamente a posição e a ocupação desse nível em relação ao gap do c-BN.

Como vimos no capítulo anterior, a remoção de um átomo de nitrogênio deixa 3 elétrons, provindos dos 4 átomos de boro primeiros vizinhos, nas 4 ligações pendentes sp^3 . A introdução do Be nesse sítio da rede origina 5 elétrons (os 3 remanescentes mais os dois da impureza), os quais ocupam, de acordo com a previsão da teoria de grupos, um orbital a_1 (com 2 elétrons) e o orbital t (com 3 elétrons), conforme obtido em nossos cálculos. O nível a_1 encontra-se ressonante na banda de valência, sendo que o fundo desta banda praticamente não alterou sua posição em relação ao BN puro. Por sua vez o nível t semi-ocupado o qual possui um caráter p anti-ligante é descrito através da parte (b) da figura 5.6 que apresenta a densidade de carga no plano (110) associada a este nível.

Novamente aqui, a exemplo do caso do berílio substitucional ao boro, a consideração do berílio substituindo o nitrogênio a partir da introdução da impureza de berílio na vacância de nitrogênio pode ser acompanhada através das figuras 5.6(b) e 5.6(d) que apresentam as distribuições de carga correspondentes ao nível de defeito localizado no gap do material para o Be substitucional ao nitrogênio e vacância de N, respectivamente. Constata-se nas

Figura 5.7: Transferência de carga, em relação ao cristal de c-BN puro, devida ao berílio substitucional ao nitrogênio em c-BN. a) regiões que ganharam carga. b) regiões que perderam carga. Os espaçamentos entre os contornos são de $0,14$ elétron/ $\text{\AA}^3$.

referidas figuras que, também para o berílio substitucional ao N, a mesma natureza (tipo p do nitrogênio) de ambos os níveis produzem semelhantes distribuições de carga. A adição dos dois elétrons, provenientes da impureza, nesse nível, que no sistema vacância de N localiza-se próximo ao fundo da banda de condução diminui a sua energia, posicionando-o aproximadamente no meio do gap, conforme descrição anterior.

Estes aspectos estão relacionados ao fato que a inclusão do berílio tenta retomar o caráter tetraédrico das ligações através da reconstrução de parte das ligações sp^3 , as quais haviam sido rompidas com a remoção do átomo de nitrogênio na criação da sua vacância. Pode-se ainda verificar através da figura 5.6(b) que a carga desse nível de defeito fica concentrada entre a impureza e os boros primeiros vizinhos, não se estendendo de maneira significativa aos demais átomos, distintamente do nível de impureza no caso do berílio substitucional ao boro, confirmando mais uma vez o maior efeito na estrutura de níveis para o Be no lugar do nitrogênio, em relação a substituição ao boro.

Ressalta-se também que, diferentemente do centro Be substitucional ao B, aqui a

Figura 5.8: Representação esquemática do nível de energia induzido pelo berílio substitucional ao nitrogênio no c-BN. As esferas representam os elétrons e os círculos os buracos. O gap apresentado corresponde ao valor experimental, 6,3 eV [1]. E_v e E_c denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

relaxação estrutural provoca sensíveis mudanças em relação ao sistema não relaxado. Além da energia total diminuir de 1,78 eV (contra 0,45 eV no caso de berílio substitucional ao boro) após a relaxação, os autovalores também sofrem significativas mudanças de posição na estrutura de níveis. Nesse sistema, a relaxação faz com que os níveis, de forma geral, subam em energia, sendo que a principal alteração é verificada para o nível de impureza, o qual antes da relaxação encontrava-se ressonante próximo ao topo da banda de valência e, com a minimização da energia total do centro, sobe 2,83 eV.

O estudo desse centro com uma célula composta por 16 átomos mostra novamente que algumas de suas características são obtidas mesmo com essa célula menor. Embora o tamanho dessa célula não permita a relaxação dos segundos vizinhos, a estrutura configuracional aqui resultante mostra o mesmo deslocamento obtido para a primeira vizinhança com o uso da célula maior e, adicionalmente, indica a existência de forças significativas na segunda vizinhança. A própria diminuição de 1,77 eV para o valor da energia total devida

à relaxação da estrutura é semelhante ao caso da célula com 32 átomos. Em relação aos autovalores, observa-se também para o centro simulado com 16 átomos o comportamento de aumento de suas energias com a relaxação, no entanto, a banda de energia devido a impureza posiciona-se agora bem próxima do fundo da banda de condução, apresentando uma maior interação entre os defeitos com uma dispersão de 1,32 eV.

A análise dos resultados obtidos para o berílio substitucional ao nitrogênio, acentuando-se a distância do nível de impureza ao topo da banda de valência, nos induz associar este defeito ou mais possivelmente, uma forma ionizada dele à cor azul do material, relatada nos trabalhos experimentais. Em relação à banda de valência, a transição óptica associada à este nível ocorre em torno de 2 eV, correspondente a absorção das radiações incidentes na amostra que estão em torno da cor amarela. Assim, não sendo absorvidas pelo material as radiações cujas frequências correspondem a cor azul (que no espectro visível são complementares as frequências relativas a cor amarela), entende-se porque o nitreto de boro cúbico dopado com berílio exibe a cor azul. No entanto, a ratificação de tal evidência necessita de um estudo complementar, o qual refere-se ao cálculo da energia de formação para esse defeito, que permite inferir se a concentração desse centro ocorre em abundância suficiente para explicar tal fenômeno.

5.4 Be intersticial na rede do c-BN

Complementando nosso estudo sistemático da impureza de berílio nas posições de mais altas simetria da rede cristalina do nitreto de boro, realizamos os cálculos das propriedades dessa impureza nos sítios intersticiais tetraédricos de boro e nitrogênio. Esses sistemas foram modelados adotando-se também a supercélula de 32 átomos, na qual incluímos o átomo de Be na posição intersticial. Aqui, novamente, os parâmetros usados nos cálculos anteriores não sofreram modificações.

Com intuito de realizar uma melhor comparação, bem como proceder uma síntese dos resultados obtidos em nosso trabalho para os sistemas envolvendo a impureza de berílio, mostramos nas tabelas 5.2 e 5.3 os valores encontrados para as características discutidas nas seções anteriores referentes a cada um desses sistemas. Como os resultados obtidos para o Be nas duas posições intersticiais aqui estudadas mostraram que ambos os centros apresentam características semelhantes entre si, realizaremos uma análise conjunta desses sistemas.

A semelhança das propriedades eletrônicas dos dois sistemas intersticiais é evidenciada

Tabela 5.2: Características dos níveis de defeito obtidos para os sistemas envolvendo a impureza de berílio nas posições substitucionais ao boro (Be_B), ao nitrogênio (Be_N) e intersticiais ao boro (Be_i^B) e ao nitrogênio (Be_i^N). As energias estão em eV e relacionadas ao topo da banda de valência (E_v) e ao fundo da banda de condução (E_c).

	Simetria	Ocupação	Energia	Dispersão
Be_B	t	5	$E_v+0,11$	-
Be_N	t	3	$E_v+2,35$	0,78
Be_i^B	t	2	$E_c-1,24$	2,22
Be_i^N	t	2	$E_c-1,21$	2,39

pela existência, em relação ao cristal perfeito, de dois elétrons adicionais provindos da impureza e que ocupam, segundo nossos resultados, um estado induzido pelo berílio que se localiza no interior do gap. Conforme observamos na tabela 5.2 estes referidos estados de impureza apresentam, nos respectivos sistemas, a mesma simetria t e possuem autovalores próximos entre si, conferindo em ambas situações o caráter doador ao composto.

No caso do interstício de boro, o nível t encontra-se a 1,24 eV abaixo da banda de condução, enquanto para a impureza no interstício de nitrogênio, sua energia está 1,21 eV abaixo dessa mesma banda. A forte interação entre os berílios vizinhos faz com que na realidade esse nível seja, em ambos os sistemas, uma banda de energia com uma alta dispersão. Esta dispersão corresponde a 2,22 eV para o interstício de boro e 2,49 eV para o interstício de nitrogênio, fato que provoca a penetração da banda de defeito na banda de condução. Os níveis de impureza estão esquematicamente descritos, para ambos sistemas, na figura 5.9.

Observando-se os resultados obtidos para o berílio intersticial na rede cristalina do arseneto de gálio, mostrados na referência [126], verifica-se que nesse material a impureza interage com a rede hospedeira, majoritariamente, através dos orbitais tipo s dos primeiros vizinhos. Dessa forma, em ambos os interstícios, o orbital ocupado com dois elétrons posicionado no interior do gap apresenta a simetria a_1 . Diferentemente do GaAs, na rede do c-BN, o berílio interage principalmente via orbitais tipo p dos vizinhos próximos, o que leva a diminuição da energia desse orbital degenerado, posicionando-o, nos dois casos intersticiais, no interior da faixa proibida de energia.

Outra perturbação significativa na estrutura eletrônica dos sistemas intersticiais é

Tabela 5.3: Características estruturais apresentadas pelos centros envolvendo a impureza de berílio relativas à relaxação (em Å) dos primeiros vizinhos (Δd_1) e segundos vizinhos (Δd_2) ao defeito, com suas respectivas porcentagens em relação a distância B-N e as correspondentes diminuições (em eV) da Energia Total (ΔE_T) de cada sistema relaxado em comparação com o sistema não relaxado.

	Δd_1	$\%(\Delta d_1)$	Δd_2	$\%(\Delta d_2)$	ΔE_T
Be_B	0,05	3,2	-	-	0,45
Be_N	0,15	9,6	0,02	1,3	1,78
Be_i^B	0,18	11,0	0,03	1,6	2,44
Be_i^N	0,03	1,6	0,16	10,4	1,22

observada no fundo das correspondentes bandas de valência. Enquanto o valor para a energia do orbital que descreve o limite inferior das respectivas bandas de valência não é alterado para o berílio nas posições substitucionais, nos casos intersticiais essa energia diminui, em relação ao cristal puro, da ordem de 0,5 eV. Considerando que a energia do fundo da banda de valência é também determinada, embora de forma não tão acentuada, pela interação entre os orbitais 2p dos átomos de B e N, verificamos que a presença do berílio nos interstícios, em ambos os casos, provoca a diminuição dessa interação, acarretando o observado decréscimo de energia dos níveis que compõem o fundo das respectivas bandas.

Apresentamos na figura 5.10 a densidade de carga de valência no plano (110) dos centros intersticiais. Comparando as densidades de carga de valência para os sistemas onde o berílio possui átomos de boro como primeiros vizinhos, isto é, o interstício de boro (parte (a) da figura 5.10) e substituindo o nitrogênio (parte (a) da figura 5.6), verifica-se a tendência de maior hibridização com a rede hospedeira no caso intersticial. Essa interação reflete-se na concentração de carga na esfera que simula o berílio. Esta sendo levemente menor no caso intersticial, comparado ao centro substitucional, indica uma maior transferência de carga da impureza para os vizinhos próximos (inclusive os nitrogênios segundo vizinhos). Ressalta-se no entanto que os boros primeiros vizinhos ao berílio, em ambas posições, acumula a mesma carga adicional (0,18 elétron), em relação ao cristal perfeito.

Em relação aos centros que apresentam o nitrogênio como primeiros vizinhos à impu-

Figura 5.9: Representação esquemática do nível de energia no interior do gap relativo ao berílio no interstício tetraédrico de boro e de nitrogênio, no c-BN. As esferas escuras denotam os elétrons e as claras os buracos existentes no nível. O gap apresentado corresponde ao valor experimental de 6,3 eV [1]. E_v e E_c denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

reza, embora a parte (b) da figura 5.10 mostre que os orbitais do berílio no interstício de nitrogênio hibridiza parcialmente com os orbitais da rede do c-BN, essa hibridização é menor que a ocorrida na substituição do boro que, como descrito, recompõe as ligações sp^3 rompidas. As concentrações de carga na esfera do berílio, refletindo as interações descritas, mostram um acúmulo de carga levemente maior no caso intersticial (comparado ao sistema substitucional), confirmando uma maior transferência da mesma quando a impureza se encontra nessa posição.

As hibridizações mencionadas em relação ao berílio nas posições intersticiais são enfatizadas na figura 5.11 onde são mostradas as densidades de carga, no plano (110), do nível de defeito no interior do gap de ambos os sistemas. Verifica-se nessa figura que, diferentemente das posições substitucionais, a carga do orbital de defeito para os casos intersticiais é distribuída de forma a ser compartilhada entre os átomos primeiros e segundos vizinhos

Figura 5.11: Densidade de carga no plano (110) do nível relativo ao berílio intersticial ao boro (a) e ao nitrogênio (b). Os espaçamentos entre os contornos são de 0,007 elétron/Å³.

segunda vizinhança) sofrem forte afastamento na direção que os une ao berílio. Como observamos na tabela 5.3, o deslocamento desses átomos de boro é de 0,16 Å (10,4% da distância B-N). Os dados da tabela mostram que o rearranjo estrutural desses centros provoca uma forte diminuição da energia total do mesmos, especialmente no caso de interstício de boro, cuja variação de 2,44 eV, devida à relaxação, é a maior verificada entre todos os centros aqui estudados.

Os resultados da tabela 5.3 mostram claramente que, comparado à condição em que os vizinhos à impureza são átomos de nitrogênio, sendo os átomos de boro os primeiros vizinhos do berílio, a incorporação deste na rede do c-BN, quer substitucional ou intersticialmente, demanda um desarranjo estrutural mais acentuado e, conseqüentemente, uma maior variação da energia total decorrente da relaxação do sistema. Ressalta-se que a energia do nível de defeito situada no interior do gap, em ambos os centros intersticiais, sofre uma variação muito pequena originada pelo rearranjo estrutural. Com alterações da ordem de 0,07 eV, essa leve mudança está em concordância com a citada hibridização da impureza com a rede hospedeira. Por outro lado, a relaxação destes centros intersticiais

eleva a energia do orbital α_1 que delimita o fundo da banda de valência em 0,29 eV e 0,14 eV, para a impureza nos interstícios de nitrogênio e de boro, respectivamente. Esse resultado demonstra que essa relaxação tende a recompor parte da interação entre os átomos de boro e nitrogênio posicionados nas camadas seguintes à impureza, interação essa que diminui com a existência do berílio.

Os centros intersticiais também mostram resultados semelhantes quando obtidos com as células compostas por 32 ou 16 átomos. Utilizando-se a célula menor, obtém-se os mesmos orbitais tipo p ocupados com dois elétrons situados em $E_c - 1,70$ eV para a impureza no interstício de boro e $E_c - 1,53$ eV quando no interstício de nitrogênio, cujas dispersões correspondentes são, respectivamente, 2,75 eV e 2,81 eV. As relaxações apresentadas diminuem a energia total do sistema em 1,54 eV no caso do interstício de boro e 1,07 eV para o sistema intersticial de nitrogênio. Esses valores, sendo menores que as correspondentes variações de energia total, apresentadas na tabela 5.3, relativas a célula de 32 átomos, apontam a importância de uma célula maior no intuito de obter-se uma relaxação mais realística do sistema. Contudo, o emprego da célula formada por 16 átomos fornece uma configuração estrutural semelhante a obtida com a célula maior, resultando no deslocamento de 0,14 Å para os primeiros vizinhos do berílio no interstício do boro e 0,13 Å para os segundos vizinhos da impureza no interstício de nitrogênio.

Em nosso estudo a respeito do berílio no interstício de boro, obtivemos para a configuração geométrica do sistema um resultado próximo ao apresentado na referência [135], que foi conseguido mediante a utilização do método de aglomerados com a inclusão de relaxação dos átomos vizinhos restrita ao modo "respiratório". Neste trabalho, é relatada a relaxação de 8% da distância B-N dos boros primeiros vizinhos, portanto um pouco menor que a aqui obtida (11%), não havendo informações sobre deslocamentos dos nitrogênios segundos vizinhos. Observa-se que a consideração do afastamento desses segundos vizinhos e a atração entre esses átomos e os boros primeiros vizinhos, provocaria um aumento do deslocamento desses últimos, aproximando tais resultados aos encontrados em nossos estudos.

Com relação à impureza no interstício de nitrogênio, os nossos resultados mostram que o deslocamento dos primeiros vizinhos (1,6% da distância de B-N) é menor que o encontrado na referência [135] (6% da distância de B-N). No entanto, em ambos os trabalhos constata-se que quando o berílio é colocado no interstício do nitrogênio, os primeiros vizinhos se afastam da impureza com deslocamentos menores que aqueles observados para os primeiros vizinhos do berílio introduzido no interstício de boro. No estudo da referência

[135], assim como para o interstício de boro, não há relato sobre deslocamento da segunda vizinhança para o Be no interstício de N. No entanto, através dos nossos resultados podemos atestar a importância da relaxação desses átomos. Em nosso trabalho, podemos observar, inclusive através das forças remanescentes no sistema, que a existência dos átomos da rede hospedeira pertencentes a terceira, e até a quarta vizinhança, os quais não estão presentes no aglomerado utilizado na referência [135], é imperativa para a obtenção da configuração geométrica observada. Esses átomos periféricos "atraem" os boros segundos vizinhos, que por sua vez influenciam no deslocamento dos primeiros vizinhos, explicando a diferença configuracional verificada entre os nossos resultados e aqueles obtidos na referência [135].

Em resumo, os resultados descritos para a impureza de berílio nos interstícios tetraédricos da rede do c-BN nos mostram que estes dois sistemas apresentam diversos pontos semelhantes entre si. Entre estes aspectos destaca-se a proximidade dos valores das respectivas energias do nível tipo p induzido pela impureza em cada um dos centros intersticiais, conferindo ao material em ambos os casos, o caráter doador. Um segundo aspecto relevante é o comportamento similar destes dois centros no que se refere ao forte rearranjo estrutural da rede cristalina provocado pelo Be, sugerindo valores elevados para as respectivas energias de formação desses centros.

Capítulo 6

Defeitos Nativos II: O Anti-sítio Aniônico

6.1 Introdução

Em virtude das propriedades do GaAs demonstrarem grande potencialidade para importantes aplicações tecnológicas, esse foi o primeiro dos compostos III-V a receber sistemática investigação experimental e teórica. No entanto, um dos aspectos negativos relacionados a utilização desse semicondutor é o fato do mesmo poder tornar-se semi-isolante e, conseqüentemente, degradar os dispositivos construídos com esse material. Tal fenômeno está intimamente associado à existência de defeitos na rede cristalina do composto, os quais originam níveis profundos na sua faixa proibida de energia. Entre os centros nativos pontuais que criam esses estados profundos no arseneto de gálio, com certeza, o denominado EL2 constitui-se no mais importante deles, motivando uma grande quantidade de trabalhos a respeito do mesmo.^[137]

Crescendo-se o GaAs em condições ricas em arsênio, esse centro surge como defeito intrínseco dominante no cristal, confirmando o modelo atualmente vigente que o descreve como sendo formado pelo anti-sítio aniônico na rede do material, isto é, a substituição de um átomo de gálio por um átomo de arsênio.^[138-142] Uma das interessantes características desse centro decorre da apresentação de um estado metaestável verificada ao expor-se a amostra do GaAs, em baixas temperaturas, a radiações de frequências correspondentes a aproximadamente 1 eV. A experiência também demonstra que esse centro possui o estado de carga neutro, não exhibe sinal de EPR e apresenta a diferença de 0,14 eV entre as

Figura 6.1: Curva típica encontrada para a metaestabilidade apresentada pelo anti-sítio aniônico em GaAs ao deslocar-se o átomo de arsênio na direção $\langle 111 \rangle$. E_B e d_B correspondem à energia e posição do pico da barreira, enquanto E_M e d_M referem-se às respectivas energia e posição para a condição de metaestabilidade. T_d significa a posição tetraédrica ("on center").

energias dos estados metaestável e fundamental, os quais por sua vez são separados por uma barreira de energia de 0,34 eV. Essa metaestabilidade tem sido explicada através da distorção da rede devido ao deslocamento, na direção $\langle 111 \rangle$, do átomo de arsênio substitucional ao gálio, compondo o par $V_{Ga} - As_i$ (vacância de gálio - arsênio intersticial).^[139-141] O comportamento típico da energia total do sistema em relação a esse fenômeno está mostrado na figura 6.1.

Baseado em cálculos teóricos *ab initio*, utilizando o método pseudopotencial, os autores das referências [139] e [141] obtiveram a citada metaestabilidade procedendo o deslocamento do anti-sítio, na direção do interstício tetraédrico, da ordem de 50% da distância Ga-As, inclusive levando esse átomo de arsênio a ultrapassar o plano do tetraedro formado por três dos primeiros vizinhos ao centro de defeito. Esse grande deslocamento

é a essência do modelo LLR (*Large Lattice Relaxation*), utilizado por esses autores na descrição do EL2. Esse modelo estipula que tal movimento do anti-sítio afastando-o de um dos quatro átomos vizinhos de arsênio, faz romper a ligação entre esses dois átomos e, conseqüentemente, gera uma aproximação do anti-sítio com os três outros átomos de arsênio, originando ligações sp^2 tipo grafite entre os mesmos.

Semelhante metaestabilidade também é observada para os denominados centros DX encontrados nas redes do GaAs ou de ligas $Al_x Ga_{1-x} As$ (com $x \geq 0,22$). Esses defeitos obtidos, por exemplo, através da introdução substitucional de dopantes do grupo IV ou do grupo VI no cristal, demonstram induzir grandes relaxações da rede conforme as características do modelo LLR.^[143]

O caminho natural seguinte constituiu-se da realização de investigações no sentido de determinar se a metaestabilidade observada para o anti-sítio em GaAs é encontrada para o anti-sítio de outros materiais III-V, assim como para sistemas onde impurezas do grupo V substituem os átomos do grupo III nesses compostos. Os trabalhos teóricos efetuados nas referências [144] e [145] mostraram que comportamento similar referente à metaestabilidade é também observado para o anti-sítio em GaP e InP, bem como para impurezas (P, As, Sb) tipo anti-sítio, isto é, incorporadas substituindo o cátion das respectivas redes. Sendo o intuito desse capítulo a comparação dos nossos resultados para o anti-sítio de N em c-BN com aqueles obtidos para esses citados materiais, exibimos na tabela 6.1 os resultados encontrados nesses mencionados trabalhos.

Primeiramente destaca-se que, devido a substituição de um átomo do cátion (com 3 elétrons de valência) por um elemento do grupo V, dois elétrons adicionais são incluídos na rede cristalina. Essa substituição, no sistema que inicialmente possui a simetria T_d (*on center*), faz surgir um orbital a_1 ocupado com esses dois elétrons situado no interior do gap. Além disso, as respectivas estruturas eletrônicas de defeito apresentam como primeiro orbital desocupado um nível de simetria t_2 , ressonante na banda de condução.

Segundo o modelo proposto pelos autores da referência [139], esse nível desocupado é responsável pela transição óptica interna da ordem de 1 eV observada experimentalmente para o GaAs. Essa excitação faz com que esse nível t_2 , agora parcialmente ocupado, seja instável com relação a distorções Jahn-Teller, provocando o deslocamento do anti-sítio na direção $\langle 111 \rangle$. O deslocamento do anti-sítio e a conseqüente redução da simetria do sistema para C_{3v} , separa esse orbital t_2 em dois, um de simetria e e outro de simetria a_1 , tendo esse último menor energia entre os dois.

Em todos os sistemas estudados nesses referidos trabalhos, os centros mostram a me-

Tabela 6.1: Resultados teóricos obtidos para os defeitos neutros de anti-sítio e tipo anti-sítio nos semicondutores III-V. Utilizamos aqui a notação empregada na figura 6.1, onde E_B e E_M referem-se, respectivamente, a altura da barreira de energia e a diferença entre as energias nas configurações fundamental e metaestável. O deslocamento do defeito até a posição metaestável é representado por d_M , sendo d_V o deslocamento (em relação ao sistema não relaxado) dos vizinhos mais próximos ao anti-sítio quando na configuração metaestável. As correspondentes porcentagens desses deslocamentos, em relação à distância cátion-anion das respectivas redes cristalinas, são denotadas por $\%d_M$ e $\%d_V$. Os valores entre parênteses referem-se a cálculos sem relaxação do sistema.

	d_M	$\%d_M$	d_V	$\%d_V$	E_B	E_M	referência
GaAs							
P_{Ga}	1,4	57,2	0,10	4,1	0,9	0,3	a
As_{Ga}	1,2	49,0	0,12	4,9	0,7	0,4	a
Sb_{Ga}	1,4	57,2	0,27	11,0	1,2	0,5	a
GaP							
P_{Ga}	1,2	50,8			0,8	0,4	b
As_{Ga}	1,2	50,8			0,8	0,5	b
Sb_{Ga}	0,8	34,9			0,9	0,6	b
InP							
P_{In}	(1,3)	51,1	-0,03	1,2	(1,4)	(0,6)	a
As_{In}	(1,4)	55,1	0,01	0,4	(1,2)	(0,5)	a
Sb_{In}	(1,3)	51,1	0,14	5,5	(1,0)	(0,4)	a
GaN							
N_{Ga}	0,4	20,5	0,22	11,1		0,1	c

a- referência [144]

b- referência [145]

c- referência [146]

taestabilidade na condição de carga neutra para o defeito. Particularmente para o GaP, é relatado que o centro positivamente ionizado não apresenta a metaestabilidade. Não são mencionados estudos sobre outros estados de carga do defeito.

Em relação à relaxação desses defeitos neutros, conforme é observado na tabela 6.1, em concordância com o modelo LLR, verifica-se que, similarmente ao anti-sítio no GaAs, tais centros deslocam-se de valores correspondentes a aproximadamente 50% da distância cátion-anion das respectivas redes, enquanto os primeiros vizinhos afastam-se do defeito (exceto o P no InP) em valores não superiores a 11% da citada distância cátion-anion. No que se refere às energias envolvidas no fenômeno da metaestabilidade desses sistemas, a tabela mostra que a altura da barreira (E_B) está em torno de 1 eV, enquanto a diferença (E_M) entre as energias para o centro nas simetrias T_d e C_{3v} é cerca de 0,5 eV.

Na mesma linha de pesquisa de estruturas que apresentem metaestabilidade decorrente da existência de anti-sítios na rede de materiais III-V, Mattila e colaboradores^[146] recentemente realizaram, para o GaN cúbico, através do método pseudopotencial, estudos teóricos análogos aos descritos nesta seção, cujos resultados também constam da tabela 6.1. Distintamente dos compostos anteriores, o grande gap do GaN permite que as transições referentes aos diversos estados de carga relacionados ao anti-sítio encontrem-se situados no interior da faixa proibida de energia. Dessa forma, os autores puderam analisar vários estados de carga, inclusive com o cálculo da energia de formação dos mesmos, demonstrando que nas condições de crescimento p e n , a maior concentração de defeitos ocorre, respectivamente, para os centros duplamente positivo e triplamente negativo.

No entanto, não é claramente evidenciado para o GaN o mecanismo de metaestabilidade similar aos demais semicondutores anteriormente discutidos. Nesse material, os autores obtêm para o anti-sítio neutro e não relaxado metaestabilidade semelhante àquela verificada para o GaAs, porém, ao proceder-se a relaxação da estrutura, tal fenômeno quase desaparece. Enquanto os valores de E_M para os III-V não-nitretos são da ordem de 0,5 eV, o resultado para o GaN é de 0,1 eV para o centro neutro, sendo que o referido trabalho não fornece o valor da altura da barreira. Em relação ao anti-sítio nos estados de carga positivo, como nos outros materiais III-V, não se observa para o GaN qualquer indício de metaestabilidade, enquanto que para os estados de carga negativo, verifica-se que a energia mínima do sistema ocorre com o N deslocado da posição tetraédrica.

Outra importante diferença apresentada pelo nitreto de gálio, em relação aos demais sistemas mencionados, refere-se à relaxação observada, quer seja para o anti-sítio ou para os primeiros vizinhos. Nesse material, o deslocamento do anti-sítio que estabiliza o

sistema, no estado de carga neutro ou negativo, ocorre para os valores da ordem de 20% da distância cátion-anion, portanto, bem menor que o deslocamento relativo verificado nos casos anteriores. Por outro lado, no c-GaN a segunda vizinhança alcança deslocamentos médios de até 45% da distância cátion-anion, afastando-se ou aproximando-se do defeito conforme o estado de carga, comportamento que também é diferenciado dos demais III-V que fornecem relaxações relativas menores que 11% para os átomos vizinhos ao anti-sítio. Os autores da referência [146] ainda citam que testes com o c-AlN mostraram comportamento do centro de defeito semelhante ao verificado para o c-GaN, embora no trabalho não são relatados os correspondentes valores obtidos em tal investigação.

O estudo da metaestabilidade envolvendo comparações entre as energias totais dos centros, cujos valores são bastante próximos entre si, requer grande confiabilidade nos resultados dessa grandeza. Estando a energia total vinculada, através dos autovalores e autovetores, a uma boa descrição da densidade de carga do sistema, a qual por sua vez é decorrente da escolha do conjunto de pontos especiais $\vec{k}$, empregado, leva-nos à necessidade da verificação de quão convergente é o resultado de uma investigação baseada no esquema de supercélula que se utiliza de um determinado conjunto de pontos especiais e de um certo tamanho da célula. Claramente esse tipo de estudo sistemático só tornou-se possível com o desenvolvimento computacional, uma vez que até recentemente os cálculos com supercélula, em geral, empregavam somente o ponto Γ como ponto especial. Nesse contexto, apesar de adotar o método *tight-binding*, recentemente Makov e colaboradores^[147] confirmaram a previsão que a partir de um certo tamanho mínimo (dependente do sistema em estudo) da célula utilizada, apenas o emprego do ponto Γ já é suficiente para a convergência da energia total. Nesse trabalho, no entanto, os autores demonstram que para células menores, a convergência na energia só é obtida a partir de certo número de pontos especiais e que somente o ponto Γ não é suficiente.

O interesse na análise da convergência da energia total dos centros, em função dos parâmetros citados, para o estudo da metaestabilidade, foi reforçado com o trabalho de Furthmüller e Fahnle,^[148] onde baseado no método pseudopotencial, é estudada a metaestabilidade, nos moldes da verificada no GaAs, dos átomos calcogêneos substitucionais na rede do silício. Os autores mostram resultados extremamente distintos, conforme o conjunto de pontos especiais utilizados para um certo tamanho de célula. Particularmente para o átomo de enxofre na rede hospedeira, ao empregar-se uma célula de 54 átomos, obtém-se a energia mínima para a impureza deslocada na direção $\langle 111 \rangle$ se for adotado apenas o ponto Γ no cálculo da densidade de carga. No entanto, ao utilizar-se para

esse mesmo sistema, um conjunto de 3 pontos $\vec{k}_s$, no esquema de Monkhorst-Pack,^[49] a mínima energia é encontrada no sítio T_d , resultado que também é obtido para a célula de 128 átomos com o emprego do ponto Γ isoladamente.

A partir desses trabalhos, diversos estudos recentes preocuparam-se com a convergência do conjunto de pontos especiais, tanto em metais alcalinos, mostrando que a fase cristalina mais estável obtida teoricamente depende desse parâmetro,^[149] como em semicondutores, prevendo a existência de metaestabilidade para os complexos Si-vacância de arsênio e anti-sítio aniônico-vacância de arsênio em GaAs.^[142]

Com o objetivo de estender este tipo de estudo para o c-BN, efetuamos o cálculo da estrutura eletrônica do anti-sítio de N neste material empregando o método FLAPW. Trata-se da primeira aplicação deste método para o estudo de impurezas em semicondutores.^[150]

Existe ainda uma motivação igualmente importante que é a definição adequada do número de pontos especiais que, uma vez utilizado, produza resultados confiáveis. Este estudo é fundamental para a aplicação do método FLAPW na investigação de defeitos e impurezas em semicondutores. Os resultados até agora apresentados nesse trabalho para os diferentes centros em BN foram obtidos tendo em vista a análise detalhada levada a efeito inicialmente para o anti-sítio. Ao escolher este centro como o grande teste da aplicabilidade do FLAPW tínhamos em conta a polêmica existente a respeito da universalidade da metaestabilidade proposta para os anti-sítios aniônicos em compostos III-V. Esta polêmica se baseia exatamente na confiabilidade das energias totais calculadas em função do tamanho das supercélulas usadas para descrever o centro e do número de pontos $\vec{k}_s$ especiais utilizados na zona de Brillouin.

6.2 Estudo da metaestabilidade no c-BN

O cálculo das estruturas eletrônica e configuracional do anti-sítio neutro em c-BN foi realizado com células compostas por 8 e 16 átomos. Conforme mostramos na tabela 4.1, essas células possuem, respectivamente, as simetrias CS e CFC. A adoção de células desses tamanhos requer um número tal de pontos $\vec{k}_s$ especiais na convergência da energia total do sistema, que permite a análise da influência desse parâmetro no comportamento das curvas de energia total, uma vez que, como mencionado na introdução desse capítulo, para uma célula grande o suficiente, apenas o ponto Γ bastaria para obtermos a citada convergência. Conforme mostraremos no capítulo seguinte, o emprego da célula formada por 16 átomos

fornece resultados bem convergentes relacionados à energia total do sistema, permitindo dessa forma um estudo confiável da influência isolada de outros parâmetros envolvidos no cálculo, como o número de pontos especiais. Salienta-se ainda que esse tamanho de célula tem sido utilizado em importantes estudos sobre defeitos empregando métodos LDA.^[102]

Como descrito na seção anterior, o anti-sítio no c-BN, constituindo-se da substituição de um átomo do grupo III por outro do grupo V, incorpora dois elétrons extras ao sistema, os quais aparecem ocupando um orbital energeticamente posicionado no interior do gap. Na condição em que o átomo de nitrogênio que caracteriza o anti-sítio se encontra no sítio do boro (*on center*), obtivemos a estrutura eletrônica que ratifica essa expectativa, surgindo um orbital de simetria a_1 , ocupado com dois elétrons, situado 0,64 eV acima da banda de valência. Ressalta-se que esse resultado é obtido com a existência de uma significativa relaxação (no modo "respiratório") dos primeiros vizinhos os quais se afastam do anti-sítio no valor correspondente a 0,12 Å ou 7,9% da ligação B-N, provocando por sua vez, a diminuição da energia total do sistema de 0,98 eV em relação à estrutura com defeito não relaxada. Outra consequência dessa relaxação estrutural é a grande variação no nível de defeito (1,65 eV).

Analogamente aos anti-sítios dos demais semicondutores III-V, o primeiro estado desocupado que surge na estrutura eletrônica é um orbital de simetria t posicionado a 3,21 eV acima do nível de defeito a_1 do gap. Esse aspecto sugere que o mecanismo de metaestabilidade proposto na referência [139] seja possível no nitreto de boro cúbico. Seguindo tal expectativa, foram realizados cálculos autoconsistentes da energia total para diversas posições do anti-sítio ao longo da direção $\langle 111 \rangle$, onde levamos também em consideração a relaxação no modo "respiratório" dos primeiros vizinhos ao anti-sítio. Nesse estudo procedemos a variação de diversos parâmetros no sentido de estabelecer a convergência da curva que descreve o comportamento do anti-sítio em relação ao seu deslocamento.

Portanto, preliminarmente realizamos esse cálculo através das células formadas por 8 e 16 átomos, utilizando-se 800 funções de base e dois pontos especiais $\vec{k}$, da zona irreduzível de Brillouin, cujos resultados constituem as curvas 1 e 2 da figura 6.2. Observa-se que nessa circunstância o sistema apresenta a metaestabilidade calculada para os outros materiais III-V. No entanto, os valores resultantes para E_M em torno de 0,2 eV, para a altura da barreira E_B aproximadamente 0,3 eV e o próprio deslocamento do anti-sítio (N) correspondente a cerca de 0,5 Å (32% da distância B-N), caracterizam, conforme mostra a tabela 6.1, semelhanças com os resultados obtidos para o GaN, distintos, portanto, dos valores encontrados para os semicondutores III-V que possuem maior parâmetro de rede.

Figura 6.2: Energia total do anti-sítio de N em função do seu deslocamento na direção $\langle 111 \rangle$ do cristal de nitreto de boro cúbico. Parâmetros utilizados em cada curva: número de átomos (nat), número de pontos k_s (nk) e número de funções de base (nfb). curva 1: nat = 8 - nk = 2 - nfb = 800; curva 2: nat = 16 - nk = 2 - nfb = 800; curva 3: nat = 8 - nk = 10 - nfb = 800; curva 4: nat = 16 - nk = 10 - nfb = 1200; curva 5: nat = 16 - nk = 10 - nfb = 1800

Fazendo-se um cálculo mais completo com o emprego de 10 pontos $\vec{k}_s$ especiais, para ambos os tamanhos de célula, não apenas desaparece a metaestabilidade, como o sistema exibe sua mínima energia quando o N encontra-se fora do sítio do boro. Esse resultado pode ser visto nas curvas 3 e 4 da figura 6.2, construídas com a utilização de, respectivamente, 8 átomos com 800 LAPWs e 16 átomos com 1200 LAPWs. É importante enfatizar que esse estudo da convergência relativa ao número de pontos especiais concomitante ao número de funções LAPW só é possível mediante o uso de poderosos supercomputadores. Neste caso foram utilizados os sistemas de computadores do Centro Nacional de Supercomputação de Pittsburgh.

No intuito de melhorar a convergência das curvas que descrevem o comportamento do anti-sítio, realizamos também o cálculo desse sistema com a célula de 16 átomos, 10 pontos

Figura 6.3: Autovalores dos estados anti-ligantes, em relação ao topo da banda de valência (E_V) originados pelo anti-sítio no gap do c-BN, em função do deslocamento do defeito na direção $\langle 111 \rangle$. O nível inferior a_1 está ocupado com dois elétrons e os demais estão vazios. A seta indica a posição de estabilidade encontrada para o centro.

especiais e 1800 funções de base. A curva 5 da figura 6.2 mostra que o emprego desses parâmetros confirma a estabilidade do sistema ao proceder-se o deslocamento do anti-sítio (N) de 0,4 Å, equivalente a 26% da distância B-N. Nessa circunstância, a diferença entre as energias totais do sistema nas simetrias T_d e C_{3v} corresponde a 0,1 eV. É interessante observar que as curvas 3, 4 e 5, todas obtidas com 10 pontos $\vec{k}$, especiais, fornecem o mesmo resultado físico, mostrando que o tamanho da célula não é um parâmetro determinante.

Destaca-se que, conforme processa-se o deslocamento do anti-sítio (N) em direção ao interstício tetraédrico, gradativamente diminui o afastamento dos primeiros vizinhos, em relação ao centro de defeito (posição original do N). Dessa forma, na condição de estabilidade, os primeiros vizinhos ao anti-sítio estão deslocados de 0,06 Å, correspondente a 4% da distância B-N, dos seus sítios da rede cristalina.

Na figura 6.3 mostramos o comportamento dos autovalores referentes aos estados anti-ligantes encontrados no gap do c-BN. Como para os demais materiais III-V, a redução da

simetria T_d para C_{3v} provoca a separação do orbital desocupado de simetria t_2 em um nível e e outro a_1 . Como nos demais semicondutores, a medida que aumenta o deslocamento do anti-sítio (N), esse nível desocupado a_1 aproxima-se do nível a_1 ocupado com dois elétrons, embora, distintamente do GaAs, onde a máxima aproximação entre ambos ocorre para a posição do anti-sítio correspondente ao pico da barreira da superfície de energia, aqui essa mínima distância é encontrada quando o sistema apresenta seu menor valor para a energia total.

Nossos resultados não confirmam para o nitreto de boro cúbico o modelo seguido pelos compostos III-V não-nitretos, como descrito nas referências [139-145], o qual estipula que o pico da barreira é decorrente da repulsão entre esses dois referidos orbitais a_1 , repulsão essa ocorrida em virtude da máxima aproximação dos valores das energias dos mesmos. Observando-se os resultados por nós obtidos, verificamos que os nitretos aparentemente possuem, também em relação ao anti-sítio, características peculiares que os distinguem dos demais semicondutores III-V.

Comparando-se os valores teóricos para os anti-sítios neutros, constata-se que para os nitretos os deslocamentos do defeito na direção $\langle 111 \rangle$ são, em termos absolutos e relativos, bem inferiores aos verificados nos compostos III-V não-nitretos. Essa característica dos nitretos pode ser entendida através da tentativa do nitrogênio (anti-sítio) proceder ligações tipo sp^2 com três dos nitrogênios primeiros vizinhos nos moldes das ligações encontradas no nitrogênio cristalino. Em tal processo ocorre a ruptura da ligação com o primeiro vizinho do qual o anti-sítio se afastou. Todavia, para os nitretos, o rompimento desta ligação ocorre distanciando-se esses dois átomos de nitrogênio (entre si) de valores bem menores do que aqueles verificados para os correspondentes afastamentos entre os átomos de arsênio ou entre os átomos de fósforo nos respectivos anti-sítios aniônicos caracterizados por esses elementos. Podemos verificar esse fato através da tabela 6.2, que mostra a separação entre tais átomos relativas aos respectivos parâmetros de rede do composto semiconductor.

As curvas exibidas na figura 6.2 obtidas com os cálculos mais completos evidenciam que metaestabilidade similar à verificada para o anti-sítio neutro no GaAs, não é observada para esse defeito no c-BN, demonstrando que o centro EL2, contrariamente as sugestões dos autores da referência [144], não é uma característica comum a todos os materiais III-V.

Ressaltamos que no cálculo recente da referência [146] a respeito do c-GaN, é encontrado, para o anti-sítio uma e duas vezes negativamente ionizado nesse material, compor-

tamento semelhante ao aqui verificado para esse defeito neutro no c-BN. Os autores desse trabalho mostram que o anti-sítio nestes estados de carga apresenta a energia mínima para a posição do defeito deslocado do sítio T_d de valores próximos e menores que o deslocamento observado para a metaestabilidade do anti-sítio neutro nesse composto. É relatado que esse centro quando triplamente carregado sofre distorções reduzindo a sua simetria C_{3v} , enquanto em relação a esse defeito nos estados positivos de carga encontra-se a já citada simetria T_d para o sistema em sua mínima energia.

Como mencionado na seção anterior, esse estudo do anti-sítio no c-GaN demonstra, através do cálculo da energia de formação do defeito que, para o nível de Fermi situado nas regiões próximas a fronteira do gap, a concentração de anti-sítios nesse composto é maior para o defeito positiva e negativamente carregado. Na condição de estar o nível de Fermi na região central ao gap, embora a menor energia de formação ocorra para o centro neutro, esta é suficientemente elevada para que a concentração desse defeito não seja alta.

A significativa semelhança observada no capítulo 4 entre o c-BN e o c-GaN, aliada aos aspectos aqui descritos nos levam a projetar certas expectativas para o nitreto de boro cúbico. O grande gap exibido pelos nitretos provoca o posicionamento dos diversos estados de transição de carga relativos ao anti-sítio no interior da faixa proibida. Essa característica demonstrada na referência [146] para o c-GaN permite-nos afirmar que o mesmo deve ocorrer para o c-BN, uma vez que esse possui um gap da ordem de 3 eV maior que o do nitreto de gálio. Dessa forma, como discutiremos no capítulo seguinte, esse centro com elevados estados de carga deve possuir energias de formação baixas, comparadas as do centro neutro, aspecto esse similar ao GaN e que é possibilitado pelo grande valor do gap desses materiais. Adicionalmente, a exemplo do c-GaN, a energia de formação do defeito neutro no c-BN também é alta, como apresentaremos posteriormente.

A exposição das características relativas ao anti-sítio nos materiais III-V, especialmente a alta energia de formação e a ausência da metaestabilidade (no caso do c-BN neutro), leva-nos a conclusão que esse tipo de defeito nos nitretos não apresenta o mesmo comportamento que o verificado teórica e experimentalmente no GaAs ou ligas AlGaAs, mostrando que o fenômeno da metaestabilidade não é uma característica universal dos semicondutores III-V. Esse resultado é reforçado pela possibilidade de tal metaestabilidade não existir também para o anti-sítio no InP. As experiências com esse material em baixas temperaturas demonstram que a transição (0/+) atribuída ao anti-sítio, distintamente do GaAs, fornece ao InP o caráter doador n levando-o a uma condutividade tipo metálica.^[151-153] Adicionalmente, contrariando os cálculos teóricos, não é relatado nesses

Tabela 6.2: Distâncias (em Å) envolvendo os átomos do grupo V. Distância absoluta (d_M) e percentual, relativa ao parâmetro de rede do material (d_M/a), calculada entre o anion que caracteriza o anti-sítio e o seu primeiro vizinho ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ na condição de mínima energia do sistema.

anion	composto	d_M	d_M/a	referência
N	BN	1,49	11,1	a
N	GaN	2,22	8,9	b
P	GaP	2,27	22,0	c
P	InP	2,44	22,1	d
As	GaAs	2,42	21,2	d

a- este trabalho

b- referência [146]

c- referência [145]

d- referência [144]

trabalhos qualquer indício de metaestabilidade nesse semicondutor.

Um outro importante aspecto que emerge desse nosso estudo referente ao anti-sítio corresponde à convergência, no cálculo da energia total, decorrente do conjunto de pontos $\vec{k}_s$ especiais utilizados e do tamanho da célula empregada. Como demonstra a figura 6.2, a utilização de uma maior quantidade de pontos especiais provoca o desaparecimento da metaestabilidade (conforme observada no GaAs) para o anti-sítio no c-BN, metaestabilidade essa que havia sido obtida com um menor número de pontos $\vec{k}_s$, independente do tamanho da célula adotada.

Por outro lado, no estudo sobre o GaAs da referência [142] encontra-se para o deslocamento da impureza de Si do complexo $(V_{As}, Si_{Ga})^0$ na direção $\langle 111 \rangle$ desse material, um comportamento oposto ao aqui obtido em relação a influência do emprego de um maior número de pontos especiais no estudo da metaestabilidade. Nesse referido trabalho, a utilização apenas do ponto Γ , fornece a menor energia do sistema quando o defeito é deslocado do sítio T_d , independente do tamanho da célula, enquanto o aumento do número de pontos especiais origina curvas de metaestabilidade (novamente independente da célula) semelhantes as aqui obtidas com a adoção de um número pequeno de pontos $\vec{k}_s$ (curvas 1 e 2 da figura 6.2). Esses resultados demonstram que na aplicação de método LDA, as

restrições impostas pelo esforço computacional ao tamanho da célula empregada, obrigamos a proceder uma análise detalhada da influência do número de pontos especiais que descreve a densidade de carga do sistema.

Como observação final deste capítulo, ressaltamos que o longo e detalhado estudo que fizemos do anti-sítio aniônico em BN nos orientou no uso do método FLAPW para obter a estrutura eletrônica de defeitos em semicondutores. Particularmente, concluímos que a utilização de supercélulas de 32 átomos, 10 pontos $\vec{k}_s$ especiais e um número razoável de funções de base nos permite confiar nas conclusões obtidas para os centros investigados.

Capítulo 7

Energia de Formação de Defeitos e Impurezas

7.1 Introdução

Nos capítulos precedentes nos restringimos ao estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos defeitos nativos e da impureza de berílio no nitreto de boro, onde observamos alguns importantes aspectos, como a introdução de um nível aceitador devido ao berílio no lugar do boro, a substituição do nitrogênio pelo átomo de berílio induzir um nível no gap que possibilitaria a absorção óptica vinculada à cor exibida pelo c-BN dopado, o caráter doador das vacâncias de nitrogênio ou ainda a vacância de boro ser responsável pela transição de 1,0 eV observada experimentalmente.

Entretanto, os resultados experimentais estão diretamente relacionados a concentração com que estes centros aparecem no material a uma dada temperatura. É imperativo portanto que se tenha acesso teórico a esta informação para a correta interpretação dos dados experimentais. Tal concentração está associada à energia de formação destes centros através da expressão:

$$[C_d] = N_s e^{-\frac{E_f}{k_B T}} \quad (7.1)$$

onde N_s significa o número de sítios disponíveis para serem ocupados pelo defeito, por volume, existentes na rede do cristal, E_f a energia de formação do defeito, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura supostamente aquela em que os defeitos foram estabilizados.

É nesta circunstância que um método teórico como o FLAPW torna-se de grande utilidade pois, fornecendo de maneira confiável a energia total do sistema, permite-nos calcular a energia de formação dos centros estudados. A importância desse processo pode ser exemplificada pelo recente trabalho efetuado em GaN, o qual demonstra que mesmo tendo a vacância de nitrogênio característica doadora, sua energia de formação é suficientemente alta a ponto de descartá-la como possível responsável pelo carácter n exibido por esse composto.^[103]

A partir dos trabalhos pioneiros de van Vechten^[154] e de Baraff e Schluter,^[155,156] tem se disseminado métodos de cálculo da energia de formação de defeitos e impurezas através de parâmetros termodinâmicos que controlam o processo de formação destes centros. Posteriormente aos estudos de Baraff e Schluter, que principalmente ativeram-se as energias de reação de defeitos e sua dependência com o potencial químico do material, Qian e colaboradores^[157] utilizaram procedimento semelhante para, baseado no potencial químico de cada elemento componente do GaAs, procederem o cálculo da energia de formação no estudo da reconstrução da superfície (100) desse semiconductor. A seguir Jansen e Sankey^[158] adotaram esses conceitos no estudo de defeitos em *bulk*, abrangendo não só os defeitos intrínsecos como também a introdução de impurezas. No entanto, esses autores fizeram a imposição que fossem iguais as energias de formação de ambas as vacâncias, tanto do cátion como do anion. Tal procedimento supõe a fixação de um potencial químico talvez fisicamente não realístico.

Baseado no desenvolvimento do cálculo para a superfície utilizado na referência [157] Zhang e Northrup [159] calcularam a energia de formação de defeitos nativos em GaAs *bulk* através da obtenção da faixa de variação do potencial químico dos componentes deste composto. Nesse contexto, considera-se um sistema que troca n_i átomos da espécie i com seus correspondentes reservatórios, os quais possuem respectivos potenciais químicos μ_i . Define-se o potencial termodinâmico de Planck^[160] pela expressão:

$$\Omega = E + PV - TS - \sum_i n_i \mu_i \quad (7.2)$$

onde E é a energia interna do sistema, P a pressão externa, V o volume, T a temperatura de equilíbrio e S a entropia.

A energia de formação do defeito ou da impureza se obtém através da diferença entre os valores de Ω para a estrutura com o defeito e sem o defeito. Utilizando uma célula unitária de 32 átomos, por exemplo, para o cálculo da estrutura eletrônica, assumiremos então

como referência o sistema de 16 átomos de N e 16 átomos de B simulando o cristal c-BN. Ao se efetuar a diferença mencionada, observamos que o termo TS pode ser desprezado uma vez que a diferença de entropia entre o sistema com defeito e sem defeito é muito pequena. Apesar deste argumento não ser acompanhado de conclusiva demonstração teórica ou experimental, existem pelo menos os cálculos feitos por Lannoo e Allan^[161] e por Leite e colaboradores^[162] para a entropia de formação da vacância de silício que fornecem, na ausência dos chamados "softmodes", o valor $S_F = 1,5K_B$. O termo TS da equação (7.2) neste caso seria da ordem de 0,04 eV (em $T=300$ K), portanto muito pequeno.

A adaptação da expressão (7.2) para o c-BN leva ao seguinte valor para a energia de formação de um defeito intrínseco ionizado com carga q ,

$$E_f(q) = E_D(q) - E_{BN} + \Delta n_B \mu_B + \Delta n_N \mu_N \pm n_e \mu_e \quad (7.3)$$

onde E_D denota a energia total da supercélula com o defeito e E_{BN} a energia da supercélula que simula o cristal perfeito. Nesta equação Δn_B (Δn_N) significa o número de átomos de boro (nitrogênio) transferido, em relação ao material perfeito, do sistema para o reservatório, observando-se que na transferência de átomos na direção oposta (do reservatório para o sistema) os sinais dos termos em Δ devem ser tomados como negativos, sendo ainda n_e o número de elétrons trocado entre o sistema e um reservatório com potencial químico μ_e (correspondente ao nível de Fermi). O sinal positivo desse último termo descreve a transferência de carga para o reservatório, enquanto que o sinal negativo refere-se a carga transferida para o defeito.

Se o sistema contém excesso de um dos elementos, nitrogênio, por exemplo, pode ser formado um agregado de nitrogênio *bulk*, portanto o máximo valor de μ_N é o potencial químico μ_N^{bulk} do nitrogênio *bulk*, o qual adotaremos como referência, isto é,

$$\mu_N \leq \mu_N^{bulk} \quad (7.4)$$

onde μ_N^{bulk} é a energia por átomo do material em sua fase cristalina. O mesmo pode ser entendido para o caso do boro e portanto

$$\mu_B \leq \mu_B^{bulk} \quad (7.5)$$

Como o potencial químico μ_{BN} do sistema é a soma dos potenciais químicos de cada elemento, ou seja,

$$\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N \quad (7.6)$$

e ainda sabendo-se que, a partir da definição de calor de formação ΔH_{BN} do material, podemos escrever

$$\mu_{BN} = \mu_B^{bulk} + \mu_N^{bulk} + \Delta H_{BN} \quad (7.7)$$

Portanto, para a condição rica em boro ($\mu_B = \mu_B^{bulk}$), por exemplo, tem-se:

$$\mu_{BN} = \mu_B^{bulk} + \mu_N = \mu_B^{bulk} + \mu_N^{bulk} + \Delta H_{BN} \quad (7.8)$$

e

$$\mu_N = \mu_N^{bulk} + \Delta H_{BN} \quad (7.9)$$

o qual delimita o valor de μ_N (note-se que ΔH_{BN} possui valor negativo) como:

$$\mu_N^{bulk} + \Delta H_{BN} \leq \mu_N \leq \mu_N^{bulk} \quad (7.10)$$

sendo que análoga inequação pode ser obtida para μ_B .

Utilizaremos aqui o conceito da energia de coesão da fase cristalina, denotada por $\bar{\mu}$, correspondente aos elementos envolvidos no sistema, a qual relaciona-se com os respectivos potenciais químicos (μ^{bulk}) através da definição :

$$\bar{\mu}^{bulk} = \mu^{bulk} - E^{AT} \quad (7.11)$$

sendo E^{AT} a energia do átomo livre do elemento.

Dessa forma, para cada elemento do sistema, podemos substituir a variável μ da equação que define a faixa de variação do potencial químico (em nosso caso, μ_N da equação (7.10)) pela variável $\hat{\mu}$, permitindo escrever a equação (7.10) como:

$$\hat{\mu}_N^{bulk} + \Delta H_{BN} \leq \hat{\mu}_N \leq \hat{\mu}_N^{bulk} \quad (7.12)$$

É importante notar que o emprego da variável $\hat{\mu}$ é equivalente à utilização de μ , uma vez que essa opção não altera o fato da referência adotada consistir das fases cristalinas dos elementos que participam do sistema, nem modifica os valores dos potenciais químicos utilizados como referência, sendo que a faixa de variação de $\hat{\mu}_N$ do sistema, ditada pela equação (7.12) é equivalente a variação de μ_N da equação (7.10).

Portanto, a equação (7.3) torna-se:

$$E_f(q) = \Delta E_D(q) + \Delta n_B \hat{\mu}_B + \Delta n_N \hat{\mu}_N \pm n_e \mu_e \quad (7.13)$$

onde $\Delta E_D(q)$ é dado por:

$$\Delta E_D(q) = E_D(q) - E_{BN} + \Delta n_B E_B^{AT} + \Delta n_N E_N^{AT} \quad (7.14)$$

No caso de defeitos extrínsecos a equação (7.13) será alterada simplesmente inserindo-se o termo referente à transferência da impureza, provinda de um reservatório, termodinamicamente em equilíbrio com o sistema estudado. Em nosso trabalho esse termo corresponde ao número de átomos de berílio Δn_{Be} (explicitaremos aqui o desenvolvimento para o caso do berílio, embora o mesmo seja válido para impurezas em geral) transferido para o sistema, multiplicado pelo respectivo valor de $\hat{\mu}_{Be}$. Portanto, teremos:

$$E_f(q) = \Delta E_D(q) + \Delta n_B \hat{\mu}_B + \Delta n_N \hat{\mu}_N + \Delta n_{Be} \hat{\mu}_{Be} \pm n_e \mu_e \quad (7.15)$$

cujo correspondente $\Delta E_D(q)$ será acrescido, em relação à equação (7.14), do termo relativo ao berílio, isto é:

$$\Delta E_D(q) = E_D(q) - E_{BN} + \Delta n_B E_B^{AT} + \Delta n_N E_N^{AT} + \Delta n_{Be} E_{Be}^{AT} \quad (7.16)$$

Seguindo a proposição de Van de Walle e colaboradores^[163] e Bernardini e colaboradores,^[164] devemos agora observar que o limite de solubilidade da impureza no material está vinculado à formação do composto do tipo impureza-nitrogênio (ou impureza-boro). Em relação ao berílio na rede do BN, esse limite está ligado a formação do composto Be_3N_2 . O limite superior do potencial químico da impureza será determinado pela formação do berílio metálico ($\mu_{\text{Be}}^{\text{bulk}}$) levando-se em conta essa condição de máxima solubilidade. Podemos relacionar o potencial químico do nitrogênio ao potencial químico da impureza através de

$$\mu_{\text{Be}_3\text{N}_2} = 3\mu_{\text{Be}} + 2\mu_{\text{N}} \quad (7.17)$$

e da definição do calor de formação ($\Delta H_{\text{Be}_3\text{N}_2}$) do composto Be_3N_2 obtemos:

$$\mu_{\text{Be}_3\text{N}_2} = 3\mu_{\text{Be}}^{\text{bulk}} + 2\mu_{\text{N}}^{\text{bulk}} + \Delta H_{\text{Be}_3\text{N}_2} \quad (7.18)$$

Ao utilizar-se a condição $\mu_{\text{Be}} = \mu_{\text{Be}}^{\text{bulk}}$, obtém-se através das equações (7.17) e (7.18) a seguinte igualdade:

$$\mu_{\text{N}} = \mu_{\text{N}}^{\text{bulk}} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{Be}_3\text{N}_2} \quad (7.19)$$

a qual determina a seguinte faixa de variação para o potencial químico do nitrogênio:

$$\mu_{\text{N}}^{\text{bulk}} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{Be}_3\text{N}_2} \leq \mu_{\text{N}} \leq \mu_{\text{N}}^{\text{bulk}} \quad (7.20)$$

ou, em termos de $\hat{\mu}_{\text{N}}$:

$$\hat{\mu}_{\text{N}}^{\text{bulk}} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{Be}_3\text{N}_2} \leq \hat{\mu}_{\text{N}} \leq \hat{\mu}_{\text{N}}^{\text{bulk}} \quad (7.21)$$

Observando-se as equações (7.10) e (7.20), verificamos que o limite inferior do potencial químico do nitrogênio (o qual por sua vez vincula-se ao potencial químico do boro pela

igualdade (7.6)) é encontrado através do maior valor obtido da comparação entre o calor de formação do BN e do semivalor do calor de formação do Be_3N_2 .

É importante enfatizar que todos os termos componentes das equações (7.13) e (7.15) que descrevem o valor da energia de formação podem ser obtidos por meio de cálculos de primeiros princípios. Neste trabalho não procuramos calcular diretamente os valores dos potenciais químicos, optando pela utilização dos valores da energia livre atômica de cada elemento fornecidos pelo FLAPW, os quais, conjuntamente com os valores experimentais da energia de coesão dos elementos cristalinos, permitem, através da equação (7.11) a obtenção dos respectivos potenciais químicos. Dessa forma, empregamos o método FLAPW para o cálculo das energias que compõem as equações (7.14) e (7.16), determinando a energia de formação do sistema.

7.2 Energia de formação da vacância neutra

Obtivemos as energias de formação das vacâncias neutras através da utilização da equação 7.13, onde os valores de ΔE_D correspondentes a cada centro foram encontrados através da equação (7.14). A determinação destes valores ΔE_D requerem preliminarmente os cálculos das energias atômicas para o boro e para o nitrogênio, aqui representados, respectivamente, por E_B^{AT} e E_N^{AT} , cujos valores são

$$E_B^{AT} = -49,2596 \text{ Ry}$$

$$E_N^{AT} = -108,9514 \text{ Ry}$$

Representando as energias calculadas para as supercélulas simuladoras das vacâncias de boro por $E(V_B)$ e de nitrogênio por $E(V_N)$ e do cristal perfeito por $E(BN32)$, a equação (7.13) para a energia de formação para a vacância de boro torna-se:

$$E_f(q) = E(V_B) - E(BN32) + E_B^{AT} + \hat{\mu}_B \pm n_e \mu_e \quad (7.22)$$

onde já utilizamos a equação 7.14. Analogamente, para a vacância de nitrogênio temos:

$$E_f(q) = E(V_N) - E(BN32) + E_N^{AT} + \hat{\mu}_N \pm n_e \mu_e \quad (7.23)$$

Tabela 7.1: Energia de formação (em eV), das vacâncias neutras de boro e de nitrogênio nas condições limites de estequiometria para o c-BN.

	excesso de B	excesso de N
Vacância de B	8,97	6,20
Vacância de N	7,87	10,64

Na aplicação das equações (7.22) e (7.23) para o cálculo da energia de formação das vacâncias neutras, utilizaremos $\hat{\mu}_N$ como variável (observa-se que $\hat{\mu}_N$ e $\hat{\mu}_B$ são interdependentes através da equação (7.6)) e adotaremos o valor conhecido para a energia de coesão do nitrogênio cristalino $\hat{\mu}_N^{bulk} = -4,92$ eV.^[165] Por sua vez, a faixa de variação de $\hat{\mu}_N$ foi obtida utilizando-se na expressão (7.12) o calor de formação $\Delta H_{BN} = -2,77$ eV,^[1] fornecendo (em eV) a seguinte faixa de variação para $\hat{\mu}_N$:

$$-7,69 \leq \hat{\mu}_N \leq -4,92 \quad (7.24)$$

Esses valores aplicados nas equações (7.22) e (7.23) nos levam a obtenção das seguintes equações para as energias de formação (em eV) das vacâncias neutras em c-BN:

$$\text{Vacância de B} \rightarrow E_f = 1,28 - \hat{\mu}_N$$

$$\text{Vacância de N} \rightarrow E_f = 15,56 + \hat{\mu}_N$$

as quais são descritas pelas curvas da figura 7.1 e fornecem os valores dados na tabela 7.1 para as condições limites de crescimento com excesso de nitrogênio e de boro.

Observa-se claramente aqui que os resultados indicam a dependência da dificuldade da formação de determinado centro com as condições de crescimento. Conclui-se dos dados apresentados a coerência da maior facilidade na formação da vacância neutra de boro (nitrogênio) quando na condição "rica" ("pobre") em nitrogênio. Portanto, mostra-se ser possível a obtenção de maior concentração da vacância de nitrogênio, comparada com a concentração da vacância de boro, nas condições de carência de nitrogênio.

Os resultados por nós obtidos indicam que os valores de energia de formação das vacâncias neutras são bastante elevados, dificultando a criação desses centros e apontando forte semelhança com os resultados obtidos em GaN. Dessa forma, similarmente ao caso do nitreto de gálio, pode-se argumentar que o caráter doador intrínseco no c-BN

Figura 7.1: Comportamento da energia de formação, (E_f), das vacâncias de boro (V_B) e de nitrogênio (V_N), em c-BN, entre as condições de crescimento "rica" e "pobre" em nitrogênio.

aparentemente não deve ser atribuído à vacância de nitrogênio, apesar da estrutura eletrônica desse centro indicar esta possibilidade. Um cálculo complementar desse centro ionizado positivamente, o qual é descrito na seção 7.5, permite uma melhor elucidação dessa questão.

Podemos também atribuir à alta energia de formação da vacância de nitrogênio a ausência da estrutura hiperfina observada experimentalmente no c-BN. Conforme indicam os resultados e as análises do capítulo 4, o campo de contato originado pelo estado de defeito nos átomos de boro, primeiros vizinhos à essa vacância, seria passível de detecção, o que forneceria a mencionada estrutura. A baixa concentração desses centros, não permitindo que o sinal de ressonância seja suficientemente forte a ponto de detectar a estrutura hiperfina, explica os espectros de EPR obtidos para o c-BN mostrados na figura 4.6.

7.3 Energia de formação da impureza neutra de Be

A energia de formação do berílio como impureza em c-BN é obtida com a adoção da equação (7.15), a qual explicitada para os respectivos sistemas (em seu estado neutro de carga) aqui estudados tornam-se:

Berílio substitucional ao boro(Be_B):

$$E_f = E(Be_B) - E(BN32) + E_B^{AT} - E_{Be}^{AT} + \hat{\mu}_B - \hat{\mu}_{Be}$$

Berílio substitucional ao nitrogênio(Be_N):

$$E_f = E(Be_N) - E(BN32) + E_N^{AT} - E_{Be}^{AT} + \hat{\mu}_N - \hat{\mu}_{Be}$$

Berílio no interstício de boro(Be_i^B):

$$E_f = E(Be_i^B) - E(BN32) - E_{Be}^{AT} - \hat{\mu}_{Be}$$

Berílio no interstício de nitrogênio(Be_i^N):

$$E_f = E(Be_i^N) - E(BN32) - E_{Be}^{AT} - \hat{\mu}_{Be}$$

Para a obtenção de E_f utilizamos os valores conhecidos na literatura para a energia de coesão do berílio metálico ($\hat{\mu}_{Be}^{bulk} = -3,32 \text{ eV}^{[165]}$) e do calor de formação do composto Be_3N_2 ($\Delta H_{Be_3N_2} = -6,70 \text{ eV}^{[166]}$). Observando-se que as equações (7.6) e (7.17) inter-relacionam os potenciais químicos envolvidos nesses sistemas, utilizaremos na equação (7.15), como na seção anterior, $\hat{\mu}_N$ como variável. O limite inferior do potencial químico do nitrogênio é imposto pela equação (7.10), o que leva à faixa de variação de $\hat{\mu}_N$ dada pela desigualdade (7.24). A inserção dessas informações na equação (7.15) nos conduz a obtenção dos seguintes valores de E_f para os correspondentes sistemas relativos à impureza de berílio neutra aqui estudada:

$$\text{Berílio substitucional ao boro}(Be_B) \rightarrow E_f = 0,19 - \frac{1}{3}\hat{\mu}_N$$

$$\text{Berílio substitucional ao nitrogênio}(Be_N) \rightarrow E_f = 23,96 + \frac{5}{3}\hat{\mu}_N$$

$$\text{Berílio no interstício de boro}(Be_i^B) \rightarrow E_f = 17,27 + \frac{2}{3}\hat{\mu}_N$$

Tabela 7.2: Energia de formação (em eV), nas condições limites de estequiometria do c-BN, da impureza de berílio para as configurações substitucionais ao boro (Be_B), ao nitrogênio (Be_N) e intersticiais ao boro (Be_i^B) e ao nitrogênio (Be_i^N).

	excesso de B	excesso de N
Be_B	2,76	1,83
Be_N	11,14	15,76
Be_i^B	12,14	13,99
Be_i^N	10,75	12,60

Berílio no interstício de nitrogênio (Be_i^N) $\rightarrow E_f = 15,88 + \frac{2}{3}\hat{\mu}_N$

A aplicação nas equações acima dos limites da desigualdade (7.24) para o $\hat{\mu}_N$ nos fornece as curvas mostradas na figura 7.2, assim como a tabela 7.2. Nesta tabela inserimos os valores obtidos para as condições limites de crescimento com excesso de boro e nitrogênio.

Inicialmente, os resultados nos mostram o pequeno valor, em relação aos demais sistemas analisados, da energia de formação do berílio substitucional ao boro, o que explica, em conjunção com o conhecimento aqui adquirido a respeito do berílio nesse sítio da rede, a facilidade na obtenção do caracter tipo *p* para o c-BN ao dopar-se o semiconductor com essa impureza. É interessante notar que a maior facilidade de introdução do berílio nesse sítio ocorre em toda a extensão de variação de $\hat{\mu}_N$. A energia de formação desse defeito para as condições de carência de nitrogênio (onde haveria menor disponibilidade de vacância de boro), apesar de ser aproximadamente 1 eV maior do que o extremo oposto (excesso de nitrogênio), ainda se mostra não muito alta e por conseguinte bem menor que os valores para as energias de formação dos outros sistemas aqui estudados.

Verifica-se que os demais sistemas, na condição de centros neutros, possuem energia de formação acentuadamente elevadas, com baixa possibilidade de alta concentração dos mesmos na rede do c-BN. No que se refere à impureza na posição intersticial, a existência do berílio no interstício de N mostra-se mais favorável, comparativamente ao interstício de B, em toda a região de variação de $\hat{\mu}_N$ mostrada na figura 7.2. Embora ambos os sistemas intersticiais exibam um comportamento semelhante, a maior facilidade de introdução do

Figura 7.2: Comportamento da energia de formação, E_f , para a impureza de berílio em c-BN entre as condições de crescimento "rica" e "pobre" em nitrogênio.

berílio no interstício de nitrogênio pode ser explicada pela sua maior afinidade de ligação com os primeiros vizinhos (no caso, nitrogênio), além da argumentação de ser o átomo de nitrogênio "menor" que o átomo de boro, o que possibilitaria a existência de um maior espaço disponível para a impureza.

O aspecto relevante complementar em relação aos resultados expostos recai sobre a posição substitucional do berílio no sítio do nitrogênio. Entre os sistemas aqui estudados, esse é o que apresenta a maior taxa de variação para a energia de formação, provocando um elevado valor, superando inclusive as energias para os casos intersticiais, na condição de excesso de nitrogênio. Constatamos dessa forma que não fica descartado o modelo sugerido no sentido que a substituição do nitrogênio pelo berílio seja o centro responsável por transições que forneçam a cor azul observada no c-BN, uma vez que, na condição de carência de nitrogênio, esse sistema é o segundo na hierarquia de menor energia de formação. Para melhor elucidção desse ponto, discutiremos na seção 7.5 os resultados obtidos para os centros ionizados.

Tabela 7.3: Valores para ΔE_D (ver equação (7.14)), em eV, obtidos para os sistemas calculados com 16 (ΔE_{D16}) e 32 átomos (ΔE_{D32}). A última coluna (Δ) refere-se a diferença $\Delta E_{D16} - \Delta E_{D32}$.

	ΔE_{D16}	ΔE_{D32}	Δ
V_B	15,18	14,74	0,44
V_N	15,46	15,56	-0,10
Be_B	5,78	4,82	0,96
Be_N	14,98	15,13	-0,15
Be_i^B	8,57	8,44	0,13
Be_i^N	6,80	7,05	-0,25

7.4 Energia de formação do anti-sítio neutro

Nos capítulos referentes as descrições das vacâncias e do berílio como impureza na rede do c-BN, evidenciou-se, sob diversos aspectos, a semelhança entre os cálculos com 16 e 32 átomos. Nesses estudos, mostramos que os mesmos resultados qualitativos para as propriedades estruturais e eletrônicas são obtidas para ambos os tamanhos da célula empregada. Nesse contexto, mostramos na tabela 7.3 os resultados obtidos através desses dois tamanhos diferentes de célula para os respectivos valores de ΔE_D , definido de acordo com a equação (7.14). A referida tabela também apresenta a diferença entre as energias de formação devida ao emprego de células formadas por distintos números de átomos. Notamos na tabela que a utilização da célula composta por 16 átomos fornece resultados para a energia de formação bastante próximos aos obtidos para os sistemas com 32 átomos, o que mostra a viabilidade do nosso estudo da metaestabilidade do anti-sítio, feitos com 16 átomos compondo a célula. Lembrando, como já salientado, que o estudo da estabilidade de defeitos com o emprego da supercélula formada por apenas 16 átomos já foi anteriormente efetuado para o nitrogênio intersticial em GaN.^[103] Por outro lado, uma vez que a tabela 7.3 demonstra que, também em relação à energia total dos sistemas, os resultados obtidos para as células de 16 e 32 átomos levam às mesmas conclusões, temos a garantia que as análises efetuadas nesse trabalho com a célula de 32 átomos são bastante confiáveis, portanto não requerendo uma célula de tamanho maior.

As equações (7.13) e (7.14) aplicadas ao anti-sítio neutro fornecem a seguinte ex-

pressão:

$$E_f = E(N_B) - E(BN16) + E_B^{AT} - E_N^{AT} + \mu_B - \mu_N \quad (7.25)$$

onde $E(N_B)$ e $E(BN16)$ significam as energias totais calculadas para as supercélulas que simulam o defeito e o cristal perfeito, respectivamente. Adotando-se esta expressão, obtemos, nas condições limites de estequiometria do nitreto de boro cúbico, os seguintes valores para a energia de formação do anti-sítio em seu estado neutro de carga:

excesso de boro $\rightarrow E_f = 14,31$ eV

excesso de nitrogênio $\rightarrow E_f = 8,85$ eV

Admitindo-se a formação do anti-sítio a partir da introdução do átomo de nitrogênio no sítio do boro vacante, compreende-se esses resultados através dos valores obtidos para a energia de formação da vacância de boro neutra mostrada na tabela 7.1. Percebe-se que a maior dificuldade na formação da vacância de boro, na condição de excesso desse elemento na rede, contribui para a maior energia de formação observada para o anti-sítio nessa mesma circunstância. Verifica-se que em ambas as condições de crescimento, os valores para a energia de formação do anti-sítio neutro são elevados, indicando a existência de baixa concentração desse defeito na rede do c-BN. No entanto, como veremos na seção seguinte, nos materiais que possuem elevados valores da faixa proibida de energia, a ionização dos níveis de defeito pode provocar uma profunda diminuição na energia de formação do centro. Dessa forma, podemos estimar uma energia de formação menor do que 2 eV para o anti-sítio duplamente negativo nas condições de excesso de nitrogênio e alto nível de Fermi, resultado que se mostra similar ao encontrado para o anti-sítio aniônico em GaN.^[146]

7.5 Energia de formação de defeitos ionizados

Nas seções anteriores analisamos os resultados para a energia de formação dos defeitos intrínsecos e da impureza de berílio em diversos sítios da rede, todos na condição neutra de carga. No entanto, considerando-se o último termo da equação (7.13) e da equação (7.15), que descreve a influência da ionização no valor da energia de formação do defeito, verifica-se que, conforme o número de elétrons trocados entre o centro e o reservatório e, principalmente, o valor que pode assumir o nível de Fermi (μ_e), essa ionização pode

provocar grandes modificações nos resultados obtidos para a energia de formação dos centros neutros. Observando-se que μ_e assume valores desde o topo da banda de valência até o fundo da banda de condução, percebe-se que devido a essa faixa de elevada variação para o caso do c-BN, torna-se imperativo para esse material o cálculo da energia de formação dos defeitos nos seus diversos estados de carga.

A partir das equações (7.3), (7.13) e (7.15), podemos expressar a energia de formação para o defeito ionizado, em relação à energia de formação para o defeito neutro ($E_f(0)$), da seguinte maneira:

$$E_f(q) = E_f(0) + E_D(q) - E_D(0) \pm n_e \mu_e \quad (7.26)$$

onde lembramos que os termos E_D correspondem as energias totais obtidas pelo FLAPW para os centros nos seus respectivos estados de carga.

7.5.1 Vacâncias

Os resultados para a energia de formação obtidos através da aplicação da equação (7.26) para as vacâncias de boro e nitrogênio nos valores limites de μ_e e nas condições extremas de desequilíbrio estequiométrico de crescimento da amostra estão mostrados na tabela 7.4. As figuras 7.3 e 7.4 descrevem o comportamento da energia de formação desses defeitos intrínsecos, nas condições, respectivamente, de excesso de boro e excesso de nitrogênio, em função da variação de μ_e .

Ressalte-se que o potencial químico μ_N ou, equivalentemente, $\hat{\mu}_N$ e o nível de Fermi, possuem uma interdependência originada pela exigência da neutralidade de carga do sistema.^[159] Este aspecto é decorrente da energia de formação de um certo defeito ionizado estipular uma concentração do mesmo, a qual contribui com uma quantidade de carga que participa na determinação da energia de Fermi do sistema, que por sua vez define o valor da energia de formação. Portanto, para cada estado de carga de um defeito, μ_e apresenta uma faixa de variação dependente de $\hat{\mu}_N$, de forma que atribuindo-se ao potencial químico valores não pertencentes a essa faixa, obtém-se energias negativas de formação, conforme verifica-se na tabela 7.4, atestando a incompatibilidade física de co-existência dos valores de μ_e e $\hat{\mu}_N$ que geram tal resultado.

As curvas contidas na figura 7.4 mostram que, na condição de excesso de nitrogênio, a vacância de boro é o defeito dominante (em relação as vacâncias) para toda a faixa de variação do nível de Fermi. Nessa circunstância, constata-se que para o valor de μ_e no

Tabela 7.4: Energia de formação (em eV) para as vacâncias de boro e nitrogênio, nas condições de excesso de boro e excesso de nitrogênio para os valores limites (mínimo= tipo *p* e máximo= tipo *n*) do nível de Fermi.

	excesso de B		excesso de N	
	tipo <i>p</i>	tipo <i>n</i>	tipo <i>p</i>	tipo <i>n</i>
Vacância de B				
V_B^0		8,97		6,20
V_B^+	8,97	13,50	6,20	10,73
V_B^{+2}	9,60	18,68	6,83	15,91
V_B^{+3}	9,81	23,43	7,04	20,66
V_B^-	9,35	4,81	6,58	2,04
V_B^{-2}	10,13	1,05	7,36	-1,72
V_B^{-3}	11,49	-2,13	8,72	-4,90
Vacância de N				
V_N^0		7,87		10,64
V_N^+	3,8	8,34	6,57	11,11
V_N^-	12,26	7,72	15,03	10,49

topo da banda de valência (material- tipo *p*) este centro neutro possui a menor energia de formação, sendo que a medida que se aumenta o nível de Fermi, a vacância ionizada gradativamente mais negativa passa a ser mais estável até o ponto de V_B^{-3} ter energia de formação zero. Na região onde o material é do tipo *n*, o defeito nos seus estados de carga menos negativo passa a ser novamente o centro dominante. A vacância de boro também surge como sistema dominante, para grande parte da faixa de variação de μ_e , mesmo na condição de excesso de boro na rede cristalina, conforme mostra a figura 7.3. Nessa situação estequiométrica, observa-se que o defeito em seus elevados estados de carga negativa possui baixa energia de formação para o material tipo *n*.

Por sua vez, a vacância de nitrogênio apresenta-se como defeito mais estável somente quando o c-BN exibe o caráter *p* e contém excesso de átomos de boro. Nessa condição, esse defeito apresenta-se como dominante ao estar uma vez ionizado positivamente, dessa forma atuando como centro compensador no semiconductor. É importante notar que, atuando como centro compensador no material, o defeito aceitador tende a ser o sistema

Figura 7.3: Energia de formação, E_f , para as vacâncias de boro (V_B) e de nitrogênio (V_N) em função do nível de Fermi (μ_e), referenciado ao topo da banda de valência, na condição de excesso de boro.

dominante para o material tipo n , enquanto, opostamente, para o material tipo p é o defeito doador que age dessa maneira.

Esses resultados mostram a impossibilidade da vacância de nitrogênio ser o defeito responsável pelo caráter tipo n verificado experimentalmente para o c-BN intrínseco. Este fato, similar ao que ocorre no GaN, é verificado ao constatar-se as altas energias de formação para esse centro (neutro ou ionizado) ao assumir μ_e valores próximo a banda de condução, independentemente da condição estequiométrica.

7.5.2 Impureza de berílio

Utilizando-se a equação (7.26), obtemos a energia de formação para a impureza de berílio nos respectivos sítios tetraédricos do c-BN, cujos valores, para os limites de μ_e correspondente a cada condição extrema de $\hat{\mu}_N$, estão apresentados na tabela 7.5. Nas figuras 7.5 e 7.6 mostramos, nas condições de excesso de boro e excesso de nitrogênio,

Figura 7.4: Energia de formação, E_f , para as vacâncias de boro (V_B) e de nitrogênio (V_N) em função do nível de Fermi (μ_e), referenciado ao topo da banda de valência, na condição de excesso de nitrogênio.

respectivamente, o comportamento da energia de formação em função do nível de Fermi para esses referidos sistemas.

Confirmando as expectativas originadas a partir do cálculo da energia de formação das impurezas neutras, evidencia-se nesses resultados as baixas energias de formação e a conseqüente facilidade para a introdução do berílio no sítio do boro, mesmo na condição de crescimento do material com excesso de boro. Nota-se que, em ambas condições estequiométricas, para μ_e variando a partir do meio do gap em direção a região de valores que caracterizam o material como tipo p , o sistema Be_B^- é o defeito mais estável, demonstrando a facilidade de dopagem com essa impureza na obtenção do caráter p do c-BN, conforme observado experimentalmente. Observa-se também que a forte influência da ionização do sistema provoca a acentuada redução da energia de formação para os sistemas intersticiais, os quais novamente exibem comportamento semelhantes. A diminuição na energia de formação torna esses defeitos os sistemas dominantes para o material tipo p , fazendo com que nessa condição esses centros atuem como compensadores em relação ao

Figura 7.5: Energia de formação, E_f , da impureza de berílio em função do nível de Fermi (μ_e), referenciado ao topo da banda de valência, nas condições de excesso de boro. Be_B e Be_N denotam, as posições substitucionais ao boro e ao nitrogênio e Be_B^P e Be_N^N os sistemas intersticiais ao boro e ao nitrogênio, respectivamente.

excesso de portadores positivos no composto.

A partir do conhecimento das energias totais, podemos obter as energias das transições eletrônicas relacionadas aos níveis de defeito induzidos pelos respectivos centros aqui estudados. A energia de transição E_t de um nível de defeito entre dois estados de carga q_i e q_f , é determinada através de:

$$E_t(q_f/q_i) = E_D(q_f) - E_D(q_i) \quad (7.27)$$

cujos valores, obtidos em relação ao topo da banda de valência, estão mostrados na tabela 7.6. Ressalta-se que nesta tabela foi inserido, para cada centro, apenas o nível de transição relacionado aos estados de carga que resultaram nas menores energias de formação para o sistema e que, portanto, consistem naqueles que representam maior interesse para a interpretação de alguns aspectos experimentais importantes observados, principalmente,

Tabela 7.5: Energia de formação, E_f , para a impureza de berílio nas condições de excesso de boro e de nitrogênio, para os valores limites (mínimo= tipo p e máximo= tipo n) do nível de Fermi.

	excesso de B		excesso de N	
	tipo p	tipo n	tipo p	tipo n
sub.ao B				
Be_B^0		2,76		1,83
Be_B^-	2,78	-1,76	1,85	-2,69
sub.ao N				
Be_N^0		11,15		15,76
Be_N^+	8,78	13,32	13,39	8,85
Be_N^{+2}	6,71	15,79	11,32	20,40
Be_N^{+3}	4,75	18,37	9,36	22,98
Be_N^-	13,92	9,38	18,53	13,99
Be_N^{-2}	17,13	8,05	21,74	12,66
Be_N^{-3}	20,64	7,02	25,25	11,63
Int. de B				
$Be_i^{B^0}$		12,15		13,99
$Be_i^{B^+}$	5,91	10,45	7,75	12,29
$Be_i^{B^{+2}}$	0,44	9,52	2,28	11,36
$Be_i^{B^-}$	19,06	14,52	20,9	16,36
$Be_i^{B^{-2}}$	26,3	17,22	28,14	19,06
Int. de N				
$Be_i^{N^0}$		10,76		12,60
$Be_i^{N^+}$	4,56	9,10	6,40	10,94
$Be_i^{N^{+1}}$	-0,75	8,33	1,09	10,17
$Be_i^{N^-}$	17,79	13,25	19,63	15,09
$Be_i^{N^{-2}}$	24,9	15,82	26,74	17,66

Figura 7.6: Energia de formação da impureza de berílio substitucionais ao boro (Be_B) e nitrogênio (Be_N), intersticiais (Be_i) em função do nível de Fermi (μ_e), referenciado ao topo da banda de valência, nas condições de excesso de nitrogênio. Be_B e Be_N denotam, respectivamente as posições substitucionais ao boro e ao nitrogênio e Be_i os correspondentes sistemas intersticiais.

nas referências [50] e [132].

Através da transição eletrônica relacionada ao berílio substitucional ao boro mostrada na tabela 7.6, mais uma vez confirma-se que este centro associa-se ao caráter tipo *p* observado no c-BN dopado com berílio.

Nos trabalhos das referências [50] e [132], os autores relatam que as amostras com alta resistividade, não dopadas ou levemente dopadas com berílio, apresentam um centro com energia de ativação da ordem de 1 eV, sendo que o aumento da incorporação da quantidade de berílio ao cristal não só aumenta a condutividade do material, o qual apresenta o caráter tipo *p*, como faz desaparecer a atividade relacionada a tal centro. As propriedades eletrônicas, bem como as baixas energias de formação, apresentadas pelos sistemas vacância de boro e berílio substitucional ao boro nos levam a compreender os fenômenos relatados experimentalmente envolvendo essa energia de ativação.

Tabela 7.6: Energias (em eV) calculadas, em relação a banda de valência, para as transições eletrônicas relacionadas aos estados de carga que apresentaram as menores energias de formação para os correspondentes centros.

centro	transição	energia	experimental
V_B	(-- / ---)	1,36	1,03-1,11 ^a
V_B	(- / --)	0,78	
V_N	(+/0)	4,07	
Be_B	(0/-)	0,43	0,2 - 0,4 ^b
Be_N	(+++ / ++)	1,97	
Be_N	(++ / +)	2,07	
Be_i^B	(++ / +)	5,47	
Be_i^B	(+/0)	6,25	
Be_i^N	(++ / +)	5,32	
Be_i^N	(+/0)	6,20	

a - referências [50] e [132]

b - referências [50], [124] e [132]

Admitindo que o material inicialmente não dopado possua o valor para o seu nível de Fermi em torno do meio do gap, verificamos através das figuras 7.3 e 7.4 que a vacância de boro apresenta-se nessa condição como o centro dominante. Observamos também, pela tabela 7.6 que os níveis associados as transições (- / --) e (-- / ---) relativos à vacância de boro possuem, respectivamente, os valores 0,78 eV e 1,36 eV acima do topo da banda de valência. Portanto, estes resultados nos permitem atribuir à vacância de boro a transição em torno de 1 eV observada experimentalmente para o c-BN não intencionalmente dopado. Ao efetuar-se a dopagem do material com berílio, a fácil incorporação dessa impureza no sítio do boro, conforme atestam os baixos valores para a energia de formação desse centro, provoca além da diminuição do nível de Fermi do sistema, tornando o material tipo *p* e diminuindo a resistividade do mesmo, também a diminuição do número de vacâncias de boro. Essa diminuição do número de vacâncias de boro é entendida não só pelo fato do berílio preencher os sítios de vacância, mas também pela observação de que à medida que o nível de Fermi diminui, devido a impureza, aumenta a energia de formação da vacância de boro, como mostram as figuras 7.3 e 7.4, o que por sua vez explica o desaparecimento

da referida transição próxima de 1 eV.

Considerando-se os resultados apresentados na tabela 7.6 para as energias de transição dos diferentes centros associados à impureza de berílio, constatamos que o berílio substitucional ao nitrogênio permanece como o único centro ao qual podemos associar a cor azul verificada para o c-BN dopado com essa impureza. Os valores das transições $(+++ / ++)$ e $(++ / +)$ relativas ao nível induzido pelo berílio quando no sítio do nitrogênio, sendo 1,97 eV e 2,07 eV, respectivamente, são muito próximos à energia correspondente a radiação amarela (aproximadamente 2,2 eV). Dessa forma, através de uma destas duas transições associadas ao berílio nesta posição a amostra de c-BN poderia absorver essa radiação amarela, que por sua vez consiste na radiação complementar a radiação azul no espectro visível. Com isto, explicaríamos a cor azul que o material exibe quando dopado com berílio. No entanto, a conclusão que este centro é o responsável pela cor do c-BN não é imediata se observarmos que a energia de formação para o Be substitucional ao N mostra-se relativamente elevada, conforme atestam as figuras (7.5) e (7.6).

Considerando-se a condição na qual a relação estequiométrica do material seja favorável ao boro (condição essa geralmente verificada no crescimento do c-BN) e que o valor do nível de Fermi esteja próximo ao topo da banda de valência (em decorrência da substituição dos átomos de boro pelos átomos de Be), observamos que nesta circunstância a energia de formação do berílio substituindo o nitrogênio apresenta seu valor mínimo. Apesar disso tal valor não é baixo o suficiente para que este centro possa existir em grande concentração no c-BN. Lembramos que os resultados que obtivemos para a energia de formação dos centros estudados foram obtidos supondo condição de equilíbrio termodinâmico. As condições de crescimento em altas temperaturas e pressões e mesmo aquelas envolvidas em técnicas modernas como MBE, CVD, etc., podem estar fora das condições de equilíbrio. Este assunto tem sido controverso dando origem a muitas discussões e debates. É interessante observar que apesar do alto valor da energia de formação da vacância de nitrogênio, por exemplo, este centro é correntemente aceito por alguns autores como fonte de portadores tipo *n* em GaN intrínseco crescido por MBE e MOCVD.^[102] De qualquer forma, acreditamos que nossos resultados mostram de forma pioneira a tendência para o comportamento do berílio na rede do c-BN e esclarecem pontos relevantes no estudo das vacâncias e do anti-sítio.

Capítulo 8

Conclusões

Realizamos em nosso trabalho o estudo da impureza de berílio e dos defeitos intrínsecos, anti-sítio e vacâncias de boro e de nitrogênio, na rede cristalina do nitreto de boro cúbico. A investigação desses centros foi precedida pelo cálculo de diversas propriedades eletrônicas e estruturais do c-BN ideal.

Corroborando as qualidades de um cálculo LDA, obtivemos para as propriedades estruturais do c-BN *bulk* valores muito próximos aos experimentais, encontrando-se um desvio de apenas 0,2% para o parâmetro de rede e resultados para o módulo de compressibilidade dentro da faixa de variação verificada para as medidas mais recentes dessa grandeza, aspectos esses que ratificam a característica de alta dureza do nitreto de boro cúbico. Nossos resultados para os valores da faixa proibida de energia e para o coeficiente de pressão do gap fundamental desse semiconductor concordam com aqueles encontrados por outros métodos *ab-initio* baseados no formalismo LDA.

A partir da estrutura de bandas calculada, a qual confirmou ser o c-BN um material de gap indireto, encontramos as massas efetivas para o elétron e para os buracos (leves e pesados). Os valores aqui obtidos para as massas efetivas dos portadores tipo *n* no c-BN, sendo menores do que aqueles conhecidos para o c-GaN, mostram-se coerentes com os resultados experimentais que mostram uma maior condutividade intrínseca para o c-GaN. A comparação entre as massas efetivas para esses portadores nos nitretos indica que a condutividade eletrônica desses compostos deve crescer a medida que se aumenta a massa atômica do cátion. Através do conhecimento das massas efetivas dos buracos calculamos os parâmetros de Luttinger para o c-BN, os quais mostraram que, para os nitretos, os valores de tais parâmetros diminuem em função da diminuição do número atômico do cátion do composto. O conhecimento desses parâmetros é fundamental para os estudos

que se utilizem da teoria da massa efetiva em heteroestruturas, poços quânticos, fios quânticos e outros sistemas que envolvam a banda de valência do nitreto de boro cúbico.

O cálculo da energia de coesão do c-BN complementa o nosso estudo realizado para as propriedades desse material. Apesar de obtermos um valor pouco superior ao estimado experimentalmente, o resultado encontrado é concordante com o único trabalho teórico existente, o qual foi efetuado com o método pseudopotencial.

As estruturas eletrônicas encontradas para as vacâncias mostram, para cada sistema, um estado parcialmente ocupado com energia no interior do gap, cujas características são de nível aceitador e doador para, respectivamente, as vacâncias de boro e nitrogênio. A vacância de boro apresenta-se como defeito dominante (em relação à vacância de nitrogênio) não só para a proporção estequiométrica favorável ao nitrogênio, como para a maior parte da faixa de variação do nível de Fermi na condição de excesso de boro.

A estrutura eletrônica dos átomos de boro e nitrogênio explicam as alterações estruturais encontradas para o cristal decorrentes da criação das respectivas vacâncias, observando-se portanto uma acentuada perturbação da rede cristalina próxima ao defeito no caso da ausência de boro, enquanto a vizinhança da vacância de nitrogênio não sofre relaxação significativa. Nesse contexto, em consequência das características dos átomos vizinhos ao centro da vacância e da distância verificada entre os mesmos nos respectivos defeitos, constatamos que os boros primeiros vizinhos à vacância de nitrogênio processam entre si ligações químicas mais fortes que as equivalentes ligações efetuadas entre os nitrogênios na ausência do boro.

Essa interação entre os vizinhos é refletida na grande diferença entre as energias dos estados tipos *s* e *p* originados, em ambos os casos, pelos respectivos defeitos. A diferença entre tais níveis (*a*₁ e *t*) na vacância é significativamente maior em c-BN, se comparado com esses sistemas em outros semicondutores como o silício e o GaAs. No caso da vacância de nitrogênio a diferença entre esses níveis no nitreto de boro cúbico é da ordem de uma dezena de eV. Dessa forma, o nível (com um elétron) originado pela vacância de nitrogênio posiciona-se próximo ao fundo da banda de condução, o que leva a supor que esse centro seria a fonte doadora responsável pelo caráter *n* observado experimentalmente para o c-BN intrínseco.

Do estudo das vacâncias observa-se uma relativamente forte semelhança entre os nitretos c-BN e GaN no que se refere a diversos aspectos estruturais e eletrônicos originados por esses defeitos nas respectivas redes cristalinas. Entre esses aspectos destaca-se que, a exemplo do que ocorre no GaN, não pode ser atribuída à vacância de nitrogênio o ci-

tado caráter n observado para o c-BN não intencionalmente dopado. Essa conclusão é decorrente dos altos valores obtidos para a energia de formação desse centro. Os resultados mostram que o estado de carga positivo desse defeito é dominante (em relação à vacância de boro) apenas na condição em que o material é do tipo p , circunstância na qual a vacância de nitrogênio atua como centro compensador.

O campo de contato, calculado nos átomos de boro primeiros vizinhos à vacância de nitrogênio, fornece um valor grande o suficiente para uma detecção que não é observada experimentalmente no c-BN. Podemos atribuir o valor teórico obtido a um aprisionamento fictício, devido ao tamanho da célula aqui utilizada, da densidade eletrônica relativa à carga existente no orbital de defeito. Todavia, estudando o valor limite desse campo através da massa efetiva eletrônica do c-BN, obtemos um valor para essa grandeza que é passível de detecção. Dessa forma, podemos concluir que a não detecção da estrutura hiperfina no espectro de EPR desse material é então consequência da baixa concentração de vacâncias de nitrogênio no nitreto de boro cúbico e que o sinal constituído de uma linha simples obtido experimentalmente não está relacionado a este defeito. Essa baixa concentração de vacâncias de nitrogênio, decorrente da sua alta energia de formação, também pode ser a responsável pela não detecção de estrutura hiperfina nos espectros do c-GaN.

O outro defeito intrínseco estudado em nosso trabalho constituiu-se no anti-sítio de nitrogênio, o qual apresenta um nível tridegenerado, ocupado com dois elétrons no interior do gap, fornecendo o caráter tipo p ao composto. Demonstrando um comportamento diferenciado do anti-sítio em GaAs, esse defeito no nitreto de boro não exibe a metaestabilidade característica do centro EL2, não confirmando portanto as expectativas de tal fenômeno ser inerente a todos os semicondutores III-V ao deslocar-se o anti-sítio na direção $\langle 111 \rangle$. Embora os níveis de defeito do anti-sítio mostrem aspectos qualitativos semelhantes aos observados no GaAs, quantitativamente, a maior proximidade entre os valores de energia desses níveis é obtida para o c-BN na posição de mínima energia do sistema, a qual ocorre para o defeito fora do sítio tetraédrico. Esses aspectos também não ratificam o modelo univertal teórico proposto para a explicação dessa metaestabilidade. Nesse estudo, evidenciou-se a necessidade de uma correta descrição da densidade de carga obtida através da utilização de uma quantidade de pontos $\vec{k}$, especiais da zona de Brillouin que possa caracterizar a convergência da energia total da célula empregada nos métodos LDA. Para o c-BN, ao proceder-se uma descrição não satisfatória da densidade de carga, é encontrada a metaestabilidade do sistema, conforme observada no GaAs. No entanto,

o aumento do número de pontos especiais utilizados leva o sistema a possuir sua energia mínima na condição em que o anion que caracteriza o anti-sítio se encontra deslocado da sua posição tetraédrica no cristal. Nosso resultado, qualitativamente, difere daqueles mais recentes cálculos para sistemas metaestáveis em GaAs, os quais demonstram a metaestabilidade a partir do emprego de um número mínimo de pontos especiais. Portanto, observa-se a importância da análise desse parâmetro nos sistemas estudados através do método de supercélula.

A nossa investigação a respeito da impureza de berílio abrangeu a introdução desse elemento nos sítios tetraédricos substitucionais e intersticiais da rede do c-BN. Substitucionalmente ao boro, confirmamos a hipótese de ser o berílio uma impureza aceitadora com o nível de defeito 0,1 eV acima do topo da banda de valência. Comprova-se que devido à semelhança entre os átomos, a substituição do boro pelo berílio, além de provocar pequenas perturbações estruturais na rede do material, necessita de uma pequena energia para ser processada. Dessa forma, qualquer que seja a condição de crescimento do c-BN, a substituição ao boro mostra-se como defeito dominante entre as posições tetraédricas para essa impureza na rede cristalina, explicando a fácil obtenção experimental do caráter tipo *p* que o berílio fornece ao composto.

Substituindo o nitrogênio, o berílio origina significativa perturbação estrutural na rede, atingindo inclusive os segundos vizinhos ao defeito. Obtém-se um nível tridegenerado semi-ocupado aproximadamente no meio do gap, o qual exibindo características semelhantes ao orbital oriundo da vacância de nitrogênio, permite a compreensão da substituição do nitrogênio a partir da remoção desse átomo e a posterior introdução do berílio no sítio da vacância.

Em relação ao berílio situado nos interstícios tetraédricos, nossos resultados mostram que ambos os sistemas (interstício de nitrogênio e de boro) dão origem a níveis análogos próximos à banda de condução. O comportamento semelhante dos dois sistemas intersticiais é também observado no rearranjo estrutural significativo ocorrido na rede, decorrente da existência da impureza nesses sítios, acarretando deslocamentos dos átomos vizinhos da ordem de 10% da distância B-N. A drástica influência da ionização na energia de formação desses defeitos faz com que os mesmos sejam os sistemas dominantes na condição do material ser do tipo *p*.

Os resultados obtidos por nós permitem interpretar diversos aspectos experimentais relativos à dopagem do c-BN *bulk* pelo berílio. As experiências descrevem que com a introdução de pequena, ou nenhuma, quantidade de dopante, tem-se uma alta resistividade

do material e surge uma transição eletrônica próxima de 1 eV. Atribuímos tal transição à existência de vacâncias de boro na rede cristalina. Essa argumentação decorre do fato que esse defeito fornece um nível aceitador semi-ocupado com o autovalor para o centro neutro em 0,5 acima da BV, apresentando transições $(-/-)$ e $(--/---)$ em torno de 1 eV acima do topo da banda de valência. Além disso, a vacância de boro negativamente carregada possui baixa energia de formação para uma extensa faixa de valores do nível de Fermi, qualquer que seja a condição estequiométrica de crescimento do material, possibilitando uma grande concentração deste centro.

Aumentando-se a quantidade de berílio introduzido no c-BN, essa impureza ocupa os sítios da vacância de boro. A baixa energia de formação do Be no lugar do B (independente da condição estequiométrica) mostra essa preferência na localização do berílio, o que gradativamente vai aumentando o caráter tipo *p* e diminuindo a resistência da amostra. Esse abaixamento do nível de Fermi provocado pela dopagem faz aumentar a energia de formação da vacância de boro que, somado a diminuição do número desses defeitos intrínsecos em função da ocupação dos sítios da vacância pelos átomos de berílio, explicam o desaparecimento da transição de 1 eV a partir de uma certa concentração de berílio, conforme observado experimentalmente.

O crescimento da dopagem de berílio e o conseqüente abaixamento do nível de Fermi do material, também aumenta a possibilidade da formação de berílio intersticiais, especialmente nos interstícios de nitrogênio, os quais atuam no material como centros compensadores tipo *n*. A gradativa incorporação do berílio na amostra, aumentando o caráter *p* do material diminui a energia necessária para a substituição do N pelo Be, conseqüentemente aumentando a concentração deste centro. Este aspecto, aliado ao fato do berílio na posição do nitrogênio induzir um nível localizado no gap, cujas transições eletrônicas $(+++/++)$ e $(++/+)$ apresentam energias próximas de 2 eV e que portanto podem ser responsáveis pela absorção da radiação amarela, explicando a cor azul exibida pelas amostras de c-BN dopadas com esta impureza. Apesar deste citado aumento na facilidade de formação do Be substitucional ao N com a diminuição do nível de Fermi, nossos resultados indicam que o mínimo valor para a energia de formação deste centro ainda mostra-se elevado. Uma vez que os crescimentos das amostras de c-BN dopadas com Be foram efetuados em condições extremamente fora do equilíbrio termodinâmico, especula-se aqui a possibilidade desse fato levar a valores para a energia de formação do Be substitucional ao N que não são corretamente obtidos através de equações, como as aqui utilizadas, que descrevam processos de crescimento que ocorram em equilíbrio

termodinâmico.

Concomitante aos resultados obtidos para os defeitos investigados, reveste-se de adicional importância em nosso estudo o fato do mesmo ter sido realizado pelo método FLAPW, utilizado pela primeira vez para o cálculo de defeitos na rede de um semicondutor. Um detalhe relevante nas nossas investigações relaciona-se ao tamanho da célula adotada nesse tipo de pesquisa. Conforme mostram os resultados por nós obtidos, a célula de 16 átomos já fornece bons indicativos da estrutura eletrônica do material, enquanto que as energias totais demonstram, para a maioria dos sistemas, resultados bastante próximos dos fornecidos pela célula de 32 átomos.

Concluimos, registrando que os estudos aqui efetuados devem contribuir não só para uma maior compreensão dos nitretos, compostos que atualmente apresentam elevada importância em Física básica e tecnológica, como acreditamos que o nosso trabalho possa motivar, especialmente no grupo de materiais semicondutores do IFUSP, a utilização mais acentuada do FLAPW para a investigação de defeitos em *bulk*, superfícies e hetero-estruturas envolvendo semicondutores. De fato, nosso trabalho introduz uma linha de pesquisa no grupo referente ao estudo de defeitos em semicondutores utilizando este importante método *ab initio*. Além disso, o fato do FLAPW ter produzido resultados interessantes para estes estudos levará certamente outros grupos no país e no exterior a utilizá-lo com o mesmo fim.

Antes de finalizar, é importante destacar que os resultados de nosso trabalho têm sido e está sendo divulgado em congressos nacionais e internacionais e em revistas da área.^[150,167-170] Acrescentamos ainda que o presente trabalho representa um avanço considerável em nossos esforços anteriores de descrever os estados eletrônicos e configuracionais de defeitos em semicondutores usando modelo de aglomerados moleculares.^[171]

Bibliografia

- [1] J.H.Edgar - "Properties of Group III Nitrides", Data Reviews Series - INSPEC 11 (1994).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa e S. Nagahama - Jpn. Appl. Phys. 34, 1797 (1995).
- [3] S. Nakamura, M.Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matssuhita, H. Hiyoku e Y. Sugimoto - Jpn. J. Appl. Phys. 35, L74 (1996).
- [4] "Compound Semiconductor", 3, 14 (1997).
- [5] R.H.Wentorf, Jr - J.Chem.Phys. 26, 956 (1957).
- [6] M. D. Brommer, N. Needels, B. E. Larson e J. D. Joannopoulos - Phys. Rev. Lett. 68, 1355 (1992).
- [7] P.Hohenberg e W.Kohn - Phys. Rev. 136, 864 (1964).
- [8] W.Kohn e L.J.Sham - Phys. Rev. 140, 1133A (1965).
- [9] R.Car e M. Parrinelo - Phys. Rev. Lett. 55, 2471(1985).
- [10] D.J.Singh - "Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method", Kluwer Academic Publishers (1994).
- [11] J.C.Slater - Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [12] S.H.Weï e A.Zunger - Phys. Rev. Lett. 59, 144 (1987).
- [13] S.H.Weï e A.Zunger - J.Appl.Phys. 63, 5794 (1988).
- [14] S.H.Weï e A.Zunger - Phys. Rev. B 39, 6279 (1989).

- [15] M.Posternak, H.Krakauer, A.J.Freeman e D.D.Koelling - Phys. Rev.B **21**, 5601 (1980).
- [16] S.H.Wei - First Principles Structure Calculations Using The General Potential LAPW - Method - Tese de Doutorado - The College of William and Mary in Virginia, USA (1985).
- [17] S.H.Wei e A.Zunger - Phys. Rev. B **39**, 3279 (1989).
- [18] S.H.Wei e A.Zunger - Appl. Phys. Lett. **58**, 2684 (1991).
- [19] W.Potzel, M.Steiner, H.Karzel, W.Schiessl, M.Köfferlein, G.M.Kalvius e P.Blaha - Phys. Rev. Lett. **74**, 1139 (1995).
- [20] P.Dufek, P.Blaha e K.Schwarz - Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [21] C.Ambrosch-Draxl, J.A.Majewski, P.Vogl e G.Leising - Phys. Rev. B **51**, 9668 (1995).
- [22] P.Dufek, P.Blaha e K.Schwarz - Phys. Rev. B **51**, 4122 (1995).
- [23] P.Novák - phys. stat. sol. (b) **198**, 729 (1996).
- [24] H.Karzel, W.Potzel, M.Köfferlein, M.Steiner, W.Schiessl, U.Hiller, G.M.Kalvius, D.W.Mitchell, T.P.Das, P.Blaha, K.Schwarz e M.P.Posternak - Phys. Rev. B **53**, 11425 (1996).
- [25] S.Wilke e M.Scheffler - Phys. Rev. B **53**, 4926 (1996).
- [26] U.Hahn e W.Weber - Phys. Rev. B **53**, 12684 (1996).
- [27] M.Pertersen, S.Wilke, P.Ruggerone, B.Kohler e M.Scheffler - Phys. Rev. Lett. **76**, 995 (1996).
- [28] L.I.Johansson, F.Owman, Per Martensson, C.Persson e U.Lindefelt - Phys. Rev. B **53**, 13803 (1996).
- [29] G.Fabricsius, E.L.Peltzer y Blanca, C.O.Rodríguez, A.P.Ayala, P.de la Presa e A.L.García - Phys. Rev. B **55**, 164 (1997).
- [30] N.A.Holzwarth, G.E.Matthews, R.B.Dunning, A.R.Tackett e Y.Zeng - Phys. Rev. B **55**, 2005 (1997).

- [31] H.Krakauer, M.Posternak e A.J.Freeman - Phys. Rev. Lett. **43**, 1885 (1979).
- [32] E.Wimmer, H.Krakauer, M.Weinert e A.J.Freeman - Phys.Rev.B **24**, 864 (1981).
- [33] H.Krakauer - Phys.Rev. B **30**, 6834 (1984).
- [34] O.K.Andersen - Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [35] D.D.Koelling e G.O.Arbrman - J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [36] R. O. Jones e O. Gunnarsson - Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [37] D.M.Ceperley e B.J.Alder - Phys. Rev. Lett.**45**, 566 (1980).
- [38] J.C.Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [39] L.Hedin e B.I.Lundqvist, J.Phys.C **4**, 2063 (1971).
- [40] J.P.Perdew e A.Zunger - Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [41] J.P.Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh e C.Fiolhais - Phys.Rev.B **46**, 6671 (1992).
- [42] M.S.Hybertsen e S.G.Louie - Phys. Rev. B **38**, 4033 (1988).
- [43] R.Enderlein, G.M.Sipahi, L.M.R.Scolfaro e J.R.Leite - Phys. Rev. Lett. **79**, 3712 (1997).
- [44] D.R. Hamann - Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [45] M. Weinert - J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [46] M. Weinert, E. Wimmer e A. J. Freeman - Phys. Rev. B. **26**, 4571 (1982).
- [47] A. Baldereschi - Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- [48] D.J. Chadi e M.L. Cohen - Phys. Rev. B. **8**, 5747 (1973).
- [49] H.J. Monkhorst e J.D. Pack - Phys. Rev. B. **13**, 5188 (1976).
- [50] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka e O. Fukunaga - Science **238**, 181 (1987).

- [51] M.Lu, A.Bousetta, A.Bensaoula, K.Waters e J.A.Schultz - Appl.Phys Lett 68, 622 (1996).
- [52] R.H.Wentorf, Jr, J.Chem.Phys. 34, 809 (1961).
- [53] H.R.Phillip e E.A.Taft - Phys.Rev 127, 159 (1962).
- [54] V.A.Fomichev e M.A.Rumsh - J.Phys.Chem.Solids 29, 1015 (1968) .
- [55] A.Halperin e A.Katzir - J.Phys.Chem.Solids 36, 89 (1975).
- [56] A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski e C.-P. Klages - Diamond Relat. Mater. 2, 201 (1993).
- [57] D.J. Kester e R. Messier - J. Appl. Phys. 72, 504 (1992).
- [58] M. Fanciulli e T.D. Moustakas - Physica B 185, 228 (1993).
- [59] M. Fanciulli e M. Corti - Phys. Rev. B 52, 11872 (1995).
- [60] A.L. Ballal, L.S-Riba, G.L. Doll, C.A. Taylor II e R. Clarke - J. Mater. Res. 7, 1618 (1992).
- [61] K. Bewilogua, J. Buth H. Hübsch e M. Grischke - Diamond Relat. Mater. 2, 1206 (1993).
- [62] L.Kleinman e J.C.Phillips - Phys.Rev 117, 460 (1960).
- [63] F. Bassani e M. Yoshimine - Phys. Rev. 130, 20 (1963).
- [64] A. Zunger e A.J. Freeman - Phys. Rev. B 17, 2030 (1978).
- [65] L.A. Hemstreet e C.Y. Fong - Phys. Rev. B 6, 1464 (1972).
- [66] R.M.Wentzcovitch, K.J.Chang e M.L.Cohen, Phys.Rev.B 34, 1071 (1986).
- [67] K.T.Park, K.Terakura e N.Hamada, J.Phys.C 20, 1241 (1987).
- [68] E.K. Takahashi, A.T. Lino, A.C. Ferraz e J.R. Leite - Phys. Rev. B 41, 1691 (1990).
- [69] K. Kim, W.R.L. Lambrecht e B.Segall - Phys. Rev. B 53, 16310 (1996).

- [70] V.L.Solozhenko, V.V.Chernyshev, G.V.Fetisov, V.B. Rybakov e I.A.Petrusha - *J.Phys.Chem.Solids* **51**, 1011 (1990).
- [71] F.D.Murnaghan - *Proc. Natn. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [72] R.M. Wentzcovitch, M. Cohen e P.K. Lam - *Phys. Rev. B.* **36**, 6058 (1987).
- [73] P. Rodríguez-Hernández, M.González-Dias e A.Muñoz - *Phys. Rev. B* **51**, 14705 (1995).
- [74] N.E. Christensen e I. Gorczyca - *Phsy. Rev. B.* **50**, 4397 (1994).
- [75] B.N. Onwuagba - *Solid State Commun.* **89**, 289 (1994).
- [76] R.C.De Vries - *Cubic Boron Nitride : Handbook of Properties*, General Electric Report (1972).
- [77] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloy e M.L. Cohen - *Nature* **337**, 349 (1989).
- [78] E.V. Yakovenko, I.V. Aleksandrov, A.F. Goncharov e S.M. Stishov - *Sov. Phys. - JETP* **68**, 1213 (1989).
- [79] J.A.Sanjurjo, E.Lopez-Cruz, P.Vogl e M.Cardona - *Phys.Rev.B* **28**, 4579 (1983).
- [80] M.L.Cohen - *Phys.Rev.B* **32**, 7988 (1985).
- [81] L. Kleinmam - *Phys. Rev.* **128**, 2614 (1962).
- [82] R.M. Chrenko - *Solid State Commun* **14**, 511 (1974).
- [83] A. Onodera, M Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nisida e O.Mishima - *Phys. Rev. B.* **48**, 2777 (1993).
- [84] M.P. Surh, S.G. Louie e M.L. Cohen - *Phys. Rev. B.* **43**, 9126 (1991).
- [85] J.A. Van Vechten - *Phys. Rev.* **182**, 891 (1969); **187**, 1007 (1969).
- [86] A.García e M.L. Cohen - *Phys. Rev. B* **47**, 4215 (1993).
- [87] W. Paul - *Prog. Semicond.* **7**, 135 (1963).
- [88] W.A. Harrison - "Electronic Structure and the Properties of Solids" - Dover Publications, Inc. N.Y. (1989).

- [89] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong e J.B. Xia - J.Appl. Phys. **79**, 188 (1996).
- [90] K.Miwa e A. Fukumoto - Phys. Rev. B **48**, 7897 (1993).
- [91] M. Fanciulli, T. Lei e T.D. Moustakas - Phys. Rev. B **48**, 15144 (1993); A. Abragam e M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. **A205**, 135 (1951); A.J. Freeman e R.B. Frankel - "Hyperfine Interactions" - Academic Press, New York; London (1967).
- [92] L.K. Teles - "Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nitretos do Grupo III" - Dissertação de Mestrado (IFUSP), (1996).
- [93] V.A. Tyagai, O.V. Snitko, A.M. Evstigneev e A.N. Krasiko - phys. stat. solid. **103**, 589 (1977).
- [94] L.M.R. Scolfaro, D. Beliaev, R. Enderlein e J.R. Leite - Phys. Rev. B **50**, 8699 (1994).
- [95] G.M. Sipahi, R. Enderlein, L.M.R. Scolfaro e J.R. Leite - Phys. Rev. B **53**, 9930 (1996).
- [96] J.M. Luttinger e W. Kohn - Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- [97] C.A. Coulson e M.J. Kearsley - Proc. R. Soc. London A **241**, 433 (1957).
- [98] G.A. Baraff, E.O. Kane e M. Schluter - Phys. Rev. B **21**, 5662 (1980).
- [99] G.D. Watkins - Physica **117B-118B**, 9 (1983).
- [100] V.M.S. Gomes, L.V.C. Assali, J.R. Leite e A.Fazzio - Solid State Commun. **53**, 841 (1985).
- [101] D.J.As - Journal of Radiation Effects and Defects in Solids (1997) - aceito para publicação .
- [102] S.N. Mohammad, A.E. Botchkarev, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas e H. Morkoç - Philosophical Magazine B **76**, 131 (1997).
- [103] J.Neugebauer e C.G. Van de Walle - Phys. Rev. B **50**, 8067 (1994).
- [104] P. Boguslawski, E.L. Briggs e J. Bernholc - Phys. Rev. B **51**, 17255 (1995).
- [105] D.J.As, D.Schikora, A.Greiner, M.Lübbbers, J.Mimkes e K.Lischka - Phys. Rev. B **54**, R11118 (1996).

- [106] V.B. Shipilo, A.E. Rud', G.V. Leushkina, V.S. Kuz'min e I.I. Ugolev - *Neorganicheskie Materialy* **23**, 1993 (1987).
- [107] E.M. Shishonok, V.B. Shipilo, A.I. Lukomskii e A.E. Rud' - *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* **57**, 128 (1992).
- [108] V.B. Shipilo, E.M. Shishonok e A.I. Lukomskii - *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* **52**, 566 (1990).
- [109] E.J. Andrey, A.Katzir e J.T. Suss - *Phys. Rev. B* **13**, 2831 (1976).
- [110] D. Geist e G. Romelt - *Solid State Comm.* **2**, 149 (1964).
- [111] M.B. Khusidman e V.S. Neshpor - *Soviet Phys. Solid State* **10**, 975 (1968).
- [112] A.W. Moore e L.S.Singer - *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 343 (1972).
- [113] V.B. Shipilo, A.E. Rud', G.V.Leushkina, V.S. Kuz'min e I.I. Ugolev - *Neorganicheskie Materialy* **24**, 1303 (1988).
- [114] M.Fanciulli e T.D. Moustakas - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **242**, 605 (1992).
- [115] A. Katzir, J.T. Suss, A. Zunger e A. Halperin - *Phys. Rev. B* **11**, 2370 (1975).
- [116] A. Zunger e A. Katzir - *Phys. Rev. B* **11**, 2378 (1975).
- [117] F. Zhang e G. Chen - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **242**, 613 (1992).
- [118] Y. Bar-Yam, T. Lei, T.D. Moustakas, D.C. Allan e M.P. Teter - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **242**, 335 (1992).
- [119] I.Ya Nikiforov, V.V. Ilyasov e N.Yu Safontseva - *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 6035 (1995).
- [120] V.A. Gubanov, Z.W. Lu, B.M. Klein e C.Y. Fong - *Phys. Rev. B* **53**, 4377 (1996).
- [121] P. Piquini, R. Mota, T.M. Schimdt e A. Fazzio - *Phys. Rev. B* **56**, 3556 (1997).
- [122] A. Continenza e A. Di Pomponio - *Phys. Rev. B* **54**, 13687 (1996).
- [123] D.W. Jenkins e J.D. Dow - *Phys. Rev. B* **39**, 3317 (1989).

- [124] R.H. Wentorf, Jr. - J. Chem. Phys. **36**, 1990 (1962).
- [125] A.G. Milnes - Adv. Electr. Electron Phys. **61**, 63 (1983).
- [126] L.M.R. Scolfaro, E.A. Meneses, C.A.C. Mendonça, J.R. Leite e J.M.V. Martins - Mater. Sci. Forum **65**, 369 (1990).
- [127] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu e I. Akasaki - Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [128] S.Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh e T. Mukai - Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992).
- [129] W. Kim, O. Aktas, A.E. Botchkarev, A. Salvador, S.N. Mohammad e H. Morkoç - J. Appl. Phys. **79**, 7657 (1996).
- [130] I.Gorczyca, A.Svane e N.E.Christensen - Mat. Res. Soc. - Internet Journal - Nitride Semiconductor Research **2**, art 18 (1997).
- [131] R.H. Wentorf, Jr. e H.P. Bovenkerk - J. Chem. Phys. **36**, 1987 (1962).
- [132] T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa e S. Yamaoka - Appl. Phys. Lett. **62**, 576 (1993).
- [133] S.K. Estreicher, C.H. Chu e D.S. Marynick - Phys. Rev. B **40**, 5739 (1989).
- [134] V.A. Gubanov, L.A. Hemstreet, C.Y. Fong e B.M. Klein - Appl. Phys. Lett. **69**, 227 (1996).
- [135] I.A. Howard - Solid State Commun. **99**, 697 (1996).
- [136] J.L.A. Alves e J.R. Leite - Phys. Rev. B **30**, 7284 (1984).
- [137] G.M. Martin e Makram-Ebeid - "Deep Centers in Semiconductors", 399 (1986).
- [138] M. Kasminska, M. Skowronski e W. Kuszko - Phys. Rev. Lett. **55**, 2204 (1985).
- [139] J. Dabrowski e M. Scheffler - Phys. Rev. Lett. **60**, 2183 (1988).
- [140] J. Dabrowski e M. Scheffler - Phys. Rev. B **40**, 10391 (1989).
- [141] D.J. Chadi e K.J. Chang - Phys. Rev. Lett. **60**, 2187 (1988).

- [142] S. Pöykkö, M.J. Puska, M. Alatalo e R.M. Nieminen - Phys. Rev. B 54, 7909 (1996).
- [143] D.J. Chadi e K.J. Chang - Phys. Rev. B 39, 10063 (1989).
- [144] M.J. Caldas, J. Dabrowski, A. Fazzio e M. Scheffler - Phys. Rev. Lett. 65, 2046 (1990).
- [145] A. Fazzio, P.P.M. Venezuela e T.M. Schmidt - Mater. Sci. Forum 143-147, 991 (1994).
- [146] T. Mattila, A.P. Seitsonen e R.M. Nieminen - Phys. Rev. B 54, 1474 (1996).
- [147] G. Makov, R. Shah e M.C. Payne - Phys. Rev. B 53, 15513 (1996).
- [148] J. Furthmüller e M. Fähnle - Phys. Rev. B 46, 3839 (1992).
- [149] N. Tugluoglu e R.H. Mutlu - Phys. Rev. B 54, 10253 (1996).
- [150] J.L.P.Castineira, J.R.Leite, L.M.R.Scolfaro, R.Enderlein, J.L.A.Alves e K.K.Bajaj - Proceedings of the "23rd International Conference on The Physics of Semiconductors - ICPS" vol.4, 2901, editado por Matthias Scheffler e Roland Zimmermann (1996).
- [151] B.W. Liang, P.Z. Lee, D.W. Shih e C.W. Tu - Appl. Phys. Lett 60, 2104 (1992).
- [152] P. Dreszer, W.M. Chen, K. Seendripu, J.A. Wolk, W. Walukiewicz, B.W. Liang, C.W. Tu e E.R. Weber - Phys. Rev. B 47, 4111 (1993).
- [153] W.M. Chen, P. Dreszer, A. Prasad, A. Kurpiewski, W. Walukiewicz, E. Sörman, B. Monemar, B.W. Liang e C.W. Tu - J. Appl. Phys. 76, 600 (1994).
- [154] J.A. van Vechten - "Handbook on Semiconductors" - North-Holland, Amesterdam 3, 1 (1980).
- [155] G.A. Baraff e M. Schlüter - Phys. Rev. Lett. 55, 1327 (1985).
- [156] G.A. Baraff e M. Schlüter - Phys. Rev. B 33, 7346 (1986).
- [157] G.X. Qian, R.M. Martin e D.J. Chadi - Phys. Rev. B 38, 7649 (1988).
- [158] R.W. Jansen e O.F. Sankey - Phys. Rev. B 39, 3192 (1989).
- [159] S.B. Zhang e J.E. Northrup - Phys. Rev. Lett. 67, 2339 (1991).

- [160] J.L.F. da Silva, R.Enderlein, L.M.R.Scolfaro, J.R.Leite, A.Tabata, K.Lischka, D.Schikora e F.Bechstedt - Proceedings of the ICSCIII- N'97 Conference, Stockholm, Sweden, August 31 - September 5 (1997).
- [161] M.Lannoo e G.Allan - Phys. Rev. B **33**, 8789 (1986).
- [162] J.R.Leite, E.C.F. da Silva e A.Dal Pino,Jr. - Mater. Sci. Forum **38**, 263 (1989).
- [163] C. G. Van de Walle, D.B. Laks, G. F. Neumark e S. T. Pantelides - Phys. Rev. B **47**, 9425 (1993).
- [164] F. Bernadini, V. Fiorentini e R.M. Nieminen - Proceedings of the "23rd International Conference on The Physics of Semiconductors - ICPS" vol.4, 2881, editado por Matthias Scheffler e Roland Zimmermann (1996).
- [165] C. Kittel - "Introdução à Física do Estado Sólido" - Ed. Guanabara Dois S.A (1978).
- [166] V. Fiorentini, F. Bernadini, A. Bosin e D.Vaderbilt - Proceedings of the "23rd International Conference on The Physics of Semiconductors - ICPS" vol.4, 2877, editado por Matthias Scheffler e Roland Zimmermann (1996).
- [167] J.L.P. Castineira, J.R. Leite, L.M.R. Scolfaro, R. Enderlein, J.L.A. Alves e H.W. Leite Alves - Mater. Sci. Eng. B (1997) - aceito para publicação .
- [168] J.L.P. Castineira, J.R. Leite, L.M.R. Scolfaro, R. Enderlein, J.L.A. Alves e H.W.Leite Alves - aceito para publicação no Journal of Radiation Effects and Defects in Solids (1997).
- [169] J.L.P. Castineira, J.R. Leite, L.M.R. Scolfaro, R. Enderlein, J.L.A. Alves e H.W.Leite Alves - Appl. Phys. Lett. (1997) - submetido para publicação .
- [170] J.L.P. Castineira, J.R. Leite, L.M.R. Scolfaro, R. Enderlein, J.L.A. Alves e H.W.Leite Alves - Phys. Rev. B (1997) - a ser submetido.
- [171] J.L.P.Castineira, L.M.R. Scolfaro e J.R.Leite - Solid State Commun. **79**, 557 (1991).