UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

IMPUREZAS E DEFEITOS NATIVOS EM NITRETOS DO GRUPO III CÚBICOS

Luis Eugenio Ramos

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3726
ex. 1

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Roberto Leite (orientador) - Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP)
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz - Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP)
Prof. Dr. Eduardo Abramof - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)
Prof. Dr. Ivan Costa da Cunha Lima - Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ)
Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt - Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

José Roberto Leite

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

IFUSP
São Paulo
2002

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP

305M810T3726

11.10.02

537.622
R175
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ramos, Luis Eugenio

Impurezas e Defeitos Nativos em Nitretos do Grupo III
Cúbicos.
São Paulo 2002.

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

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

Unitermos: 1. Semicondutores;
2. Defeitos; 3. Impurezas;
4. Cálculo *ab initio*; 5. Nitretos.

USP/IF/SBI-050/2002

Das Werk soll den Meister loben.
W. von Goethe

Es muß sein !
Milan Kundera
em *A insustentável leveza do ser*

*The wise learn many things from
their enemies.*
Aristófanes

*All you need in this life is ig-
norance and confidence, and the
success is sure.*
Mark Twain

*Great deeds are usually wrought
at great risks.*
Heródoto

*There is no great genius without
some touch of madness.*
Sêneca

*The greatest way to live with ho-
nor in this world is to be what we
pretend to be.*
Sócrates

*It is a miracle that the curiosity
survives formal education.*
A. Einstein

*Ich habe mein Leben damit zuge-
bracht, alles zu bewundern.*
W. von Goethe

*An artist never really finishes his
work, he merely abandones it.*
Paul Valéry

A Maria Beatriz Ramos que me trouxe
ao mundo e sempre me deu liberdade e
apoio para explorá-lo.

Agradecimentos

Meus agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite e à Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro pela orientação e oportunidade de integrar o Laboratório de Novos Materiais Semicondutores no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), seus diretores e assessores pelo apoio financeiro no Brasil e na Alemanha (Processo nº 98/00719-3) sem o qual não seria possível a conclusão desta tese.

Ao Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt pela oportunidade e o convite para permanecer por um ano e meio no *Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik* (IFTO) *Friedrich-Schiller Universität Jena* Alemanha, pelas discussões teóricas, conselhos, pelo seu otimismo e interesse em resultados.

À *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) pelo financiamento durante o último ano e pelas oportunidades de participação em congressos e encontros (Projeto nº 1386/8-5 integrando o projeto central *Gruppe III-Nitride und ihre Heterostrukturen, Wachstum, materialwissenschaftliche Grundlagen und Anwendungen*).

Ao Prof. Dr. Jürgen Furthmüller pela ajuda nos aspectos técnicos do programa VASP, informações sobre detalhes teóricos e por sua forma diferente de encarar a ciência e a vida com muito mais descontração e menos compromisso.

A Marion Fiedler pelo auxílio, provisão de recursos computacionais e informações de que necessitei em Jena. A Sylvia Hofmann pelo seu bom humor, simpatia e colaboração com algumas figuras apresentadas nesta tese. A Enza Enrica Matteis pela ajuda com a entrega dos relatórios e questões burocráticas junto ao IFUSP e FAPESP.

Aos meus companheiros do IFTO: Андрей Стекольников (Andrey Stekolnikov) por ter me recebido como amigo, me apresentado à cultura soviética e a seus amigos que também se tornaram meus. Jan-Martin Wagner pelas discussões e informações adicionais sobre $\text{\LaTeX}$ e por me mostrar um pouco mais sobre a Alemanha e o idioma alemão. Dr. Karsten Hannewald por ter me mostrado um pouco mais de Jena. Dr. Christophe Raffy, Hans-Christian Weißker, Dr. Mohamed Ferhat, pelos momentos descontraídos e companheirismo os quais me fizeram esquecer a distância e a melhor suportar minha vida fora do país.

Aos meus amigos do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS): Sara Cristina Pinto Rodrigues pela sua amizade, ajuda com os relatórios no exterior e no trabalho conjunto com os computadores e estações de trabalho em São Paulo. A Marcelo Marques por contribuir com dados e teoria para um de meus seminários no IFTO e pelas discussões sobre o método FLAPW. A Adriano Manoel dos Santos pelo coleguismo, ajuda e discussões sobre *Linux*. Ao Dr. Ademir Cavalheiro pela experiência de vida e conselhos.

Aos meus tios Abraão e Lourdes por facilitar a encontrar minhas raízes sem as quais não poderia permanecer na Alemanha por mais tempo.

А Екатерина Шуткина (Ekaterina Choutkina) pelo amor e compreensão.

Especialmente a minha mãe pelo apoio e carinho constantes mesmo quando a distância e a saudade eram grandes.

Resumo

Nitretos do grupo III (BN, AlN, GaN e InN) são comumente utilizados em dispositivos optoeletrônicos operando na faixa de comprimentos de onda do azul ao ultravioleta tais como *lasers*, diodos emissores de luz, transistores, fotodetetores, anúncios luminosos e revestimento de ferramentas abrasivas. Os nitretos do grupo III em geral apresentam elevada tolerância a altas temperaturas, suportam altas injeções de corrente elétrica em dispositivos, apresentam rigidez mecânica e formam ligas do tipo cátion-cátion-nitrogênio o que permite a engenharia dos *gaps* fundamentais de energia requerida para aplicações em ótica. A estrutura mais estável e mais utilizada em aplicações dos nitretos do grupo III é a estrutura wurtzita com exceção de BN para o qual a estrutura cúbica zincblende é a mais estável. Recentemente AlN, GaN e InN têm sido sintetizados em sua fase zincblende que em princípio oferece vantagens com relação à fase wurtzita como mais alta simetria da rede. Cristais semicondutores em geral apresentam imperfeições ou defeitos (vacâncias, deslocamentos etc) bem como certa quantidade de impurezas. Para obter as propriedades desejadas no material semicondutor é usual a introdução de impurezas no processo conhecido como dopagem. Como a síntese dos nitretos do grupo III e suas ligas na fase zincblende é recente, apresentamos no que segue um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos nitretos cúbicos utilizando a teoria do funcional densidade (DFT), supercélulas, a aproximação de densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA). Em seguida, combinamos métodos *ab initio* e de mecânica estatística para o estudo de defeitos nas ligas ternárias $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tomando como exemplo a vacância de nitrogênio em vários estados de carga. Um estudo de impurezas do grupo IV (C, Si e Ge) substitucionais em AlN e GaN, as quais são tradicionalmente utilizadas em tecnologia de semicondutores é apresentado bem como o estudo de impurezas do grupo V (P, As e Sb), abordando níveis de impureza no *gap* fundamental, geometria da rede e energia de relaxação. Estudamos com mais detalhe a impureza de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio em BN, AlN, GaN e InN, utilizando supercélulas contendo até 2744 átomos a fim de investigar o efeito da interação impureza-impureza resultante da aproximação de supercélula bem como propriedades óticas (deslocamentos de Franck-Condon, níveis de emissão e absorção), energias de relaxação da rede cristalina e níveis de defeito. Visto que carbono tem-se mostrado um material dopante promissor, analisamos também a estabilidade de defeitos complexos que incorporam dois átomos de carbono em posições substitucionais e nas denominadas configurações *split*-intersticiais.

Abstract

Group-III nitrides (BN, AlN, GaN e InN) are commonly used in optoelectronic devices in the range of wavelengths from blue to ultraviolet such as lasers, light emitting diodes, transistors, photodetectors, advertisement panels and as cover material in abrasive tools. The III-nitrides present in general a large tolerance to high temperatures, support high electric-current injections in devices, are mechanically robust and form cation-cation-nitrogen alloys which allows the fundamental gap engineering, the latter required in optical applications. The most stable and used structure in applications of group-III nitrides is the wurtzite, except in BN for which the zincblende structure is the most stable. Recently AlN, GaN and InN have been synthesized in their zincblende phase which, in principle, offers advantages with respect to the wurtzite one such as a higher lattice symmetry. Semiconductor crystals present in general disarrays or defects (vacancies, dislocations and so on) as well as certain amount of impurities. In order to obtain the required electronic properties in the semiconductor material, it is an usual procedure to introduce impurities by means of the process named doping. Because the synthesis of the zincblende phase of the group-III nitrides AlN, GaN and InN is recent, we present in the following a study of the electronic and structural properties of the cubic nitrides applying the density functional theory (DFT), supercells in the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). We combine *ab initio* and statistical mechanics to study defects in the ternary alloys $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ taking as an example the nitrogen vacancy in several charge states. A study of substitutional group-IV impurities in AlN and GaN (C, Si, and Ge), which are traditionally applied in semiconductor technologies is presented as well as for group-V impurities (P, As, and Sb), covering impurity levels in the fundamental gap, lattice geometry and lattice energy relaxation. We study more detailedly the carbon impurity substitutional on the nitrogen site in BN, AlN, GaN and InN, applying supercells up to 2744 atoms, in order to investigate the effect of the impurity-impurity interaction due to the use of the supercell approximation as well as optical properties (Franck-Condon shifts, absorption and emission levels), lattice relaxation energies and defect levels. Since carbon has shown to be a promising dopant material, we analyze also the stability of complex defects which incorporate two atoms of carbon on substitutional sites and the so called split-interstitial configurations.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentos teóricos e métodos	5
2.1	Introdução	5
2.2	Teoria do funcional densidade	5
2.3	Equações de Kohn-Sham	6
2.3.1	Autoconsistência em cálculos DFT	7
2.3.2	Sistemas com polarização de <i>spin</i>	9
2.4	Aproximação de pseudopotencial	10
2.4.1	Pseudopotenciais com conservação de norma	12
2.4.2	Pseudopotenciais sem conservação de norma	17
2.4.3	Integração na zona de Brillouin e ocupações dos estados eletrônicos	20
2.4.4	Funcional de Harris-Foulkes	21
2.4.5	Forças	22
2.5	Método FLAPW	23
2.5.1	Base de funções não relativísticas	23
2.5.2	Base de funções relativísticas	25
2.5.3	Funções estrela e harmônicos de rede	26
2.5.4	Determinação dos coeficientes $A_{\ell,m}^{\alpha}$ e $B_{\ell,m}^{\alpha}$	28
2.5.5	Solução da equação de Poisson	28
2.5.6	Hamiltoniano e matriz de <i>overlap</i>	30
2.5.7	Potenciais de troca e de correlação	32
2.5.8	Densidades de carga	32
2.5.9	Energia total	32
2.5.10	Efeitos relativísticos e de <i>spin</i> -órbita	33
2.6	Método de <i>clusters</i> e método de supercélula	34
2.7	Descrição de impurezas e defeitos nativos	35
2.7.1	Tipos de defeitos	35
2.7.2	Descrição termodinâmica	36
2.7.3	Descrição energética	40
3	Propriedades estruturais e eletrônicas dos nitretos do grupo III	43
3.1	Introdução	43
3.2	Propriedades dos elementos dos grupos III A, IV A e V A e nitretos.	45
3.2.1	Nitreto de boro (BN)	46
3.2.2	Nitreto de alumínio (AlN)	47
3.2.3	Nitreto de gálio (GaN)	47
3.2.4	Nitreto de índio (InN)	48

3.3	Determinação de propriedades estruturais e eletrônicas com FLAPW	49
3.4	Propriedades estruturais	49
3.5	Propriedades eletrônicas	52
3.6	Aproximação da massa efetiva	56
3.7	Massas efetivas e parâmetros de Luttinger	57
3.8	Propriedades estruturais no método de pseudopotencial	60
3.9	Conclusão	61
4	Vacâncias de nitrogênio em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	63
4.1	Introdução	63
4.2	Métodos	64
4.3	Tratamento da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	65
4.3.1	Potenciais químicos	71
4.3.2	Níveis de ionização	73
4.4	Geometria dos <i>clusters</i>	74
4.5	Formação da vacância	77
4.6	Interpretação de níveis de uma partícula	79
4.7	Níveis de ionização	79
4.8	Supressão da interação vacância-vacância	81
4.9	Conclusão	86
5	Impurezas do grupo IV e V em AlN e GaN	89
5.1	Introdução	89
5.2	Método	90
5.2.1	Energias totais, rede de pontos k e geometria	90
5.2.2	Energias de formação e potenciais químicos	91
5.2.3	Níveis de Kohn-Sham, níveis de ionização e energia de relaxação	94
5.3	Impureza substitucional de C em AlN e GaN	94
5.4	Impureza substitucional de Si em AlN e GaN	97
5.5	Impureza substitucional de Ge em AlN e GaN	99
5.6	Impureza substitucional de P em AlN e GaN	101
5.7	Impureza substitucional de As em AlN e GaN	103
5.8	Impureza substitucional de Sb em AlN e GaN	106
5.9	Níveis de dopagem e concentrações	108
5.10	Conclusão	112
6	Carbono em nitretos do grupo III: interação impureza-impureza e formação de complexos	115
6.1	Introdução	115
6.2	Método	117
6.2.1	Supercélulas, redes de pontos k e geometria	118
6.2.2	Energias de formação e níveis de ionização	118
6.2.3	Deslocamentos de Franck-Condon e relaxação da rede	120
6.3	Relaxação da rede	123
6.4	Níveis de defeito	125
6.5	Energia de formação da impureza aceitadora	131
6.6	Complexos de dicarbono substitucionais e intersticiais	133
6.7	Conclusão	143
7	Conclusão geral	147

Conteúdo	III
Apêndice A - Interação <i>spin</i>-órbita	153
Apêndice B - Publicações	157
Lista de figuras	159
Lista de tabelas	162
Bibliografia	167
Índice	177

Capítulo 1

Introdução

Silício tem sido nos últimos quarenta anos o material base para a indústria de semicondutores e eletrônica. Tudo indica que este domínio do silício no mercado de microeletrônica continuará ainda por mais uma década [1]. Os materiais baseados em semicondutores III-V, como por exemplo GaAs, AlAs, InP e GaP bem como as ligas dos mesmos têm sido desenvolvidos mais recentemente e ocupam uma posição mais restrita no mercado, principalmente em dispositivos optoeletrônicos. Estes materiais apresentam várias limitações em aplicações específicas tais como alta potência, alta temperatura e obtenção de fótons de alta energia, esta última requerida em dispositivos óticos. Materiais com um largo *gap* fundamental de energia são de grande interesse nestas aplicações desde que em geral estes materiais têm em comum propriedades como alta condutividade térmica, estabilidade química e térmica a altas temperaturas muito maiores que as dos semicondutores III-V de *gap* menor. A maior parte dos semicondutores III-V de *gap* largo não se apresenta em um estágio de desenvolvimento que permite sua aplicação comercialmente em dispositivos. Como exemplo, pode-se citar SiC que possui inúmeros polítipos ou fases cujos *gaps* variam até 3 eV ou mais. A potencial aplicação de SiC em dispositivos de potência foi cogitada há 30 anos atrás mas embora um grande esforço tenha sido feito, só recentemente e com a melhoria da qualidade das amostras vislumbra-se a aplicação deste material no setor de eletrônica de potência. Alguns semicondutores do grupo II-VI, igualmente de *gap* largo e direto, têm sido estudados e aplicados em dispositivos optoeletrônicos tais como *lasers* operando na faixa de comprimentos de onda do azul e verde. Entretanto estes materiais carecem de rigidez e os dispositivos com eles construídos apresentam uma vida útil muito curta o que limita seu uso na maioria das aplicações a que se destinam. O material de *gap* largo deve ser suficientemente robusto para resistir por longo tempo ao fenômeno de degradação devido à constante injeção de correntes requeridas em dispositivos. Esta constitui-se uma das principais razões pelas quais os nitretos semicondutores III-V têm atraído atenção de estudos na última década.

Nitretos do grupo III são considerados altamente promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos operando na faixa de comprimentos de onda do azul e do violeta. Estes materiais podem em princípio ser tão bem sucedidos como foram os baseados em As e P nos comprimentos de onda infravermelho, vermelho e amarelo. Em sua fase wurtzita os nitretos do grupo III formam ligas cujos *gaps* de energia variam até 6,2 eV no AlN, 3,4 eV no GaN e 1,9 eV no InN, o que permite a fabricação de dispositivos óticos operando na faixa de comprimentos de onda variando do verde até o ultravioleta [2]. LEDs (*Light Emitting Diodes*) baseados nestes materiais com vida útil, brilho e eficiência requeridos para a operação em temperatura ambiente já são comumente comercializados. Estes dispositivos têm aplicação não só nos tradicionais *displays* mas também em luzes de semáforos, anúncios luminosos, fontes de luz para acelerar o processo de fotossíntese, diagnóstico e tratamento em medicina. A potencial utilização em larga escala de LEDs na iluminação pública, por exemplo, teria grandes reflexos na economia de energia visto que estes dispositivos apresentam uma eficiência maior do que as lâmpadas de filamento incandescente. Fontes de luz coerentes, ou *lasers* [3], operando em pequenos comprimentos de onda são há muito tempo desejados

em aplicações e armazenamento digital de dados. Os nitretos do grupo III possuem os *gaps* de energia requeridos para essas aplicações, onde a fonte de luz coerente é usualmente focalizada sobre um ponto de difração limitada permitindo a criação de um sistema ótico onde *bits* podem ser lidos ou gravados com precisão. A área focalizada pode ser tanto menor quanto menor é o comprimento de onda da luz utilizada. Usando um sistema de duas faces por exemplo, o *Digital Versatile Disk* ou DVD permite uma densidade de armazenagem de dados de 1 Gbyte até 40 Gbytes por disco quando luz no comprimento de onda do azul é utilizada. A vida útil de dispositivos óticos baseados em ligas InGaN/GaN/AlGaIn supera as 10000 horas a uma temperatura de trabalho inferior a 60° C. Fotodetetores operando na faixa do ultravioleta (UV) são também uma aplicação potencial dos nitretos semicondutores do grupo III podendo ser utilizados em astronomia, sistemas de detecção de mísseis e monitoramento de processos de combustão. Em dispositivos tais como diodos e transistores, os nitretos apresentam como vantagem uma alta tolerância com relação a altas temperaturas e baixos níveis de ruído o que convém principalmente a aplicações onde baixo custo, alta potência, tamanho reduzido e eficiência são exigidos. BN em sua fase cúbica tem propriedades similares às do diamante, como por exemplo a dureza, sendo comumente utilizado em aplicações como revestimento de materiais abrasivos nos quais resistência à temperatura e pressão são desejadas.

Em geral um dado composto pode se apresentar em muitas fases ou polítipos os quais possuem a mesma composição química mas diferentes estruturas cristalinas. Os nitretos do grupo III apresentam como fase mais estável a de simetria hexagonal ou wurtzita com exceção de BN que apresenta a fase cúbica mais estável [4]. A fase cúbica zincblende dos nitretos do grupo III pode ser estabilizada sobre diversos substratos, oferecendo vantagens com relação à fase wurtzita. Em GaN, por exemplo, verifica-se que a energia de ativação de várias impurezas é menor na fase cúbica para temperaturas ambiente o que em princípio permite a obtenção da mesma quantidade de portadores a um nível de dopagem menor. Também devido à mais alta simetria da rede cristalina, o espalhamento dos elétrons é menor o que aumenta a mobilidade de portadores. Pelo menos teoricamente, a fase cúbica é mais favorável para *lasers* desde que a estrutura da banda de valência do material cúbico permitiria um mais alto ganho ótico. Amostras de material cúbico de boa qualidade e tamanho têm sido obtidas com o desenvolvimento de novas técnicas de crescimento epitaxial.

Cristais semicondutores reais apresentam imperfeições diferindo dos cristais ideais por conter defeitos, impurezas, anomalias na estrutura ou composição química diferente. O que torna um material importante tecnologicamente não é exatamente sua estrutura atômica mas sim suas propriedades macroscópicas. No caso particular dos semicondutores, cristais com imperfeições é que são importantes para aplicações em dispositivos. Impurezas e defeitos nativos bem como as propriedades de dopagem dos materiais são de importância fundamental na obtenção de boas propriedades de transporte tais como a condutividade elétrica, propriedades óticas entre outras.

A predição da estrutura eletrônica e geométrica de um sólido requer o cálculo da energia total do sistema de acordo com princípios de mecânica quântica e a subsequente minimização da mesma com relação às coordenadas dos átomos [5]. A determinação da energia total é um problema que envolve muitas partículas e necessita de algumas aproximações, como por exemplo o tratamento em separado dos núcleos atômicos e dos elétrons. Outras aproximações para o tratamento da interação elétron-elétron com a teoria do funcional densidade (DFT- *Density Functional Theory*), o método de pseudopotencial para o tratamento das interações elétron-núcleo, aproximação de supercélula para o tratamento de sistemas aperiódicos como cristais com defeitos e superfícies bem como técnicas para a relaxação das posições atômicas são atualmente aplicadas na determinação das propriedades de sólidos. Uma descrição dos conceitos da teoria do funcional densidade, método de supercélula, método do pseudopotencial com ou sem conservação da norma bem como do método FLAPW é apresentada no capítulo 2. Os procedimentos usuais para a descrição termodinâmica e energética de defeitos em conjunto com métodos *ab initio* são também discutidos neste capítulo.

Nos capítulos seguintes apresentamos as propriedades dos nitretos do grupo III *bulk* e um estudo de defeitos nativos e impurezas do grupo IV e grupo V. No capítulo 3 apresentamos as propriedades

estruturais e eletrônicas juntamente com uma descrição das características específicas de cada nitreto provendo informação teórica para cálculos no âmbito da teoria de massa efetiva, por exemplo. Devido à importância tecnológica das ligas desses materiais, apresentamos no capítulo 4 um método para o tratamento de defeitos de ponto em ligas no mesmo nível com que estes defeitos são tratados em cristais como função da composição da liga. Aplicamos o método à vacância de nitrogênio na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ estudando em detalhe os níveis de defeito, energias de formação e níveis de ionização com relação à composição x da liga e para vários estados de carga deste defeito. O efeito da aproximação de supercélula e a interação defeito-defeito nestas quantidades é também avaliado pela aplicação de supercélulas de tamanhos maiores. A estabilidade das impurezas do grupo IV (C, Si e Ge) e do grupo V (P, As e Sb) tanto na subrede de cátions como na subrede de nitrogênio é estudada em AlN e GaN no capítulo 5. Devido a busca recente de novos materiais para dopagem nos nitretos, analisamos no capítulo 6 com maior detalhe a impureza de carbono em BN, AlN, GaN e InN bem como a estabilidade de complexos de dicarbono em BN, AlN e GaN. A fim de assegurar que a interação impureza-impureza no método de supercélula é reduzida ao máximo, realizamos estudos com cerca de 1000 a 2744 átomos na supercélula. No capítulo 7 apresentamos a conclusão geral.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos e métodos

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos uma descrição dos principais métodos e técnicas utilizados nos próximos capítulos para a determinação de propriedades dos nitretos do grupo III bem como das vacâncias e impurezas nos mesmos. Iniciamos com uma descrição da teoria do funcional densidade passando ao método de pseudopotencial com e sem conservação de norma ressaltando as particularidades do código de pseudopotencial utilizado (VASP) [6], como por exemplo sua eficiência na relaxação das posições atômicas. Em seguida descrevemos o método FLAPW [7] o qual apresenta vantagens para o cálculo das propriedades de *bulk* dos nitretos do grupo III e permite incluir efeitos como a interação de *spin*-órbita não disponíveis no método de pseudopotencial que utilizamos. Pontos importantes como a interação defeito-defeito devido à aplicação do método de supercélula são também abordados. Na última seção discutimos a descrição termodinâmica e energética de impurezas e defeitos nativos bem como as aproximações utilizadas.

2.2 Teoria do funcional densidade

Os elétrons e núcleos que compõem os materiais formam um sistema de muitos corpos fortemente interagente, o que torna a solução direta da equação de Schrödinger impraticável para tais sistemas. Progressos nesta área dependem do desenvolvimento de técnicas que produzam soluções aproximadas e que sejam tratáveis do ponto de vista de cálculo. O desenvolvimento da Teoria do Funcional Densidade (DFT- *Density Functional Theory*) e a demonstração da precisão da aproximação da densidade local (LDA- *Local Density Approximation*) constituíram um importante avanço para a física da matéria condensada. Cálculos de primeiros princípios com centenas de átomos por célula unitária têm sido realizados e se tornado comuns com o desenvolvimento da DFT, apesar da estrutura real dos compostos na natureza ser altamente complexa. Cronologicamente a LDA foi desenvolvida e aplicada primeiramente por Slater e colaboradores [8, 9], enquanto que a DFT foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn posteriormente [10]. Entretanto, o impacto da LDA na física do estado sólido foi limitado até o final dos anos 70, quando alguns cálculos demonstraram a aplicabilidade dessa técnica na determinação de propriedades de sólidos. A teoria do funcional densidade e a aproximação da densidade local são baseados no teorema de Hohenberg-Kohn que diz que a energia total E dos estados de um sistema sem polarização de *spin* e de elétrons interagentes, sob um potencial externo (tal como o potencial Coulombiano devido aos núcleos nos sólidos) é dada exatamente por um funcional da densidade de carga ρ correspondente ao estado fundamental por

$$E = E[\rho]. \quad (2.1)$$

Hohenberg e Kohn mostraram ainda que a real densidade do estado fundamental é aquela que minimiza $E[\rho]$ e que as outras propriedades do estado fundamental são também funcionais da densidade do estado fundamental. A extensão para sistemas com polarização de *spin* (LSDA - *Local Spin Density Approximation*) é obtida de forma direta, sendo E um funcional das densidades *up* ($\uparrow$) e *down* ($\downarrow$) do estado fundamental

$$E = E[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]. \quad (2.2)$$

O teorema de Hohenberg-Kohn, entretanto, não fornece nenhuma informação sobre a forma de $E[\rho]$ e portanto a utilidade da DFT depende de aproximações para esse termo. Para introduzir tais aproximações, o funcional desconhecido $E[\rho]$ é reescrito como a energia total de Hartree mais um funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.3)$$

Na expressão (2.3), $T[\rho]$ representa a energia cinética de uma partícula, $E_{ei}[\rho]$ é a interação Coulombiana entre os elétrons e os núcleos, $E_{ii}[\rho]$ a interação mútua entre os núcleos e $E_H[\rho]$ é a componente de Hartree da energia elétron-elétron (em unidades atômicas de Hartree $\hbar = 1$, $m = 1$ e $e = 1$)

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.4)$$

Na aproximação de densidade local o termo $E_{xc}[\rho]$ é escrito na forma

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho]$ é aproximado por uma função local da densidade, a qual reproduz uma energia conhecida do gás de elétrons livres. Outras aproximações têm sido desenvolvidas de maneira a refinar a LDA, tais como a GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Na aproximação GGA, utiliza-se uma expressão semelhante à (2.5), mas com o termo $\epsilon_{xc}[\rho]$ substituído por outro que é função da densidade e do módulo do gradiente da mesma, $\epsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|]$. Introduzindo o módulo do gradiente local, espera-se que os resultados contêmham mais informação [11]. Cálculos baseados em GGA são mais numerosos na literatura, existindo um grande número de diferentes parametrizações. Duas características da GGA em comparação com o LSDA merecem destaque:

- Os cálculos com GGA aumentam significativamente a energia do estado fundamental de átomos leves, moléculas, *clusters* e sólidos compostos deles, incluindo hidrocarbonetos; e
- As aproximações GGA levam a aumentos nas constantes de rede de alguns materiais, contendo elementos pesados o que degrada a concordância com os experimentos obtida com a LDA. Muitas outras diferenças podem ser apontadas em sistemas específicos e melhorias nas parametrizações podem, entretanto, atenuar algumas discrepâncias nos resultados das aproximações GGA.

2.3 Equações de Kohn-Sham

Escrevendo a densidade eletrônica como uma soma de densidades de uma partícula e usando uma propriedade variacional, Kohn e Sham [12] obtiveram um método para determinar a energia e a densidade do estado fundamental dado o funcional $E_{xc}[\rho]$. Pode-se mostrar que a densidade correta é dada pela solução autoconsistente de um conjunto de equações do tipo de Schrödinger, conhecidas como equações de Kohn-Sham (KS), com um potencial dependente da densidade

$$[\hat{T} + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

onde a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é dada por uma soma sobre os orbitais ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\text{orb.ocup.}} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Nas expressões (2.6) e (2.7), o mais alto orbital ocupado é determinado por contagem de elétrons, φ_i são orbitais de uma partícula, ϵ_i são os autovalores correspondentes, $\hat{T}$ é o operador energia cinética, V_{ei} é o potencial Coulombiano devido aos núcleos, V_H é o potencial de Hartree e V_{xc} é o potencial de troca e correlação. Tanto V_H como V_{xc} dependem de ρ por

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.8)$$

e

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.9)$$

2.3.1 Autoconsistência em cálculos DFT

Cálculos em DFT consistem na solução autoconsistente das equações (2.6) e (2.7), ou seja, os potenciais V_H e V_{xc} quando inseridos na equação (2.6) devem resultar na densidade ρ que os originou. Isto simplifica significativamente o problema da equação de Schrödinger de muitos corpos, que reduz-se a várias equações de uma partícula sujeitas à autoconsistência. Outra simplificação que facilita os cálculos baseados em DFT vem do teorema de Bloch. Visto que a densidade de carga tem a periodicidade da rede, o Hamiltoniano de KS também a tem. Desta forma, os orbitais de KS com diferentes momentos de Bloch são acoplados somente indiretamente através dos potenciais dependentes da densidade. Diferentemente de cálculos Hartree-Fock, por exemplo, as equações de Kohn-Sham de uma partícula podem ser resolvidas separadamente numa rede de pontos por amostragem, numa fatia com a simetria irreduzível da zona de Brillouin [13–15], e os orbitais resultantes usados para construir a densidade de carga.

Métodos para o cálculo da estrutura eletrônica baseados em DFT são classificados de acordo com as representações usadas para a densidade, para o potencial e principalmente para os orbitais de Kohn-Sham. Essas representações devem levar em conta os custos computacionais dos cálculos, mantendo contudo a precisão. Pode-se evitar o uso direto de orbitais de KS resolvendo equações diferenciais em redes específicas de pontos mas os métodos em geral baseiam-se na expansão dos orbitais de KS em uma base de funções. Seja $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ a base de funções e c_{ij} os coeficientes da expansão do orbital $\varphi_i(\mathbf{r})$. Temos que para uma base de N funções i

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \cdot \phi_j(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Como a densidade depende somente dos orbitais de KS, e a energia total é variacional, a solução autoconsistente das equações de KS consiste em determinar os coeficientes c_{ij} que minimizam a energia total. Utilizando os autovalores para a equação de uma partícula pode-se eliminar o funcional $T[\rho]$ na expressão (2.3), de forma que:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{\text{orb.ocup.}} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \left[V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

onde a soma é feita sobre os orbitais ocupados e ρ , V_H e V_{xc} são dados pelas expressões (2.7), (2.8) e (2.9), respectivamente. A determinação da densidade de carga autoconsistente e dos coeficientes c_{ij} é feita separadamente. Para uma densidade de carga fixa, os coeficientes c_{ij} são determinados repetidamente resolvendo-se a equação (2.6). Dada uma base, constrói-se a equação de autovalores matricial

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0, \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{H}$ é o Hamiltoniano e $\mathbf{S}$ é a matriz de *overlap*, para cada ponto $\mathbf{k}$ numa fatia irredutível da zona de Brillouin. As matrizes $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ têm a dimensão do número das funções de base, o vetor $\mathbf{c}_i$ contém os coeficientes c_{ij} e o vetor ϵ_i os autovalores. De acordo com o princípio variacional, se os orbitais de KS puderem ser expressos como combinação linear das funções de base, então uma otimização dos coeficientes c_{ij} leva à solução verdadeira. Caso contrário, as energias obtidas pela otimização são as menores possíveis com a determinada base, mas maiores que a energia real do estado fundamental.

Bases de ondas planas são tidas como ineficientes para a maioria dos sólidos, mas formam um conjunto completo e são de simples manuseio. Quando ondas planas no espaço recíproco

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.13)$$

($\mathbf{G}$ é um dos vetores da rede recíproca definidos por $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$ onde m é um inteiro e $\mathbf{R}$ são os vetores da rede no espaço real) são usadas como base para a expansão das funções de onda eletrônicas, as equações de Kohn-Sham (2.6) tomam uma forma particularmente simples

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ei}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \quad (2.14)$$

a energia cinética é diagonal e os potenciais podem ser escritos em termos de transformadas de Fourier. A solução de (2.14) consiste na diagonalização do Hamiltoniano $\hat{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ e o tamanho da matriz a ser diagonalizada é determinado por uma energia de corte $\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{max}|^2$. A completeza do conjunto de ondas planas garante que qualquer grau de precisão pode ser obtido com este conjunto, aumentando-se o número de ondas planas na base. Além disso, a convergência pode ser monitorada pela variação do número de ondas planas e a implementação de códigos com bases de ondas planas se torna mais fácil, bem como o cálculo dos elementos de matriz e operadores. Funções de onda escritas na representação de ondas planas podem ser facilmente transformadas para o espaço direto através das chamadas transformadas de Fourier rápidas (FFT - *Fast Fourier Transformed*).

A soma dos autovalores das equações de KS de uma partícula não fornece diretamente a energia total do sistema porque os efeitos da interação elétron-elétron na energia de Hartree na energia de troca e de correlação são contados duas vezes. Os próprios autovalores de KS não são estritamente falando as energias dos estados de uma partícula, mas derivadas dos mesmos com relação à ocupação destes estados [16]. Os orbitais de KS propriamente ditos ou combinações dos mesmos são em geral desconhecidos, apesar de serem o conjunto de funções mais eficiente para resolver o problema. Conhecendo os orbitais de KS para um determinado problema, efeitos relativísticos como interação *spin*-órbita podem ser facilmente adicionados ao Hamiltoniano através de teoria de perturbação. O fato da energia ser variacional no teorema de Hohenberg-Kohn constitui-se a chave para se determinar a verdadeira densidade do estado fundamental. Entretanto, quando aproximações como a LDA são feitas para o termo $E_{xc}[\rho]$, o princípio variacional não permanece válido, não havendo nenhuma garantia, por exemplo, de que a energia mínima obtida seja maior que a energia real do estado fundamental, o mesmo ocorrendo com a densidade. Apesar deste fato, uma boa aproximação para o funcional densidade deve produzir também boas aproximações para densidade e energia total.

Visto que o termo de energia cinética não é conhecido, dada uma base fixa, o problema da minimização do funcional energia consiste em encontrar os coeficientes c_{ij} que minimizam o funcional (2.11), sob o vínculo de que os orbitais de KS permaneçam ortonormais. A minimização direta dos coeficientes c_{ij} é a essência de muitos métodos, mas resulta em um problema com muitos parâmetros e funções, que possuem muitos extremos locais, as quais correspondem aos orbitais de KS não ocupados. Devido a estas

complicações o que se faz é convergir a densidade de carga, resolvendo-se iterativamente as equações (2.6) e (2.7) o que elimina a maioria dos extremos locais. Dada uma densidade de carga inicial, diagonaliza-se (2.12) obtendo os coeficientes, assegurando que os orbitais de KS permaneçam ortonormais e então calcula-se a nova densidade de carga. Realiza-se uma mistura da densidade de carga antiga com a nova, utilizando por exemplo o seguinte esquema

$$\rho_{in}^{N+1} = (1 - \chi)\rho_{in}^N + \chi\rho_{out}^N, \quad (2.15)$$

onde N indexa a iteração, ρ_{in} são as densidades de entrada e ρ_{out} são as densidades de saída [17]. Para um valor pequeno do parâmetro de mistura χ , a densidade pode convergir com poucas iterações, mas em alguns sistemas são necessários esquemas mais sofisticados de mistura que consideram várias densidades de carga sucessivas [18]. O uso de outras bases de funções que não sejam ondas planas reduz o tamanho da equação secular, mas em geral o preço pago por esta eficiência é o tempo gasto no cálculo dos elementos de matriz. Nos métodos baseados em ondas planas o custo da construção da matriz secular é pequeno quando comparado com o custo para diagonalizá-la. O ponto chave nas iterações é a operação do Hamiltoniano sobre as funções de onda.

2.3.2 Sistemas com polarização de *spin*

Para a generalização da DFT em sistemas com polarização de *spin*, a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ é decomposta em duas densidades de *spin* $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$. O teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado de maneira que a energia do estado fundamental passa a ser um funcional de duas densidades, uma para cada *spin*, ou $E = E[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$. A energia pode ser também decomposta da mesma forma que na equação (2.3). Os termos Coulombianos permanecem funcionais da densidade total, enquanto que $T[\rho]$ e E_{xc} passam a ser funcionais das duas densidades de *spin*. O princípio variacional é requerido para se escrever as equações de Kohn-Sham de uma partícula para sistemas com polarização de *spin* dentro da teoria do funcional densidade

$$\left[\hat{T} + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

onde $\sigma = \uparrow, \downarrow$ é a componente de *spin*. Do mesmo modo, as densidades de carga para cada componente são dadas por

$$\rho^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\text{orb.ocup.}} \varphi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

com o mais alto estado ocupado determinado através da contagem de elétrons. O potencial de troca e de correlação é escrito formalmente como

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]}{\delta \rho^\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.18)$$

A energia total é calculada por

$$E = E_{ii} + \sum_{\text{orb.ocup.}} \epsilon_i + E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int [\rho^\uparrow(\mathbf{r}) V_{xc}^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r}) V_{xc}^\downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

e as equações (2.16) são resolvidas de forma autoconsistente da mesma forma que no caso sem polarização de *spin*. As principais diferenças são restritas à existência de duas densidades, dois sistemas de equações de Kohn-Sham, E_{xc} passa a depender de duas densidades de carga e a concorrência entre um termo dependente de ρ (T) e outro dependente de ρ^σ (E_{xc}) na energia total o qual passa a determinar se o

material é magnético ou não. Por causa do aumento dos graus de liberdade em um cálculo com polarização de *spin* é comum encontrar mais que uma solução ou energia mínima as quais são correspondentes a diferentes configurações estáveis de *spin*. A fim de investigar de maneira sistemática as configurações de *spin* de um material foi desenvolvido um método que permite fixar o momento magnético de *spin* [19]. A condição de momento magnético fixo é combinada com a conservação da carga total para cada componente de *spin* sendo que o momento magnético é dado pela diferença entre estas duas densidades. A energia de Fermi é calculada separadamente para componente de *spin* determinando as densidades de carga *up* e *down* e a energia total leva em conta os estados ocupados de acordo com as diferentes energias de Fermi. Fixando o momento magnético, a convergência pode ser atingida mais facilmente em certos sistemas onde os diferentes mínimos de energia estão muito próximos.

2.4 Aproximação de pseudopotencial

De acordo com o tipo de ligação que os elétrons possuem com o átomo, estes podem ser classificados como elétrons de valência ou elétrons do caroço atômico. A idéia de caroço atômico é frequentemente associada a uma esfera com um determinado raio. Alguns elétrons ocupam estados extendidos ao longo da região do caroço e fundo da banda de valência tendo portanto que ser tratados de maneira diferente o que leva à denominação de estados de semicarço atômico. O teorema de Bloch necessita da condição de periodicidade da rede cristalina e estabelece o momento do cristal $\mathbf{k}$ como um bom número quântico. Este fato implica na seguinte condição para as funções de uma partícula $\varphi_{\mathbf{k}}$

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (2.20)$$

onde $\mathbf{R}$ é um vetor da rede direta. A solução mais geral que satisfaz esta condição é

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = w(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.21)$$

onde $\mathbf{G}$ são os vetores da rede recíproca e $w(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ é uma função com a periodicidade da rede. As ondas planas são autofunções do momento $\mathbf{p}$ e portanto autofunções do operador de energia cinética $\mathbf{p}^2/2$. Para um potencial constante as energias são proporcionais a $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$ e as autofunções $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ a menos de uma constante de normalização. Se um potencial é adicionado como perturbação, as autofunções não são mais ondas planas puras mas uma mistura das mesmas. Caso o potencial perturbativo seja suficientemente fraco, um número reduzido de ondas planas é necessário para representar as funções. Na situação em que a aproximação de elétron praticamente livre se aplica, o uso de ondas planas é bastante conveniente. Em sólidos, os elétrons e os núcleos interagem fortemente através do potencial Coulombiano. Na maioria dos casos os elétrons ocupando níveis mais profundos ou elétrons do caroço são fortemente ligados e não respondem efetivamente ao movimento dos elétrons de valência. Estes elétrons podem em boa aproximação ser considerados fixos ou "congelados" (*frozen-core approximation*). Esta é a essência da aproximação de pseudopotencial na qual o forte potencial do caroço é substituído pelo pseudopotencial cuja função do estado fundamental φ^{PS} reproduz o comportamento da função de todos os elétrons fora da região de caroço. O pseudopotencial inclui tanto o termo Coulombiano $-Z/r$ como o potencial de Hartree devido à carga do caroço e as componentes dos potenciais de troca e de correlação relacionadas com a interação caroço-valência. Desta forma os estados de caroço e todas as ondulações das autofunções dos estados de valência são removidas. Para muitos elementos, as pseudofunções φ^{PS} são suaves podendo ser bem representadas por poucas ondas planas $\mathbf{G}$. A base de ondas planas é portanto conveniente e para a representação das pseudofunções o que justifica sua popularidade em cálculos *ab initio*. Grande parte da complexidade do cálculo de cristais é transferida para a geração do pseudopotencial, onde os estados de caroço são fixados em uma configuração atômica de referência. A aproximação de caroços atômicos congelados é em geral confiável mas pode apresentar problemas para alguns elementos que possuem estados de caroço extendidos.

A aproximação de pseudopotencial se origina do método OPW (*Orthogonalized Planewaves*) no qual as funções de onda de valência são expandidas utilizando uma base que consiste de ondas planas ortogonalizadas com relação aos estados de caroço φ^c [20]

$$\phi_{OPW}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \phi_{PW}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \sum_{\alpha, c} \langle \varphi_{\alpha}^c | \phi_{PW}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \rangle \varphi_{\alpha}^c, \quad (2.22)$$

onde ϕ_{OPW} é a função de onda ortogonalizada OPW. ϕ_{PW} é uma onda plana e o somatório é sobre todos os átomos α e todos os estados de caroço c . O pseudopotencial é construído tomando-se o Hamiltoniano original $\hat{H}$ com suas autofunções de caroço e de valência φ^c e φ^v respectivamente. Aplicando o operador $\hat{H}$ aos pseudoestados de valência

$$|\varphi^{PS}\rangle = |\varphi^v\rangle + \sum_{\alpha, c} a_{\alpha}^{vc} |\varphi_{\alpha}^c\rangle, \quad (2.23)$$

com $a_{\alpha}^{vc} = \langle \varphi_{\alpha}^c | \varphi^{PS} \rangle$, obtém-se

$$\hat{H}|\varphi^{PS}\rangle = \epsilon_v |\varphi^v\rangle + \sum_{\alpha, c} a_{\alpha}^{vc} \epsilon_c |\varphi_{\alpha}^c\rangle = \epsilon_v |\varphi^{PS}\rangle + \sum_{\alpha, c} a_{\alpha}^{vc} (\epsilon_c - \epsilon_v) |\varphi_{\alpha}^c\rangle, \quad (2.24)$$

onde ϵ_c e ϵ_v são respectivamente os autovalores de caroço e de valência. Utilizando a definição dos a_{α}^{vc} pode-se escrever uma equação do tipo da de Schrödinger que é satisfeita pelos pseudoestados φ^{PS} com um potencial adicional ao Hamiltoniano original

$$\left[\hat{H} + \sum_{\alpha, c} (\epsilon_c - \epsilon_v) |\varphi_{\alpha}^c\rangle \langle \varphi_{\alpha}^c| \right] \varphi^{PS} = \epsilon_v^{PS} \varphi^{PS} \quad (2.25)$$

O potencial adicional

$$\hat{V}^R = \sum_{\alpha, c} (\epsilon_c - \epsilon_v) |\varphi_{\alpha}^c\rangle \langle \varphi_{\alpha}^c| \quad (2.26)$$

difere do potencial original $\hat{V}$ somente pelo termo que contém ϵ_v e o potencial resultante $\hat{V}^{PK} = \hat{V} + \hat{V}^R$ é conhecido como pseudopotencial de Phillips-Kleinman [21]. Fora da região de caroço, a um determinado raio r^c centrado em um átomo, $\hat{V}^{PK}$ torna-se igual a $\hat{V}$ e a contribuição do caroço deste átomo para $\hat{V}^R$ tende a zero. Esta construção é linear no sentido que as diferentes contribuições de caroço e valência são separáveis para cada átomo.

Os métodos para a geração dos pseudopotenciais têm evoluído consideravelmente com relação à construção de Phillips-Kleinman seguindo os critérios:

- O pseudopotencial deve ser tão suave quanto possível permitindo a expansão das pseudofunções de valência com um número reduzido de ondas planas;
- É desejável que o pseudopotencial gerado para um determinado sistema (superfície, material *bulk*, molécula etc) possa ser utilizado em outro sistema, ou seja, ele deve ter transferibilidade; e
- A densidade de carga gerada pelas pseudofunções deve ser tão precisa quanto possível.

A fim de obter pseudopotenciais que seguem as três condições acima, foi desenvolvido o conceito de conservação de norma descrito na seção a seguir.

2.4.1 Pseudopotenciais com conservação de norma

Um pseudopotencial é construído para substituir o potencial de todos os elétrons de maneira que os estados de caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por pseudofunções de onda sem nodos [22]. Para os pseudopotenciais com conservação de norma, as pseudofunções e também o potencial são determinados de maneira a serem iguais às funções dos elétrons de valência resultantes de um cálculo dos níveis atômicos num estado de referência acima de um determinado raio r^c denominado raio de corte (*cutoff radius*). Dentro do raio r^c , as pseudofunções de onda diferem das reais funções de onda, mantendo porém o vínculo de que a norma deve ser a mesma, ou seja

$$\int_0^{r'} \varphi^{*PS}(r) \varphi^{PS}(r) r^2 dr = \int_0^{r'} \varphi^*(r) \varphi(r) r^2 dr, \quad \text{para } r' \geq r^c, \quad (2.27)$$

onde as funções de onda possuem um estado de energia atômico como referência e a simetria esférica é suposta. Como as funções de onda e autovalores são diferentes para diferentes momentos angulares ℓ , o pseudopotencial também é dependente de ℓ . Potenciais que dependem de ℓ são usualmente chamados semilocais. Para as energias atômicas de referência, as derivadas logarítmicas das funções de todos os elétrons e as pseudofunções concordam para $r \geq r^c$ por construção. Estas derivadas logarítmicas desempenham um papel importante nas condições de contorno impostas nas funções de onda fora e dentro da região do caroço. A conservação de norma assegura que as derivadas das funções concordam em primeira ordem para alguma energia ϵ

$$-\frac{1}{2} r^2 |\varphi(\mathbf{r}, \epsilon)|^2 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(\mathbf{r}, \epsilon) \right\} \Bigg|_{\substack{r=r^c \\ \epsilon=\epsilon'}} = \int_0^{r^c} |\varphi(\mathbf{r}, \epsilon)|^2 r^2 dr d\mathbf{S}, \quad (2.28)$$

onde $\varphi(\mathbf{r}, \epsilon)$ é uma solução regular da equação de Schrödinger para alguma energia ϵ e não necessariamente uma autofunção do potencial de todos os elétrons ou do pseudopotencial.

A primeira condição que determina um bom pseudopotencial e seu desempenho é o comportamento semelhante das derivadas logarítmicas da função de todos os elétrons e do pseudopotencial na vizinhança dos autovalores. Se este comportamento é verificado ao longo de toda a faixa de energia da banda de valência tem-se um pseudopotencial de alto desempenho. Outra condição se refere à escolha do raio de corte r^c . Altos valores de r^c levam a pseudopotenciais mais suaves e conseqüentemente mais rapidamente convergentes em cálculos nos quais ondas planas são utilizadas. Entretanto a escolha de r^c 's altos tende a diminuir a precisão dos cálculos visto que as pseudofunções começam a diferir das funções verdadeiras mesmo a raios característicos da ordem do comprimento de ligação dos átomos. O tratamento do potencial de troca e de correlação entre os elétrons do caroço e de valência também influi na qualidade do pseudopotencial. Este potencial pode ser tratado como linear numa primeira aproximação ou incluir correções não lineares [23]. A validade da aproximação de caroço congelado depende da correta inclusão de estados de semicarço adicionais ao mais alto estado de caroço, os quais variam de acordo com vizinhança química e possibilidade de hibridização com estados de valência de átomos vizinhos. Para dar conta destes efeitos é necessário o correto tratamento de componentes de alto momento angular ℓ as quais são implicitamente tratadas durante a geração do potencial. A transferibilidade do pseudopotencial pode ser em geral testada, comparando as propriedades de espalhamento e estados excitados com as descritas por métodos que incluem todos os elétrons (*all-electron methods*). As componentes de momento angular alto e o correto tratamento de estados de semicarço são as principais fontes de erros em sistemas poliatômicos.

Existem diversos procedimentos para a geração de pseudopotenciais sendo o método BHS [24] um dos primeiros. Neste método os potenciais são semilocais desde que para cada ℓ um potencial $V^{PS}(r)$ diferente é gerado. Constrói-se o operador

$$\hat{V}^{PS} = \sum_{\ell} V_{\ell}^{PS}(r) \hat{P}_{\ell} \quad (2.29)$$

onde $\hat{P}_{\ell}$ é o operador de projeção do momento angular. As funções $V_{\ell}^{PS}(r)$ convergem rapidamente com ℓ de maneira que pode-se reescrever o operador como

$$\hat{V}^{PS} = \hat{V}^{loc} + \hat{V}^{sloc} = \hat{V}^{loc}(r) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \tilde{V}_{\ell}^{PS}(r) \hat{P}_{\ell}$$

onde $\hat{V}^{loc}(r)$ é a parte local do pseudopotencial e o segundo termo $\hat{V}^{sloc}$ é parte semilocal para a qual ℓ_{max} é tipicamente 1 ou 2. As contribuições das componentes semilocais do pseudopotencial para os elementos de matriz em uma base de funções de ondas planas é então dada por

$$\frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \tilde{V}_{\ell}^{PS} \hat{P}_{\ell} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = 4\pi \left(\frac{2\ell+1}{\Omega} \right) P_{\ell}(\cos\gamma) \int \tilde{V}_{\ell}^{PS}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r) j_{\ell}(|\mathbf{k}+\mathbf{G}'|r) r^2 dr,$$

com

$$\cos\gamma = \frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k}+\mathbf{G}')}{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \cdot |\mathbf{k}+\mathbf{G}'|}.$$

onde Ω é o volume da célula unitária, P_{ℓ} são polinômios de Legendre com a origem tomada no átomo e j_{ℓ} são funções de Bessel esféricas. Com a forma acima os elementos de matriz podem ser determinados. Entretanto, esta forma não é conveniente do ponto de vista numérico porque os elementos passam a depender não só de $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ mas também de $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ e $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$ separadamente. Em uma base com n ondas planas cerca de $(n+1)n/2$ termos independentes têm que ser calculados em comparação com $8n$ de um cálculo normal. Kleinman e Bylander [25] desenvolveram uma técnica para contornar esta dificuldade numérica que consiste em primeiramente separar o potencial da equação (2.29) em dois termos

$$\sum_{\ell} \hat{V}_{\ell}^{PS} \mathcal{P}_{\ell} = \hat{V}^{loc}(\mathbf{r}) + \sum_{\ell, m} |\ell, m\rangle \delta \hat{V}_{\ell}(r) \langle \ell, m|, \quad (2.30)$$

onde o operador projeção é expresso em harmônicos esféricos $|\ell, m\rangle$ e $\hat{V}_{\ell}^{PS} = \hat{V}^{loc}(\mathbf{r}) + \delta \hat{V}_{\ell}$. O último termo da equação (2.30) que corresponde ao termo semilocal $\hat{V}^{sloc}$ é substituído por um termo não local $\hat{V}^{nloc}$ calculado em termos das pseudofunções $\varphi_{\ell m}(r)$ no estado de referência por

$$\hat{V}^{nloc} = \sum_{\ell, m} \frac{\delta \hat{V}_{\ell} |\varphi_{\ell m}\rangle \langle \varphi_{\ell m}| \delta \hat{V}_{\ell}^{\dagger}}{\langle \varphi_{\ell m} | \delta \hat{V}_{\ell} | \varphi_{\ell m} \rangle}, \quad (2.31)$$

o qual satisfaz a identidade

$$\hat{V}^{nloc} |\varphi_{\ell m}\rangle = \hat{V}^{sloc} |\varphi_{\ell m}\rangle. \quad (2.32)$$

Com a escolha adequada de $\hat{V}^{loc}$ pode-se obter da mesma forma pseudopotenciais confiáveis e o cálculo dos elementos de matriz torna-se mais rápido. Como o potencial (2.31) tem a forma $\hat{V} = \sum_i |V_i\rangle \langle V_i|$, os termos $\langle \mathbf{G} | V_i \rangle$ da expansão em ondas planas podem ser previamente calculados e os elementos de matriz $\langle \mathbf{G} | V | \mathbf{G}' \rangle$ mais facilmente determinados.

O primeiro passo para a construção de pseudopotenciais com conservação de norma é a geração de uma configuração atômica de referência determinando autovalores, autofunções, potencial e densidade de carga. Os raios de corte r_{ℓ}^c são selecionados para cada ℓ de maneira que seu valor esteja entre o

último nodo da função de onda de todos os elétrons e seu extremo final. Raios r_ℓ^c curtos resultam em pseudopotenciais "duros", que exigem um maior número de ondas planas para sua representação mas são de maior transferibilidade, enquanto que longos r_ℓ^c levam a pseudopotenciais mais suaves, que necessitam de poucas ondas planas mas que são de menor transferibilidade. Cálculos em DFT são feitos para o átomo incluindo todos os elétrons em um estado de referência, que é em geral o estado fundamental, dentro de uma aproximação relativística escalar ou totalmente relativística (veja apêndice) e para uma determinada aproximação do potencial de troca e de correlação. Os pseudo-orbitais de valência e as componentes do chamado pseudopotencial blindado são então determinados observando-se o vínculo de normalização. As componentes do potencial de troca e de correlação bem como o potencial eletrostático correspondentes aos elétrons de valência são subtraídas do pseudopotencial blindado, opcionalmente levando em conta correções não lineares para a interação caroço-valência [23]. Este novo pseudopotencial não blindado é por sua vez denominado pseudopotencial iônico e representa a interação dos íons com os elétrons em sistemas poliatômicos. Finalmente verifica-se a transferibilidade do pseudopotencial aplicando-o a vários sistemas. Usualmente pseudopotenciais V^{PS} com conservação de norma podem ser escritos mais explicitamente no método BHS como

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V}^{PS} | \mathbf{r}' \rangle = V^{loc}(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} Y_{\ell,m}^*(\hat{\mathbf{r}}) \delta V_{\ell}^{PS}(r) \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^2} Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (2.33)$$

onde $V^{loc}(r)$ é o pseudopotencial local e as componentes dependentes de ℓ , $\delta \hat{V}_{\ell}^{PS}(r) = \hat{V}_{\ell}^{PS}(r) - \hat{V}^{loc}(r)$, que são confinadas à região do caroço tendem a zero para algum ℓ_{max} .

A DFT é usada para determinar a energia total (2.3) de um sistema de N elétrons sob o potencial externo $V_{ext}(r) = -Z/r$ do núcleo. O estado fundamental para a energia total é determinado através da solução das equações de KS

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}, \rho) - \epsilon_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = 0, \\ & V_{ef}(\mathbf{r}, \rho) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}), \\ & \rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \text{com} \begin{cases} f_i = 1 & \text{se } \epsilon_i \leq \epsilon_N \\ 0 \leq f_i \leq 1 & \text{se } \epsilon_i = \epsilon_N \\ f_i = 0 & \text{se } \epsilon_i > \epsilon_N \end{cases} \quad \text{e} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde f_i são as ocupações dos estados e as funções $\varphi(\mathbf{r})$ têm a forma

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{u_{n_i \ell_i}(r, \epsilon_i)}{r} Y_{\ell_i, m_i}(\hat{\mathbf{r}}).$$

Conforme o apêndice, na aproximação relativística escalar as equações para as componentes radiais passam a ser as soluções autoconsistentes de

$$\left[\frac{1}{2M(r)} \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2M(r)c^2} \frac{dV(r)}{dr} r \frac{d}{dr} \frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V(r) - \epsilon_i \right] u_{n\ell}(r, \epsilon_i) = 0, \quad (2.35)$$

onde $M(r) = 1 + [\epsilon_i - V(r)]/2c^2$ é a massa relativística do elétron e o potencial efetivo de todos os elétrons é

$$V(r) = V_{xc}(r, \rho) + V_H(r, \rho) - \frac{Z}{r} \quad (2.36)$$

com

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.37)$$

e

$$V_H = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(r)} = 4\pi \frac{1}{r} \int_0^r \rho(x) x^2 dx + 4\pi \int_0^\infty \rho(x) dx. \quad (2.38)$$

Devido à simetria esférica, os estados com mesmos $n_i = n$ e $\ell_i = \ell$ e com diferentes m_i são energeticamente degenerados e portanto tem-se que $\epsilon_i = \epsilon_{n_i \ell_i m_i} = \epsilon_{n\ell}$. Estes estados são portanto igualmente ocupados por $0 \leq f_i \leq f_{n\ell}/(2\ell + 1)$ elétrons, onde as ocupações $f_{n\ell}$ correspondem ao número total de elétrons na camada $n\ell$. A densidade de carga eletrônica é escrita como

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=1} \sum_{\ell=0}^{n-1} f_{n\ell} \left| \frac{u_{n\ell}(r, \epsilon_{n\ell})}{r} \right|^2, \quad \begin{cases} f_{n\ell} = 2(2\ell + 1) & \text{se } \epsilon_{n\ell} \leq \epsilon_N \\ 0 \leq f_{n\ell} \leq 2(2\ell + 1) & \text{se } \epsilon_{n\ell} = \epsilon_N \\ f_{n\ell} = 0 & \text{se } \epsilon_{n\ell} > \epsilon_N \end{cases} \quad \text{e} \quad \sum_{n=1} \sum_{\ell=0}^{n-1} f_{n\ell} = N. \quad (2.39)$$

As equações não relativísticas de KS podem ser restauradas tomando-se $1/c = 0$ na equação (2.35). O potencial de troca e de correlação pode ser calculado sob LDA como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (2.40)$$

de maneira separada com $\epsilon_{xc}^{LDA} = \epsilon_x^{LDA} + \epsilon_c^{LDA}$, onde tem-se o termo de troca dado por $\epsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}$ e o termo de correlação utiliza as aproximações usuais de Perdew e Wang [26, 27] ou Perdew e Zunger [28] as quais são baseadas na parametrização anterior de Ceperley e Alder [29], esta última com resultados exatos para um gás uniforme de elétrons livres. O potencial de troca e de correlação na LDA é calculado por

$$V_{xc}^{LDA}[r, \rho] = \left[1 + \rho(r) \frac{d}{d\rho} \right] \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]. \quad (2.41)$$

Na GGA o funcional depende da densidade de carga e de seu gradiente

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] dr, \quad (2.42)$$

onde $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$ é dado por exemplo pelas parametrizações de Perdew e Wang [26, 27] ou Perdew, Burke e Ernzerhof [30]. De forma análoga, o potencial é calculado por

$$V_{xc}^{GGA}[r, \rho] = \left[\frac{\partial}{\partial \rho} - \sum_{i=1}^3 \nabla_i \frac{\partial}{\partial \nabla_i \rho} \right] \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]. \quad (2.43)$$

As pseudofunções e estados de valência determinados pelo potencial de todos os elétrons descrito acima são em seguida utilizados para construir um potencial intermediário, denominado pseudopotencial blindado V_ℓ^{PSSCR} . Este pseudopotencial age como um potencial efetivo para os pseudoestados de valência $\varphi_{\ell m}^{PS}(\mathbf{r}) = [u_\ell^{PS}(r, \epsilon_\ell^{PS})/r] Y_{\ell, m}(\hat{\mathbf{r}})$, onde a parte radial para o momento angular ℓ é a autofunção para o mais baixo estado de energia da equação de Schrödinger não relativística

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_\ell^{PSSCR}(r) - \epsilon_\ell^{PS} \right] u_\ell^{PS}(r, \epsilon_\ell^{PS}) = 0. \quad (2.44)$$

As pseudofunções radiais u_ℓ^{PS} são determinadas a partir do cálculo inicial para todos elétrons por se aplicar as condições de contorno

- $\epsilon_\ell^{PS} = \epsilon_{n\ell}$ e as derivadas logarítmicas de u_ℓ^{PS} tendem às derivadas de $u_{n\ell}$ para um raio maior que o raio de corte ($r > r_\ell^c$)

$$\frac{\partial}{\partial r} \ln[u_\ell^{PS}(r, \epsilon_\ell^{PS})] \rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \ln[u_{n\ell}(r, \epsilon_{n\ell})];$$

- as funções radiais u_ℓ^{PS} elas próprias tendem às funções $u_{n\ell}$ para $r > r_\ell^c$ e são normalizadas individualmente

$$\int_0^\infty |u_\ell^{PS}(r, \epsilon_\ell^{PS})|^2 dr = \int_0^\infty |u_{n\ell}(r, \epsilon_{n\ell})|^2 dr = 1$$

o que implica na condição de normalização da equação (2.27); e

- A pseudofunção não possui nodos na parte radial, é duas vezes diferenciável e possui o comportamento assintótico na origem $\lim_{r \rightarrow 0} u_\ell^{PS}(r) \propto r^{\ell+1}$.

As componentes do pseudopotencial blindado são determinadas de maneira não autoconsistente pela inversão da equação (2.44) para as respectivas pseudofunções de onda

$$V_\ell^{PSSCR} = \epsilon_\ell^{PS} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_\ell^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} u_\ell^{PS}(r), \quad (2.45)$$

as quais se tornam idênticas às do potencial de todos os elétrons quando $r \geq r_\ell^c$. As pseudofunções iniciais $u_\ell^{PS}(r)$ para a solução das equações (2.44) são obtidas através esquemas prévios que requerem 3 ou mais parâmetros.

Os pseudopotenciais finais, denominados potenciais iônicos, são determinados, subtraindo as contribuições eletrostática de troca e de correlação dos elétrons de valência dos pseudopotenciais blindados

$$V_\ell^{PS} = V_\ell^{PSSCR} - V_H(r, \rho_o^{PS}) - V_{xc}(r, \rho_o^{PS}), \quad \text{onde} \quad \rho_o^{PS}(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\ell=0} f_\ell \left| \frac{u_\ell^{PS}(r, \epsilon_\ell^{PS})}{r} \right|^2. \quad (2.46)$$

A energia total para um sistema arbitrário seria em princípio calculada por

$$E_{tot} = \sum_i f_i \langle \varphi_i | \hat{T} + \hat{V}^{PS} | \varphi_i \rangle + E_H[\rho^{PS}] + E_{xc}[\rho^{PS}], \quad \text{com} \quad \rho^{PS}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.47)$$

onde $E_{xc}^v[\rho^{PS}]$ é o potencial de troca e de correlação entre os elétrons de valência. Usualmente os termos de troca e de correlação entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência são tratados por uma aproximação linear em ρ^{PS} . Em alguns casos essa linearização não descreve corretamente átomos de metais alcalinos ou átomos tratados dentro da LSDA por exemplo. A não linearidade deste termo pode ser incluída reinserindo uma densidade dos elétrons do caroço parametrizada $\tilde{\rho}_o^c$, de maneira que os pseudopotenciais iônicos (2.46) são redefinidos por

$$V_\ell^{PS} = V_\ell^{PSSCR} - V_H(r, \rho_o^{PS}) - V_{xc}(r, \tilde{\rho}_o^c + \rho_o^{PS}). \quad (2.48)$$

A parametrização de $\tilde{\rho}_o^c$ é feita de acordo com Louie *et al* [23] por

$$\tilde{\rho}_o^c(r) = \begin{cases} \rho^c(r) & \text{para } r \geq r^{nlc} \\ c_o + \sum_{i=3}^6 c_i r^i & \text{para } r < r^{nlc} \end{cases} \quad \text{e} \quad \tilde{\rho}_o^c(r) < \rho^c(r) \quad , \quad (2.49)$$

onde a densidade $\rho^c(r)$ provém do cálculo inicial de todos os elétrons e os coeficientes do polinômio em r são determinados de maneira que $\tilde{\rho}_0^c$ tenha curvatura zero na origem decaindo monotonicamente até coincidir com a densidade $\rho^c(r)$ até a terceira derivada. O raio de corte "não linear" r^{nlc} deve ser cuidadosamente escolhido de maneira a não onerar a representação do pseudopotencial e incluir corretamente a não linearidade dos termos de troca e de correlação. Analogamente a energia total (2.47) inclui agora um termo $E_{xc}^v[\rho^{PS} + \tilde{\rho}_0^c]$, o qual em sistemas poliatômicos tem a densidade $\tilde{\rho}_0^c$ substituída pela superposição de todas as densidades dos caroços atômicos dos átomos constituintes.

2.4.2 Pseudopotenciais sem conservação de norma

Vanderbilt e Laasonen [31–33] propuseram uma variação no método de construção dos pseudopotenciais que da mesma forma que os potenciais com conservação de norma é separável em poucos termos, é local e tende a zero fora da região do caroço atômico. Entretanto, as propriedades de espalhamento determinadas pelas derivadas logarítmicas são verificadas, por construção, não somente para uma energia mas para várias energias o que pode aumentar a transferibilidade do pseudopotencial se o número de energias é aumentado. O vínculo de normalização é removido de maneira a tornar a pseudofunção de onda tão suave quanto possível. Diferentemente dos potenciais com conservação de norma o pseudopotencial é inserido em um ciclo de autoconsistência durante o processo de blindagem, o que melhora a transferibilidade do mesmo com relação a mudanças na configuração de carga. Estas diferenças permitem o aumento significativo dos raios de corte sem sacrifício da transferibilidade do pseudopotencial. Para um determinado raio de diagnóstico $R \gg r_\ell^c$ e muito maior que os correspondentes raios da configuração de referência as funções de todos os elétrons e as pseudofunções coincidem. As pseudofunções no esquema com conservação de norma satisfazem a condição (2.27) para $r' = R$ ou $\langle \varphi_i^{PS} | \varphi_i^{PS} \rangle_R = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_R$, onde a notação $\langle \dots \rangle_R$ significa integração em uma esfera de raio R . A primeira etapa da geração do pseudopotencial segue o procedimento descrito na seção anterior para os potenciais com conservação de norma bem como condições de contorno para as energias ϵ_{nl} . A segunda etapa da geração dos potenciais sem conservação de norma é estender a condição de igualdade das derivadas logarítmicas não somente para uma energia ϵ_{nl} mas para duas ou mais energias de maneira que a quantidade

$$Q_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_R - \langle \varphi_i^{PS} | \varphi_j^{PS} \rangle_R, \quad (2.50)$$

inicialmente satisfaça a condição $Q_{ij} = 0$. Toma-se em seguida o conjunto de funções locais $|\chi_i\rangle$, ou seja, funções que se anulam quando o potencial local coincide com o potencial efetivo de todos os elétrons e quando $\varphi^{PS} = \varphi$:

$$|\chi_i\rangle = (\epsilon_i - \hat{T} - \hat{V}^{loc})|\varphi_i^{PS}\rangle, \quad (2.51)$$

definindo o operador não local conforme a transformação de Kleinman-Bylander

$$\hat{V}^{nloc} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\varphi_i^{PS}\rangle}. \quad (2.52)$$

As funções $|\chi_i\rangle$ são autofunções do operador Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{loc} + \hat{V}^{nloc}$ sendo que este último termo pode ser reescrito em termos de novas funções locais

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle, \quad (2.53)$$

onde tem-se a matriz $B_{ij} = \langle \varphi_i^{PS} | \chi_j \rangle$. O potencial não local pode ser reescrito como

$$\hat{V}^{nloc} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|. \quad (2.54)$$

As funções $|\varphi_i^{PS}\rangle$ satisfazem a equação secular $(\hat{H} - \epsilon_i)|\varphi_i^{PS}\rangle = 0$ onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{loc} + \hat{V}^{nloc}$. Se $u_i^{PS}(r)/r$ é a parte radial da função $\varphi_i^{PS}(\mathbf{r})$ tem-se que

$$B_{ij} = \int_0^R u_i^{*PS}(r) \left[\epsilon_j + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \hat{V}^{loc}(r) \right] u_j^{PS}(r) dr, \quad e \quad (2.55)$$

$$B_{ji}^* = \int_0^R u_j^{*PS}(r) \left[\epsilon_i + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \hat{V}^{loc}(r) \right] u_i^{PS}(r) dr.$$

Como a expressão para B_{ji}^* é idêntica a B_{ij} , exceto pelo termo ϵ_j e pelo fato da derivada operar à esquerda, tem-se após uma integração por partes que

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_j - \epsilon_i) \langle \varphi_i^{PS} | \varphi_j^{PS} \rangle_R + \frac{1}{2} \left[u_i^{*PS}(R) \frac{\partial u_j^{PS}}{\partial r}(R) - \frac{\partial u_i^{*PS}}{\partial r}(R) u_j^{PS}(R) \right]. \quad (2.56)$$

Da mesma forma, se $u_i(r)/r$ é a parte real associada às funções de todos os elétrons φ_i , seguindo-se procedimento análogo chega-se à identidade

$$0 = (\epsilon_j - \epsilon_i) \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_R + \frac{1}{2} \left[u_i^*(R) \frac{\partial u_j}{\partial r}(R) - \frac{\partial u_i^*}{\partial r}(R) u_j(R) \right]. \quad (2.57)$$

Subtraindo (2.57) de (2.56) e lembrando que as pseudofunções φ_i^{PS} e as funções de todos os elétrons concordam em R obtém-se

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_i - \epsilon_j) Q_{ij} \quad (2.58)$$

que se anula quando $Q_{ij} = 0$. Isto mostra que o operador $\hat{V}^{nloc}$ bem como as matrizes B_{ij} são Hermitianos quando $Q_{ij} = 0$. Como as condições de igualdade das funções e suas derivadas se verificam para todas as ϵ_i , pode-se aumentar o número de energias para as quais as condições se verificam de maneira arbitrária de modo que o pseudopotencial represente a função de todos os elétrons com qualquer precisão.

O próximo passo é relaxar a condição $Q_{ij} = 0$. Isto é feito adotando-se o formalismo generalizado da equação de autovalores no qual um operador de *overlap* aparece. Definindo o operador não local

$$\hat{S} = \hat{1} + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.59)$$

e o operador do potencial não local $\hat{V}^{nloc}$ por

$$\hat{V}^{nloc} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.60)$$

com $D_{ij} = B_{ij} + \epsilon_j Q_{ij}$ e Q_{ij} dado por (2.50). Estas definições implicam na relação entre as pseudofunções e as funções de todos os elétrons

$$\langle \varphi_i^{PS} | \hat{S} | \varphi_j^{PS} \rangle_R = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_R, \quad (2.61)$$

onde as funções φ_i^{PS} são as soluções do problema de autovalores generalizado $(\hat{H} - \epsilon_i \hat{S})|\varphi\rangle = 0$. Segue que as matrizes Q e D , e consequentemente $\hat{H}$ e $\hat{S}$ são Hermitianos mesmo que B não mais o seja. Da identidade

$$\left[\frac{\partial}{\partial \epsilon} \langle \varphi_\epsilon^{PS} | \hat{H} - \epsilon \hat{S} | \varphi_\epsilon^{PS} \rangle_R \right]_{\epsilon=\epsilon_i} = 0 \quad (2.62)$$

verifica-se a condição de igualdade da derivada logarítmica das funções de todos os elétrons

$$-\frac{1}{2}u_i^{PS} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{\partial}{\partial r} u_\epsilon(r) \Big|_{r=R} = \langle \varphi_i^{PS} | \varphi_i^{PS} \rangle_R + Q_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_R. \quad (2.63)$$

Relaxando a condição de normalização, basicamente o único vínculo para as pseudofunções é a igualdade da função e de sua derivada no raio de corte r^c . Isto torna possível a escolha de raios de corte muito maiores que os correspondentes ao máximo da função radial de todos os elétrons. O esquema resultante lembra a construção do pseudopotencial de Phillips-Kleinman apresentada no início da seção 2.4 onde um problema de autovalores generalizado tem que ser resolvido. Dentro de esquemas iterativos para a solução destes problemas, a parte que consome mais tempo é a aplicação do operador $\hat{H} - \epsilon \hat{S}$ em um vetor φ_{nk} durante o processo de autoconsistência. Devido à relaxação da condição de normalização existe um *déficit* de carga na região do caroço associado à pseudofunção. Em um cálculo com autoconsistência esse déficit de carga tem que ser restaurado como segue. As soluções do problema de autovalores são normalizadas por

$$\langle \varphi_{nk}^{PS} | \hat{S} | \varphi_{n'k}^{PS} \rangle = \delta_{n,n'}, \quad (2.64)$$

o que juntamente com a condição (2.61) garante que a "pseudosoluções" têm a mesma amplitude que as funções de todos os elétrons para raios acima de R . Para dar conta do déficit de carga a densidade de carga de valência é definida como

$$\rho^v(\mathbf{r}) = \sum_{n,k} f_{nk} \varphi_{nk}^{*PS}(\mathbf{r}) \varphi_{nk}^{PS}(\mathbf{r}) + \sum_{n,k} \sum_{i,j} f_{nk} \rho_{ij} Q_{ji}(\mathbf{r}), \quad (2.65)$$

onde o segundo termo corresponde à correção da carga ou carga aumentada, f_{nk} são as ocupações das bandas n no ponto k e

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle \beta_i | \varphi_{nk}^{PS} \rangle \langle \varphi_{nk}^{PS} | \beta_j \rangle \quad e \quad (2.66)$$

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) - \varphi_i^{*PS}(\mathbf{r}) \varphi_j^{PS}(\mathbf{r}). \quad (2.67)$$

O número de elétrons de valência N_v é calculado na célula unitária por $\int \rho^v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. A energia total

$$E_{tot} = \sum_{n,k} \langle \varphi_{nk}^{PS} | \left[\hat{T} + \hat{V}_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \right] | \varphi_{nk}^{PS} \rangle + E_H[\rho^v] + E_{xc}[\rho^v + \rho^c] \quad (2.68)$$

é minimizada de acordo com o princípio variacional sob o vínculo (2.61) onde ρ^c é a densidade de caroço introduzida devido às correções não lineares adicionadas ao potencial de troca e de correlação [23] e

$$\hat{V}^{loc} = \hat{V}_{loc}^{ion} + \hat{V}_{Hxc} \quad e \quad (2.69)$$

$$D_{ij} = D_{ij}^{ion} + D_{ij}^{Hxc},$$

com as componentes de Hartree $\hat{V}_{Hxc}$ e D_{ij}^{Hxc} definidas por

$$V_{Hxc}(r) = V_H^{\rho^v}(r) + V_{xc}^{\rho^v + \rho^c}(r) \quad e \quad (2.70)$$

$$D_{ij}^{Hxc} = \int V_{Hxc}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Os termos $\hat{V}_{loc}^{ion}$ e D_{ij}^{ion} são determinados da forma usual "desblindando" $\hat{V}^{loc}$ e D_{ij} da configuração atômica de referência. A dependência de D_{ij} com ρ^v através V_{Hxc} indica que o pseudopotencial deve ser

alterado como parte da blindagem do processo de autoconsistência. O fato da carga aumentada mudar durante o processo iterativo de autoconsistência e desta carga contribuir para o potencial usado nas equações de Kohn-Sham pode ser interpretado como um pseudopotencial que evolui durante o cálculo. Este fato permite a escolha de altos valores para os raios de corte r^c o que leva a pseudopotenciais extremamente suaves sem que a precisão do cálculo seja sacrificada. Essa característica dos potenciais ultrasuaves de Vanderbilt permite a comparação dos métodos que os utilizam com o método FLAPW [34] descrito mais adiante na seção 2.5.

2.4.3 Integração na zona de Brillouin e ocupações dos estados eletrônicos

Para a determinação de quantidades como densidade de carga energia total e forças é necessário o cálculo de uma soma sobre todos os estados ocupados, o que para cristais reduz-se a uma integração na zona de Brillouin usando propriedades de simetria em uma porção irredutível da mesma. Estas integrais são calculadas numericamente usando funções de onda e autovalores de um número finito de pontos $\mathbf{k}$. Existem diferentes métodos para ocupar os níveis eletrônicos bem como diferentes maneiras de gerar a rede de pontos $\mathbf{k}$ (método do tetraedro, *smearing* Gaussiano, pontos especiais etc). Para a determinação de certas quantidades tem-se que calcular integrais do tipo

$$\sum_n \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) d\mathbf{k}, \quad (2.71)$$

onde Θ é a função degrau de Dirac e μ é o nível de Fermi sobre todas partes das bandas preenchidas. Devido a limitações de cálculo, esta integral tem que ser calculada utilizando um número discreto de pontos $\mathbf{k}$ utilizando ou não determinados pesos $W_{n\mathbf{k}}$ [13, 14, 35]

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rightarrow \sum_{n,\mathbf{k}} W_{n\mathbf{k}}. \quad (2.72)$$

A soma (2.71) reduz-se portanto a

$$\sum_{n,\mathbf{k}} W_{n\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu), \quad (2.73)$$

a qual em princípio converge muito lentamente com relação ao número de pontos $\mathbf{k}$ devido ao fato que no nível de Fermi as ocupações dos níveis eletrônicos vão repentinamente de 1 a 0. Se uma banda é completamente preenchida a integral pode ser calculada com precisão, mesmo se um número pequeno de pontos $\mathbf{k}$ é utilizado. Este é o caso de semicondutores e isolantes por exemplo.

Uma das alternativas para aumentar o número de pontos $\mathbf{k}$ é o método do tetraedro [15] que consiste em dividir a zona de Brillouin em tetraedros de maneira que as energias e autofunções são calculadas somente nos pontos $\mathbf{k}$ correspondentes aos vértices dos tetraedros. As bandas de energia são interpoladas, por exemplo linearmente, entre os vértices atribuindo-se pesos $W_{n\mathbf{k}}$ aos diferentes $\mathbf{k}$'s dentro do tetraedro de modo que a soma sobre pontos $\mathbf{k}$ passa a ser ponderada.

Para metais, usualmente introduz-se uma função suave $f(\epsilon_{n\mathbf{k}})$ no lugar da função degrau a qual proporciona uma convergência mais rápida da soma mantendo em princípio a precisão do cálculo. Entretanto o uso desta função pode introduzir ocupações parciais dos estados em alguns casos. A escolha mais simples para a função $f(\epsilon_{n\mathbf{k}})$ é por exemplo uma função de Fermi-Dirac

$$f\left(\frac{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu}{\sigma}}} \quad (2.74)$$

ou ainda uma função do tipo Gaussiana

$$f\left(\frac{\epsilon_{nk} - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left[\frac{\epsilon_{nk} - \mu}{\sigma}\right]\right). \quad (2.75)$$

No caso das distribuições (2.74) e (2.75) a energia total E não é mais mínima mas sim a energia livre F calculada de maneira simplificada por

$$F = E - \sum_{n,k} W_{nk} \sigma S(f_{nk}). \quad (2.76)$$

onde S é a entropia associada com a ocupação f_{nk} . Se a distribuição de Fermi-Dirac (2.74) é utilizada, F pode ser interpretada como a energia livre dos elétrons a uma dada temperatura finita T com $\sigma = k_B T$, enquanto que no caso do *smearing* Gaussiano (2.75) não há interpretação física clara.

O fato das forças serem calculadas como as derivadas da energia livre F significa formalmente que estas não podem ser utilizadas para atingir a configuração de equilíbrio no estado fundamental que corresponde ao mínimo da energia E . No entanto, o erro nas forças é em geral pequeno e aceitável. O parâmetro σ deve ser escolhido com cuidado. Se σ é muito alto a energia E convergirá para um valor incorreto mesmo se uma extrapolação para um número infinito de pontos $\mathbf{k}$ é feita. Por outro lado, se σ é muito pequeno, a eficiência com que a soma sobre $\mathbf{k}$ é calculada fica comprometida. Alguns dos problemas relativos a escolha de σ podem ser resolvidos utilizando-se uma forma funcional para as ocupações f_{nk} . Expandindo a função degrau em um conjunto ortonormal de funções $\{f(\epsilon_{nk})\}$ de acordo com o método de Methfessel e Paxton [36]. Este método em ordem zero corresponde ao *smearing* Gaussiano e a diferença $F - E$ pode se tornar suficientemente pequena para certas escolhas de σ .

2.4.4 Funcional de Harris-Foulkes

A idéia básica dos métodos de autoconsistência para a determinação do estado fundamental nas equações de Kohn-Sham consiste em dividir o problema em duas partes, ou seja, o cálculo das autofunções e autovalores para uma densidade de carga (potencial) fixa e posteriormente o cálculo da nova densidade de carga e do novo potencial. O funcional de energia livre F de Kohn-Sham para um temperatura finita $T = \sigma/k_B$ é modificado ligeiramente com relação ao apresentado na expressão (2.68) para a energia total E_{tot} [37, 38]:

$$F_{KS}[\{\varphi_{nk}\}, \{f_{nk}\}, \{\mathbf{R}\}] = \sum_{n,k} f_{nk} \langle \varphi_{nk} | \hat{T} + \hat{V}_{loc}^{ion} | \varphi_{nk} \rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \gamma(\{\mathbf{R}\}) - \sum_{nk} \sigma S(f_{nk}), \quad (2.77)$$

onde $S(f_{nk})$ é a entropia de elétrons não interagentes e f_{nk} são as ocupações parciais dos estados, $\gamma(\{\mathbf{R}\})$ é a energia de Madelung dos íons e $\mathbf{R}$ são as posições dos mesmos.

Uma alternativa para o funcional de Kohn-Sham e para os tradicionais métodos de autoconsistência é o chamado funcional de Harris-Foulkes [39, 40] cujo conceito é aplicado nos algoritmos do pacote computacional VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [6] bem como utilizado em grande parte dos cálculos com pseudopotenciais ultrasuaves apresentados nos capítulos seguintes. Inicialmente pode-se gerar uma densidade de carga de entrada ρ_{in} [37], por exemplo superpondo as pseudodensidades de cargas dos átomos constituintes. As funções de onda iniciais são geradas utilizando por exemplo através de um gerador de números aleatórios. Utilizando o método de pseudopotenciais ultrasuaves, o potencial local é escrito como

$$\hat{V}^{loc} = \hat{V}^{ion} + \hat{V}_H[\rho_{in}] + \hat{V}_{xc}[\rho_{in}] \quad (2.78)$$

e o termo não local do pseudopotencial que depende do termo local é também calculado de acordo com a densidade ρ_{in} . O próximo passo é a otimização das funções de onda iniciais através de um método

iterativo mantendo a densidade ρ_{in} fixa. As autoenergias obtidas neste processo são utilizadas para calcular o nível de Fermi μ bem como as novas ocupações parciais. A energia livre total do processo iterativo para otimizar as funções de onda é determinada por

$$F_{HF} = \sum_{n,k} f_{nk} \epsilon_{nk}^{prox} - \sum_{n,k} \sigma S(f_{nk}) + E_{dc}[\rho_{in}] + \gamma, \quad (2.79)$$

onde o termo E_{dc} é calculado por

$$E_{dc}[\rho_{in}] = E_{xc}[\rho_{in}] - E_H[\rho_{in}] - \int V_{xc}(\mathbf{r}) \rho_{in}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.80)$$

e corresponde às correções de "contagem dupla" visto que os autovalores ϵ_{nk}^{prox} já incluem a interação elétron-elétron da energia de Hartree e de troca e correlação. As energias calculadas pelo funcional F_{HF} correspondem conceitualmente às calculadas pelo funcional de Harris-Foulkes [39, 40] o qual não é autoconsistente. O funcional da expressão (2.79) requer o cálculo da estrutura de bandas para uma densidade de carga fixa ρ_{in} . No código do VASP é conveniente manter esta densidade fixa e otimizar as funções de onda a cada passo. É claro que para obter exatamente a energia do estado fundamental de Kohn-Sham é necessário também iterar a densidade de carga. Com as novas autofunções otimizadas pode-se construir uma densidade ρ_{out} e definir uma densidade de carga residual por

$$\mathcal{R} = \rho_{out} - \rho_{in}, \quad (2.81)$$

a qual pode ser usada em esquemas de mistura para gerar a nova densidade ρ_{in} para o ciclo seguinte. Da mesma forma, as funções otimizadas do ciclo anterior podem ser usadas como funções de onda iniciais para o novo ciclo. A densidade de carga ρ_{in} é alterada a cada passo durante processos de dinâmica molecular ou relaxação iônica. O funcional F_{HF} não é mínimo para a densidade de carga do estado fundamental de Kohn-Sham, mas possui um ponto de sela nesta densidade, de forma que os métodos de minimização usuais para obtenção da melhor densidade ρ não são os mesmos. Na maioria dos casos, a principal vantagem do uso deste funcional é o ganho de tempo computacional que ele proporciona. Este funcional proporciona uma boa descrição de propriedades como energias de ligação, constantes de rede de equilíbrio e *bulk moduli*. Além disso, quantidades como forças e tensor de *stress* são dadas exatamente por meio deste funcional.

2.4.5 Forças

Para um funcional de Kohn-Sham a uma temperatura finita, as forças $\mathcal{F}_N$ em cada íon são dadas por uma derivada generalizada da energia livre com relação às posições dos íons $\mathbf{R}_N$ ou

$$\mathcal{F}_N = \left. \frac{\partial F(\{\varphi\}, \{\mathbf{R}\}, \{f_{nk}\})}{\partial \mathbf{R}_N} \right|_{\text{estado fundamental}} \quad (2.82)$$

incluindo vínculos de normalização e multiplicadores de Lagrange. Esta expressão contém as contribuições de Hellmann-Feynman [41] e as contribuições de Pulay, estas últimas devidas à variação do conjunto de funções de base com relação à posição dos íons [5, 42]. considerando o princípio variacional $\partial F(\{\varphi\}, \{\mathbf{R}\}, \{f_{nk}\}) = 0$ pode-se escrever as forças como

$$\mathcal{F}_N = \frac{\partial F(\{\varphi\}, \{\mathbf{R}\}, \{f_{nk}\})}{\partial \mathbf{R}_N} = \frac{\partial F}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{R}_N} + \frac{\partial F}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}_N} + \frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}_N} \quad (2.83)$$

onde os dois primeiros termos à direita se anulam se $\partial F / \partial \varphi = \hat{H} \varphi$ o que leva à expressão (2.82). Desde que em geral as φ variam durante o processo autoconsistente [43], o diferencial total (2.83) deveria incluir um termo que corresponde à variação da base de funções com relação às coordenadas do núcleo. No caso

do estado fundamental e de uma base de ondas planas estas contribuições se anulam automaticamente desde que a base é fixa e as forças são simplesmente a derivada de energia livre com relação às posições dos íons. Complicações adicionais no cálculo das forças surgem quando se usa o funcional de Harris-Foulkes. Entretanto, com ligeiras correções a precisão no cálculo das forças é aumentada cerca de duas vezes e a autoconsistência pode ser atingida com menos iterações [37].

2.5 Método FLAPW

O método FLAPW (*Full-Potential Linear Augmented Plane Waves*) [7] é fundamentalmente uma modificação do método APW (*Augmented Plane Waves*) desenvolvido por Slater [8]. A idéia principal de Slater e a motivação para o método é que próximo do núcleo atômico o potencial e as funções de onda são similares aos encontrados no restante do átomo, ou seja, variam fortemente mas são aproximadamente esféricos. Contrariamente, entre os átomos, tanto o potencial como as funções de onda são suaves. De acordo com essa aproximação, temos que o espaço pode ser dividido em regiões com diferentes funções de base para a expansão. Se considerarmos esferas centradas nos átomos e que não se sobrepõem entre si, pode-se utilizar na região interna das esferas funções radiais da equação de Schrödinger. Enquanto que na região externa às esferas, na região intersticial, utiliza-se ondas planas.

O método FLAPW é um método de todos os elétrons (*all-electron method*) não no sentido que os estados de caroço são tratados da mesma forma que os estados de valência mas no sentido que os estados de valência são ortogonais aos estados do caroço atômico, em oposição ao conceito de pseudofunção, e ambos os estados de caroço e valência são calculados de forma autoconsistente no potencial do cristal. Em particular os estados de valência no FLAPW são expandidos na base de funções LAPW usando o potencial cristalino enquanto que os estados de caroço são tratados da mesma forma que os estados atômicos. Mais especificamente, os estados de caroço são calculados por um código para o cálculos de estados atômicos, onde o potencial é substituído pela parte esférica do potencial cristalino. No entanto os estados de valência e caroço são tratados de forma autoconsistente, os primeiros por meio de um potencial total (*full-potential* LAPW) e os últimos em uma aproximação totalmente relativística.

A escolha de funções é motivada pelo fato que ondas planas são soluções da equação de Schrödinger para um potencial constante, enquanto que as funções radiais são as correspondentes a um potencial esférico. Esta é a chamada aproximação *muffin-tin* e é frequentemente utilizada em códigos APW. Para estruturas compactas como cúbica de face centrada (*fcc-face cubic centered*) e hexagonal compacta (*hcp-hexagonal close packed*) essa aproximação é muito boa mas torna-se menos confiável quando a simetria e a coordenação do sistema diminuem. No método APW introduz-se um parâmetro E_ℓ e as funções de onda são indexadas de acordo com o vetor de onda $\mathbf{G}$ de cada onda plana. Estas ondas planas são casadas com as funções radiais nas esferas, sendo chamadas de ondas planas "aumentadas", ou APWs. Algumas dificuldades surgem do método APW relacionadas com a determinação do parâmetro E_ℓ e com a extensão do método a potenciais cristalinos mais gerais nas regiões intersticiais. Isto levou ao desenvolvimento de outros métodos baseados na aproximação *muffin-tin* como o LAPW.

2.5.1 Base de funções não relativísticas

No método LAPW divide-se o espaço em duas regiões: o interior das esferas centradas nos átomos e a região intersticial, conforme a figura 2.1. Na região intersticial a base de funções corresponde a ondas planas enquanto que dentro das esferas as funções são combinações lineares de funções radiais $u_\ell(r)Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}})$ e suas derivadas com relação à energia. As funções "aumentadas" são chamadas LAPWs e as soluções das equações de Kohn-Sham (2.10) são expandidas mais explicitamente com a seguinte base de funções:

$$\phi_{\mathbf{k}_n}^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_n C_{\mathbf{k}_n}^\alpha \times \begin{cases} \sum_{\ell,m} [A_{\ell,m}^\alpha \cdot u_\ell(r) + B_{\ell,m}^\alpha \cdot \frac{\partial u_\ell(r)}{\partial \epsilon}] Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{I} \\ e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} / \sqrt{\Omega} & \mathbf{r} \in \text{II} \end{cases}, \quad (2.84)$$

Figura 2.1: Divisão do espaço no método LAPW. A região I corresponde ao interior das esferas centradas nos átomos enquanto que a região II corresponde à região intersticial.

onde Ω é o volume da célula unitária, α indexa os átomos e as regiões I e II são as mostradas na figura 2.1. Na expressão (2.84), os coeficientes $A_{\ell,m}^\alpha$ e $B_{\ell,m}^\alpha$ são funções de $\mathbf{k}_n = \mathbf{G}_n + \mathbf{k}$ com $\mathbf{G}_n$ sendo os vetores da rede recíproca (n vetores) e $\mathbf{k}$ um vetor dentro da primeira zona de Brillouin.

As funções da região intersticial bem como suas primeiras derivadas possuem o vínculo de coincidirem com as funções do caroço e suas respectivas derivadas na superfície das esferas. As funções u_ℓ são definidas exatamente como no método APW através da equação (em unidades atômicas de Hartree):

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \cdot u_\ell(r) = 0, \quad (2.85)$$

com o parâmetro E_ℓ fixo. O valor da energia E_ℓ é geralmente fixado no centro da banda de caráter tipo ℓ [7]. A derivada com relação à energia $\dot{u}_\ell(r) Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}) = (\partial u_\ell(r) / \partial \epsilon) Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}})$, por outro lado, satisfaz

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \cdot \frac{\partial u_\ell(r)}{\partial \epsilon} = r \cdot u_\ell(r), \quad (2.86)$$

no caso não relativístico, utilizando um valor fixo para a energia E_ℓ , diferentemente do método APW, no qual este parâmetro tem que ser variado e a energia da banda resulta de um determinante que é função da mesma em um dado ponto $\mathbf{k}$. As funções radiais no método LAPW, por outro lado, são linearizadas com relação às energias das bandas ϵ na forma

$$u_\ell(\epsilon, r) = u_\ell(E_\ell, r) + (\epsilon - E_\ell) \frac{\partial u_\ell}{\partial \epsilon}(r) + o((\epsilon - E_\ell)^2), \quad (2.87)$$

o que introduz maior liberdade em termos variacionais. O erro de ordem quadrática em $(\epsilon - E_\ell)^2$ permite, em geral, o cálculo de toda a banda de valência com a escolha de apenas uma ou duas energias E_ℓ . Como principal vantagem do LAPW em relação ao método APW, as energias das bandas resultam diretamente da diagonalização de matrizes. O módulo de $\dot{u}_\ell(r)$ provê informação da faixa de energia onde a linearização é aceitável. Se para a energia da banda ϵ tem-se $||\dot{u}_\ell(r)|| \cdot |E_\ell - \epsilon| \leq 1$ os erros de linearização são aceitáveis. Se este critério não se verifica pode-se tentar

- dividir a faixa de energia em "janelas" cada uma com uma energia E_ℓ diferente;
- relaxar a linearização utilizando a extensão de orbitais locais, esta última correspondendo à adição de uma ou mais funções $u_\ell^{(1,\dots)}$ para certos ℓ 's e com outras energias $E_\ell^{(1,\dots)}$ bem como à aplicação de condições de contorno apropriadas; ou
- reduzir o tamanho das esferas reduzindo portanto $||\dot{u}_\ell(r)||$.

A principal diferença entre o método APW e o método LAPW é que as equações seculares não são dependentes da energia E_ℓ . A energia E_ℓ pode então ser fixada, perdendo-se com isso uma flexibilidade variacional do método e introduzindo-se na base, um elemento sistemático que avalia a dependência com a energia E_ℓ que é de ordem linear no termo $\dot{u}_\ell$ [7]. A linearização pode ainda ser melhorada por se aumentar a flexibilidade da base, introduzindo a possibilidade do tratamento de estados de semicaroço e de valência numa única faixa de energia, assegurando a ortogonalidade mútua dos mesmos [45]. Isto é feito, através dos orbitais locais que consistem da combinação linear de duas funções radiais em duas energias diferentes e de uma derivada na energia (em uma das duas energias). Desta forma, a parte radial da expressão (2.84) é escrita, por exemplo, como

$$[A_{\ell,m}^\alpha \cdot u_\ell(r, E_\ell^1) + B_{\ell,m}^\alpha \cdot \dot{u}_\ell(r, E_\ell^1) + C_{\ell,m}^\alpha \cdot u_\ell(r, E_\ell^2)] Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.88)$$

onde os coeficientes $A_{\ell,m}^\alpha$, $B_{\ell,m}^\alpha$ e $C_{\ell,m}^\alpha$ são determinados impondo-se a ortogonalidade das funções dentro da esfera. O termo $C_{\ell,m}^\alpha \cdot u_\ell(r, E_\ell^2)$ corresponde por exemplo ao tratamento de estados de semicaroço enquanto que os demais correspondem aos estados de valência e caroço.

As funções $u_\ell(r)$ são sujeitas também ao vínculo de normalização

$$\int_0^{R_\alpha} u_\ell^2(r) r^2 dr = 1 \quad (2.89)$$

e de ortogonalidade com relação às $\dot{u}_\ell(r)$

$$\int_0^{R_\alpha} u_\ell(r) \dot{u}_\ell(r) r^2 dr = 0, \quad (2.90)$$

onde R_α é o raio da esfera de *muffin-tin* do átomo α .

Os parâmetros básicos que determinam a qualidade do cálculo são o momento angular máximo dentro das esferas ℓ_{max} e o parâmetro de corte das ondas planas denominado G_{max} . Em geral deve-se testar sucessivos valores, pelo menos destes dois parâmetros, verificando por exemplo a variação da energia total. De outra forma, notando que ℓ_{max} permite a representação de funções com um máximo de $2\ell_{max}$ nodos ao longo da circunferência da esfera de raio R_α , ou seja, na distância $2\pi R_\alpha$ tem-se $\ell_{max}/(\pi R_\alpha)$ nodos por a_B (raio de Bohr). Por outro lado, G_{max} corresponde à onda plana com G_{max}/π nodos por a_B . Igualando estas duas condições tem-se que um bom critério para a escolha destas duas grandezas é $R_\alpha G_{max} = \ell_{max}$ valor que na prática está na faixa de 7,5-9,0 e corresponde a $\ell_{max} = 8$, por exemplo. O número de funções de base é controlado pelo parâmetro de corte (*cutoff*) $R_{mt} \cdot G_{max}$, onde R_{mt} é o menor raio de esfera de *muffin-tin* na célula unitária e G_{max} é o módulo do maior G_n na expressão (2.84).

2.5.2 Base de funções relativísticas

Correções relativísticas são importantes somente quando as energias cinéticas dos elétrons são altas. Desde que as energias nas bandas de valência de sólidos são pequenas, os efeitos relativísticos devem ser levados em conta somente nas regiões onde o potencial é fortemente negativo ou seja próximo aos núcleos atômicos. A aproximação relativística consiste em substituir as equações (2.85) e (2.86) por correspondentes soluções da equação de Dirac, mantendo a parte correspondente às esferas atômicas na composição do Hamiltoniano. A inclusão dos efeitos relativísticos de *spin*-órbita é discutida na seção 2.5.10

Considerando somente a aproximação relativística escalar descrita no apêndice A e definindo novas funções $P_\ell = r\hat{g}_\ell$ e $Q_\ell = rc\hat{f}_\ell$ para as componentes superior e inferior, tem-se que as equações relativísticas se reduzem a

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_\ell}{\partial r} &= 2M(r)Q_\ell + \frac{1}{r}P_\ell \quad \text{e} \\ \frac{\partial Q_\ell}{\partial r} &= -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2M(r)r^2} + (V - \epsilon) \right] P_\ell,\end{aligned}\tag{2.91}$$

onde $M = 1 + (\epsilon - V)/2c^2$ e as derivadas com relação à energia, analogamente ao caso não relativístico são

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 P_\ell}{\partial \epsilon \partial r} &= 2 \left(\frac{\partial M(r)}{\partial \epsilon} Q_\ell + M(r) \frac{\partial Q_\ell}{\partial \epsilon} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial P_\ell}{\partial \epsilon} \quad \text{e} \\ \frac{\partial^2 Q_\ell}{\partial \epsilon \partial r} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial Q_\ell}{\partial \epsilon} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2M(r)r^2} + (V - \epsilon) \right] \frac{\partial P_\ell}{\partial \epsilon} - \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2M^2(r)r^2} \frac{\partial M}{\partial \epsilon} + 1 \right] P_\ell.\end{aligned}\tag{2.92}$$

As componentes superior e inferior da função relativística são determinadas pela solução das equações acima para P_ℓ e Q_ℓ . Tanto a componente superior e inferior são usadas para construir a densidade de carga e no cálculo dos elementos de matriz do Hamiltoniano. A condição de normalização (2.89) passa a ser então a normalização de $\tilde{f}^2 + \tilde{g}^2$. Visto que a componente inferior tende a zero fora da esfera, consistentemente com os efeitos relativísticos, somente a componente superior é usada no casamento de funções na superfície das esferas.

2.5.3 Funções estrela e harmônicos de rede

A eficiência do método LAPW se baseia nas diferentes representações das funções de onda em diferentes regiões do espaço. Na prática, a representação das funções de onda, densidades e potenciais devem possuir certa flexibilidade a fim de que estas quantidades sejam armazenadas utilizando o mínimo de memória computacional e ao mesmo tempo possuam uma representação que facilite o cálculo dos elementos de matriz do Hamiltoniano. Para obter uma maior eficiência do código explora-se as simetrias, por exemplo da densidade de carga, de diversas maneiras:

- No interior das esferas a densidade de carga tem a simetria do sítio atômico;
- Na região intersticial esta possui a simetria do grupo espacial do composto;
- A densidade de carga é uma quantidade real; e
- A menos de uma rotação, as densidades dentro de átomos equivalentes são relacionadas por alguma operação de simetria.

Para fazer uso da simetria e obter melhor representação das quantidades utilizam-se funções estrela na região intersticial e harmônicos de rede dentro de átomos não equivalentes.

As funções estrela Φ_E são definidas por

$$\Phi_E = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{R}})} = \frac{1}{m_E} \sum_j \varphi_j e^{i\mathbf{R}_j \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}},\tag{2.93}$$

onde $\mathbf{R}$ são as componentes rotacionais das operações de simetria do grupo espacial, $\{\mathbf{R}|\mathbf{t}\}$, $\mathcal{N}$ é o número de operações de grupo espacial de simetria e m_E é o número de ondas planas independentes da estrela ($m_E < \mathcal{N}$). Os fatores de fase φ_j garantem que cada estrela tenha a simetria da rede além das propriedades

- Uma dada onda plana ocorre somente uma vez em cada estrela;

- Para redes de alta simetria, existem tantas estrelas quanto o número de ondas planas;
- Todas componentes de uma função estrela têm o mesmo $|\mathbf{G}|$, mas nem todas as ondas planas com o mesmo $|\mathbf{G}|$ pertencem à mesma estrela;
- Qualquer função com a simetria da rede pode ser expandida em estrelas; e
- As estrelas são ortogonais no volume da célula unitária Ω

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Phi_E^* \Phi_{E'} = \frac{1}{m_E} \delta_{E,E'}.$$

Se a rede possui simetria de inversão a origem da célula unitária pode ser escolhida no centro de inversão e as fases podem ser escolhidas de maneira que as funções estrelas sejam reais. Para determinar as funções estrela constrói-se uma "caixa" no espaço que contém todas as ondas planas até o parâmetro de corte G_{max} . Separa-se então as ondas planas em conjuntos de mesmo "comprimento" $|G_j|$ no espaço recíproco e de comprimento inferior a G_{max} . Para cada onda plana em um desses conjuntos de "comprimento" $|G_j|$ aplica-se as operações de simetria da rede, subdividindo o conjunto de acordo com o número de ondas planas independentes m_E . Os fatores de fase são então determinados por

$$\varphi_j = \frac{m_E}{N} \sum_{\mathbf{R} \in E} e^{-i\mathbf{R}\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}}. \quad (2.94)$$

Da mesma forma que as funções estrela se relacionam com as ondas planas na região intersticial, os harmônicos de rede K_ν são os harmônicos esféricos simetrizados de acordo com o sítio atômico usados para representações no interior das esferas [46]. Uma diferença com relação às funções estrela é que os harmônicos de rede são construídos utilizando a simetria local ao átomo ou seja, usando as operações que deixam a posição atômica invariante. Se $\mathbf{r}_\alpha$ é a posição do centro do átomo α , o harmônico de rede é escrito como uma expansão em harmônicos esféricos

$$K_\nu^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) = \sum_m c_{\nu,m}^\alpha Y_{\ell,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha), \quad (2.95)$$

onde a soma sobre m se deve ao fato que rotações das $Y_{\ell,m}$ não acoplam ℓ . Os coeficientes $c_{\nu,m}^\alpha$ são determinados impondo que os harmônicos de rede são reais, invariantes sobre rotações que correspondem ao sítio atômico α e ortonormais entre si. De maneira análoga ao procedimento para a obtenção das estrelas, os harmônicos são construídos aplicando-se matrizes de rotação apropriadas

$$D(\mathbf{R}) = (-1)^{\ell p} D(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.96)$$

a todas as operações de simetria $\mathbf{R}$ do sítio atômico, onde p é o determinante de $\mathbf{R}$ e α, β, γ são os ângulos de Euler. Os elementos das matrizes $D(\alpha, \beta, \gamma)$ têm a forma $D_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{m,m'}(\beta) e^{-im'\gamma}$ e os coeficientes $c_{\nu,m}$ são os coeficientes não nulos do sistema

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_{\mathbf{R}} [D_{m,M}(\mathbf{R}) + (-1)^M D_{m,-M}(\mathbf{R})] & M \geq 0 \\ \sum_{\mathbf{R}} i [D_{m,-M}(\mathbf{R}) - (-1)^M D_{m,M}(\mathbf{R})] & M < 0 \end{cases} \quad (2.97)$$

onde ν enumera os C_m^M não nulos. As densidades de carga dentro de esferas que correspondem a átomos equivalentes são as mesmas a menos de uma rotação o que significa que os harmônicos de rede destes átomos têm de ser rotacionados.

2.5.4 Determinação dos coeficientes $A_{\ell,m}^\alpha$ e $B_{\ell,m}^\alpha$

As funções de base do LAPW são construídas de maneira a serem contínuas até a primeira derivada na superfície das esferas. Estas condições determinam os coeficientes $A_{\ell,m}^\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ e $B_{\ell,m}^\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ para cada átomo α e onda plana. A expansão em harmônicos esféricos das ondas planas

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi i^\ell}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_\alpha} \times \sum_{\ell,m} j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{\ell,m}(\mathbf{R}(\mathbf{k} + \mathbf{G})) Y_{\ell,m}(\mathbf{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) =$$

$$\frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{\ell,m} F_{\ell,m}^\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{G}) j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{\ell,m}(\mathbf{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) \quad (2.98)$$

bem como sua derivada e da mesma forma as funções radiais $u_\ell(r)$ e suas respectivas derivadas $\partial u_\ell(r)/\partial \epsilon$ são calculadas na superfícies das esferas de raio R_α . Comparando (2.98) com a forma das funções LAPW dentro da esfera

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\mathbf{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) \left[A_{\ell,m}^\alpha u_\ell(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) + B_{\ell,m}^\alpha \frac{\partial u_\ell}{\partial \epsilon}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) \right] \quad (2.99)$$

e aplicando as condições de contorno chega-se a um sistema de equações 2×2 em $A_{\ell,m}^\alpha/F_{\ell,m}^\alpha$ e $B_{\ell,m}^\alpha/F_{\ell,m}^\alpha$ cuja solução determina os coeficientes $A_{\ell,m}^\alpha$ e $B_{\ell,m}^\alpha$.

2.5.5 Solução da equação de Poisson

O potencial usado nas equações de Kohn-Sham é composto pelo termo de troca e de correlação e o termo Coulombiano V_C , este último por sua vez composto pelo potencial de Hartree V_H e o potencial nuclear. V_C é determinado pela soma do potencial correspondente aos elétrons com o potencial nuclear através da equação de Poisson

$$\nabla^2 V_C(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (2.100)$$

Embora a solução da equação de Poisson no espaço real não seja trivial, no espaço recíproco esta possui uma forma diagonal

$$V_C(\mathbf{G}) = 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G^2}, \quad (2.101)$$

o que torna a solução da equação um processo simples. Entretanto, no método LAPW, a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ contém o termo de caroço o qual varia muito rapidamente e resulta numa expansão de Fourier $\rho(\mathbf{G})$ que não é convergente. O caráter de interação de curto alcance da carga próxima ao núcleo dificulta a formulação do problema no espaço recíproco enquanto que o caráter de longo alcance da densidade fora das esferas dificulta a formulação do problema no espaço real [47, 48]. Um método para contornar este problema foi desenvolvido e baseia-se nos seguintes fatos:

- a carga na região intersticial é suave com componentes que variam rapidamente somente no interior das esferas;
- o potencial Coulombiano fora das esferas depende somente da carga fora das esferas e dos multipolos da carga intersticial no interior das mesmas.

O método desenvolvido por Weinert e Hamann [47, 48] é conhecido como método da pseudocarga. Os multipolos q da expansão em ondas planas da densidade de carga intersticial são calculados dentro de cada esfera. Estes multipolos são determinados diretamente pelas integrais da parte radial da densidade de carga na expansão em harmônicos de rede (ρ_ν):

$$q_{\ell,m} = \sum_{\nu} c_{\nu,m} \int_0^{R_\alpha} r^{\ell+2} \rho_\nu(r) \delta_{\ell,\ell_\nu} dr, \quad (2.102)$$

onde r se refere à projeção radial do vetor $\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$, $\mathbf{r}_\alpha$ é a coordenada do átomo α e R_α é o correspondente raio da esfera. Os multipolos de ondas planas são determinados comparando a expansão da onda plana $\mathbf{G}$

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\alpha} = \sum_{\ell,m} i^\ell j_\ell(|\mathbf{G}| |\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{\ell,m}^*(\mathbf{G}) Y_{\ell,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha). \quad (2.103)$$

Conclui-se que as integrais a serem calculadas em (2.102) são do tipo

$$\int_0^{R_\alpha} r^{\ell+2} j_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} j_\ell(GR)}{GR} & \text{para } G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & \text{para } G = 0 \end{cases}. \quad (2.104)$$

A pseudocarga é construída de maneira a coincidir com a carga no interstício e possuir os mesmos multipolos dentro de cada esfera que a densidade de carga real em cada esfera. Isto é conseguido por adicionar-se funções suaves à densidade de carga que são zero fora das esferas e têm multipolos iguais às diferenças entre os multipolos da densidade nas esferas e os multipolos das ondas planas. A escolha das funções é arbitrária visto que somente os multipolos são importantes. A forma polinomial

$$\tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\ell,m} Q_{\ell,m} \frac{1}{R_\alpha^{\ell+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha} \right)^\ell \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right)^N Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.105)$$

com r partindo do centro do átomo α e $N \simeq 0,5 R_\alpha G_{max}$, é em geral mais conveniente para o cálculo das transformadas de Fourier, onde os momentos de multipolo aproximados $\tilde{q}_{\ell,m}$ são relacionados com os coeficientes $Q_{\ell,m}$ por

$$\tilde{q}_{\ell,m} = Q_{\ell,m} \frac{2^N N! (2\ell + 1)!!}{(2\ell + 2N + 3)!!}. \quad (2.106)$$

Os coeficientes da transformada de Fourier de (2.105) são adicionados aos coeficientes correspondentes da carga intersticial e o potencial Coulombiano do interstício, V_{PW} , determinado diretamente pela expressão (2.101).

Determinada a contribuição da carga intersticial dentro das esferas, resta o problema de integrar a equação de Poisson utilizando em cada esfera utilizando a densidade de carga real. O potencial correspondente à região intersticial é conhecido exatamente na superfície das esferas o que provê a condição de contorno para que a integração seja feita no espaço real. Para tal, primeiro expande-se o potencial V_{PW} na superfície das esferas em harmônicos da rede utilizando a expansão (2.103)

$$V_{PW}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell,m} V_{\ell,m}^{PW}(r) Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{PW}(r) K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.107)$$

Os coeficientes $V_{\nu}^{PW}(r)$ são calculados por

$$V_{\nu}^{PW}(r) = \sum_m c_{\nu,m} V_{\ell,m}^{PW}(r) \quad (2.108)$$

onde ℓ corresponde a ν . Utiliza-se em seguida a aproximação com funções de Green para calcular o potencial em cada esfera α

$$V_\nu(r) = V_{\ell,m}^{PW}(R_\alpha) \left[\frac{r}{R_\alpha} \right]^\ell + \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r \rho_\nu(x) x^{\ell+2} dx + r^\ell \int_r^{R_\alpha} \rho_\nu(x) x^{1-\ell} dx - \frac{r^\ell}{R_\alpha^{2\ell+1}} \int_0^{R_\alpha} \rho_\nu(x) x^{\ell+2} dx \right\} \quad (2.109)$$

onde $\rho_\nu(r)$ é a componente radial da expansão em harmônicos de rede da densidade de carga. Para $\ell = 0$ a densidade de carga nuclear é incluída.

2.5.6 Hamiltoniano e matriz de *overlap*

Os elementos da matriz de *overlap* $\mathbf{S}$ e do Hamiltoniano $\mathbf{H}$ são calculados por

$$\mathbf{S}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (2.110)$$

$$\mathbf{H}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{H} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle, \quad (2.111)$$

onde as $\Phi_{\mathbf{G}}$'s são as LAPWs e cujos termos podem ser separados de acordo com contribuição intersticial e contribuição esférica. Os elementos são então reescritos como

$$\mathbf{S}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Theta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \quad (2.112)$$

e

$$\mathbf{H}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Theta(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} [\hat{T} + V_{PW}] e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} [\mathbf{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + V_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')], \quad (2.113)$$

onde $\hat{T}$ é o operador de energia cinética, $\mathbf{S}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ são as contribuições para a matriz de *overlap* da esfera α e $\mathbf{H}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ são as respectivas contribuições das esferas para o Hamiltoniano, $V_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ são as contribuições com $\ell \neq 0$ (não esféricas) do potencial e $\Theta(\mathbf{r})$ é a função degrau definida como zero no interior de qualquer das esferas e um fora das mesmas. Se a rede possui um centro de inversão, este pode ser escolhido como origem do sistema de coordenadas de maneira que as $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ se tornam matrizes reais e simétricas o que torna o algoritmo de diagonalização mais simples.

Sem a função degrau, as integrais correspondentes à parte intersticial seriam calculadas diretamente: a parte da matriz de *overlap* seria $\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$, V_{PW} é diagonal no espaço real e $\hat{T}$ é diagonal no espaço recíproco. Ocorre que a transformada de Fourier de $\Theta(\mathbf{r})$ não é convergente para uma rede de pontos finita no espaço real. A solução é construir $\Theta(\mathbf{G})$ analiticamente por meio de uma série, truncando a mesma a um dado G_{max} , o qual para o cálculo dos elementos de matriz deve ser pelo menos o dobro do G_{max} utilizado como corte para as funções de base. Uma escolha conveniente é

$$\tilde{\Theta}(\mathbf{G}) = \begin{cases} \delta_{\mathbf{G},0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\alpha}^3}{\Omega} \frac{j_1(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}} & \text{para } G \leq G_{max} \\ 0 & \text{para } G > G_{max} \end{cases} \quad (2.114)$$

Com isto as contribuições da matriz de *overlap* são calculados por

$$\tilde{\Theta}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Theta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.115)$$

Para os termos do Hamiltoniano utiliza-se um procedimento similar

$$\tilde{V}_{PW}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{PW}(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.116)$$

onde

$$\tilde{V}_{PW}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{PW}(\mathbf{G}') \Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.117)$$

é calculado com o mesmo G_{max} de corte das funções de base com o G de corte em (2.114) indo de G_{max} a $2G_{max}$. O termo de energia cinética é calculado analogamente por

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Theta(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) e^{i(\mathbf{G}' + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 = \tilde{\Theta}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2, \quad (2.118)$$

onde a última igualdade vem do vínculo que G e $G' \leq G_{max}$ em $\mathbf{H}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$. Os termos esféricos são calculados diretamente através dos coeficientes $A_{\ell, m}^{\alpha}$ e $B_{\ell, m}^{\alpha}$ com as definições de u_{ℓ} e $\dot{u}_{\ell}$ juntamente com as condições de normalização das últimas

$$\mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_{\ell, m} \left[A_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) A_{\ell, m}^{\alpha}(\mathbf{G}') + B_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) B_{\ell, m}^{\alpha}(\mathbf{G}') \left\| \frac{\partial u_{\ell}^{\alpha}}{\partial \epsilon} \right\|^2 \right] \quad (2.119)$$

e

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_{\ell, m} \left\{ \left[A_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) A_{\ell, m}^{\alpha}(\mathbf{G}') + B_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) B_{\ell, m}^{\alpha}(\mathbf{G}') \left\| \frac{\partial u_{\ell}^{\alpha}}{\partial \epsilon} \right\|^2 \right] E_{\ell}^{\alpha} + \right. \\ \left. \frac{1}{2} [A_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) B_{\ell, m}^{\alpha}(\mathbf{G}') + B_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) A_{\ell, m}^{\alpha}(\mathbf{G}')] \right\}. \end{aligned} \quad (2.120)$$

Os termos não esféricos (NS) são calculados através da integração das funções radiais com o potencial V_{ν}

$$\begin{aligned} I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{uu} = \int_0^{R_{\alpha}} u_{\ell}(r) V_{\nu}(r) u_{\ell'}(r) r^2 dr, \quad I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{u\dot{u}} = \int_0^{R_{\alpha}} u_{\ell}(r) V_{\nu}(r) \dot{u}_{\ell'}(r) r^2 dr \quad e \\ I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{\dot{u}\dot{u}} = \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{\ell}(r) V_{\nu}(r) \dot{u}_{\ell'}(r) r^2 dr, \end{aligned} \quad (2.121)$$

para o caso não relativístico e com expressões análogas no caso relativístico envolvendo as funções $f(r)$ e $g(r)$ (ver apêndice). Finalmente os elementos de matriz não esféricos são calculados por

$$\begin{aligned} V_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_{\ell, m, \ell', m'} \sum_{\nu} [A_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) A_{\ell', m'}^{\alpha}(\mathbf{G}') I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{uu} + A_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) B_{\ell', m'}^{\alpha}(\mathbf{G}') I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{u\dot{u}} + \\ B_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) A_{\ell', m'}^{\alpha}(\mathbf{G}') I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{\dot{u}u} + B_{\ell, m}^{\alpha*}(\mathbf{G}) B_{\ell', m'}^{\alpha}(\mathbf{G}') I_{\ell\ell', \nu\alpha}^{\dot{u}\dot{u}}] \int Y_{\ell, m}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{\ell', m'}(\hat{\mathbf{r}}) K_{\nu, \alpha}(\hat{\mathbf{r}}) d^2\Omega \end{aligned} \quad (2.122)$$

cujas soma sobre os m 's pode ser simplificada utilizando-se propriedades da integral no ângulo sólido.

2.5.7 Potenciais de troca e de correlação

No espaço recíproco os potenciais de troca e de correlação não possuem a forma linear (2.101) do potencial Coulombiano. Por esta razão estes potenciais têm de ser calculados no espaço direto onde são diagonais. O problema consiste em transformar a densidade de carga para o espaço real, calcular o potencial de troca e de correlação $V_{xc}(\mathbf{r})$ e voltar para a representação em LAPWs. No interior das esferas o procedimento consiste em calcular $\rho(\mathbf{r})$ no espaço real para uma determinada rede de pontos, calcular V_{xc} em cada ponto desta rede e expandir V_{xc} em harmônicos de rede. Na região intersticial, determina-se os coeficientes de ρ em ondas planas através das funções estrela, transformando ρ para o espaço real por meio de transformadas de Fourier rápidas (FFT - *Fast Fourier Transformed*). Da mesma forma calcula-se $V_{xc}(\mathbf{r})$ numa rede de pontos retornando em seguida ao espaço recíproco via FFTs e expandindo depois o potencial em funções estrela.

2.5.8 Densidades de carga

A densidade de carga de valência consiste da densidade de carga intersticial, representada através de funções estrela e da densidade nas esferas representadas por harmônicos de rede em uma dada rede de pontos na direção radial. A densidade na região intersticial é calculada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_E a_E \Phi_E(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{n, \mathbf{k}} W_{n\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \Phi_{n, \mathbf{k}, \mathbf{G}}^* \Phi_{n, \mathbf{k}, \mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.123)$$

onde $\mathbf{r}$ é restrito à região intersticial, a_E são coeficientes da expansão em funções estrelas, $c_{\mathbf{G}}$ são coeficientes da expansão em ondas planas, $\Phi_{n, \mathbf{k}, \mathbf{G}}$ são os coeficientes dos autovetores correspondentes à banda n e a um dado ponto $\mathbf{k}$, $W_{n\mathbf{k}}$ é um peso que inclui o fator de ocupação do ponto $\mathbf{k}$ e a soma sobre pontos $\mathbf{k}$ é sobre toda a zona de Brillouin. Através de FFTs transforma-se os autovetores para o espaço real, calculando a soma acima em uma determinada rede de pontos. Novamente através de FFTs converte-se a densidade para o espaço recíproco expandindo o resultado em funções estrela.

A densidade em cada esfera α é calculada analogamente por

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(r) K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{n\mathbf{k}} W_{n\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}, \ell, m} \sum_{\mathbf{G}', \ell', m'} \left\{ A_{\ell, m}^*(\mathbf{G}) A_{\ell', m'}(\mathbf{G}') u_{\ell}(r) u_{\ell'}(r) + \right. \\ \left. B_{\ell, m}^*(\mathbf{G}) A_{\ell', m'}(\mathbf{G}') \dot{u}_{\ell}(r) u_{\ell'}(r) + A_{\ell, m}^*(\mathbf{G}) B_{\ell', m'}(\mathbf{G}') u_{\ell}(r) \dot{u}_{\ell'}(r) + B_{\ell, m}^*(\mathbf{G}) B_{\ell', m'}(\mathbf{G}') \dot{u}_{\ell}(r) \dot{u}_{\ell'}(r) \right\} \times \\ Y_{\ell, m}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{\ell', m'}(\hat{\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (2.124)$$

onde inicialmente os coeficientes são calculados no espaço real bem como as somas, procedendo-se em seguida a projeção da densidade em termos dos harmônicos de rede K_{ν} correspondentes ao particular átomo.

2.5.9 Energia total

A energia total no método LAPW é dada por (2.11) reescrita de maneira a cancelar as contribuições divergentes íon-íon (E_{ii}) e os termos de Hartree [49]. Isto é feito substituindo V_H pelo potencial de Coulomb total V_C no último termo, chamado termo de contagem dupla. A interação íon-íon restante é a energia de Madelung com a divergência cancelada. Desde que o tratamento dos estados de caroço é feito em separado no LAPW, a soma dos correspondentes autovalores é feita em separado de forma que a expressão final para a energia total é

$$E = \sum_{\alpha, c} \epsilon_{\alpha, c} + \sum_{ocup.} W_{nk} \epsilon_{nk} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R(\alpha) - \int \rho(\mathbf{r}) \left[V_{xc}(\mathbf{r}) - \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}. \quad (2.125)$$

onde a integral é sobre a célula unitária, a soma em c significa a soma sobre todos os caroços atômicos, W_{nk} são os pesos associados aos autovalores da banda de valência, ρ é a densidade de carga total (caroço + valência), ϵ_{xc} é a densidade de energia de troca e de correlação por átomo, Z_{α} é a carga nuclear no átomo α e $R(\alpha)$ no termo de Madelung é o potencial de Coulomb no núcleo menos a contribuição Z_{α}/r . A mesma expressão é utilizada nos cálculos com polarização de *spin* onde ρ passa a ser a soma das densidades *up* e *down*, ϵ_{xc} é função também destas duas densidades e V_{xc} passa a ser

$$V_{xc} = \frac{\rho^{\uparrow} V_{xc}^{\uparrow} + \rho^{\downarrow} V_{xc}^{\downarrow}}{\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}}. \quad (2.126)$$

2.5.10 Efeitos relativísticos e de *spin*-órbita

O termo de *spin*-órbita, não considerado na aproximação relativística escalar (ver apêndice A) é importante na descrição de estruturas de banda de materiais contendo átomos pesados bem como na descrição de anisotropia magneto-cristalina em materiais com átomos leves por exemplo. A interação de *spin*-órbita implica no acoplamento de funções de *spin up* e *spin down* o que multiplica por dois a ordem n das matrizes na equação secular para cada ponto $\mathbf{k}$. Como este procedimento requer cerca de oito vezes mais recursos computacionais e o efeito de *spin*-órbita é reconhecidamente um efeito pequeno, utiliza-se um outro procedimento. Os níveis dos elétrons do caroço são totalmente preenchidos e podem ser tratados em um cálculo totalmente relativístico. Para os elétrons da banda de valência, primeiro as bandas são determinadas na aproximação relativística escalar da mesma forma como se o termo de *spin*-órbita não fosse incluído. Como nem todos os n estados da equação secular são relevantes para a inclusão do termo de *spin*-órbita determina-se então os N primeiros mais baixos autoestados de energia e suas autofunções na aproximação relativística escalar ($N < n$) para as duas componentes de *spin* separadamente. A matriz que inicialmente teria dimensão $2n \times 2n$ é reduzida para a dimensão $2N \times 2N$. Utilizando estas N autofunções para cada componente de *spin* como a base tem-se que matriz de superposição $\mathbf{S}$ (*overlap*) é diagonal e o Hamiltoniano $\mathbf{H}$ consiste agora dos autovalores relativísticos escalares somados ao termo de *spin*-órbita. A contribuição de *spin*-órbita no Hamiltoniano também é diretamente calculada considerando-se que esta é desprezível fora das esferas e internamente às mesmas pode ser calculado em boa aproximação por se considerar os átomos como esferas. Esta aproximação é tanto melhor quanto mais próximo se está dos núcleos atômicos. Os elementos da matriz de *spin*-órbita entre as várias funções radiais podem ser pré-calculados dentro de cada esfera. Os elementos da matriz de *spin*-órbita correspondentes ao procedimento variacional descrito acima são calculados como combinações lineares fixadas pelos coeficientes $A_{\ell, m}$ e $B_{\ell, m}$ destes elementos pré-calculados por

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{\mathbf{G}}^{\sigma} | H_{so} | \varphi_{\mathbf{G}'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{\ell, m, \ell', m'} [A_{\ell, m}^{*}(\mathbf{G}) A_{\ell', m'}^{*}(\mathbf{G}') \langle u_{\ell, m}^{\sigma} | H_{so} | u_{\ell', m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{\ell, m}^{*}(\mathbf{G}) A_{\ell', m'}^{*}(\mathbf{G}') \langle \dot{u}_{\ell, m}^{\sigma} | H_{so} | u_{\ell', m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{\ell, m}^{*}(\mathbf{G}) B_{\ell', m'}^{*}(\mathbf{G}') \langle u_{\ell, m}^{\sigma} | H_{so} | \dot{u}_{\ell', m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{\ell, m}^{*}(\mathbf{G}) B_{\ell', m'}^{*}(\mathbf{G}') \langle \dot{u}_{\ell, m}^{\sigma} | H_{so} | \dot{u}_{\ell', m'}^{\sigma'} \rangle], \end{aligned} \quad (2.127)$$

onde $u_{\ell, m}^{\sigma} = u_{\ell}(r) Y_{\ell, m}(\hat{\mathbf{r}}) \chi_{\sigma}$. Os elementos de matriz dentro dos somatório são calculados por expressões análogas a

$$\langle u_{\ell,m}^{\sigma} | H_{so} | u_{\ell',m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\delta_{\ell,\ell'} [\chi_{\sigma}^+ Y_{\ell,m}^* (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{L}) \chi_{\sigma'} Y_{\ell',m'}] \int \left(\frac{1}{2M(r)c} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} P_{\ell} P_{\ell'} dr, \quad (2.128)$$

onde P_{ℓ} é a componente superior da função de onda e V é a componente esférica do potencial.

2.6 Método de *clusters* e método de supercélula

O método de *clusters* usualmente se refere a um cristal infinito no qual há uma perturbação ou defeito de ponto [44]. Neste caso, o cristal infinito é substituído por uma pequena porção finita do mesmo que contém a perturbação de ponto, é suficientemente grande para representar corretamente a estrutura de bandas do cristal infinito e suficientemente pequeno para que o problema possa ser resolvido por métodos numéricos. Esta parte finita do cristal é denominada *cluster*. O *cluster* com a perturbação comporta-se como uma grande molécula. Sua estrutura atômica e eletrônica podem ser calculadas usando métodos usuais de química quântica para a determinação da estrutura de moléculas. Em contraste com os cristais infinitos os *clusters* possuem uma superfície que funciona também como uma perturbação ao potencial periódico e pode introduzir estados no *gap* fundamental. Entretanto estes eventuais estados de superfície podem ser deslocados para o fundo da banda de condução ou para o topo da banda de valência através de procedimentos usuais tais como saturação das ligações pendentes (*dangling bonds*). Em geral o termo *cluster* pode ser aplicado ainda a sistemas não ordenados ou não cristalinos tais como ligas para os quais se utiliza uma porção do cristal como representante do material.

Formalmente o teorema de Bloch não pode ser aplicado nem a um sistema com um simples defeito nem a um sistema com uma direção privilegiada tal como uma superfície por exemplo [5]. Um conjunto infinito de ondas planas seria preciso para o cálculo de um defeito e no caso de uma superfície mesmo que o conjunto de ondas planas no interior do material possa ser finito, na região de vácuo haveria necessidade de um contínuo. Um número infinito de ondas planas seria necessário em ambos os casos. Se nos limites de um *cluster* com o defeito são adicionados continuamente outros tipos de *clusters*, por exemplo porções do cristal sem o defeito, pode-se chegar novamente ao cristal infinito. A célula primitiva do cristal não é mais o *cluster* com o defeito unicamente, mas um novo *cluster* que neste contexto é denominado supercélula. O cristal por sua vez é denominado supercristal. A supercélula contém o defeito rodeado por uma região de cristal *bulk* como mostra esquematicamente a figura 2.2. Condições periódicas de contorno são aplicadas na supercélula de maneira que esta é reproduzida por todo o espaço. A energia por célula unitária de um cristal contendo uma rede de defeitos é calculada, em vez da energia de um cristal contendo um defeito. É portanto essencial incluir sólido suficiente na supercélula para prevenir que defeitos em células vizinhas interajam apreciavelmente um com o outro. A independência com relação aos defeitos vizinhos pode ser testada por aumentar-se o volume da supercélula até que as energias correspondentes ao defeito estejam convergidas. Somente desta forma pode-se prevenir a interação defeito-defeito entre supercélulas vizinhas.

A repetição periódica do defeito de ponto no método de supercélula pode fazer com que os níveis discretos de um defeito no *gap* fundamental tornem-se dependentes do vetor de onda $\mathbf{k}$ e passem a apresentar uma dispersão, ou seja, o nível de defeito pode ser na verdade uma banda de defeito. É claro que se a supercélula é grande o suficiente, esta dispersão da banda de defeito passa a ser desprezível permitindo o cálculo da estrutura de bandas do supercristal. Esta é justamente a vantagem do método de supercélula: é possível utilizar toda a técnica de cálculo para cristais ideais na determinação da estrutura atômica e eletrônica de cristais com defeitos e impurezas. Utilizando em conjunto o método de *cluster* e supercélula os níveis de defeito são determinados utilizando um processo que calcula o espectro de energia de um sistema modelo, primeiro o modelo do *cluster* e segundo o modelo de supercristal.

Figura 2.2: Representação esquemática da geometria de uma supercélula para um defeito de ponto (no caso uma impureza) em um sólido. A supercélula é a região confinada por linhas pontilhadas.

2.7 Descrição de impurezas e defeitos nativos

2.7.1 Tipos de defeitos

Muitas das propriedades dos materiais são determinadas pela presença de defeitos. Na maioria das aplicações envolvendo semicondutores, os cristais que contêm defeitos são tecnologicamente mais importantes que os cristais de alta pureza. As perturbações na estrutura ideal do cristal podem ser classificadas como de natureza química, estrutural ou uma mistura das duas primeiras [44]. No primeiro caso os sítios atômicos ideais do cristal são ocupados mas com átomos diferentes dos originais, ou seja, ocorre uma desordem composicional. Em cristais com um só elemento isto pode significar a presença de uma impureza, por exemplo. No segundo tipo de perturbação todos os átomos do cristal ideal estão presentes mas não ocupam as posições regulares do cristal. Quando existem átomos estranhos ao cristal original ocupando ou não as posições corretas tem-se o terceiro tipo de perturbação. Pode-se ainda classificar as perturbações de acordo com sua extensão espacial como defeitos de ponto, lineares, planares ou mesmo tridimensionais. As impurezas de ponto num composto AB podem ser classificadas em

- Vacâncias: um sítio usualmente ocupado por um átomo A ou B apresenta-se não ocupado. Indica-se a vacância por $AB:V_A$ ou $AB:V_B$;
- Impureza substitucional: se um átomo C estranho ao cristal original ocupa um sítio do átomo A ($AB:C_A$) ou B ($AB:C_B$);
- Intersticial: o átomo de impureza C ocupa um sítio que não corresponde a nenhuma posição regular do cristal AB. Indica-se por $AB:i_C$ e alternativamente pode-se especificar o tipo do interstício como tetraédrico, hexagonal etc. Se $C=A$ ou $C=B$ o defeito denomina-se auto-interstício; e
- Antisítio: um átomo adicional de A ocupa o sítio de um átomo B (A_B) ou vice-versa (B_A).

Quando defeitos de ponto aparecem associados, como por exemplo uma vacância vizinha a uma impureza, dois átomos de impureza ocupando um interstício, duas vacâncias vizinhas etc, tem-se a formação de um defeito de ponto complexo ou defeito associado. Quanto ao efeito da formação de defeitos na estrutura eletrônica, pode ocorrer a indução de níveis profundos no *gap* fundamental de energia (no caso

de semicondutores ou isolantes), níveis próximos ao fundo da banda de condução (níveis doadores), níveis próximos ao topo da banda de valência (níveis aceitadores) ou ainda níveis de defeito ressonantes com a banda de condução e/ou valência. Quando um átomo de impureza é introduzido na rede este produz vários tipos de interações. Se a impureza substitui um dos átomos do cristal provendo um elétron extra para a rede, a impureza é denominada doadora. Por outro lado, se a impureza possui menos elétrons do que o átomo que substitui no cristal, a impureza é denominada aceitadora. Um elétron extra da impureza é atraído mais fortemente pelo núcleo da própria e a energia ou nível de ionização da impureza (E_B) pode ser calculada aproximadamente pelo modelo do átomo hidrogenóide. No caso de uma impureza doadora, este nível de ionização localiza-se abaixo do fundo da banda de condução enquanto que o nível correspondente a impureza aceitadora localiza-se em geral logo acima do topo do banda de valência [50].

2.7.2 Descrição termodinâmica

No processo de incorporação de uma impureza, defeito complexo ou mesmo formação de uma vacância no *bulk* de um material, a estequiometria do sistema ou a abundância das espécies químicas possui um papel importante [51]. O estado fundamental dos sistemas é dado pela energia livre de Gibbs mínima G . A entalpia depende da pressão P , temperatura T e o número de espécies atômicas do material i , N_i

$$G(P, T, N_i) = U + PV - TS = H - TS, \quad (2.129)$$

onde U é a energia interna, H é a entalpia e S é a entropia. A real situação durante o crescimento da amostra é dada pela pressão P e temperatura T que determinam as condições estequiométricas. Em termos de princípios da termodinâmica, as condições de preparação podem em princípio ser simuladas por potenciais químicos μ_i^{bulk} que correspondem aos reservatórios das espécies químicas e são definidos por

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j (j \neq i)}. \quad (2.130)$$

A faixa de valores que os potenciais químicos podem variar é definida pelo equilíbrio entre os reservatórios e o composto sendo formado bem como pela condição de mínimo da energia livre de Gibbs. Através de um transformada de Legendre [52] pode-se descrever o sistema em termos do potencial termodinâmico denominado potencial grã canônico de Planck, Ω , o qual é função explícita dos potenciais químicos e é definido por

$$\Omega(V, T, \mu_i) = G(P, T, N_i) - \sum_i \mu_i N_i = U + PV - TS - \sum_i \mu_i N_i. \quad (2.131)$$

Em condições normais PV não varia significativamente com a fase ou politipo do material, sendo portanto aproximadamente constante. Como somente as variações de energia podem ser consideradas, pode-se deslocar a referência de energia de modo a ter o zero em PV . A $T \rightarrow 0$ que é a temperatura adotada usualmente em cálculos *ab initio* a energia total E_{tot} deve convergir para o valor da energia livre de Gibbs G . Uma comparação com o experimento é possível se a energia térmica de ativação é pequena em comparação com a energia de ligação dos elétrons e a energia coesiva do cristal. O termo TS que inclui a entropia da rede não muda muito de fase para fase do material podendo ser incluída na referência de energia. O potencial (2.131) é calculado por

$$\Omega(V, T \rightarrow 0, \mu_i) = E_{tot} - \sum_i \mu_i N_i. \quad (2.132)$$

A minimização de $\Omega(V, T \rightarrow 0, \mu_i)$ através de relaxações de átomos vizinhos, leva ao cristal termodinamicamente mais estável para o sistema considerado. No equilíbrio termodinâmico e nas condições $T \rightarrow 0$ e

Figura 2.3: Diagrama esquemático do processo de síntese do composto binário AB à temperatura T e pressão P com uma impureza ou material dopante C.

PV constante, $-\sum_i \mu_i N_i = 0$ na expressão (2.132) e tem-se $\Omega = G = H$. A quantidade $\Omega(V, T \rightarrow 0, \mu_i)$ é denominada energia de formação do defeito. Na figura (2.3) mostra-se esquematicamente o processo de formação de um composto binário AB no qual pretende-se incorporar uma impureza ou material dopante C. A concentração de defeitos incorporados a uma certa temperatura T também pode ser estimada por meio de quantidades termodinâmicas. Consideremos o caso no qual a impureza C é incorporada em um cristal ideal monoatômico cuja região de periodicidade contém um número J de átomos idênticos. A impureza ocupa um dos sítios correspondentes a estes átomos existindo portanto J diferentes maneiras para incorporar uma única impureza neste cristal. Se existem n impurezas no cristal, o número de maneiras possíveis destas serem distribuídas é $J(J-1)\dots(J-n+1)/n!$. O ganho na entropia ΔS em comparação com o cristal ideal envolve um termo proporcional ao logaritmo do número de diferentes maneiras de se incorporar a impureza e um termo S_f que dá conta da variação da entropia devido à alterações no espectro de vibrações da rede o qual é alterado pela presença da impureza:

$$\Delta S = k_B \ln \left[\frac{J!}{n!(J-n)!} \right] + nS_f, \quad (2.133)$$

onde k_B é a constante de Boltzman. A entropia de formação S_f pode variar de 0 a $10k_B$ ou mais, de acordo com estimativas de Laks *et al.* reportadas na referência [53]. A minimização da energia livre de Gibbs consiste na minimização da variação da mesma com relação ao número de impurezas incorporadas. Considerando que cada impureza tem uma entalpia de formação H_f e contribui com uma parcela extra S_f na entropia, tem-se que a variação na energia livre de Gibbs é calculada por

$$\Delta G = nH_f - k_B T \ln \left[\frac{J!}{n!(J-n)!} \right] - nTS_f. \quad (2.134)$$

Se n é suficientemente grande, pode-se utilizar a aproximação padrão pela fórmula de Stirling [52] para $\ln(n!) = n \ln(n) - n$. Minimizando ΔG com relação ao número de impurezas tem-se

$$\frac{\partial}{\partial n} \Delta G = H_f - k_B T \ln \left[\frac{J-n}{n} \right] - TS_f = 0. \quad (2.135)$$

Como o número de impurezas incorporadas n é sempre muito menor que o número de sítios disponíveis J pode-se aproximar $J - n \simeq J$ o que leva a concentração $\mathcal{C}[C]$

$$\mathcal{C}[C] = \frac{n}{J} = e^{\frac{S_f}{k_B}} e^{-\frac{H_f}{k_B T}}. \quad (2.136)$$

Na prática, como é difícil determinar o valor de S_f assume-se que este é pequeno ou nulo implicando no primeiro fator exponencial na expressão (2.136) igual a um. No cálculo de E_{tot} através de métodos *ab initio* pode-se incluir os efeitos de relaxação de rede devido à incorporação da impureza. As condições de preparação podem ser descritas através da variação dos μ_i no composto (no exemplo $i = A, B, C$). Quando μ_i é igual ou próximo ao potencial químico dos reservatórios μ_i^{bulk} tem-se condições de preparação ricas no elemento i , que em um experimento de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) equivale a abrir totalmente o obturador da célula de efusão correspondente a i . A faixa permitida para a variação dos μ_i é definida primeiro pela condição de equilíbrio entre a fase *bulk* do material e os reservatórios que é descrita pela relação

$$\mu_{AB}^{bulk} = \mu_A + \mu_B, \quad (2.137)$$

a qual é conhecida com regra de fase de Gibbs ou lei de ação de massas. Com a relação (2.137) os potenciais das espécies atômicas A e B passam a ser linearmente dependentes permitindo a descrição das condições de preparação através de um potencial químico somente. No caso de nitretos do grupo III isto representa uma vantagem, visto que o cálculo do potencial químico do nitrogênio envolve a molécula deste composto. Conforme (2.130), os potenciais químicos são dados pela entalpia livre por partícula que sob as condições descritas acima são representados pela energia total por partícula. O limite superior para os potenciais químicos é dado pela condição da fase mais estável do composto

$$\mu_A \leq \mu_A^{bulk} \quad \text{e} \quad \mu_B \leq \mu_B^{bulk}, \quad (2.138)$$

como consequência da suposição de equilíbrio termodinâmico. Em uma situação real, a condição de equilíbrio termodinâmico muitas vezes não é verificada e as fontes ou reservatórios para dos elementos químicos muitas vezes são gases ou compostos complexos que contêm outros elementos químicos. Uma análise mais precisa envolveria também o estudo de todas as reações possíveis envolvendo os gases ou compostos que servem como reservatório. Para efeitos práticos considera-se somente os potenciais químicos derivados de fases puras dos materiais. Do ponto de vista teórico existe o problema de se determinar a fase mais estável do composto, a qual pode ser usada para modelar o potencial químico do reservatório. Muitos compostos apresentam mais de uma fase e com estruturas complexas o que pode tornar ainda esta tarefa impraticável.

A fim de prover um limite inferior para a variação dos potenciais químicos utiliza-se a energia de total de um cristal AB *bulk*, μ_{AB}^{bulk} , e sua entalpia ou calor de formação do cristal *bulk* $\Delta H_f(AB)$, bem como os potenciais químicos dos cristais dos elementos μ_A^{bulk} e μ_B^{bulk} . O calor de formação ΔH_f é definido por

$$-\Delta H_f(AB) = \mu_{AB}^{bulk} - \mu_A^{bulk} - \mu_B^{bulk}. \quad (2.139)$$

Definindo as variações dos potenciais com relação ao potenciais químicos dos reservatórios e $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^{bulk}$ e $\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^{bulk}$, e utilizando as condições (2.138) e (2.139) tem-se que os limites para os potenciais químicos são determinados por

$$-\Delta H_f(AB) \leq \Delta\mu_A \leq 0, \quad (2.140)$$

onde a mesma condição se aplica também a $\Delta\mu_B$. O limite inferior na desigualdade (2.140) corresponde à condição de preparação rica ou com excesso de átomos B (A) e o limite superior corresponde à condição de preparação rica em átomos A (B).

Considerando agora a absorção do elemento C como impureza ou material dopante tem-se claramente a condição de limite superior para o potencial químico μ_C dada analogamente pela expressão (2.138). O limite inferior, entretanto, depende formalmente da energia de formação de compostos do tipo $A_m C_n$ ou $B_p C_q$ (m, n, p e q inteiros), por exemplo. No caso de ocorrerem tais reações o limite inferior é modificado de acordo com a energia coesiva do composto formado. Na ausência de tais reações pode-se escrever

$$-\infty < \Delta\mu_C \leq 0. \quad (2.141)$$

No caso do sistema AB com a impureza C, a quantidade $\Omega(V, T \rightarrow 0, \mu_i)$ calculada por (2.132) é denominada energia de formação da impureza C.

O conceito de reservatório de partículas pode ser utilizado também para elétrons quando se considera uma impureza em um de seus estados de carga q (AB : C^q). Neste caso o potencial químico dos elétrons μ_e é diretamente identificado com o nível de Fermi E_F . O somatório em (2.132) passa a incluir um termo $qE_F = q\mu_e$, onde a carga q corresponde ao número de elétrons adicionados ao *bulk* com a impureza.

Em um semiconductor a concentração de elétrons na banda de condução (n) e a concentração de buracos na banda de valência (p) são dados em função da probabilidade de ocupação $f(E) = [1 + e^{\beta(E-E_F)}]^{-1}$ ($\beta = (k_B T)^{-1}$) e da densidade de estados $\mathcal{D}(E)$ por [44]

$$n(E_F) = \int_{E_V+E_g}^{\infty} f(E, E_F) \mathcal{D}(E) dE \quad p(E_F) = \int_{-\infty}^{E_V} [1 - f(E, E_F)] \mathcal{D}(E) dE, \quad (2.142)$$

onde E_V corresponde à posição do topo da banda de valência e E_g é o *gap* fundamental do material. Aproximando a densidade de estados $\mathcal{D}(E)$ por seu valor em um semiconductor ideal (unidades atômicas de Hartree) e admitindo uma aproximação de bandas parabólicas com massas efetivas m_e^* e m_h^* associadas à banda de condução e à banda de valência respectivamente:

$$\mathcal{D}(E) = \begin{cases} \frac{(2m_e^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2} \theta(E - E_g - E_V) \sqrt{E - E_g - E_V} & \text{para } E > E_g + E_V \\ \frac{(2m_h^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2} \theta(E_V - E) \sqrt{E_V - E} & \text{para } E < E_V \end{cases},$$

onde $\theta(x)$ é a função degrau definida como 0 para $x < 0$ e 1 para $x > 0$. Tem-se que n e p podem ser reescritos em termos da integral

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\eta} + 1} dx$$

e

$$n(E_F) = N_C F_{\frac{1}{2}}[\beta(E_F - E_g)], \quad \text{com } N_C = 2 \left(\frac{m_e^*}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.143)$$

$$p(E_F) = N_V F_{\frac{1}{2}}[-\beta E_F], \quad \text{com } N_V = 2 \left(\frac{m_h^*}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.144)$$

A concentração de elétrons na banda de condução (n) e a concentração buracos na banda de valência p determinam a concentração de portadores livres que em conjunto com as concentrações de doadores ionizados N_D^+ e aceitadores ionizados N_A^- no semiconductor real, devem satisfazer a condição de neutralidade de carga [54]

$$n + N_A^- = p + N_D^+. \quad (2.145)$$

Quando se considera a incorporação de novos defeitos com carga em um determinado material *bulk* extrínseco com aceitadores e/ou doadores previamente formados tem-se a condição de neutralidade

$$\sum_i q_i \mathcal{C}[D_i^{q_i}] + p - n = N_D^+ - N_A^-, \quad (2.146)$$

onde q_i é a carga do defeito D_i e $\mathcal{C}[D_i^{q_i}]$ a sua concentração dada pela expressão (2.136). O somatório sobre todos os defeitos i em princípio pode incluir os defeitos com carga neutra mas estes não contribuem para a determinação do nível de Fermi. Note-se que a condição de neutralidade determina o nível de Fermi do semiconductor ou o potencial químico do reservatório de elétrons. Finalmente, quando se considera a incorporação de defeitos em um semiconductor intrínseco ou sem defeitos a condição de neutralidade reduz-se a

$$\sum_i q_i \mathcal{C}[D_i^{q_i}] + p - n = 0. \quad (2.147)$$

Determinando a energia de Fermi a uma dada temperatura T , pode-se calcular as concentrações parciais dos defeitos em seus vários estados de carga, bastando para isso, recalculas as respectivas energias de formação Ω e as concentrações $\mathcal{C}[D_i^{q_i}]$ através da equação 2.136. Como o termo de entropia de formação S_f é em geral desconhecido geralmente utiliza-se o valor zero o que pode resultar em erros de várias ordens de grandeza. Por causa dos erros na determinação dos potenciais químicos das espécies atômicas envolvidas e consequentemente erros no cálculo das energias de formação bem como do termo de entropia, as concentrações de defeitos calculadas nesta aproximação devem ser consideradas de forma qualitativa.

2.7.3 Descrição energética

A incorporação de impurezas ou a formação de um defeito pode produzir alterações no número de elétrons do cristal, na energia total e nos níveis eletrônicos. O defeito por si só pode muitas vezes capturar ou perder elétrons a fim de atingir estados de menor energia. É portanto útil considerar as energias de excitação do defeito com relação à perda ou ganho de elétrons. É frequente a descrição de níveis de defeito, por exemplo, através dos níveis de KS introduzidos pelo mesmo no *gap* fundamental (*single-particle picture*). Neste esquema os níveis de energia de KS para uma partícula do defeito neutro ou ionizado e sua posição com relação ao topo da banda de valência (ou condução) são interpretados para efeito do cálculo de energias de ionização. Ocorre que os autovalores de KS entram na teoria como parâmetros variacionais e seu significado físico não é imediatamente claro [55]. Na teoria de Hartree-Fock os autovalores $\varepsilon_i^{\text{HF}}$ possuem um significado claro em termos das energias totais E do sistema dado pelo teorema de Koopmans

$$\varepsilon_i^{\text{HF}} = E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N), \quad (2.148)$$

onde os n 's são as ocupações dos estados. Se as ocupações dos demais estados são mantidas constantes, o autovalor $\varepsilon_i^{\text{HF}}$ é interpretado como a energia requerida para remover um elétron do orbital i . Este teorema não é em geral válido no formalismo da DFT [16] onde os autovalores se relacionam com as energias totais por

$$\varepsilon_i(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) = \frac{\partial E}{\partial n_i}. \quad (2.149)$$

Considerando uma variação $n - 1$ na ocupação n_i com $0 \leq n \leq 1$ pode-se escrever a diferença entre energias totais em (2.148) usando (2.149) por

$$E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N) = \int_0^1 \varepsilon_i(n_1, \dots, n_i + n - 1, \dots, n_N) dn. \quad (2.150)$$

Em contraste com (2.148), a equação acima é justificada somente se as ocupações se referem aos estados fundamentais de sistemas com M e $M - 1$ partículas onde $M = \sum_i n_i$, ou seja, se ε_i se refere ao mais alto estado ocupado do sistema com M elétrons. Dentro do formalismo da DFT, a equação (2.150) pode ser simplificada por [56]

$$\varepsilon_N(n_1, \dots, n_N = n) = \varepsilon_N(n_1, \dots, n_N = 1), \quad \text{com } 0 < n \leq 1. \quad (2.151)$$

Inserindo (2.151) em (2.150) tem-se no formalismo da DFT que o mais alto estado ocupado fornece a energia de ionização do sistema. Entretanto, para a maioria dos funcionais a equação (2.151) não é válida para estados localizados e a energia de ionização não é igual a $\varepsilon(n_M = 1)$. Apesar dos argumentos acima, é comum interpretar todos autovalores da equação de KS como energias de excitação desde que em muitas situações não há outra alternativa.

Uma outra forma de descrever defeitos energeticamente é utilizar os métodos usuais para a obtenção dos estados fundamentais determinando energias de excitação através de diferenças de energias totais entre o sistema no estado fundamental e no estado excitado. Este método é denominado Δ SCF ou (*Delta Self-Consistent Field*) e consiste na aproximação da integral na expressão (2.150) pelo valor médio (teorema do estado de transição de Slater [57])

$$E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N) \simeq \varepsilon_i \left(n_i - \frac{1}{2} \right). \quad (2.152)$$

Como os valores das energias totais são em geral muito maiores que os dos autovalores, a precisão requerida nos mesmos não precisa ser muito grande. Se o particular estado i é um estado estendido do cristal, os autovalores passam a ser independentes da mudança no números de ocupação da ordem de 1 para DFT, por exemplo. Neste caso, os autovalores estão diretamente relacionados com as energias de excitação e podem ser interpretados da maneira usual como níveis da estrutura de bandas de sólidos.

Considerando o exemplo anterior do composto AB : C^q , onde C é uma impureza no estado de carga q no composto AB tem-se que o nível de ionização entre o estado q e $q + 1$, $\varepsilon(q + 1/q)$, é dado com relação ao topo da banda de valência E_V por

$$\varepsilon(q + 1/q) = E_{tot}(AB : C^q) - E_{tot}(AB : C^{q+1}) - E_V. \quad (2.153)$$

O níveis de ionização podem ser definidos como a posição do nível de Fermi (E_F neste caso também medido com relação ao topo da banda de valência ou o autovalor de KS que corresponde a E_V) para a qual a impureza muda de seu estado de carga $q + 1$ para o estado q ou ainda como sendo a posição de E_F para a qual as energias de formação (2.132) do defeito no estado de carga q e $q + 1$ são iguais.

Níveis de ionização podem ser descritos com relação ao fundo da banda de condução (tipo doador) ou com relação ao topo da banda de valência (tipo aceitador) como na expressão (2.153). Estas diferentes descrições são equivalentes do ponto de vista físico, desde que E_V é introduzido em (2.153) com uma referência de energia. De acordo com a posição do nível de ionização pode-se classificar o defeito como sendo:

- Doador puro, se o nível $\varepsilon(q + 1/q)$ encontra-se no *gap* e simultaneamente o nível de ionização $\varepsilon(q/q - 1)$ não se encontra no *gap*;
- Aceitador puro, se $\varepsilon(q/q - 1)$ encontra-se no *gap* e simultaneamente $\varepsilon(q + 1/q)$ não;
- Se ambos os níveis $\varepsilon(q + 1/q)$ e $\varepsilon(q/q - 1)$ se localizam no *gap* o centro de impureza não é nem doador nem aceitador sendo denominado anfótero; e
- Se nem $\varepsilon(q + 1/q)$ ou $\varepsilon(q/q - 1)$ se encontram no *gap* o defeito não é nem aceitador nem doador.

A diferença entre o nível de ionização $\varepsilon(q/q - 1)$ e o nível $\varepsilon(q + 1/q)$ é a definição da chamada energia de Hubbard (U) que corresponde à correção de energia em primeira ordem do potencial de Hartree quando um elétron é removido de um estado. De acordo com (2.153) no caso de AB:C tem-se que

$$U = \varepsilon(q/q - 1) - \varepsilon(q + 1/q) = E_{tot}(AB : C^{q+1}) - E_{tot}(AB : C^{q-1}) - 2E_{tot}(AB : C^q). \quad (2.154)$$

A energia de Hubbard U é em geral positiva, mas o caso de um valor negativo significa que a perda (ou ganho) de mais de um elétron pode ser mais favorável energeticamente para a impureza C. Em outras palavras, a impureza ou defeito não apresenta um ou mais de seus possíveis estados de carga estáveis.

No capítulo seguinte analisamos as propriedades eletrônicas e estruturais dos nitretos do grupo III *bulk* bem como algumas de suas características gerais. No próximos capítulos utilizamos a teoria apresentada nesta seção no estudo de vacâncias e impurezas nestes compostos.

Capítulo 3

Propriedades estruturais e eletrônicas dos nitretos do grupo III

3.1 Introdução

A produção de diodos e *lasers* de alta qualidade e vida útil operando no comprimento de onda do azul e ultravioleta tem estimulado os estudos nos nitretos semicondutores do grupo III [3, 58]. Neste capítulo consideramos especificamente BN, AlN, GaN e InN que apresentam propriedades desejáveis em muitas aplicações tecnológicas e de pesquisa básica tais como largo *gap* fundamental, alta condutividade térmica, dureza bem com resistência à altas temperaturas e pressão [4, 59].

Dependendo das condições e métodos de crescimento BN, AlN, GaN e InN podem se apresentar na fase zincblende (grupo de simetria espacial T_d^2 ou $F\bar{4}3m$) ou na fase wurtzita (grupo de simetria espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$). Conforme mostrado na figura 3.1 a estrutura cúbica zincblende consiste de duas redes *fcc* (*face centered cubic*) interpenetrantes deslocadas ao longo de $\frac{1}{4}$ da diagonal do cubo sendo caracterizada por uma constante de rede a e a fase wurtzita consiste de duas redes *hcp* (*hexagonal close packed*) interpenetrantes sendo caracterizada pelos parâmetros c (ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$), a (distância entre os átomos nos planos perpendiculares) e u (fração de c que separa as duas redes *hcp*) [60]. As estruturas zincblende e wurtzita são bastante similares entre si. Em ambos os casos, cada átomo do grupo III é cercado por quatro átomos de nitrogênio da mesma forma cada átomo de nitrogênio é cercado por outros quatro do grupo III. A principal diferença entre as duas estruturas se refere à sequência de empilhamento de planos diatômicos consecutivos. Para a estrutura wurtzita, a sequência de empilhamento dos planos $\langle 0001 \rangle$ é ABABAB na direção $\langle 0001 \rangle$ e para a zincblende a sequência de empilhamento dos planos $\langle 111 \rangle$ é ABCABC na direção $\langle 111 \rangle$. A diferença entre as estruturas pode ser vista nas direções $\langle 0001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ onde os segundos vizinhos de um átomo apresentam orientação distinta com relação a esses eixos. Os comprimentos de ligação entre os átomos na estrutura zincblende são iguais enquanto que na estrutura wurtzita possuem ligeiras diferenças refletindo o fato de que a razão c/a difere da razão ideal $\sqrt{8/3}$. Esta diferença entre os comprimentos de ligação na estrutura wurtzita pode dar origem a propriedades especiais tais como efeitos piezoelétricos, razão de oxidação, *etching* e polaridade de superfícies. Sob pressões muito altas os nitretos podem também se apresentar na fase *rocksalt* que é equivalente a duas redes *fcc* interpenetrantes deslocadas ao longo de metade diagonal do cubo com grupo espacial $Fm\bar{3}M$ ou O_h^5 .

BN que é quimicamente e estruturalmente muito semelhante ao diamante também apresenta uma fase do tipo grafite (grupo de simetria espacial $P6_3/mmc$) que é caracterizada pelos parâmetros a e c de maneira análoga à fase wurtzita. Na figura 3.1 mostramos a disposição dos átomos nas três principais estruturas de interesse para nitretos do grupo III e as primeiras zonas de Brillouin correspondentes às

Figura 3.1: Principais estruturas cristalinas dos nitretos (a) fase zincblende (b) fase wurtzita (BN, AlN, GaN e InN) e (c) fase grafitica (BN) e zonas de Brillouin com principais pontos e linhas especiais correspondentes às estruturas *fcc* (d) e hexagonal (e).

estruturas *fcc* e *hcp* com as principais linhas e pontos de mais alta simetria.

A fase wurtzita nestes materiais é a mais termodinamicamente favorável exceto para BN cuja fase cúbica é a mais estável. Tem havido um grande progresso nas técnicas de crescimento e processamento de AlN [61], GaN [62–66], InN [67], InGaN [68] e AlGaIn [69] em sua fase cúbica (zincblende). Esta fase oferece algumas vantagens tecnológicas e também do ponto de vista de estudos teóricos, tais como uma mais alta simetria da rede cristalina o que proporciona um menor coeficiente de espalhamento de portadores, alta eficiência no processo de dopagem, substratos com grande área são produzidos a um custo baixo, facilidade de clivagem o que é útil na produção de cavidades para *lasers* etc [4, 70]. Além disso, os níveis doadores ou aceitadores introduzidos por impurezas em nitretos na fase cúbica, em geral possuem uma energia de ativação mais baixa com relação à obtida na fase wurtzita desses materiais.

O progresso atingido na produção de filmes finos em nitretos do grupo III traz como consequência um aprimoramento das investigações do ponto de vista teórico a fim de tentar prever ou melhor entender as propriedades eletrônicas e estruturais destes materiais na sua forma *bulk* bem como de suas ligas. De fato, não somente os materiais puros como BN, AlN, GaN e InN mas também BAlN, BGaN, AlGaIn e InGaIn têm sido estudados [59, 71, 72]. Sistemas mais complexos tais como super-redes e poços quânticos que exigem um tratamento teórico mais prático e muitas vezes semi-empírico necessitam de informações confiáveis de quantidades derivadas de cálculos de estrutura de bandas, como por exemplo massas efetivas e parâmetros de Luttinger [73]. Visto que os progressos obtidos na síntese da fase cúbica desses materiais são recentes ainda há escassez de informação com relação a esses parâmetros sobretudo em estudos

aplicando teoria da massa efetiva [74].

Cálculos aplicando pseudopotenciais empíricos e utilizando o método FLAPW têm sido feitos de maneira a prover informação sobre parâmetros de massa efetiva para c-AlN e c-GaN [75, 76] bem como para a fase wurtzita destes materiais [77, 78]. A inclusão de efeitos relativísticos tais como a interação de *spin*-órbita nos cálculos de estrutura de bandas tem sido considerada em vários trabalhos [75–77, 79, 80], embora em alguns deles estes efeitos sejam incluídos através do ajuste de parâmetros de maneira a se obter concordância com cálculos de primeiros princípios [75, 76, 81, 82]. Visto que a interação *spin*-órbita e outros efeitos relativísticos tais como correções de Darwin e massa-velocidade são importantes para uma descrição mais precisa das propriedades dos nitretos do grupo III, em particular nos compostos envolvendo os elementos mais pesados como Ga e In, estudamos neste capítulo o efeito da inclusão destas correções bem como derivamos grandezas relacionadas às estruturas de bandas como massas efetivas e parâmetros de Luttinger para as bandas de valência.

Apresentamos em conjunto, um estudo das mesmas propriedades para o Si, visto ser este talvez o semiconductor mais estudado e aplicado tanto do ponto de vista experimental como teórico. Nossa metodologia no cálculo das propriedades derivadas dos cálculos de bandas pôde ser assim verificada através dos resultados obtidos para este material. Os resultados disponíveis na literatura em geral não apresentam um resumo completo das propriedades envolvendo todos os quatro nitretos e quando o fazem utilizam métodos semi-empíricos, aproximação de pseudopotencial para os estados de caroço ou não incluem todos os efeitos relativísticos possíveis. Nossa proposta a seguir é apresentar um quadro mais completo possível utilizando um método que trata explicitamente os elétrons da região de caroço dentro das limitações teóricas da aproximação da teoria do funcional densidade. Primeiramente descrevemos propriedades gerais fornecendo uma visão geral dos quatro nitretos do grupo III para depois determinar as propriedades com o método FLAPW.

3.2 Propriedades dos elementos dos grupos III A, IV A e V A e nitretos.

Distâncias entre átomos em cristais podem ser medidas com bastante precisão através de experimentos de difração de raios X. Embora a distribuição da carga ao redor dos átomos não segue estritamente uma simetria esférica, o conceito de raio atômico é bastante útil na predição de distância interatômicas, principalmente quando se consideram impurezas e defeitos complexos em um cristal. Também em cálculos de primeiros princípios, este conceito é frequentemente utilizado para delimitar os estados do caroço atômico por exemplo. A configuração de fases de um determinado material ou mesmo da geometria resultante após a incorporação de uma impureza pode ser em princípio predita por se utilizar este conceito. O raio iônico de um determinado átomo depende em muito do tipo de ligação que este possui com os átomos vizinhos no cristal. A fim de prever as distâncias interatômicas é conveniente analisar diversos tipos de ligações como tetraédrica, hexacoordenada que corresponde ao gás nobre com camadas totalmente preenchidas, dodecoordenada em metais etc.

Visto que a energia de coesão E_{coe} de um átomo em seu sólido *bulk* está relacionada com o potencial químico de seu reservatório no formalismo grã canônico, esta quantidade é bastante útil nos cálculos das energias de formação de impurezas. A rigor a energia de coesão ou potencial químico deve ser determinada teoricamente utilizando-se o mesmo método utilizado para calcular energias totais do composto considerado. Entretanto alguns compostos possuem estruturas muito complexas ou mesmo várias estruturas possíveis, sendo mais prático utilizar uma estrutura mais simples, mesmo que hipotética, para a determinação teórica destas quantidades.

Na tabela 3.1 transcrevemos os valores dos raios atômicos covalentes de alguns elementos dos grupos III A, IV A e V A quando estes fazem ligações covalentes tetraédricas, energias de coesão, configuração eletrônica do átomo neutro, estrutura mais estável à temperatura ambiente e energia de coesão do átomo

Tabela 3.1: Raios atômicos covalentes r_A (em Å) em uma ligação tetraédrica, configurações dos átomos neutros, estruturas mais comuns e energias de coesão E_{coe} (em eV/átomo) para elementos das colunas III A, IV A e V A da tabela periódica de acordo com a referência [83].

	III A	IV A	V A
Estrutura	B⁵	C⁶	N⁷
Configuração	romboédrica	diamante	cúbica
E_{coe}	$2s^2 2p$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$
r_A	-5,81 0,88	-7,37 0,77	-4,92 0,70
	Al¹³	Si¹⁴	P¹⁵
	fcc	diamante	complexa
	$3s^2 3p$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$
	-3,39 1,26	-4,63 1,17	-3,43 1,10
	Ga³¹	Ge³²	As³³
	complexa	diamante	romboédrica
	$4s^2 4p$	$4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^3$
	-2,81 1,26	-3,85 1,22	-2,96 1,18
	In⁴⁹	Sn⁵⁰	Sb⁵¹
	tetragonal	diamante	romboédrica
	$5s^2 5p$	$5s^2 5p^2$	$5s^2 5p^3$
	-2,52 1,44	-3,14 1,40	-2,75 1,36

nesta estrutura. Nas seções seguintes descrevemos propriedades gerais dos nitretos do grupo III.

3.2.1 Nitreto de boro (BN)

Nitreto de boro cúbico é usualmente comparado ao carbono devido às propriedades e estruturas similares entre estes dois materiais. BN em sua fase cúbica ou zinblende é também conhecido como nitreto de boro esfarelite sendo nomeado como z-BN, c-BN ou β -BN e apresentando constantes de rede, propriedades físicas tais como extrema dureza, *gaps* de energia e alta condutividade térmica muito próximas às do diamante. Tanto c-BN como o diamante são produzidos a altas temperaturas ($T > 1800$ K) e pressões ($P > 4,0$ GPa). A fase hexagonal ou gráfitica de nitreto de boro, denominada h-BN ou α -BN, é por sua vez muito similar ao grafite no tocante a constantes de rede, condutividade térmica e resistência mecânica. Sua síntese ocorre usualmente a altas temperaturas mas a baixas pressões (≤ 100 kPa). Relativamente mais rara que as duas outras estruturas, a fase wurtzita de nitreto de boro (w-BN ou γ -BN) é metaestável e semelhante à fase hexagonal do diamante. BN cúbico é o único entre os nitretos cuja estrutura zinblende é mais estável que a estrutura wurtzita.

Da mesma forma que existem semelhanças entre BN e carbono, existem também diferenças nas ligações químicas. Em BN ocorre uma mistura entre ligação covalente e iônica enquanto que em carbono as ligações são completamente covalentes. Como resultado disso a resistência mecânica, condutividade térmica e temperatura de Debye de ambos c-BN e h-BN são menores que as das respectivas estruturas em carbono. Por outro lado, as constantes de rede e os *gaps* de energia destas fases de BN são maiores que as

apresentadas por carbono. Outra consequência disto é que h-BN comporta-se como um isolante enquanto que grafite é um semimetal condutor. Nitreto de boro cúbico incorpora mais facilmente dopantes tipo *p* e tipo *n* enquanto o diamante aceita prontamente somente a dopagem tipo *p*. Uma mais alta resistência a oxidação é um outro ponto positivo para BN com relação ao carbono.

Uma das propriedades marcantes de c-BN é sua dureza que pode ser medida mesmo em cristais de tamanho reduzido. Na escala Mohs c-BN apresenta dureza 9,5 sendo superado apenas pelo diamante, enquanto que h-BN apresenta dureza 1,5. BN em sua fase cúbica foi sintetizado pela primeira vez por Wentorf em 1957 [84] e desde então com o uso de novas técnicas [85] amostras maiores e de maior qualidade têm sido produzidas. À pressão atmosférica c-BN é estável até temperaturas de 1600 K.

H-BN é formado por planos de átomos que se ligam entre si formando anéis hexagonais com átomos de B e N alternando-se nos vértices, num arranjo planar do tipo colméia (ver figura 3.1 (c)). Por causa da distância entre os planos, as ligações químicas são mais fortes entre os átomos nos planos (ligações do tipo sp^2) do que entre átomos em diferentes planos (ligações covalentes fracas do tipo Van der Waals). Como resultado, muitas propriedades de h-BN são anisotrópicas e dependem das condições específicas de preparação deste material.

As fases de coordenação tetraédrica cúbica e wurtzita apresentam uma mais alta densidade enquanto que a fase grafitica é menos densa. BN se apresenta também em fases menos comuns tais romboédrica (r-BN, grupo espacial $R3m$) e turboestrática (t-BN) que derivam de diferentes alinhamentos dos anéis hexagonais nos planos. Estudos teóricos sugerem também a existência de uma fase *rocksalt* para BN [86].

3.2.2 Nitreto de alumínio (AlN)

Nitreto de alumínio pertence a classe de materiais do tipo diamante que possuem uma combinação de propriedades eletrônicas e mecânicas tais como dureza, alta condutividade térmica, resistência a altas temperaturas e a materiais cáusticos [2]. Em sua forma não cristalina essas propriedades térmicas são bastantes similares às do Si e GaAs, o que sugere sua aplicação em sistemas onde estes materiais se apresentam em camadas. Seu largo *gap* de energia cogita seu uso como material isolante em conjunto com dispositivos semicondutores. As propriedades piezoelétricas de AlN sugerem sua utilização em superfícies para transmissão de ondas acústicas em dispositivos. A principal aplicação de AlN é na formação de ligas com GaN produzindo AlGaIn, as quais são usadas em dispositivos optoeletrônicos que operam na faixa dos comprimentos de onda do verde ao ultravioleta. O desemparelhamento entre as redes de AlN e GaN é cerca de 2,4% o que facilita o crescimento de interfaces entre os dois materiais.

AlN não é um material fácil de ser investigado experimentalmente devido à alta reatividade do Al com oxigênio, este último usualmente incorporado nas amostras de AlN. Resultados anteriores mostraram que o material contaminado com oxigênio pode levar a erros em quantidades medidas tais como constante de rede e *gaps* de energia. Com novas técnicas de deposição que minimizam a contaminação com essa impureza tem sido possível melhorar sensivelmente a qualidade dos cristais de AlN.

A fase wurtzita de AlN é tida como a mais estável e AlN é o único dos semicondutores III-V contendo Al que possui *gap* direto na fase wurtzita. Entretanto a razão c/a varia entre 1,600-1,602 [87] apresentando um desvio com relação ao valor ideal de 1,633. A fase metaestável zincblende foi primeiro reportada por Petrov *et al.* [88] e novas técnicas tem sido desenvolvidas para a obtenção de cristais com boa cristalinidade e de maior tamanho [89]. A fase *rocksalt* para AlN tem sido reportada teórica e experimentalmente [90, 91] Entretanto o tamanho das amostras crescidas ainda dificulta a obtenção de certas propriedades mecânicas as quais geralmente correspondem a amostras policristalinas.

3.2.3 Nitreto de gálio (GaIn)

GaIn é certamente o mais estudado dos nitretos embora muita investigação ainda seja necessária para caracterizar este material no mesmo nível que são Si e GaAs, por exemplo. Suas propriedades óticas como (largo *gap* direto de energia), boa estabilidade térmica e resistência mecânica em conjunto com

Tabela 3.2: Constantes de rede (em Å) de BN, AlN, GaN e InN na fase cúbica.

	BN	AlN	GaN	InN
Experimental	3,616 ^a	4,38 ^{a,c}	4,50 ^b	4,98 ^d , 4,97 ^e
Este trabalho	3,63	4,40	4,55	5,03
Outros cálculos	3,59 ^f , 3,615 ^g , 3,62 ^h	4,32 ^f , 4,342 ⁱ , 4,36 ^h 4,394 ^j , 4,345 ^k	4,46 ^{f,i} , 4,43 ^h , 4,59 ^j , 4,464 ^k	4,92 ^{f,h} , 4,932 ⁱ , 4,957 ^k , 5,109 ^j

^aRef. [4].^eRef. [67].^bRef. [107].^fFLMTO-LDA da ref. [109].ⁱPWPP-LDA da ref. [112].^cRef. [88].^gLCAO-LDA da ref. [110].^jPWPP-GGA da ref. [80].^dRef. [108].^hLMTO-ASA-LDA da ref. [111].^kFLMTO-LDA da ref. [113].

novas técnicas de crescimento têm superado a maioria dos problemas tecnológicos com este material. A obtenção de amostras de qualidade mostram que GaN é um material já consolidado na produção de junções *p-n* para LEDs de comprimento de onda na faixa do violeta, azul, amarelo e verde. A intensidade da luz obtida já permite a aplicação deste material em *displays* luminosos, lasers [3, 58], transistores de potência MODFETs (*Modulation Doped Field Effect Transistor*) e detectores na região do ultravioleta. A dureza de GaN faz com que este seja indicado para o uso também em coberturas protetoras com resistência a materiais cáusticos e destinadas a ambientes de elevada temperatura. Experimentalmente GaN apresenta-se na fase wurtzita à pressão ambiente, sob determinadas condições pode cristalizar na fase zinblende e sob pressões muito altas experimenta uma transição para a fase *rocksalt* [93, 94]. GaN na fase cúbica é comumente crescido por técnicas de epitaxia de feixe molecular (*MBE-Molecular Beam Epitaxy*) [95, 96].

3.2.4 Nitreto de índio (InN)

InN é talvez o composto menos estudado e caracterizado entre os nitretos. Da mesma forma que AlN, InN é raramente utilizado na forma de composto binário em dispositivos sendo que sua aplicação mais importante é na formação de ligas InGaAs que são parte integrante do *laser* azul [3]. No passado seu uso foi ignorado devido à existência de outros materiais com propriedades bem conhecidas cujos *gaps* de energia são muito similares ao do InN, tais como AlGaAs e Zn(Ga,Al)AsP. Como o uso destes últimos materiais parece consolidado em aplicações óticas típicas para este *gap* de energia, resta ao InN aplicações que envolvam a formação de ligas InAlN e InGaN. Da mesma forma que AlN e GaN, InN apresenta dificuldades na seleção do substrato para crescimento e também uma alta concentração de defeitos nativos. Além disso, InN apresenta pouca estabilidade térmica não podendo por exemplo ser crescido a temperaturas requeridas por processos do tipo CVD (*Chemical Vapour Deposition*). A temperatura de dissociação de InN é baixa e o material é altamente sujeito à incorporação de oxigênio nas amostras, o que afeta em muito as propriedades medidas. O *gap* fundamental de InN é ainda objeto de discussão, tanto do ponto de vista experimental como teórico, não havendo concordância entre os resultados [97]. A estrutura mais estável é a wurtzita, mas recentemente amostras na fase zinblende de boa qualidade têm sido produzidas e caracterizadas [67].

3.3 Determinação de propriedades estruturais e eletrônicas com FLAPW

As propriedades estruturais e eletrônicas do Si, c-BN, c-AlN, c-GaN e c-InN foram obtidas através de cálculos autoconsistentes de primeiros princípios ou *ab initio* dentro do formalismo da teoria do funcional densidade e tratando os elétrons da região do caroço atômico explicitamente, ou seja através de um método *all-electron*. Explicitamente utilizamos o pacote computacional FLAPW Wien 97 [7, 98] o qual permite a análise e inclusão de efeitos relativísticos como a interação *spin*-órbita mesmo que parcialmente. Para a determinação destas propriedades bem como das estruturas de banda dos materiais foram utilizadas células primitivas com dois átomos. Para o tratamento do potencial de troca e de correlação do gás de elétrons, utilizamos a chamada GGA (*Generalized Gradient Approximation*) desenvolvida por Perdew *et al* [30].

Os elétrons $2s$ e $2p$ do B, $2s$ e $2p$ do N, $3s$ e $3p$ do Al, $3p$, $3d$, $4s$ e $4p$ do Ga e $4p$, $4d$, $5s$ e $5p$ do In são tratados como elétrons de valência. Em particular, os elétrons $3d$ do Ga e $4d$ do In desempenham um papel importante na correta descrição das bandas de energia visto que eles hibridizam fortemente com os estados $2s$ do nitrogênio [77–79]. A inclusão dos estados $3p$ do Ga e $4p$ do In como elétrons de valência assegura que nenhuma parte da carga da região de caroço é deixada fora da esfera. Também a separação entre a região de caroço atômico e banda de valência foi escolhida de maneira a garantir esta condição: $-6,0$ Ry para BN e $-8,0$ Ry para os demais nitretos. O valor máximo do momento angular foi fixado em $\ell = 10$ para a expansão das funções de onda e em $\ell = 5$ para a expansão das densidades de carga e potenciais dentro das esferas de *muffin-tin*. Para a otimização das constantes de rede foram utilizados raios de *muffin-tin* que permitiam a variação das distâncias interatômicas sem que ocorresse superposição das esferas. As propriedades eletrônicas foram determinadas com raios das esferas de *muffin-tin* fixados em um mesmo composto igualmente para as duas espécies atômicas: $1,46 a_B$ para B e N em BN, $1,80 a_B$ para Al e N em AlN, $1,80 a_B$ para Ga e N em GaN, $1,90 a_B$ para In e N em InN e $1,90 a_B$ para Si, onde a_B é o raio de Bohr. Como parâmetro de corte para a expansão em ondas planas utilizamos $R_{mt} \cdot G_{max} = 8$ e $G_{max} = 20$ para todos os cálculos o que garante a convergência da energia total. Uma rede de pontos $\mathbf{k}$ de $7 \times 7 \times 7$, que corresponde a cerca de 30 pontos $\mathbf{k}$ na porção irredutível da primeira zona de Brillouin, foi usada como entrada para a determinação da densidade de carga inicial e durante o ciclo de autoconsistência. O método do tetraedro [15] foi utilizado para a integração na zona de Brillouin. As bandas de energia foram convergidas em energia com uma precisão dentro de 10^{-5} eV enquanto que a energia total dentro de 10^{-6} eV. Os elétrons da região de caroço foram tratados numa aproximação totalmente relativística enquanto que os elétrons da banda de valência foram tratados tanto de forma não relativística como totalmente relativística, ou seja usando o tratamento relativístico escalar [99] e por via de um segundo método variacional incluindo o acoplamento de *spin*-órbita [100]. Nossos cálculos totalmente relativísticos foram feitos em duas etapas de modo a facilitar a convergência da energia total: primeiro um ciclo de autoconsistência onde a energia total é convergida dentro da aproximação relativística escalar e depois um segundo ciclo autoconsistente, que utiliza o cálculo previamente convergido e que inclui o termo de *spin*-órbita convergindo a energia total novamente com este termo.

3.4 Propriedades estruturais

As propriedades estruturais dos nitretos do grupo III abordadas compreendem cálculos para a otimização das constantes de rede, *bulk moduli* e energias coesivas. Variando as constantes de rede e consequentemente o volume da célula foram obtidas curvas de energias totais versus volume para cada nitreto do grupo III e Si. As constantes de rede para as quais as estruturas zincblende resultam em um mínimo para a energia total bem como os valores dos *bulk moduli* foram determinados através do ajuste das curvas de acordo com a equação de estado de Murnaghan [101]

Tabela 3.3: *Bulk moduli* B_o (em GPa) e suas derivadas com relação à pressão B'_o para BN, AlN, GaN e InN na fase cúbica.

B_o	BN	AlN	GaN	InN
Experimental	290-465 ^a	207,9±6,3 ^b	237±31 ^b	125,5±4,6 ^b
Este trabalho	386	198	192	138
Outros cálculos	392-400 ^c , 370 ^d 378 ^f	191 ^e , 203 ^c , 215 ^f , 207 ^g	156 ^e , 184 ^f , 187 ^g , 201 ^{c,h}	117 ^e , 137 ^f , 139 ^{c,h}
B'_o				
Este trabalho	3,6	3,8	5,1	4,9
Outros cálculos	4,1 ^c , 3,80 ^d	3,2 ^c , 3,81 ^f	3,9 ^c , 4,25 ^f	4,4 ^c , 4,43 ^f

^a Ref. [4].^d Ref. [110].^g Ref. [112].^b Refs. [91] e [114] - valores para a fase wurtzita.^e Ref. [80].^h Ref. [113].^c Ref. [109].^f Ref. [111].

$$E(V) = V \left(\frac{B_o}{B'_o} \right) \left[\frac{1}{B'_o - 1} \left(\frac{V_o}{V} \right)^{B'_o} + 1 \right] + E(V_o) - B_o V_o \frac{1}{B'_o - 1}, \quad (3.1)$$

onde B_o é o módulo de compressibilidade ou *bulk modulus* no volume de equilíbrio V_o definido por

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

e B'_o a sua derivada em relação a pressão. A equação (3.1) é determinada ao assumirmos que, para valores não muito acentuados da pressão [102]

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

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

$$B(P) = B_o + B'_o \cdot P. \quad (3.4)$$

Na tabela 3.2 mostramos as constantes de rede a otimizadas em comparação com outros cálculos em diferentes aproximações e valores experimentais para todos os nitretos. Os valores da constante de rede a determinados estão em boa concordância com valores medidos e com os obtidos através de outras aproximações teóricas como *Plane Wave Pseudopotential* (PWPP), *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) e *Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital* (FLMTO). Nossos valores são cerca de 1% maiores que os experimentais, o que é uma consequência do uso da GGA para o tratamento dos efeitos de troca e de correlação [104]. Se a LDA é utilizada, os valores são cerca de 1-2% menores que os experimentais. Um estudo sobre as diferenças entre resultados para as estruturas de bandas utilizando LDA e GGA em AlN, GaN e InN foi feito por Stampfl e Van de Walle na referência [80].

Os valores calculados e medidos para os *bulk moduli* em geral diferem por cerca de dezenas de GPa. As dificuldades em se medir esse parâmetro diretamente se devem principalmente ao fato do ainda reduzido tamanho dos cristais destes materiais na fase cúbica bem como à pureza das amostras que em geral contêm mais de uma fase do mesmo material presentes. Uma comparação entre os valores calculados e os valores reportados na literatura é mostrada na tabela 3.3. Nossos valores para este parâmetro apresentam-se em boa concordância com valores experimentais e com valores obtidos por outras aproximações. O valor da

Tabela 3.4: Energias coesivas (em eV por par de átomos) para BN, AlN, GaN e InN na fase cúbica. Os valores em parêntesis correspondem aos obtidos em cálculos não relativísticos.

	BN	AlN	GaN	InN
Experimental	-13,36 ^a	-11,52 ^a	-8,96 ^a	-7,72 ^a
Este trabalho	-17,39 (17,40)	-14,81 (-14,85)	-12,01 (12,24)	-10,39 (-10,97)
Outros cálculos	-14,3 ^d	-11,36 ^e , -10,88 ^f	-8,25 ^e , -8,35 ^f , -10,64 ^b , -12,00 ^c	-6,85 ^e , -6,99 ^f

^a Ref. [116] para a fase wurtzita.^b Ref. [117] - cálculos com pseudopotenciais na LDA incluindo correções GW.^c FLAPW-LDA da referência [78].^d Ref. [118] - cálculos com pseudopotenciais na LDA.^e Ref. [80] - método PWPP na GGA.^f Ref. [115] - cálculo Hartree-Fock autoconsistente incluindo configuração de interação.

derivada com relação à pressão B'_0 determinado é ligeiramente superior aos reportados na literatura para GaN e InN ao passo que para BN e AlN há uma concordância com outros cálculos. Verificamos que B'_0 é muito mais sensível que B_0 com relação ao número de pontos k utilizados na zona de Brillouin. O valor de B aumenta com o decréscimo da massa do cátion confirmando que c-BN é o material mais duro entre os quatro nitretos.

Um parâmetro importante na determinação da estrutura ou politipo mais estável de um composto é a energia coesiva ou de coesão, que pode ser definida como a energia por célula unitária necessária para separar os átomos de um cristal de maneira que não haja nenhuma interação entre eles. De maneira prática esta energia pode ser calculada subtraindo as energias totais dos átomos separadamente da energia total do composto. Usualmente esta quantidade é dada por par de átomos nos compostos binários e por átomo nos compostos que possuem apenas uma espécie atômica. Os valores da energia coesiva para os nitretos do grupo III são mostrados na tabela 3.4. Aqui encontramos o problema de compatibilidade entre os cálculos das energias totais atômicas e as energias obtidas no ciclo de autoconsistência para os compostos binários. O programa FLAPW calcula as energias atômicas inicialmente para cada espécie separadamente a fim de construir uma densidade de carga inicial para o ciclo de autoconsistência. As energias atômicas e as funções de onda são calculadas de maneira a incluir da maneira mais completa os efeitos relativísticos [105]. Desta forma a aproximação relativística incluindo ou não o termo de *spin*-órbita durante o ciclo de autoconsistência é diferente da utilizada para o cálculo das energias atômicas. De maneira a calcular as energias atômicas seguindo as mesmas aproximações e modelos que a dos compostos binários (nitretos do grupo III) seguimos o procedimento sugerido por Fiorentini *et al.* na referência [106].

As energias atômicas para Si, N, B, Al, Ga e In foram calculadas por meio de um cristal hipotético *fcc* cuja constante de rede foi aumentada tanto quanto possível (20 unidades atômicas) e de maneira a atingir a convergência dos valores da energia total com relação a esse parâmetro. O aumento da constante de rede se deve ao fato de querermos calcular a energia de um átomo isolado utilizando a mesma aproximação utilizada para um cristal e portanto desejarmos a mínima interação ou possibilidade de ligação entre átomos vizinhos. Seguindo os mesmos procedimentos que os adotados para os compostos binários, realizamos cálculos totalmente relativísticos. Embora os resultados no método FLAPW são em princípio independentes do raio da esfera de *muffin-tin* e a larga distância entre os átomos nessas estruturas *fcc* permitiria aumentar os raios das mesmas economizando tempo de cálculo, optamos por utilizar os mesmos raios das esferas utilizados nos compostos binários. No caso do nitrogênio para o qual as esferas de *muffin-tin* diferiam em cada composto, adotamos um valor intermediário de 1,8 a_B .

Tabela 3.5: Parâmetro de rede, a (em Å), *bulk moduli*, B_o (em GPa) e energia coesiva por par de átomos, E_{coe} (em eV) para Si.

Si	a	B_o	B'_o	E_{coe}
Experimental	5,43 ^a	99 ^b	4,24 ^a	-9,28 ^b
Este trabalho	5,47	89	4,3	-10,80 (-10,84) ^e
Outros cálculos	5,45 ^c , 5,42 ^d 5,40 ^f	95 ^c , 115 ^d 96,6 ^f	4,18 ^f	-10,8 ^d

^a Refs. [119] e [44].

^b Ref. [116].

^c Ref. [123] - método FLAPW-LDA.

^d Ref. [124] - EXX (*Exact Exchange Method*).

^e Em parêntesis, o valor obtido em um cálculo não relativístico.

^f Ref. [125] - VASP (LDA) equação de Vinet.

Devido ao tamanho aumentado da célula unitária, utilizamos somente ponto Γ na rede de pontos $\mathbf{k}$ e um *smearing* Gaussiano para a ocupação dos estados eletrônicos e integração na zona de Brillouin. O valor de -8,0 Ry foi escolhido como limite de separação entre os estados de caroço e valência para todos os cálculos nesta estrutura *fcc*. O comportamento da energia coesiva com relação à massa cátion é similar aos dos *bulk moduli* e segue a mesma tendência observada nos arsenetos do grupo III [119]. Isto indica que a ligação B-N é mais forte que a ligação Al-N e assim por diante.

As diferenças encontradas para energia coesiva resultantes de cálculos relativísticos e não relativísticos são maiores quando o composto contém um cátion mais pesado, como esperado. Desta forma as diferenças são de cerca de 0,1 eV para Si, BN e AlN, 0,2 eV (1,6%) para GaN e 0,6 eV (5,7%) para InN. Quando comparamos nossos resultados para a constante de rede a , *bulk modulus* B_o e energia coesiva E_{coe} para Si na fase cúbica com os reportados na literatura, encontramos uma excelente concordância com valores experimentais tanto para a constante de rede (menos de 1%) como para o *bulk modulus*, este último uma grandeza notadamente difícil de se medir.

3.5 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nitretos do grupo III foram calculadas utilizando as constantes de rede otimizadas sob GGA. A estrutura de bandas para os quatro nitretos do grupo III ao longo das principais linhas de simetria da estrutura *fcc* é mostrada na figura 3.2 em conjunto com a densidade de estados eletrônica (DOS) total para o composto. Apresentamos os resultados correspondentes aos cálculos não relativísticos e aos totalmente relativísticos com a inclusão da interação de *spin*-órbita.

O mínimo do *gap* fundamental de energia situa-se no ponto Γ para todos os compostos, enquanto que o máximo do *gap* de energia situa-se no ponto X para BN e AlN e no ponto Γ para GaN e InN. Como consequência do uso da DFT os valores dos *gaps* fundamentais são subestimados em relação aos valores experimentais. Para InN a DFT-GGA resulta geralmente em valores negativos para este parâmetro. Christensen e Gorczyca reportam um *gap* ligeiramente positivo de 0,08 eV para c-InN no método LMTO [111]. A inclusão dos elétrons 4d no caroço de In em cálculos de superfícies acompanhadas por correções não lineares em pseudopotenciais com conservação de norma, resulta em um *gap* fundamental positivo para c-InN conforme Miotto *et al.* [120]. O valor negativo do *gap* do InN no método FPLAPW é sensível com relação a um cálculo não relativístico (-0,11 eV) e a um cálculo totalmente relativístico (-0,48 eV). A tabela 3.6 mostra a influência dos efeitos relativísticos sobre o *gap* fundamental de energia e também sobre a largura total da banda de valência. Para BN e AlN as mudanças no *gap* fundamental e largura da banda de valência devido à influência de efeitos relativísticos são menores que 1% tornando-se mais importantes para GaN e InN.

Figura 3.2: Estruturas de bandas e densidade de estados eletrônica (DOS) para os nitretos do grupo III. As linhas contínuas se referem ao cálculo totalmente relativístico e as linhas tracejadas ao cálculo não relativístico. As representações para o caso não relativístico são indicadas.

Cálculos *ab initio* para InN que incluem efeitos de energia de autointeração no tratamento dos efeitos de troca e de correlação melhoram os resultados com relação ao *gap* de energia do InN mas estão ainda longe dos valores obtidos experimentalmente [126, 127]. Os valores dos *gaps* de energia de GaN e InN são muito menores que os valores experimentais devido ao fato de a repulsão entre os orbitais *p* e *d* ser superestimada pela DFT-LDA no tratamento dos elétrons *3d* do Ga e *4d* do In do semicaroço atômico [128]. Visto que estes elétrons são parte dos elétrons de valência e seus níveis se encontram próximos ao fundo da banda de valência, a repulsão entre os orbitais *p* e *d* é intensificada. Os picos pronunciados na DOS de GaN e InN mostram que os orbitais *d* do Ga e do In resultam em níveis fortemente localizados no fundo da banda de valência. Em geral, o cálculo não relativístico dá origem a *gaps* fundamentais ligeiramente maiores para os quatro nitretos e também para Si. Por outro lado, as bandas de valência experimentam um ligeiro alargamento quando se considera um cálculo relativístico com a inclusão da interação de *spin*-órbita, exceto para InN. O comportamento desta quantidade é afetado pela dispersão dos níveis que correspondem aos orbitais *3d* do Ga e *4d* do In os quais se encontram perto do fundo da banda de valência na DFT-GGA. Apenas considerando o efeito sob o ponto de vista dos níveis atômicos dos cátions (Ga e In) e do nitrogênio verifica-se que a mistura *s-d* é mais forte no InN dando origem a uma maior dispersão no fundo da banda de valência neste composto. O mesmo comportamento tem sido observado por outros autores [77–80, 106, 130, 131]. Em Si, o mínimo da banda de condução não se localiza exatamente no ponto X mas em um ponto localizado a 85% da linha ΓX , conforme mostrado na figura 3.3.

O efeito da interação *spin*-órbita afeta principalmente o topo da banda de valência dos compostos III-

Figura 3.3: Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados para o Si na fase zincblende.

Tabela 3.6: *Gaps* fundamentais de energia E_g e larguras das bandas de valência ΔE_v (em eV) obtidos através de cálculos FLAPW não relativísticos e totalmente relativísticos para Si, BN, AlN, GaN e InN. Valores experimentais de E_g são também apresentados para comparação.

	não relativístico		totalmente relativístico		experimental	
	E_g	ΔE_v	E_g	ΔE_v	E_g	
Si	0,63	11,75	0,60	11,81	1,1	Ref.[83]
BN	4,47	20,08	4,45	20,11	6,1±0,2	Ref.[4]
AlN	3,31	14,83	3,31	14,87	5,34	Ref.[89]
GaN	1,72	15,57	1,53	15,69	3,2-3,3	Ref.[4]
InN	-0,11	15,22	-0,48	14,79	0,75-0,90	Ref.[97] (w-InN)

V. O topo da banda de valência Γ_{15} (Γ'_{25} para Si) é triplamente degenerado em energia e *spin* quando não se considera este efeito, tanto nos cálculos autoconsistentes denominados relativísticos escalares como nos não relativísticos. Com a inclusão da interação de *spin*-órbita a banda identificada como Γ_{15} (ou Γ'_{25} no caso do Si) [44] sofre um *splitting* em energia Δ_{so} , resultando em uma banda quadri degenerada em energia Γ_8 (Γ_8^+), que correspondem às chamadas bandas de buraco leve e buraco pesado e outra bidegenerada em energia Γ_6 (Γ_7^+) que corresponde ao chamado buraco de *split-off*. Na tabela 3.7 mostramos nossos resultados em conjunto com valores medidos e calculados por outras aproximações. Com relação à massa do cátion no nitreto do grupo III, o *splitting* Δ_{so} apresenta um comportamento diferente do que seria esperado. A presença de átomos mais pesados sugere que a interação *spin*-órbita deveria ser mais forte e portanto o *splitting* entre as bandas deveria ser mais acentuado para GaN do que para AlN por exemplo [119]. Desde que o topo da banda de valência dos nitretos do grupo III é formado basicamente pelos orbitais *p* do nitrogênio e possuem uma pequena contribuição de orbitais *d*, Δ_{so} apresenta um valor menor para estes compostos quando se compara com outros semicondutores III-V. Entretanto, a mistura entre os orbitais *d* dos cátions (Ga e In) e os orbitais *p* do nitrogênio é fortemente superestimada pelas aproximações em DFT o que poderia modificar o comportamento dessa quantidade. Outros cálculos no método LAPW na LDA, também prevêem o mesmo tipo de tendência para o *splitting* de *spin*-órbita [79] com relação à massa do cátion no nitreto.

A necessidade de tratar problemas mais complexos tais como super-redes [121] ou poços quânticos que exigiriam centenas ou mesmo milhares de átomos em um cálculo de primeiros princípios nos obriga a utilizar aproximações como a teoria da massa efetiva. Uma boa aproximação para o fundo da banda de condução dos nitretos em geral é a aproximação parabólica na qual a banda é descrita pela massa efetiva dos elétrons no material. O topo da banda de valência apresenta maior complexidade sendo descrito em geral por três parâmetros. Na teoria da massa efetiva, utilizando os Hamiltonianos *k*·*p*, a banda de valência é descrita pelos parâmetros de Luttinger os quais são determinados através de cálculos *ab initio* para os materiais *bulk* ou através do ajuste de dados experimentais para o topo da banda de valência. Como a obtenção de cristais com tamanho suficiente para a realização dessas medidas pode ser difícil no caso dos nitretos cúbicos do grupo III, praticamente nenhuma informação disponível provém de experimentos. Visto que estes parâmetros se referem a materiais *bulk*, cálculos de primeiros princípios podem ser utilizados para a determinação de massas efetivas em diversas direções bem como dos parâmetros de Luttinger. Na seção a seguir descrevemos a aproximação da massa efetiva utilizada e a metodologia de cálculo das massas através de cálculos de estruturas de bandas.

Tabela 3.7: *Splitting* de *spin*-órbita Δ_{so} (em meV) para Si, BN, AlN, GaN e InN.

	Si		BN	AlN			GaN				InN	
Δ_{so}	44 ^a	47 [†]	21 [†]	19 ^{b,e}	20 ^d	19 [†]	15 ^b	17 ^c	20 ^d	19 ^e	13 [†]	6 ^b 3 [†]

^a Ref. [119] - valor experimental.^d Ref. [130] - método FLAPW.^b Ref. [79] - método FLAPW.^e Ref. [131] - método FPLMTO.^c Ref. [129] - valor experimental.[†] Este trabalho.

3.6 Aproximação da massa efetiva

A forma do Hamiltoniano dado pela teoria de massa efetiva para o tratamento do topo tridegenerado da banda de valência depende das aproximações que podem ser feitas para o material específico. O Hamiltoniano determinado por Luttinger e Kohn utilizando o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é descrito na referência [73] e correntemente utilizado por diversos autores. A aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ utiliza teoria de perturbação para encontrar uma aproximação parabólica para o topo da banda de valência. Termos lineares no vetor de onda $\mathbf{k}$ que são não nulos na presença de simetria de inversão (caso do silício) são desconsiderados no Hamiltoniano final. O Hamiltoniano LK para o topo da banda de valência considerando somente os termos quadráticos em $\mathbf{k}$ leva em conta a interação *spin*-órbita e portanto os estados tridegenerados Γ_{15} (Γ'_{25}) apresentam quebra da degenerescência em energia sendo decompostos em Γ_8 e Γ_6 (Γ_8^+ e Γ_7^+). Com a inclusão de *spin* nos estados tridegenerados do topo da banda de valência, considera-se uma matriz 6×6 , cujos autovalores se dividem em dois grupos: um quadridegenerado em energia (representação Γ_8 ou Γ_8^+) e outro bidegenerado (representação Γ_6 ou Γ_7^+). O grupo quadridegenerado corresponde aos portadores denominados buracos leves e pesados enquanto que o grupo de estados bidegenerado em energia corresponde aos portadores de *split-off*. Se a interação *spin*-órbita no composto é muito intensa e portanto o correspondente *splitting* Δ_{so} é grande o suficiente, pode-se simplificar a matriz de LK, eliminando os termos correspondentes aos portadores de *split-off*, ou seja, pode-se desprezar a interação entre as bandas dos portadores de *split-off* e as bandas de buraco leve e pesado. Esta aproximação foi utilizada por exemplo para o estudo de poços δ do tipo *p* em GaAs, material que possui $\Delta_{so} = 340$ meV [132]. O mesmo estudo em Si, com $\Delta_{so} = 44$ meV, exige uma matriz 6×6 [133] visto que este material apresenta um pequeno Δ_{so} . Como os *gaps* fundamentais dos nitretos dos grupo III, BN, AlN e GaN são seguramente maiores que os *gaps* de GaAs e Si, por exemplo, podemos desconsiderar o acoplamento da banda de condução com os estados do topo de valência. Se o *gap* fundamental de energia é muito pequeno, este acoplamento deve ser levado em conta por exemplo utilizando o Hamiltoniano desenvolvido por Kane [44]. Por outro lado, buracos de *split-off* e sua interação com os estados de buraco leve e pesado não podem ser tratados separadamente em nitretos do grupo III como no caso do GaAs visto que os *splittings* de *spin*-órbita previstos por nosso cálculo (tabela 3.7) são até menores que no caso de Si.

O Hamiltoniano de Luttinger-Kohn total é composto pelo Hamiltoniano cinético na aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ $H_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}$ e a parte correspondente à interação de *spin*-órbita H_{so} . Utilizando estados na forma $|jm_j\rangle$ os quatro estados da representação Γ_8 (Γ_8^+) que correspondem aos buracos leve e pesado ($j = \frac{3}{2}$, $m = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$) e os dois estados da representação Γ_6 (Γ_7^+) que correspondem aos buracos de *split-off* ($j = \frac{1}{2}$, $m = \pm\frac{1}{2}$), o Hamiltoniano total é escrito como

$$\langle jm_j | H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} + H_{so} | j'm'_j \rangle =$$

$$\begin{pmatrix} Q & S & R & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}S & -i\sqrt{2}R \\ S^* & T & 0 & R & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S \\ R^* & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) \\ 0 & R^* & -S^* & Q & -i\sqrt{2}R^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}S^* \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{1}{2}(Q+T) - \Delta_{so} & 0 \\ i\sqrt{2}R^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & \frac{i}{\sqrt{2}}S & 0 & \frac{1}{2}(Q+T) - \Delta_{so} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

onde

$$Q = -\frac{1}{2}[(\gamma_1 + \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^2], \quad S = i\sqrt{3}\gamma_3(k_x - ik_y)k_z, \quad (3.6)$$

$$T = -\frac{1}{2}[(\gamma_1 - \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_z^2], \quad R = -\frac{\sqrt{3}}{2}[\gamma_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3k_xk_y],$$

em unidades de Hartree ($m = 1$, $\hbar = 1$ e $e = 1$), γ_1 , γ_2 e γ_3 são os parâmetros de Luttinger definidos de maneira a serem adimensionais. Devido ao caráter perturbativo dos Hamiltonianos $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, a descrição da estrutura de bandas dos materiais restringe-se a uma vizinhança do ponto escolhido como referência para as funções não perturbadas (no caso o ponto Γ). A descrição das bandas em pontos $\mathbf{k}$ mais distantes do ponto Γ necessitaria a inclusão de termos de mais alta ordem em $\mathbf{k}$ e parâmetros adicionais. Em princípio a teoria $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ poderia ser aplicada a qualquer outro ponto da banda de valência utilizando-se as funções de base apropriadas.

3.7 Massas efetivas e parâmetros de Luttinger

Como a interação do fundo da banda de condução com os estados do topo da banda de valência pode ser negligenciada e Δ_{so} é pequeno para todos os nitretos, utilizamos o Hamiltoniano de Luttinger-Kohn 6×6 e determinamos as massas efetivas eletrônicas (m_e) e dos buracos leve (m_{lh}), pesado (m_{hh}) e de *split-off* (m_{so}) em unidades da massa do elétron. Para a determinação das massas efetivas dos elétrons e dos buracos, foram calculadas as dispersões das bandas de condução e de valência ao longo de certas direções de maneira a associar as bandas calculadas com os parâmetros de Luttinger do Hamiltoniano da equação (3.5). Para os compostos cujo fundo da banda de condução é localizado no ponto Γ , ou seja para GaN, a aproximação de banda parabólica isotrópica descreve bem a superfície de energia neste ponto. Para BN, AlN e Si cujo fundo da banda de condução se localiza no ponto X ou ao longo da linha ΓX foram calculadas as massas efetivas dos elétrons nas direções longitudinal, m_l , ao longo da linha ΓX e transversal, m_t , ao longo de uma linha perpendicular à linha ΓX no mínimo da banda de condução. As massas efetivas para os quatro diferentes portadores (elétrons, buracos leves, buracos pesados e buracos de *split-off*) foram determinadas ao longo das linhas ΓX , ΓK e ΓL , ou seja, respectivamente nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Massas iguais em diferentes direções caracterizam uma superfície de energia isotrópica o que permite o uso da aproximação parabólica no vetor de onda $\mathbf{k}$.

Visto que a DFT-GGA no método FLAPW conduz a um *gap* fundamental negativo para InN, é possível identificar as bandas no ponto Γ e determinar o *splitting* de órbita, mas a dispersão ao longo das principais linhas na zona de Brillouin, partindo do ponto Γ não permitem o cálculo correto das massas visto que ocorre mistura entre os estados do fundo da banda de condução e os estados do topo de valência. AlN apresenta um *gap* fundamental indireto de acordo com cálculos DFT-GGA e LDA. Entretanto, de acordo com alguns experimentos [88, 107], existe controvérsia a respeito se o material realmente apresenta

Tabela 3.8: Massas efetivas para elétrons (e), buracos pesados (hh), buracos leves (lh) e buracos de *spin*-órbita (so) (a massa do elétron livre $m = 1$) nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para Si, BN, AlN e GaN na fase cúbica.

Ref.	m_e	$m_{hh}^{\langle 100 \rangle}$	$m_{lh}^{\langle 100 \rangle}$	$m_{hh}^{\langle 111 \rangle}$	$m_{lh}^{\langle 111 \rangle}$	$m_{hh}^{\langle 110 \rangle}$	$m_{lh}^{\langle 110 \rangle}$	m_{so}
Si								
Este trabalho	0,96 (m_l), 0,16 (m_t)	0,26	0,18	0,67	0,13	0,54	0,14	0,22
<i>g</i>	0,92 (m_l), 0,19 (m_t)	-	-	-	-	-	-	0,23
<i>h</i>	-	0,46	0,17	0,56	0,16	0,53	0,16	-
<i>i</i>	-	0,43	0,19	0,27	-	0,43	0,24	-
BN								
Este trabalho	0,94 (m_l), 0,23 (m_t)	0,53	0,51	1,26	0,33	1,09	0,35	0,51
AlN								
<i>a</i>	0,21 (Γ), 0,53 (m_l), 0,31 (m_t)	1,02	0,35	2,85	0,30	2,16	0,31	0,51
<i>c</i>	0,30 (Γ)	1,39	0,44	-	-	-	-	-
<i>e</i>	0,19 (Γ)	1,20	0,33	6,03	-	-	-	0,49
Este trabalho	0,28 (Γ), 0,53 (m_l), 1,95 (m_t)	1,44	0,42	4,24	0,36	3,03	0,37	0,63
GaN								
<i>a</i>	0,13	0,74	0,21	1,82	0,18	1,51	0,19	0,33
<i>b</i>	0,20	0,42	0,20	-	-	-	-	-
<i>c</i>	0,17	0,85	0,24	-	-	-	-	-
<i>d</i>	0,16	0,87	-	1,95	0,18	0,84	0,19	-
<i>e</i>	0,11	0,80	0,18	2,40	-	-	-	0,26
<i>f</i>	0,15	-	-	-	-	-	-	-
Este trabalho	0,14	0,86	0,21	2,09	0,19	1,65	0,19	0,30

^a Cálculos com pseudopotenciais empíricos da ref. [75].

^b Cálculos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ da ref. [134] - obtidos dos parâmetros γ_i .

^c Cálculos FLAPW da ref. [130] - obtidos dos parâmetros γ_i .

^d Método FLAPW sem interação de *spin*-órbita da ref. [78].

^e Cálculos com pseudopotenciais empíricos da ref. [81].

^f Valor experimental da ref. [135].

^g Ref. [119] - valores experimentais.

^h Ref. [137] - valores experimentais.

ⁱ Ref. [138] - valores experimentais.

Tabela 3.9: Parâmetros de Luttinger γ_1 , γ_2 , and γ_3 para Si na fase cúbica.

Ref.	[139] ^a	[140]	[141] ^b	Este trabalho
γ_1	4,27	4,22	4,61	4,65
γ_2	0,32	0,39	0,39	0,44
γ_3	1,46	1,44	1,54	1,57

^a Obtidos através dos parâmetros A, B e $N^\dagger$ de acordo com expressões alternativas para descrever o Hamiltoniano de LK [44].

^b Obtidos através dos parâmetros A, B e C.

[†]

$$\begin{aligned}
 A &= -\gamma_1/2, & B &= -\gamma_2 \text{ e} & C^2 &= 6(\gamma_3^2 - \gamma_2^2) \\
 L &= -(\gamma_1 + 4\gamma_2)/2 & M &= -(\gamma_1 - 2\gamma_2)/2 \text{ e} & N &= -3\gamma_3
 \end{aligned}$$

Tabela 3.10: Parâmetros de Luttinger γ_1 , γ_2 , and γ_3 para BN, AlN e GaN na fase cúbica.

	BN	AlN			GaN				
Ref.	Este trabalho	[130]	[136] ^b	Este trabalho	[75] ^a	[130]	[134]	[136] ^b	Este trabalho
γ_1	1,92	1,50	1,81	1,54	3,06	2,70	3,75	3,16	2,96
γ_2	0,04	0,39	0,50	0,42	0,85	0,76	0,69	1,21	0,90
γ_3	0,56	0,62	0,88	0,64	1,25	1,07	1,44	1,51	1,20

^a Parâmetros extraídos das massas de acordo com as expressões (3.7).

^b Cálculo direto das autofunções semi-empíricas.

gap direto ou indireto. Por essa razão, para AlN, calculamos a massa do fundo da banda de condução também no mínimo local no ponto Γ .

As massas efetivas dos buracos foram calculadas através do ajuste por um polinômio de segundo grau das curvas de dispersão $E(\mathbf{k})$ partindo do ponto Γ , com pontos $\mathbf{k}$ ao longo de 0,5% das linhas ΓK , ΓX e ΓL . Para o mínimo da banda de condução um procedimento similar foi adotado, as curvas de dispersão foram determinadas partindo-se do mínimo, no ponto X (BN e AlN), no ponto Γ (GaN) ou num ponto intermediário na linha ΓX (Si), seguindo a direção ΓX e uma direção perpendicular a esta. Os buracos de *split-off* apresentaram uma dispersão de energia praticamente isotrópica de maneira que aplicamos um modelo parabólico para as bandas desses portadores.

Na tabela 3.8 são mostradas as massas efetivas calculadas para Si, BN, AlN e GaN em comparação com outros cálculos e valores experimentais. Uma comparação direta torna-se difícil porque poucos autores mencionam a exata metodologia utilizada para o cálculo. O cálculo das massas é particularmente sensível a quão distante as curvas de dispersão no espaço $\mathbf{k}$ são calculadas partindo-se do valor máximo da banda de valência ou do valor mínimo da banda de condução. A precisão com a qual as energias podem ser calculadas também limita inferiormente o quão perto do ponto extremo (máximo ou mínimo) podem ser determinadas as dispersões. Levando em conta esses fatores, as massas calculadas concordam relativamente bem com outros resultados reportados na literatura. Vale notar que massas efetivas para BN não tinham sido reportadas na literatura antes da referência [122]. A concordância entre as massas calculadas para Si com resultados relativamente bem conhecidos na literatura ratificam a metodologia utilizada. Os valores que apresentam maior faixa de variação são aqueles calculados ou medidos para buraco pesado.

Os parâmetros de Luttinger para o topo de valência se destinam à descrição as bandas no topo da valência, ou mais precisamente as bandas de buraco leve e pesado. A fim de determinar relações simples e consistentes entre os parâmetros de Luttinger e as massas efetivas desses portadores, consideramos apenas o Hamiltoniano de LK 4×4 que corresponde às quatro primeiras linhas e colunas da matriz na equação (3.5). Para determinar as massas m_{hh} e m_{lh} em uma dada direção, digamos $\langle 100 \rangle$, toma-se o valor de $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$, diagonaliza-se a matriz identifica-se os coeficientes de $\mathbf{k}^2$ dos autovalores com os inversos das massas efetivas [44, 133]. Verifica-se que a descrição mais simples para os parâmetros γ_i envolve somente as massas efetivas nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Procedendo desta forma obtém-se as relações

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{m_{lh}^{(100)}} + \frac{1}{m_{hh}^{(100)}} \right], \quad \gamma_2 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{m_{lh}^{(100)}} - \frac{1}{m_{hh}^{(100)}} \right], \quad \gamma_3 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{m_{lh}^{(111)}} - \frac{1}{m_{hh}^{(111)}} \right], \quad (3.7)$$

as quais permitem calcular os parâmetros de Luttinger (γ_i , $i=1, 2, 3$) para a banda de valência. Os valores dos parâmetros de Luttinger para Si são apresentados na tabela 3.9. Conforme Rosa *et al.* [133] a escolha do conjunto dos parâmetros γ_i para este material é particularmente importante e um grande número de conjuntos de parâmetros γ_i pode ser encontrado na literatura. Apesar de algumas discrepâncias,

Tabela 3.11: Constantes de rede (a), *bulk moduli* B_o , suas derivadas com relação à pressão (B'_o), energias coesivas por par de átomos (E_{coe}), *gaps* fundamentais (E_g) e larguras das bandas de valência (ΔE_V) para nitretos do grupo III e Si calculadas na LDA e no método de pseudopotencial.

	a (Å)	B_o (GPa)	B'_o	E_{coe} (eV/par)	E_g (eV)	ΔE_V (eV)
BN	3,58	397	3,5	-19,35	4,43	20,37
AlN	4,34	208	3,6	-16,40	3,29	14,89
GaN	4,46	198	3,9	-13,94	2,03	16,02
InN	4,97	144	4,8	-12,29	-0,36	14,55
Si	5,40	94	4,0	-11,85	0,57	12,08

os valores calculados apresentam uma boa concordância com os reportados nas referências [139–141]. Na tabela 3.10 são apresentados os valores dos parâmetros de Luttinger para BN, AlN e GaN na fase zinblende. Novamente a concordância entre nossos resultados e os reportados por outros autores é excelente situando-se na faixa de valores apresentados na literatura.

Com os valores de Δ_{so} , γ_1 , γ_2 e γ_3 , pode-se utilizar o Hamiltoniano 6×6 de Luttinger-Kohn expandido em uma base de funções conveniente (por exemplo uma base de ondas planas) para a expansão dos potenciais externos e de portadores, determinando propriedades de sistemas relativamente complicados, tais como super-redes [121] e poços quânticos dopados ou não-dopados.

3.8 Propriedades estruturais no método de pseudopotencial

A utilização de diferentes esquemas de cálculos de primeiros princípios leva a pequenas diferenças na determinação das propriedades estruturais. Usualmente a geometria determinada pelos parâmetros de rede de um material tem que ser otimizada de acordo com o tipo de cálculo utilizado. Nos capítulos seguintes, utilizamos o método de pseudopotencial [6, 38, 142] no estudo de diversas impurezas e defeitos nativos e para tanto novas constantes de rede para os nitretos do grupo III foram otimizadas para estas estruturas. Utilizamos uma rede de pontos $\mathbf{k}$ de $5 \times 5 \times 5$ que mostrou-se suficiente para a convergência das energias totais. Os pseudopotenciais de B, C, N, Al, Si, Ga, Ge e In, utilizados para a obtenção dos resultados apresentados nos capítulos seguintes foram gerados pelo Dr. Jürgen Furthmüller da Friedrich-Schiller Universität Jena, um dos autores do programa VASP [6]. Os pseudopotenciais de P, As e Sb utilizados no capítulo 5 correspondem a pseudopotenciais padrão distribuídos com o pacote VASP. As constantes de rede a , os *bulk moduli* B_o bem como suas primeiras derivadas com relação à pressão B'_o foram determinados também através do ajuste dos pontos à equação de Murnaghan (3.1). Os valores de B_o determinados no método de pseudopotencial e na LDA em geral concordam com os determinados na GGA enquanto que os valores de B'_o são superestimados por esta última.

Como consequência da LDA utilizada, os valores das constantes de rede apresentados na tabela 3.11 são ligeiramente menores do que os obtidos com o método LAPW (tabelas 3.2 e 3.5), bem como os valores do *bulk modulus* são ligeiramente maiores que os apresentados na tabela 3.3. As energias coesivas foram obtidas diretamente do cálculo das estruturas zinblende ou diamante (Si) e a LDA utilizada no método de pseudopotencial aumenta a energia de coesão dos átomos no conhecido efeito de *overbinding* desta aproximação. As estruturas de bandas são determinadas com maior rigor pelo método FLAPW desde que é possível a inclusão do efeito de *spin*-órbita, de maneira que omitimos os cálculos correspondentes na aproximação de pseudopotencial. As larguras das bandas de valência são maiores no cálculo LDA em comparação com o cálculo GGA, exceto para InN. Os *gaps* fundamentais na LDA são em geral ligeiramente subestimados com relação aos dos cálculos GGA totalmente relativísticos e também com relação aos cálculos não relativísticos. Isto ocorre para os *gaps* fundamentais de BN e AlN. Por outro

lado, o *gap* fundamental de GaN na LDA é cerca de 0,5 eV mais largo que o calculado na GGA (cálculo totalmente relativístico). Para InN o valor na LDA é intermediário ao determinado na aproximação não relativística e totalmente relativística na GGA.

3.9 Conclusão

As propriedades estruturais e eletrônicas dos nitretos do grupo III BN, AlN, GaN e InN em sua fase cúbica ou zinblende bem como do Si, foram determinadas através de cálculos de primeiros princípios usando o método FLAPW dentro da GGA. As constantes de rede, *bulk moduli*, energias coesivas e *splittings* de *spin*-órbita no ponto Γ foram comparados com os obtidos por outros métodos e com valores experimentais quando disponíveis e mostraram boa concordância. A dureza ou rigidez dos nitretos do grupo III, que está associada com o valor do *bulk modulus*, diminui com o aumento do número atômico do cátion. O mesmo comportamento é observado para as energias coesivas e *splittings* de *spin*-órbita no ponto Γ destes compostos. Estes últimos apresentam um comportamento oposto ao que seria esperado para a interação *spin*-órbita com o aumento do número atômico dos átomos constituintes. As constantes de rede de equilíbrio aumentam com o raio atômico do cátion. A largura da banda de valência dos nitretos do grupo III apresenta um comportamento não monotônico com o número atômico do cátion devido à proximidade com relação ao fundo da banda de valência dos orbitais *d* do Ga e do In. Como é usual, os *gaps* fundamentais de energia seguem o comportamento inverso das constantes de rede diminuindo com o aumento do número atômico do cátion do nitreto. As massas efetivas calculadas através das estruturas de bandas são apresentadas para todos os nitretos exceto InN visto este material apresentar um *gap* fundamental negativo. Os parâmetros de Luttinger para a banda de valência γ_1 , γ_2 e γ_3 foram determinados através das massas efetivas de maneira a prover informação para cálculos semi-empíricos ou mesmo para comparação com experimentos. A exatidão dos cálculos para Si em comparação com dados experimentais e teóricos disponíveis indica a correção do método utilizado para a obtenção dos parâmetros para os nitretos. Os resultados apresentados neste capítulo são particularmente úteis em investigações teóricas aplicando o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ a poços quânticos e superredes construídas com base nos nitretos do grupo III. Os parâmetros estruturais são também determinados no método de pseudopotencial ultrasuaves e na aproximação de densidade local (LDA) que é utilizada nos capítulos seguintes. Como resultado da LDA, os valores das constantes de rede são menores que os determinados pela GGA. Os *gaps* fundamentais de BN e AlN são ligeiramente menores na LDA, enquanto que para GaN e InN (caso totalmente relativístico) estes são maiores que os calculados na GGA. As energias coesivas dos nitretos do grupo III apresentam uma variação monotônica com relação ao número atômico do cátion tanto no método FLAPW-GGA como no método de pseudopotencial na LDA. O efeito de *overbinding* da LDA é claramente observado nos valores das energias coesivas que são em módulo maiores que as correspondentes na GGA.

Capítulo 4

Vacâncias de nitrogênio em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

4.1 Introdução

Ligas de materiais semicondutores com composições variáveis têm atraído considerável interesse nos últimos anos devido a suas aplicações em microeletrônica e optoeletrônica. As ligas destes materiais permitem o ajuste dos *gaps* de energia, descontinuidade entre as bandas em diferentes materiais (*band offset*), estados tensionados e outras propriedades de sistemas de camadas. A parte energética, a separação de fase, estrutura atômica e estados eletrônicos das ligas ternárias (ou pseudobinárias) $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ de materiais semicondutores são agora bem entendidas com base nas aproximações de expansão em *clusters* [143–145]. Estas aproximações podem ser combinadas com a chamada aproximação quiquímica generalizada (GQCA - *Generalized Quasichemical Approximation*) [146, 147]. O "cristal" que modela a liga é dividido em um *ensemble* de *clusters* de maneira que os que pertencem a uma certa classe contribuem com uma certa fração, dependente da composição, para todas as possíveis configurações da liga. De acordo com o método de Connolly-Williams (CW) [148], a média configuracional que determina as propriedades da liga pode ser substituída por um somatório ponderado. Uma determinada propriedade passa a ser determinada através de uma combinação linear das propriedades correspondentes aos *clusters* isoladamente. Os *clusters* podem ser representados por estruturas quasirandômicas [149] ou supercélulas [146, 150]. Estas estruturas permitem a combinação de tratamentos especiais para ligas como a aproximação de expansão em *clusters*, GQCA e método de Connolly-Williams com cálculos *ab initio* de energias totais baseados na teoria do funcional densidade (DFT - *Density Functional Theory*) [10] dentro da aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) [12].

Por outro lado, as propriedades eletrônicas e óticas de semicondutores e consequentemente suas ligas são em grande parte determinadas por defeitos de ponto. Estes podem ser impurezas ou defeitos nativos tais como vacâncias, antisítios e deslocamentos. Uma característica de muitos defeitos de ponto é seu forte acoplamento entre suas estruturas eletrônicas, que depende dos estados de carga e a configuração ou vizinhança do defeito. A fim de modelar o comportamento estrutural e eletrônico destes defeitos de ponto, o método de supercélula pode ser aplicado em combinação com cálculos no âmbito da DFT-LDA [54, 151–154]. Estes estudos permitem o cálculo de propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas a partir do cálculo das energias totais. Quantidades físicas de interesse, tais como a energia de formação do defeito, sua concentração no material e seus níveis de ionização podem ser determinadas para a liga.

Até o presente momento não existia uma metodologia para se tratar o problema de defeitos de ponto em ligas de material semicondutores no mesmo nível que os mesmos são tratados nos materiais cristalinos. Em

geral as discussões de defeitos nas ligas são baseadas nos compostos binários que constituem os extremos das mesmas. A dependência das propriedades relacionadas aos defeitos é somente levada em conta utilizando argumentos da aproximação de cristal virtual (VCA - *Virtual Crystal Approximation*) [155–158]. Por esta razão propomos a unificação dos tratamentos das ligas semicondutoras com os utilizados correntemente no estudo de defeitos em compostos binários.

Para ilustrar esta unificação de métodos, consideramos neste capítulo a vacância de nitrogênio V_N^q carregada (subrede de ânions) na liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [159]. Esta liga é relativamente bem entendida no tocante a geometria das posições atômicas, parte energética e estrutura eletrônica, sendo utilizada em dispositivos optoeletrônicos baseados em nitretos [160]. Os compostos binários AlN e GaN não são muito diferentes entre si no que concerne a ionicidade e intensidade das ligações químicas. O desempenho entre estes dois materiais na fase wurtzita é de cerca de 2,5% a 4,1% para as constantes a e c respectivamente. Os coeficientes de expansão térmica variam entre 5,6 (3,2) e 4,2 (5,3) $\times 10^{-6}$ K na direção do eixo a (eixo c) para GaN e AlN [161] que também facilita o crescimento de interfaces entre os dois materiais.

A vacância de nitrogênio é um defeito importante a ser considerado em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tanto do ponto de vista físico como tecnológico. Este defeito de ponto ocorre na subrede de ânions da liga que é quimicamente ordenada e portanto diretamente influenciada pela vizinhança variável de átomos de Ga e Al na subrede de cátions da liga. A vacância de nitrogênio dá origem à autodopagem tipo n em GaN [162–164] pelo menos no âmbito de cálculos de primeiros princípios. O estado do tipo s (a_1) da vacância neutra é ressonante e situa-se abaixo do máximo da banda de valência (VBM - *Valence Band Maximum*). O estado do tipo p , t_2 , apresenta *splitting* em um singlete e um dubleto, ambos localizando-se em ressonância com os estados do fundo da banda de condução. O largo *splitting* entre os estados a_1 e t_2 é um fenômeno característico em GaN. Devido ao reduzido tamanho dos átomos de N em comparação com os de Ga, as distâncias entre dois átomos vizinhos de Ga é comparável à verificada no *bulk* de Ga metálico. Para a vacância neutra V_N^0 , o elétron no singlete derivado do estado t_2 é transferido para os estados mais baixos da banda de condução, ou seja, a vacância de nitrogênio age como um doador em GaN. Para frações molares $x > 0,5$, cálculos na aproximação *tight binding* [155] mostraram que os níveis a_1 e t_2 da vacância de nitrogênio encontram-se no *gap* fundamental da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Por outro lado, de acordo com vários trabalhos na literatura a energia de formação da vacância neutra de nitrogênio é relativamente alta tanto em GaN [162–165] como em AlN [158, 165], indicando que este defeito não deve ocorrer em concentrações consideráveis.

Neste capítulo apresentamos uma combinação do método de expansão em *clusters*, aproximação quaquímica generalizada para ligas $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ e tratamento de supercélula para defeitos de ponto. As vacâncias carregadas de nitrogênio V_N^q criadas em "cristais" que modelam as ligas são consideradas como exemplo. Estudamos a estrutura, a parte energética e os níveis eletrônicos deste defeito de ponto bem como sua dependência com a composição da liga x , estado de carga q e nível de dopagem de fundo. As considerações são restritas às ligas de estrutura cúbica (zincblende) no limite dos compostos binários ordenados. Tem sido verificado que as ligas na fase wurtzita e cúbica apresentam energias de formação e estrutura eletrônica de defeitos bastante similares [166]. Nossos estudos são baseados em cálculos de energia total por métodos *ab initio* e a posições de todos os átomos nas supercélulas são relaxadas a fim de se encontrar a geometria que minimiza a energia total. Os cálculos incluem polarização de *spin* a menos que o contrário seja explicitamente mencionado. A fim de verificar nossos resultados para energias de formação e níveis de ionização, realizamos cálculos em supercélulas maiores para as composições extremas da liga $x = 0$ (GaN) e $x = 1$ (AlN). A seguir descrevemos os métodos e as aproximações utilizadas.

4.2 Métodos

Nossos cálculos são baseados em DFT-LDA. Após a determinação das posições atômicas relaxadas em um cálculo sem polarização de *spin* [12], esta é levada em conta em um novo cálculo que utiliza essas

novas posições como posições iniciais. Adotando este procedimento, a otimização da geometria é feita utilizando-se menos memória computacional e menor tempo. A energia de troca e de correlação por elétron é descrita seguindo a parametrização de Perdew e Zunger [28]. No caso em que a polarização de *spin* é considerada, a energia de correlação para uma polarização arbitrária é determinada por se utilizar uma interpolação padrão [167] entre o caso não *spin* polarizado e o totalmente *spin* polarizado.

Além dos elétrons de valência do Ga, Al e N, os estados *3d* rasos de caroço do Ga são tratados explicitamente. A interação dos elétrons com o caroço atômico é tratada por pseudopotenciais de Vanderbilt sem conservação de norma [31]. Eles permitem uma considerável suavização dos potenciais para os elementos da primeira linha da tabela periódica como o N, os quais não possuem elétrons *p* na região do caroço, bem como uma suavização da atração de níveis rasos de caroço de elétrons *d* [142]. A fim de evitar erros devido ao uso da aproximação de caroços atômicos "congelados" (*frozen cores*), correções não lineares são consideradas na geração dos pseudopotenciais [23]. O uso destes pseudopotenciais ultrasuaves permite como vantagem adicional, a restrição da expansão em ondas planas das autofunções de uma partícula até uma energia de corte (*cutoff*) de 15,4 Ry para Al, 17,7 Ry para Ga e 14,9 Ry para N. Estes valores foram cuidadosamente testados para cristais *bulk* de GaN e suas superfícies [168, 169].

As integrais no espaço *k* são aproximadas por somas sobre redes de pontos especiais *k* na porção irreduzível da zona de Brillouin geradas segundo o esquema de Monkhorst-Pack [35]. Uma rede de pontos *k* de $4 \times 4 \times 4$ para as células cúbicas simples de 8 átomos (*sc-simple cubic*) é também utilizada em testes com células cúbicas de corpo centrado (*bcc-body centered cubic*) de 32 átomos e células *sc* de 64 átomos. Para supercélulas *sc* de 216 e 512 átomos uma rede de $2 \times 2 \times 2$ é suficiente para garantir a convergência da energia total. Nossos cálculos utilizam o método do gradiente conjugado para a minimização da energia total. As equações de Kohn-Sham de uma partícula [12] são resolvidas por meio do método de minimização de banda por banda. Mais especificamente o pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* ou VASP é utilizado [38].

Com a constante de rede $a = 4,46$ (4,34) Å otimizada para GaN (AlN), determina-se um *gap* fundamental direto (indireto) de $E_g = 2,03$ (3,29) eV e potenciais químicos $\mu(\text{IIIN}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) = -13,94$ (16,40) eV/par em cálculos DFT-LDA. Em cálculos *ab initio* na aproximação de pseudopotencial, estes potenciais químicos correspondem em módulo à energia coesiva destes compostos. Para o *bulk* dos metais do grupo III foi utilizada uma estrutura *fcc* o que resulta em $\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) = -3,58$ eV/átomo e $\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) = -4,19$ eV/átomo em concordância com resultados obtidos por outros autores [170]. A menos do conhecido efeito da LDA de superestimar a energia de ligação, os valores calculados estão em boa concordância com os experimentais $\mu(\text{IIIN}_{\text{bulk}}^{\text{exp}}) = -8,96$ (-11,52) eV/par para GaN (AlN) [116] e $\mu(\text{III}_{\text{bulk}}^{\text{exp}}) = -2,78$ (-3,34) eV/átomo para Ga (Al) [83].

4.3 Tratamento da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Para a descrição de ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ foram seguidos os métodos de expansão em *clusters* [143, 144] e a aproximação quiquímica generalizada (CQCA) [146]. Utilizando a aproximação de supercélula, o "cristal" pode ser dividido na subrede de cátions (sítios de Ga e Al) e na subrede de ânions (sítios de N). Se a subrede de ânions é bem ordenada, esta não participa da parte estatística do problema e a liga ternária pode ser denominada pseudobinária.

Na subrede de cátions, consideramos *N* sítios que são aleatoriamente ocupados por $N_{\text{Al}} = xN$ átomos de alumínio e $N_{\text{Ga}} = (1 - x)N$ átomos de Ga. O sistema é composto por *M clusters* de $2n$ átomos ($N = nM$) cada um dos quais é tratado independentemente. Para uma dada configuração da liga, os *clusters* são arranjados em $(J + 1)$ classes cada uma correspondendo a distintas energias totais (por par de átomos) dos *clusters*, ϵ_j , com $j = 0, \dots, J$. Cada classe contém M_j *clusters* com a mesma energia ϵ_j de modo que o número total de *clusters* é dado por:

Tabela 4.1: Parâmetros característicos dos *clusters* de 8 átomos $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ na simulação de uma liga zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. São eles a constante de rede de equilíbrio a (em Å), o *gap* fundamental de energia E_g (em eV), o *bulk modulus* à temperatura constante B_o (em Mbar), sua derivada com relação à pressão B'_o e a energia total do *cluster* ϵ_j (em eV/par). Para comparação, as energias $\epsilon_j^* = E_{tot}(j)/N$ obtidas para as supercélulas de 64 átomos, após relaxação das posições atômicas são também apresentadas.

Parâmetro	Ga_4N_4	$\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	$\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	Al_4N_4
a	4,465	4,435	4,404	4,372	4,341
E_g	2,01	2,60	3,08	3,41	3,29
B_o	1,99	2,02	2,03	2,04	2,06
B'_o	4,28	4,10	4,02	4,01	3,97
ϵ_j	-13,953	-14,562	-15,172	-15,783	-16,395
ϵ_j^*	-13,957	-14,563	-15,171	-15,780	-16,392

$$M = \sum_{j=0}^J M_j. \quad (4.1)$$

As frações do número total de *clusters* com a mesma energia ϵ_j , $x_j = M_j/M$, satisfazem a condição

$$\sum_{j=0}^J x_j = 1. \quad (4.2)$$

Além da diferença em energia, as diferentes classes diferem com relação ao número de átomos de Al, n_j e o número de átomos de Ga, $(n - n_j)$. Estes números satisfazem ao seguinte vínculo relacionado à composição x , ou fração molar de átomos de Al:

$$\sum_{j=0}^J n_j x_j = nx. \quad (4.3)$$

A relação acima é um caso especial da média ponderada sobre todas as configurações com pesos dependentes da composição x da liga e em geral dependentes também da temperatura T . Esta média configuracional para uma propriedade P é descrita por

$$P(x) = \sum_{j=0}^J x_j(x, T) P_j, \quad (4.4)$$

onde P é uma propriedade de interesse da liga pseudobinária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e P_j são as propriedades dos *clusters* em cada classe j . A equação (4.3) se refere a um caso particular de (4.4) onde $P(x) = x$ e $P_j = n_j/n$.

No caso de ligas sem defeitos de ponto, os *clusters* apropriados são os de $n = 4$ constituídos por cubos de 8 átomos, sendo 4 átomos de nitrogênio e 4 cátions (Ga e Al). Para este caso há cinco classes de *clusters* $j = 0, 1, 2, 3$ e 4 ($J = 4$) os quais podem ser numerados de acordo com o número de átomos de Al, $n_j = 0, 1, 2, 3$ e 4 ou com o número de átomos de Ga, $(n - n_j) = 4, 3, 2, 1$ e 0 . As classes de *clusters* podem então ser nomeadas como $\text{Al}_0\text{Ga}_4\text{N}_4$, $\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$ e $\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$ e $\text{Al}_4\text{Ga}_0\text{N}_4$. Em cada classe o número de átomos de Al e de Ga é fixo e degenerescência em cada classe, ou o número de *clusters* que pertencem a ela, é dada pelo número de maneiras de se arranjar os 4 átomos de Ga e/ou Al no *cluster* de 8 átomos

Figura 4.1: Vizinhanças da vacância de nitrogênio (circunferência pontilhada ao centro) para as cinco classes de *clusters* j consideradas na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Os círculos cheios representam átomos de nitrogênio e os círculos sombreados átomos de Ga e Al.

$$g_j = \binom{4}{j} = \frac{4!}{j!(4-j)!}. \quad (4.5)$$

Visto que as ligas não são sistemas cristalinos é de se esperar que os átomos não permaneçam nas posições usuais da estrutura zincblende nas classes $j = 1, 2$ e 3 . Também as constantes de rede que minimizam a energia para estas classes de *clusters* têm que ser otimizadas para a particular estrutura. Os principais parâmetros relacionados às classes são apresentados na tabela 4.1. Para uma mesma classe as energias totais e portanto as constantes de rede que otimizam estes parâmetros são iguais. Exceto pelo *gap* fundamental, o parâmetro de rede a , o *bulk modulus* B_0 , a derivada primeira do *bulk modulus* com relação à pressão P , B'_0 em $(B = B_0 + B'_0 \cdot P)$, a energia total por par de átomos ϵ_j varia monotonicamente e quase que linearmente com o aumento de j .

A vantagem da utilização de cubos de 8 átomos como *clusters* fundamentais é a facilidade de conexão do método de supercélula usado para o tratamento de defeitos em cálculos *ab initio*. No caso de vacâncias de nitrogênio, a combinação de oito cubos de *clusters* $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ com a mesma orientação produz uma supercélula *sc* de 64 átomos que, em princípio se presta ao cálculo de níveis de defeito. A fim de levar em conta o efeito da remoção do átomo de nitrogênio comparamos o efeito da relaxação das posições atômicas entre uma supercélula de 64 átomos e outra de 8 átomos do material sem o defeito. Os átomos na subrede de nitrogênio são ligeiramente deslocados no caso de 64 átomos em comparação com o de 8 átomos. Entretanto este efeito não altera significativamente as energias totais $\epsilon^* = E_{tot}(j)/N$ significativamente como mostrado na tabela 4.1. A superfície da supercélula de 64 átomos é da mesma forma "coberta" por átomos de nitrogênio e podemos afirmar que os novos *clusters* são ainda estatisticamente independentes.

Em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, o menor número de átomos por célula para a simulação de ligas é 8, com 4 átomos de N e os restantes Ga e/ou Al. Com células de 8 átomos pode-se simular 5 composições ($0 \leq x \leq 1$), com 16 átomos 9 composições, com 32 átomos 17 composições, com 64 átomos 33 composições e em geral com $2n$ átomos $n + 1$ composições. Como o número de classes e configurações na classe se tornaria muito grande com 64 átomos e o número de cálculos impraticável, utilizamos somente as configurações que

Figura 4.2: Excesso das populações dos *clusters* de $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ ($j = 0, \dots, 4$) para três diferentes temperaturas.

podem ser geradas pela repetição das 5 células de 8 átomos formando cubos de 64 átomos. A vacância foi simulada, retirando-se um átomo de N da origem, o que é equivalente a retirar um átomo de N do centro da célula. Na figura 4.1 mostramos a vizinhança da vacância de nitrogênio para representantes das cinco diferentes classes $j = 0, 1, 2, 3$ e 4 . A degenerescência g_j são quebradas somente quando ocorrem inhomogeneidades espaciais nos *clusters*, ou seja, quando há algum mecanismo que abaixa a simetria dos mesmos [146]. A necessidade de se utilizar células maiores no estudo de defeitos se deve ao fato de haver interação Coulombiana que pode haver entre as supercélulas imagem que compõe o chamado supercristal. Mesmo a vacância em seu estado neutro pode introduzir componentes de dipolo ou quadrupolo elétrico que influem no cálculo da energia total.

Devido ao uso do método de supercélula em um cálculo de 8 átomos o *gap* fundamental de AlN, por exemplo, é direto em oposição ao *gap* indireto determinado por um cálculo de 2 átomos. Levando em consideração o efeito da utilização do método de supercélula, a razão para descontinuidade no *gap* fundamental é a transição de *gap* direto de GaN para o *gap* indireto de AlN. O *gap* direto $\Gamma\Gamma$ é alargado consideravelmente para os compostos GaN (2,03 eV) e AlN (4,46 eV) em células de 2 átomos. Por outro lado o *gap* ΓX apresenta variação maior de 6,26 eV para GaN e 3,29 eV para AlN. A liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ possui um pequeno fator de encurvamento (*bowing factor*) para cima dos *gaps* $\Gamma\Gamma$ ($b_{\Gamma\Gamma} = 1,34$ eV) e na direção ΓX ($b_{\Gamma X} = 0,69$ eV). Os fatores de encurvamento $b_{\Gamma\Gamma, \Gamma X}$ são determinados a partir do ajuste de uma curva com cinco pontos dos *gaps* de energia ($x = j/4$ com $j = 0, 1, 2, 3$ e 4) pela expressão

$$E_g^{\Gamma\Gamma, \Gamma X}(x) = a_{\Gamma\Gamma, \Gamma X} + c_{\Gamma\Gamma, \Gamma X} \cdot x + b_{\Gamma\Gamma, \Gamma X} \cdot x(1 - x), \quad (4.6)$$

onde $b_{\Gamma\Gamma, \Gamma X}$ é o fator de encurvamento $a_{\Gamma\Gamma, \Gamma X} = E_g^{\Gamma\Gamma, \Gamma X}(0)$ e $c_{\Gamma\Gamma, \Gamma X} = E_g^{\Gamma\Gamma, \Gamma X}(1) - E_g^{\Gamma\Gamma, \Gamma X}(0)$.

Tabela 4.2: Número possível e simetria dos *clusters* $\text{Al}_8\text{Ga}_{8(4-j)}\text{N}_{32}$ nas cinco classes $j = 0, 1, 2, 3$ e 4 após a criação da vacância de nitrogênio e deslocamentos dos átomos primeiros vizinhos de acordo com as simetrias T_d , C_{3v} e D_{2d} . O número de *clusters* é dado entre parêntesis.

j	T_d	C_{3v}	D_{2d}
0	T_d (1)	C_{3v} (1)	D_{2d} (1)
1	C_{3v} (4)	C_{3v} (1) + C_{1h} (3)	C_{1h} (4)
2	C_{2v} (6)	C_{1h} (3) + C_{1h} (3)	C_{2v} (2) + C_2 (4)
3	C_{3v} (4)	C_{3v} (1) + C_{1h} (3)	C_{1h} (4)
4	T_d (1)	C_{3v} (1)	D_{2d} (1)

Numa solução regular de um material sólido, que equivale a um sólido à temperatura $T \rightarrow \infty$, as probabilidades de ocorrência em um *cluster* na classe j são calculadas por

$$x_j^0 = g_j x^{n_j} (1 - x)^{4-n_j}. \quad (4.7)$$

Para um *cluster* real, as frações x_j dependem das energias por par de átomos ϵ_j e da temperatura T . Aplicando as condições (4.2) e (4.3) à expressão da energia livre obtida a partir da função de partição e minimizando esta energia com relação aos parâmetros x_j a uma dada temperatura T e composição x , os x_j podem ser determinados. O problema reduz-se ao cálculo da raiz real positiva de um polinômio de grau J na quantidade desconhecida $\eta = e^{\beta\mu(\text{Ga})}$ [146, 160] ($\mu(\text{Ga})$ é o potencial químico do Ga):

$$\sum_{j=0}^J [(nx - n_j)g_j e^{-\beta\epsilon_j}] \eta^j = 0, \quad (4.8)$$

onde as energias ϵ_j são as energias por par cátion-N, $\beta = (k_B T)^{-1}$ e k_B é a constante de Boltzman. Os coeficientes x_j para uma dada raiz η são então determinados por:

$$x_j = \frac{g_j \eta^j e^{-\beta\epsilon_j}}{\sum_{k=0}^J g_k \eta^k e^{-\beta\epsilon_k}}. \quad (4.9)$$

Sabe-se que para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a aproximação de solução regular de um sólido é uma boa aproximação já para temperaturas muito baixas [160]. De fato, na figura 4.2 pode-se verificar que as diferenças $(x_j - x_j^0)$, ou os excessos das populações de *clusters*, versus composição x são da ordem de 10^{-3} para as temperaturas 800 K, 950 K e 1100 K. Embora os coeficientes x_j na expressão (4.7) da solução regular de um sólido pudessem ser utilizados no caso particular da liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, sem mudança quantitativa dos resultados, usamos os coeficientes $x_j(x, T)$ correspondentes à temperatura de 950 K.

O método de supercélula foi utilizado para modelar as vacâncias carregadas de nitrogênio na aproximação de pseudopotenciais e ondas planas. Esta aproximação permite a simulação de diferentes estados de carga $q = 0, 1+, 2+$ e $3+$ para a vacância V_N^q . No caso dos estados carregados, os elétrons são removidos da supercélula para um reservatório hipotético e não interagente de forma que não contribuem para o potencial de troca e de correlação bem como o potencial de Hartree. Uma densidade de carga de fundo é espalhada uniformemente ao longo de toda a supercélula de maneira a mantê-la neutra.

Como mencionado anteriormente, uma supercélula de 64 átomos é em princípio uma boa representação para a liga modelada pelos *clusters* de 8 átomos. Sem a introdução da vacância, as supercélulas de 64 átomos são simplesmente um arranjo de tamanho expandido dos cinco *clusters* básicos. Quando o átomo de nitrogênio é removido, a degenerescência g_j pode em princípio ser levantada se o sistema

tiver uma preferência para a relaxação em uma simetria mais baixa que a original, ou seja se ocorre a chamada distorção de Jahn-Teller. Como consequência da disposição dos átomos nos cubos de 8 átomos, vizinhanças quimicamente diferentes podem ocorrer ao redor da vacância. Para cristais zincblende existe a possibilidade de redução da simetria local de T_d para D_{2d} , C_{3v} ou C_{2v} . A simetria C_{2v} não é considerada por causa da restrição aos estados positivos de carga.

Para verificar a ocorrência de uma distorção de Jahn-Teller em uma simetria qualquer, deve-se induzir uma determinada simetria no "cristal" por meio de deslocamentos das posições atômicas dos vizinhos à vacância. Para simular a simetria do tipo C_{3v} desloca-se um dos quatro átomos vizinhos na direção do eixo C_3 que passa pelo mesmo. No caso da simetria do tipo D_{2d} basta aproximar átomos vizinhos dois a dois ao longo da linha que os une distorcendo o tetraedro original. Os *clusters* que simulam as ligas ($j = 1, 2, 3$) já possuem *a priori* uma simetria diferente da estrutura zincblende, razão pela qual utilizamos a expressão simetria do tipo C_{3v} , D_{2d} etc. A maneira prática de verificar a quebra da degenerescência nos casos em que há alteração da homogeneidade espacial é realizar cálculos sem relaxação das posições atômicas para todos os *clusters* em todas as classes j verificando as diferenças nas energias totais e consequentemente o surgimento de subclasses. Na tabela 4.2 apresentamos as quebras de degenerescência quando se induz uma simetria C_{3v} ou D_{2d} bem como as simetrias locais resultantes. Os fatores de degenerescência na simetria do tipo T_d são $g_0 = 1$, $g_1 = 4$, $g_2 = 6$, $g_3 = 4$ e $g_4 = 1$ e temos quatro classes de *clusters*, a classe $j = 0$ possui uma configuração possível ($C1$), a classe $j = 1$ possui quatro configurações ($C1, C2, C3, C4$) e assim por diante. No caso da simetria T_d todos os *clusters* em uma mesma classe permanecem energeticamente equivalentes. No caso da simetria tipo C_{3v} as classes $j = 1, 2$ e 3 se dividem em duas subclasses com 3 e $\frac{4!}{j!(4-j)!} - 3$ elementos. Para a simetria do tipo D_{2d} somente a classe com número igual de átomos de Ga e Al se divide em duas subclasses com 2 e 4 átomos respectivamente. Para efeito de cálculos com relaxação tomamos apenas um *cluster* representativo da subclasse que é formada. No caso de subdivisão das classes, a representação de Connolly-Williams (equação (4.4)) para a média configuracional da propriedade P pode ser generalizada por

$$P(x) = \sum_{j=0}^J x_j \frac{1}{g_j} \sum_{i=1}^{g_j} P_{ji}. \quad (4.10)$$

onde P_{ji} é uma propriedade que depende da classe j de *clusters* e também agora das propriedades individuais de cada configuração de *cluster* i dentro da classe.

A estabilidade do defeito é determinada principalmente pela sua energia de formação Ω_f . No equilíbrio termodinâmico a concentração C das vacâncias V_N^q são determinadas de acordo com o formalismo de Zhang e Northrup por [151]

$$C = \mathcal{N}_s e^{\frac{S_f}{k_B}} e^{-\frac{\Omega_f}{k_B T}}, \quad (4.11)$$

onde $\mathcal{N}_s$ é a concentração de sítios de nitrogênio no material, S_f é a entropia de formação do defeito e k_B é a constante de Boltzman. A energia de formação da vacância V_N^q no estado de carga q na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é calculada por [54]

$$\Omega_f(V_N^q, x, \mu(N), E_F) = E_{tot}(V_N^q, x) - N\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) + \mu(N) + qE_F. \quad (4.12)$$

A energia total $E_{tot}(V_N^q, x)$ como função da composição x resulta da soma ponderada das energias $E_{tot}(V_N^q, j, i)$ sobre as classes j e configurações i dos *clusters*. E_F é o nível de Fermi que determina o potencial químico do reservatório de elétrons e $\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ é o potencial químico da liga. A vacância é criada em uma liga com 32 pares cátion-nitrogênio ($N = 32$), de forma que o potencial químico da liga é definido em termos da energia total da supercélula de $2N$ átomos dividida pelo número de pares de átomos e ponderada sobre todas as classes. No caso mais simples onde não há subdivisão das classes de *clusters* tem-se que

Figura 4.3: Potencial químico calculado $\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ (linha contínua) e calor de formação $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ (linha pontilhada) estimado através de dados experimentais para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ versus composição x .

$$\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^J x_j E_{tot}(j), \quad (4.13)$$

onde as energias totais $E_{tot}(j)$ correspondem aos *clusters* de $2N$ átomos com $8j$ átomos de Al, $8(4-j)$ átomos de Ga e 32 átomos de nitrogênio.

4.3.1 Potenciais químicos

No equilíbrio termodinâmico as transferências dos reservatórios de partículas (átomos ou elétrons) ocorre numa razão constante de acordo com a conhecida lei de ação de massas [52]. Esta situação de equilíbrio é traduzida em termos de potenciais químicos para a liga por

$$\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x\mu(\text{Al}) + (1-x)\mu(\text{Ga}) + \mu(\text{N}). \quad (4.14)$$

Como consequência da expressão (4.14), somente o potencial químico dos ânions ou o dos cátions pode ser escolhido livremente. As contribuições individuais de $\mu(\text{Ga})$ e $\mu(\text{Al})$ para o potencial dos cátions é fixada pela composição x . Sob condições extremamente ricas em uma determinada espécie química seu potencial químico se iguala ao potencial correspondente a seu reservatório de material *bulk*: $\mu(X) = \mu(X_{bulk})$ ($X=\text{Al}$, Ga e N). A faixa de variação dos potenciais químicos não é totalmente livre mas sujeita a vínculos. O principal critério para a determinação do limite superior de variação do potencial da espécie química é que este deve ser menor ou igual a seu correspondente reservatório, ou seja, a forma mais estável de seu material *bulk* ou estrutura molecular. Como o valor do potencial químico do reservatório serve como referência, é conveniente definir variações em relação a essa quantidade, $\Delta\mu(X) = \mu(X) - \mu(X_{bulk})$ de

forma que $\Delta\mu(\text{X}) = 0$ significa condições de preparação ricas em X. O limite inferior do potencial químico é determinado pelo calor de formação da liga ternária

$$\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}) + (1-x)\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}) + \mu(\text{N}_{\text{bulk}}) - \mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}). \quad (4.15)$$

A relação (4.15) é escrita de maneira que o calor de formação descreve uma reação exotérmica. Combinando a lei de ação de massas (expressão (4.14)) com a expressão do calor de formação chega-se a uma relação em termos das variações dos potenciais químicos

$$-\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x\Delta\mu(\text{Al}) + (1-x)\Delta\mu(\text{Ga}) + \Delta\mu(\text{N}). \quad (4.16)$$

Desta forma, condições de preparação ricas em nitrogênio ou ricas em cátions são descritas como $\Delta\mu(\text{N}) = 0$ e $x\Delta\mu(\text{Al}) + (1-x)\Delta\mu(\text{Ga}) = 0$ respectivamente. Como limites inferiores temos

$$\begin{aligned} -\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) &\leq \Delta\mu(\text{N}), \\ x\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}) + (1-x)\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}) &\leq 0. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Potenciais ultrasuaves e sem conservação de norma para N em princípio não permitem um cálculo acurado das moléculas de nitrogênio livres. Por esta razão a quantidade $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ é estimada por meio de resultados experimentais, enquanto que as demais energias são obtidas através de cálculos. Da energia de dissociação da molécula de N_2 [171] obtem-se o potencial químico $\mu(\text{N}_{\text{bulk}}^{\text{exp}}) = -4,90$ eV. Juntamente com o potencial químico $\mu(\text{III}_{\text{bulk}}^{\text{exp}})$ para os compostos binários -8,96 (GaN) e -11,52 eV/par de átomos (AlN) [116] e os correspondentes aos metais do grupo III -2,78 (Ga) e -3,34 eV/átomo [83], determina-se $\Delta H_f(\text{GaN}) = 1,28$ eV e $\Delta H_f(\text{AlN}) = 3,28$ eV. A dependência linear em j das energias ϵ_j na tabela 4.1 sugere uma variação linear em x para $\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ calculado pela expressão (4.13). Por esta razão também consideramos uma variação linear em x para o calor de formação da liga $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = (1,28 + 2,00x)$ eV. Na figura 4.3, mostramos a variação do potencial químico calculado por (4.13) com relação à composição x em conjunto com o calor de formação interpolado linearmente de valores experimentais.

Os valores calculados de $\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}^{\text{teo}})$ e $\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}^{\text{teo}})$ e os valores do calor de formação $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ são então combinados para se determinar o potencial químico para os átomos de nitrogênio que no caso das ligas é mais conveniente para ser usado como parâmetro independente:

$$\mu(\text{N}) = \mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) - x\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) - (1-x)\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) + \Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) + \Delta\mu(\text{N}) \quad (4.18)$$

na expressão (4.12). Utilizando os valores calculados $\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) = -3,58$ eV/átomo e $\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) = -4,19$ eV/átomo na expressão (4.18), obtem-se o potencial químico dos átomos de nitrogênio para uma dada composição x e certas condições de preparação definidas pela flutuação de $\Delta\mu(\text{N})$. As equações (4.12) e (4.18) são utilizadas para as diferentes classes j de *clusters* substituindo x por $j/4$.

A energia de formação (4.12) para as vacâncias de nitrogênio também depende do potencial químico dos elétrons E_F . No caso dos cristais de compostos binários GaN e AlN, pode-se dividir esta quantidade como $E_F = E_V + \epsilon_F$ onde E_V é o valor máximo do topo da banda de valência (VBM) do cristal zincblende. A energia de Fermi reduzida ϵ_F varia no intervalo do *gap* de energia $0 \leq \epsilon_F \leq E_g$. Como valores para os *gaps* de energia utilizamos os valores calculados que incluem correções de quasipartícula [172], os quais representam os melhores valores teóricos em concordância com resultados experimentais: $E_g = 3,1$ eV (GaN) e $4,9$ eV (AlN). Devido à aproximação de supercélula perde-se a referência em energia entre o sistema "bulk" e o sistema com vacância e um alinhamento se faz necessário. Comparando o espectro de energia dos dois diferentes sistemas, concluiu-se que os estados s do fundo da banda de valência podiam ser usados para o alinhamento. Os deslocamentos em energia devido a esse alinhamento são pequenos no caso da vacância neutra (28 meV e 24 meV respectivamente para GaN e AlN) chegando a 0,1 eV no caso do estado de carga $q = 3+$.

Definir a variação do nível de Fermi no caso das ligas é mais complicado, visto que a formação da liga de material semiconductor adiciona estados com dispersão no que podem ser chamados "topo da banda de valência" e "fundo da banda de condução". Para não correr o risco de variar a energia de Fermi reduzida nestes apêndices da banda de condução ou valência, permitimos a variação de ε_F somente no intervalo do *gap* mínimo da liga, ou seja, $0 \leq \varepsilon_F \leq E_g(\text{GaN})$. Como existe uma descontinuidade em energias absolutas entre o VBM do GaN e do AlN, há também a necessidade de realizar um alinhamento para garantir que a variação de ε_F tenha como mínimo real o topo da banda de valência da liga de composição x ou *cluster* da classe j . Consequentemente a posição da energia de Fermi para a classe de *clusters* j é escrita como

$$E_F = E_V(j) + \Delta E_V(j) + \varepsilon_F, \quad (4.19)$$

onde $\Delta E_V(j)$ é a descontinuidade do topo da banda de valência entre os *clusters* $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ com relação ao *cluster* $\text{Al}_0\text{Ga}_4\text{N}_4$ ou GaN puro. A descontinuidade $\Delta E_V(j)$ envolve a comparação entre energias absolutas entre compostos diferentes. Como mencionado acima, mesmo no caso do sistema *bulk* e do mesmo sistema com vacância, a aproximação de supercélula introduz a necessidade de um alinhamento do VBM. Com relação à posição do VBM, verificamos que existe um comportamento linear com relação a j nos *clusters*, o que sugere a aproximação

$$\Delta E_V(j) = \frac{j}{4} \cdot \Delta E_V, \quad (4.20)$$

onde ΔE_V é a descontinuidade em valores absolutos de energia do VBM entre GaN e AlN. Para poder alinhar energias em sistemas distintos, como ligas de diferentes composições, constrói-se uma superfície dos materiais com algumas *camadas* de vácuo, por exemplo com a normal paralela ao eixo z , obtendo-se o potencial eletrostático em todo o espaço $V_{\text{ele}}(x, y, z)$. Integrando este potencial em x e y , obtem-se um potencial médio ao longo da direção z , $\bar{V}_z$ que tende a um valor constante na região de vácuo. A diferença entre estes valores de $\bar{V}_z$ na região de vácuo para materiais distintos pode ser usada para alinhar o topo da banda de valência, por exemplo. Os valores de $\bar{V}_z$ dependem muito da orientação da superfície e de quanto os efeitos de dipolo e compensação de carga (por exemplo passivação de *dangling bonds*) são importantes para a particular superfície. No entanto, os valores publicados na literatura não diferem muito [173, 174]. De acordo com os valores da referências [168] e [169] os potenciais médios $\bar{V}$ constantes na região de vácuo para superfícies $\langle 110 \rangle 1 \times 1$ de GaN e AlN são respectivamente 5,02 eV e 5,24 eV, de modo que $\Delta E_V = 0,22$ eV.

4.3.2 Níveis de ionização

As energias de formação $\Omega_f(V_N^q, E_F)$ estão relacionadas com os níveis de ionização dos defeitos e estes por sua vez com os níveis de defeito introduzidos no *gap* fundamental. O nível de ionização do tipo aceitador pode ser definido como a posição do nível de Fermi E_F no *gap* para a qual, o estado de carga da vacância muda do estado inicial $q + 1$ para o estado final q [44]

$$\varepsilon(q + 1/q) = E_{\text{tot}}(V_N^q, x) - E_{\text{tot}}(V_N^{q+1}, x) - E_V(x). \quad (4.21)$$

Por exemplo se $q = 0$, a energia de excitação $\varepsilon(1 + /0)$ representa a energia necessária para trazer um elétron do topo da banda de valência para o estado positivamente carregado da vacância que então se torna neutro. O topo da banda de valência dependente da composição x segue de acordo com a expressão (4.19)

$$E_V(x) = \sum_{j=0}^J x_j [E_V(j) + \Delta E_V(j)]. \quad (4.22)$$

De acordo com (4.22), $E_V(x)$ representa o topo da banda de valência do tipo GaN para os estados ocupados na liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. O máximo da banda de valência isoladamente é calculado por

Tabela 4.3: Energias totais (em eV) para os 5 *clusters* base para as simetrias do tipo T_d , C_{3v} e D_{2d} . São indicados também os resultados para as diferentes classes (C1 e/ou C2) dentro de um mesmo tipo de *cluster* quando é o caso.

T_d	Ga_4N_4	$\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	$\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	Al_4N_4
	C1	C1	C1	C1	C1
V_N^0	-433,41985	-452,34986	-471,38429	-490,36468	-509,49266
V_N^{1+}	-438,65052	-458,04410	-477,47969	-496,93646	-516,41755
V_N^{2+}	-441,53980	-461,20530	-480,94313	-500,72402	-520,56467
V_N^{3+}	-444,91934	-464,85832	-484,88587	-504,97745	-525,15161

C_{3v}	Ga_4N_4	$\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$		$\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$		$\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$		Al_4N_4
	C1	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1
V_N^0	-433,41954	-452,35002	-452,34971	-471,38398	-471,38458	-490,36469	-490,36488	-509,49256
V_N^{1+}	-438,65014	-458,04435	-458,04383	-477,47970	-477,47969	-496,93659	-496,93659	-516,41744
V_N^{2+}	-441,53953	-461,20607	-461,20499	-480,94305	-480,94271	-500,72425	-500,72354	-520,56463
V_N^{3+}	-444,91890	-464,85842	-464,85810	-484,88586	-484,88581	-504,97744	-504,97734	-525,15162

D_{2d}	Ga_4N_4	$\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$		$\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	Al_4N_4
	C1	C1	C1	C2	C1	C1
V_N^0	-433,41938	-452,34927	-471,38427	-471,38444	-490,36446	-509,49267
V_N^{1+}	-438,65080	-458,04403	-477,47970	-477,47968	-496,93652	-516,41754
V_N^{2+}	-441,53980	-461,20525	-480,94313	-480,94313	-500,72412	-520,56467
V_N^{3+}	-444,91934	-464,85832	-484,88587	-484,88587	-504,97745	-525,15161

$$E_V(x) = \sum_{j=0}^J x_j E_V(j). \quad (4.23)$$

A posição dos níveis de ionização de um defeito indica se o mesmo é doador, aceitador, ambos ou nenhum dos anteriores. Considerando os estados que são ocupados em cálculos das estruturas sem formação da vacância, concluímos que somente os estados positivamente carregados deveriam ser considerados e portanto somente os níveis de ionização $(1 + /0)$, $(2 + /1+)$ e $(3 + /2+)$. No caso de um defeito de caráter anfótero (ambos doador e aceitador) a diferença em energia entre os dois níveis $(q/q - 1)$ e $(q + 1/q)$ caracteriza a interação de um elétron ocupando os estados de vacância. Esta interação pode ser representada por meio de uma integral de Coulomb efetiva chamada energia de Hubbard (U), calculada por

$$\begin{aligned} U &= \varepsilon(q/q - 1) - \varepsilon(q + 1/q) \\ &= E_{tot}(V_N^{q+1}, x) + E_{tot}(V_N^{q-1}, x) - 2E_{tot}(V_N^q, x). \end{aligned} \quad (4.24)$$

4.4 Geometria dos *clusters*

Primeiramente estudamos a relaxação das posições atômicas para configurações não equivalentes em diferentes classes ou subclasses e nas três simetrias consideradas. Uma configuração de cada subclasse ou classe foi levada em conta neste estudo. Não encontramos nenhuma tendência para o emparelhamento

Tabela 4.4: Mudança nas posições dos átomos vizinhos à vacância V_N^q nas cinco classes de *clusters* formando a liga utilizando uma simetria inicial do tipo T_d . Os deslocamentos dos quatro cátions primeiros vizinhos são dados nas direções **b**, **p** e **n** em porcentagens do comprimento de ligação $d = a\sqrt{3}/4$ para cada classe j . As energias de formação Ω_f (4.26) correspondem a condições de preparação ricas em cátions e tipo p .

Vacância	Classe	Simetria local	Primeiros vizinhos	b(%)	p(%)	n(%)	Ω_f (eV)
V_N^0	0	T_d	Ga,Ga,Ga,Ga	-2,1	0,0	0,0	2,82
	1	C_{3v}	Al	0,5	0,0	0,0	2,85
			Ga,Ga	-3,2	-0,1	$\pm 0,1$	
			Ga	-3,2	0,1	0,0	
	2	C_{2v}	Al,Al	-0,6	-1,6	0,0	2,82
			Ga,Ga	-3,6	-2,6	0,0	
	3	C_{3v}	Ga	-3,2	0,0	0,0	2,87
			Al,Al	-0,5	0,5	$\pm 1,0$	
			Al	-0,5	-1,1	0,0	
	4	T_d	Al,Al,Al,Al	1,9	0,0	0,0	2,85
V_N^{1+}	0	T_d	Ga,Ga,Ga,Ga	0,6	0,0	0,0	0,24
	1	C_{3v}	Al	5,6	0,0	0,0	0,00
			Ga,Ga	-0,2	0,3	$\pm 0,6$	
			Ga	-0,2	-0,7	0,0	
	2	C_{2v}	Al,Al	5,2	-0,7	0,0	-0,15
			Ga,Ga	-1,7	0,8	0,0	
	3	C_{3v}	Ga	-3,2	0,0	0,0	-0,41
			Al,Al	4,1	-0,4	$\pm 0,7$	
			Al	4,1	0,8	0,0	
	4	T_d	Al,Al,Al,Al	2,8	0,0	0,0	-0,54
V_N^{2+}	0	T_d	Ga,Ga,Ga,Ga	7,3	0,0	0,0	0,07
	1	C_{3v}	Al	12,1	0,0	0,0	-0,29
			Ga,Ga	6,7	0,2	$\pm 0,3$	
			Ga	6,7	-0,3	0,0	
	2	C_{2v}	Al,Al	11,9	-0,4	0,0	-0,47
			Ga,Ga	6,1	0,4	0,0	
	3	C_{3v}	Ga	5,5	0,0	0,0	-0,91
			Al,Al	11,4	-0,3	$\pm 0,4$	
			Al	11,4	0,5	0,0	
	4	T_d	Al,Al,Al,Al	10,8	0,0	0,0	-1,14
V_N^{3+}	0	T_d	Ga,Ga,Ga,Ga	18,2	0,0	0,0	-0,40
	1	C_{3v}	Al	20,5	0,0	0,0	-0,85
			Ga,Ga,Ga	18,4	0,0	0,0	
	2	C_{2v}	Al,Al	20,7	0,1	0,0	-1,08
			Ga,Ga	18,5	-0,1	0,0	
	3	C_{3v}	Ga	18,5	0,0	0,0	-1,70
			Al,Al,Al	20,8	0,0	0,0	
	4	T_d	Al,Al,Al,Al	20,8	0,0	0,0	-2,12

Tabela 4.5: Bases ortonormais de vetores utilizadas para a projeção dos vetores deslocamento dos átomos primeiros vizinhos à vacância de nitrogênio.

Vetor	Primeiro vizinho			
	1	2	3	4
b	$(1, 1, 1)/\sqrt{3}$	$(-1, 1, -1)/\sqrt{3}$	$(-1, -1, 1)/\sqrt{3}$	$(1, -1, -1)/\sqrt{3}$
p	$(-1, -1, 2)/\sqrt{6}$	$(1, -1, -2)/\sqrt{6}$	$(1, 1, 2)/\sqrt{6}$	$(-1, 1, -2)/\sqrt{6}$
n	$(1, -1, 0)/\sqrt{2}$	$(-1, -1, 0)/\sqrt{2}$	$(-1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$(1, 1, 0)/\sqrt{2}$

de cátions vizinhos (simetria tipo D_{2d}) ou para um forte deslocamento de um só cátion vizinho com relação aos outros. Todas as simetrias induzidas resultam em mínimos de energia totais praticamente equivalentes para um mesmo estado de carga da vacância e para *clusters* com o mesmo número de átomos de Ga e Al como é mostrado na tabela 4.3. A razão para isto se deve ao fato de que para todos os estados na simetria original T_d os níveis degenerados t_2 que se encontram acima do mínimo da banda de condução permanecem não ocupados. Não há portanto necessidade de mudança de simetria para que o sistema atinja um mínimo de energia, ou seja uma distorção de Jahn-Teller. No caso de uma vizinhança da vacância de átomos não equivalentes, a redução de simetria ocorre naturalmente e é acompanhada de diferentes deslocamentos das posições atômicas, conforme a tabela 4.2. Para o cálculo de energias totais, energias de formação e níveis de ionização consideramos somente a simetria do tipo T_d .

Na tabela 4.4 mostramos as posições atômicas otimizadas para as diversas classes de *clusters* e diferentes estados de carga. Os deslocamentos dos quatro átomos primeiros vizinhos não equivalentes são descritos por meio de um sistema de coordenadas ortonormal centrado no sítio da vacância que possui um vetor na direção que corresponde à relaxação em modo respiratório **b** (direção determinada pela reta que liga o átomo primeiro vizinho ao sítio da vacância), uma componente de emparelhamento entre primeiros vizinhos **p** e uma outra componente **n** que é perpendicular às primeiras [154, 175]. Na tabela 4.5 as bases de vetores ortonormais são mostradas explicitamente.

As energias dos *clusters* que contêm as vacâncias são dadas com relação aos *clusters* do tipo *bulk*. O *bulk* de $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ é tomado como reservatório de átomos de nitrogênio e sob condições de preparação ricas em cátions (expressão (4.18)) tem-se

$$\mu(\text{N})|_{\text{rico em cátions}} = \mu(\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4) - \frac{1}{4} [j\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}^{\text{teo}}) + (4-j)\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}^{\text{teo}})] . \quad (4.25)$$

Após a ionização da vacância, o elétron é movido para um reservatório cuja energia é determinada pelo VBM de GaN. Em outras palavras, de acordo com a definição (4.12), as energias de formação listadas na tabela 4.4 são determinadas por

$$\Omega_f(V_N^q, j, i) = E_{\text{tot}}(V_N^q, j, i) - E_{\text{tot}}(j) + \mu(\text{N})|_{\text{rico em cátions}} + q[E_V(j) + \Delta E_V(j)] \quad (4.26)$$

que corresponde à energia de formação da vacância de nitrogênio sob condições de preparação rica em cátions e tipo *p* para o *cluster* na classe *j* e subclasse *i*.

Em contraste com os potenciais químicos (ou energias coesivas) mostrados na tabela 4.1, as energias de formação das vacâncias de nitrogênio carregadas não variam muito com o número de átomos de Ga e Al quando se considera condições de preparação rica em cátions e tipo *p*. No caso neutro as energias de formação são positivas e o valor em torno de 2,8 eV está entre os calculados por Neugebauer e Van de Walle [162, 163], Bogusławski *et al.* [164] e Mattila e Nieminen [165]. De acordo com a expressão (4.11), energias de formação negativas podem implicar em uma concentração de vacâncias que seria maior do que o número possível de sítios no composto. Da mesma forma que nossos resultados, muitos cálculos de primeiros princípios na literatura [158, 165] apresentam energias de formação negativas para a vacância

de nitrogênio em AlN. Observamos que a tendência para valores negativos se acentua para estados de carga mais alta para todas as classes de *clusters*. A inclusão da polarização de *spin* nos cálculos, influencia somente o caso V_N^{2+} , visto que neste caso um elétron permanece no nível a_1 e existe uma densidade de magnetização não nula. Em todos os outros casos a densidade de magnetização é praticamente nula. No caso V_N^{3+} o nível se encontra vazio e no caso V_N^{1+} o nível é preenchido por dois elétrons emparelhados. No caso da vacância neutra V_N^0 a polarização de *spin* desaparece porque o terceiro elétron ocupa estados do fundo da banda de condução os quais têm orientação de *spin* arbitrária.

As relaxações das posições atômicas ocorrem principalmente em modo respiratório. Existem pequenos desvios neste comportamento devido às variações dos átomos que ocupam os sítios de primeiros vizinhos à vacância. Os deslocamentos em modo respiratório b dos primeiros vizinhos dependem do estado de carga q e do número de átomos de Ga e Al na vizinhança do sítio da vacância de nitrogênio. No caso neutro, observa-se a tendência de uma relaxação radial para dentro ou *inwards* (radial para fora ou *outwards*) dos átomos de Ga (Al). Resultados anteriores previram uma relaxação radial para fora dos primeiros vizinhos à vacância em GaN, fato que pode ser consequência do uso de supercélulas pequenas de 32 átomos [162, 163]. O fato do comportamento de que alguns *clusters* no estado de carga $q = 1+$ apresentarem uma mudança no sinal de b pode ser explicado em termos da maior ou menor superposição (*overlap*) dos orbitais de ligações pendentes (*dangling bonds*) observada por exemplo em vacâncias de carbono em SiC [154]. O efeito de relaxação radial para fora se acentua com aumento do estado de carga da vacância, sendo que para $q = 3+$ os átomos primeiros vizinhos relaxam quase que exclusivamente em modo respiratório.

4.5 Formação da vacância

As energias de formação das vacâncias de nitrogênio V_N^q para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mostradas na figura 4.4, apresentam uma variação praticamente linear com a composição x seguindo com boa aproximação a lei de Vegard [176]. Devido à aplicação do método de supercélula, existem interações Coulombianas espúrias (interações de monopolo, dipolo, quadrupolo etc) entre defeitos as quais são mais acentuadas quanto menor é o tamanho da supercélula. Este efeito tem sido discutido por alguns autores na literatura e correções às energias totais dos sistemas com defeito têm sido propostas [177, 178]. Estas correções usualmente se aplicam a defeitos localizados, onde é clara a posição do nível de defeito com relação à banda de condução ou de valência. Para estados não localizados, ou seja, que se estendem ao longo de todo o cristal estas correções formalmente não se aplicam. Este é o caso da vacância de nitrogênio neutra e de seus mais altos estados de carga como ficará mais claro nas seções que seguem. Apenas para efeito de verificação do efeito dessas correções nas energias totais e energias de formação apresentamos na figura 4.4 os resultados sem (painel A) e com (painel B) a aplicação de correções de monopolo e dipolo-quadrupolo de acordo com o procedimento sugerido na referência [6] e utilizando constantes dielétricas calculadas para GaN ($\epsilon = 5,41$) [179] e AlN ($\epsilon = 4,46$) [180].

Quando não se consideram correções aos efeitos Coulombianos, a vacância em seu estado $q = 3+$ deve ser o defeito dominante sob condições de preparação tipo p . Por outro lado, os estados neutro e positivamente carregado $q = 1+$ são favorecidos sob condições de preparação ricas em elétrons ou tipo n . Somente perto do limite máximo de dopagem tipo n existe uma mudança drástica nas propriedades da energia de formação com relação à composição. Em torno da composição $x = 0,6$ o estado positivamente carregado $q = 1+$ das vacâncias se torna mais favorável que o estado neutro. Entretanto, neste limite de dopagem as vacâncias de nitrogênio não ocorreriam em número apreciável dadas as altas energias de formação.

A inclusão das correções mencionadas faz com que a vacância V_N^{1+} tenha maior probabilidade de ser formada sob condições de preparação tipo p ou com falta de elétrons. Sob condições tipo n as vacâncias nos estados neutros são ainda as mais favorecidas mas a mudança de comportamento observada anteriormente por volta da concentração $x = 0,6$ é observada agora praticamente quando $x = 1$ ou em

A

B

Figura 4.4: Energias de formação das vacâncias de nitrogênio carregadas na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como função da composição x (fração molar de Al) para condições de preparação (a) tipo p e (b) tipo n . Os painéis superiores (A) mostram os resultados sem a aplicação de correções de dipolo e quadrupolo enquanto que os painéis inferiores (B) incluem as correções sugeridas na referência [6].

AlN. A ordenação dos estados de carga com relação à energia de formação crescente é mudada de 3+, 2+ e 1+ sem correções para 1+, 2+ e 3+ no caso de condições de preparação tipo *p*. Pela aplicação das correções de monopolo, dipolo e dipolo-quadrupolo, verifica-se que os efeitos Coulombianos podem mudar qualitativa e quantitativamente os resultados obtidos. No entanto, devido ao fato de não termos propriamente estados localizados de defeito, um outro procedimento será utilizado para a supressão desses efeitos na seção 4.8.

4.6 Interpretação de níveis de uma partícula

Para a discussão do efeito da carga na vacância de nitrogênio na estrutura eletrônica com relação à composição x , estudamos a densidade de estados eletrônica (DOS - *Density of States*) na região do *gap* fundamental da liga. As curvas de densidade de estados permitem um alinhamento mais fácil dos picos com relação ao material *bulk*. Com as curvas de densidades de estados dos *clusters* expandidos de 64 átomos foi feita a média configuracional de acordo com a expressão (4.4) e os resultados correspondentes à simetria T_d são mostrados na figura 4.5 para cinco composições $x = 0, 0,3, 0,5, 0,7$ e 1,0 da liga e estados de carga $q = 0, 1+, 2+$ e 3+ da vacância. Embora a aproximação DFT-LDA apresente certas limitações na exata determinação de estados não ocupados, a figura 4.5 mostra em princípio o comportamento dos níveis de uma partícula para a vacância de nitrogênio em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. No caso de GaN ($x = 0$), os estados de uma partícula a_1 e t_2 se encontram respectivamente nas bandas de valência e de condução. Os estados t_2 produzem picos mais acentuados na DOS do que os estados a_1 . Além de mais acentuados os picos dos estados t_2 aparecem duplicados no fundo da banda de condução o que pode ser uma consequência da interação vacância-vacância devida ao método de supercélula. O *gap* fundamental dos sistemas *bulk* aumenta com x e pelo menos parte dos estados t_2 encontra-se no *gap* para $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$. O pico que corresponde ao nível a_1 desloca-se para o meio do *gap* com o aumento da composição x . Para AlN ($x = 1$), os estados t_2 já encontram-se em ressonância com os estados da banda de condução correspondentes ao ponto X da zona de Brillouin.

Em geral os estados a_1 e t_2 são deslocados para mais altas energias com o aumento da carga q . Somente nos casos $q = 0$ e $q = 1+$ este comportamento é diferente para os estados t_2 . A figura 4.5 sugere que as mudanças nos níveis de defeito ocorrem continuamente nos sistemas quimicamente desordenados da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. O efeito do deslocamentos dos níveis para o meio do *gap* fundamental é mais pronunciado para níveis a_1 e estados de carga $q = 2+$ e $q = 3+$ onde este nível se encontra parcialmente ocupado. A tendência é similar para os níveis t_2 , mas neste caso a interpretação é menos clara devido ao *splitting* das "bandas" t_2 na aproximação de supercélula e também ao fato de que no caso da vacância neutra um elétron ocupa estados da banda de condução. Com relação a correções devido a efeitos Coulombianos, estas só podem ser aplicadas a energias totais e não a autovalores de Kohn-Sham bem como a DOS. A interpretação dos níveis de uma partícula através da densidade de estados calculada por supercélulas de 64 átomos deve levar em consideração este fato.

4.7 Níveis de ionização

Os níveis de ionização determinados de acordo com a expressão (4.21) são mostrados como função da fração molar de Al, x , na figura 4.6 juntamente com os *gaps* $\Gamma\Gamma$ e ΓX de acordo com a média composicional da expressão (4.4). Nenhuma correção de efeitos Coulombianos foi aplicada às energias totais. Os três níveis de ionização da vacância ($1+/0$), ($2+/1+$) e ($3+/2+$) são mostrados com relação aos extremos da banda de condução e de valência incluindo correções de quasipartícula para GaN e AlN [172]. O VBM é variado conforme a aproximação linear da equação (4.20). Os mínimos da banda de condução são obtidos por se adicionar os *gaps* de quasipartícula aos VBM respectivamente de $\Gamma\Gamma$ e ΓX resultando em $E_g = 3,1$ eV (GaN) e 4,9 eV (AlN). Os fatores de encurvamento (*bowing factor*) $b_{\Gamma\Gamma}$ e $b_{\Gamma X}$ foram

Figura 4.5: Densidade de estados eletrônicos para cinco composições x da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com a vacância de nitrogênio (linhas pontilhadas) e seus respectivos estados de carga (0, 1+, 2+, and 3+) em comparação com as dos materiais *bulk* (linhas contínuas).

determinados a partir dos valores calculados por DFT-LDA e também são mostrados na figura 4.6.

O nível de ionização (1+/0) situa-se no *gap* da aproximação de quasipartícula e ligeiramente acima do *gap* calculado por DFT-LDA, indicando que este nível está mais relacionado a estados do fundo da banda de condução. Os demais níveis de ionização considerados, (2+/1+) e (3+/2+) se localizam próximo ao VBM estando portanto ligados a estados do topo da banda de valência. Os níveis de ionização variam monotonicamente e quase que linearmente com a composição x dentro no *gap* fundamental. A variação em energia dos níveis de ionização com relação à composição x é pequena (cerca de 0,4 eV) sobretudo para os níveis próximos ao VBM.

Enquanto que os níveis de um partícula mostrados na figura 4.5 na DOS apresentam um comportamento regular dentro do *gap* de energia, o nível (2+/1+) encontra-se abaixo do nível (3+/2+) na figura 4.6. Isto significa que para toda a faixa de composições x somente as vacâncias V_N^{1+} e V_N^{3+} seriam estáveis. Explicitamente, os níveis de ionização para GaN são $\varepsilon(1+/0) = 2,43$ (ressonante com a banda de condução), $\varepsilon(2+/1+) = 0,09$, $\varepsilon(3+/2+) = 0,58$ eV e para AlN $\varepsilon(1+/0) = 3,51$ (ressonante com a banda de condução), $\varepsilon(2+/1+) = 0,73$, $\varepsilon(3+/2+) = 1,17$ eV. A energia de interação Coulombiana U ou energia de Hubbard (expressão (4.24)) para o sistema com a vacância torna-se negativa. Isto significa que após perder um elétron (V_N^{1+}) é mais vantajoso energeticamente para o sistema perder dois elétrons atingindo o estado de carga $q = 3+$ do que perder novamente um elétron. A variação de U com relação à composição é pequena: $U = -0,44$ eV para AlN e $U = -0,49$ eV para GaN. A média entre os dois níveis (3+/2+) e (2+/1+) fornece o nível de ionização (3+/1+) por elétron: $\varepsilon(3+/1+) \simeq 0,3$ eV para GaN e $\varepsilon(3+/1+) \simeq 1,0$ eV para AlN. A diferença de energia entre esse nível e a banda de condução é 2,7 eV para GaN em uma transição direta, 4,0 eV (5,1 eV) para AlN em uma transição direta (indireta).

Figura 4.6: Esquema de níveis de ionização versus a composição das ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (fase cúbica) versus a composição x calculados utilizando a expressão (4.21). Os limites da banda de condução são traçadas de acordo com as correções de quasipartícula ($E_{\Gamma\Gamma, \Gamma X}^{QP}$) da referência [172], enquanto que o fator de encurvamento dos *gaps* de energia foram tomados de cálculos DFT-LDA. O *gaps* fundamentais de energia ($E_{\Gamma\Gamma, \Gamma X}^{Teo}$) de acordo com a média configuracional são também apresentados.

Estes valores estão acima dos valores medidos de 2,2-2,3 eV para a luminescência de banda larga em GaN e 3,3 eV em AlN [181, 182], o que descartaria a vacância de nitrogênio como a causa deste efeito pelo menos na aproximação com supercélulas de 64 átomos. Na seção que segue avaliamos qual é o efeito da interação vacância-vacância nas quantidades físicas analisadas nas seções anteriores.

4.8 Supressão da interação vacância-vacância

A ocorrência de energias de formação negativas pode indicar que o tratamento da interação eletrostática de longo alcance para a vacância de nitrogênio carregada não é adequado. Por aumentar o tamanho da supercélula pode-se reduzir essa interação consideravelmente. Esta interpretação é ainda reforçada quando se considera que a energia de formação é decrescente para um dado estado de carga na tabela 4.4, com o decréscimo do comprimento de ligação d_j : $d_0 = 1,93$, $d_1 = 1,92$, $d_2 = 1,91$, $d_3 = 1,89$, $d_4 = 1,88$ Å. Embora cálculos anteriores para vacâncias de C para SiC sustentem que o uso de supercélulas maiores estabiliza energias de Hubbard negativas [183], a interação eletrostática pode ter um papel importante no ordenamento dos níveis de ionização e consequentemente na energia U negativa.

Para verificar a tendência das energias de formação em função das dimensões da supercélula, realizamos cálculos em supercélulas com um número menor e maior que 64 átomos somente para os extremos da liga GaN e AlN. Escolhemos as condições de preparação supostamente mais favoráveis para a formação

Figura 4.7: Energias de formação da vacância de nitrogênio carregada para AlN e GaN versus o comprimento da aresta da supercélula L para condições de preparação tipo p e rica em cátions. O número de átomos na supercélula bem como o tipo da rede são indicados em parêntesis. As linhas pontilhadas são traçadas como guia para os olhos.

das vacâncias, ou seja, aquela rica em cátions e tipo p . As energias de formação para este caso são mostradas em função do comprimento da aresta da supercélula L na figura 4.7 para várias supercélulas na estrutura sc (8, 64, 216 e 512 átomos) e também para uma estrutura bcc de 32 átomos. Supercélulas de tamanho reduzido foram também analisadas visto que a interação Coulombiana nestes sistemas é sabidamente mais forte. Muitos estudos na literatura têm utilizado supercélulas não maiores que 32 átomos [152, 153, 156, 158, 162, 163, 165]. Como tendência geral, as energias de formação deslocam-se para valores mais positivos com o aumento de L . Como já foi mencionado, as correções de monopolo, dipolo e quadrupolo não se aplicam aos níveis a_1 e t_2 da vacância de nitrogênio pois estes são ressonantes com estados da banda de valência ou com estados da banda de condução (delocalizados). O aumento do tamanho da supercélula e consequentemente da distância entre as vacâncias surge como única maneira possível de suprimir, mesmo que parcialmente, a interação eletrostática vacância-vacância. No caso da vacância neutra, observa-se que tanto para GaN como para AlN, a energia de formação já está convergida para supercélulas de 32 átomos. Entretanto para os estados de carga da vacância de nitrogênio em GaN, no mínimo células de 216 átomos são necessárias. Um ponto importante é que as energias de formação das vacâncias positivamente carregadas convergem para um mesmo valor. A razão para isto é que os elétrons estão na realidade sendo retirados do topo da banda de valência ou de estados estendidos do cristal e não de um nível de defeito localizado. A convergência para AlN é quase que atingida para supercélulas de 512 átomos sendo talvez necessárias supercélulas ainda maiores.

A interpretação em níveis de uma partícula para GaN e AlN é também alterada com relação à apresentada na figura 4.5. Comparando as DOSs de GaN para supercélulas de 512 átomos em diferentes

Figura 4.8: Densidade de estados eletrônica para GaN e AlN com a vacância de nitrogênio nos sistemas com supercélulas de 512 átomos. Os estados de carga da vacância 0, 1+, 2+ e 3+ são mostrados (linhas pontilhadas) em comparação com a DOS correspondente aos materiais *bulk* (linhas contínuas). O máximo da banda de valência é fixado no zero de energia.

estados de carga com as correspondentes obtidas para supercélulas de 64 átomos ($x=0$ na figura 4.5), conclui-se que a correta descrição de altos estados de carga não pode ser descrita corretamente por células de tamanho reduzido, desde que nenhum nível de uma partícula é observado no *gap* de GaN na figura 4.8. Em contraste com GaN, obtêm-se resultados similares em AlN para ambas supercélulas. Entretanto, de acordo com as DOS no caso de 512 átomos os níveis a_1 observados no *gap* fundamental de AlN movem-se ligeiramente em direção ao topo da banda de valência quando o tamanho da supercélula é aumentado.

É interessante notar que o nível de defeito apresenta certa localização espacial no sítio da vacância, mesmo quando ressonante com a banda da valência ou condução. Esta localização, entretanto não deve ser confundida com a localização do nível de defeito. Quando o nível de defeito é ressonante com a banda de valência (condução), os elétrons do estado seguinte de carga são retirados (adicionados) do topo da banda de valência (fundo da banda de condução) e não do nível de defeito. No caso da vacância V_N^{1+} , temos o nível a_1 no *gap* para AlN e o mesmo nível ressonante com a banda de valência no caso de GaN. Na figura 4.9 mostramos que quatro linhas de isocarga, correspondentes aos estados no ponto Γ , se aproximam com o aumento do tamanho da supercélula, o que indica que o nível a_1 introduzido pela vacância V_N^{1+} para AlN e GaN se localiza cada vez mais no sítio da vacância. Apesar de apresentar-se no *gap* fundamental para AlN e ressonante com a banda de valência para GaN, a distribuição de carga correspondente ao nível a_1 para o estado de carga $q = 1+$ é bastante similar nos dois compostos com uma ligeira delocalização no caso de GaN. As linhas de isocarga correspondentes ao nível a_1 também ficam mais próximas no caso de um ponto ao longo da linha ΓM (rede *sc*), sendo que para este ponto as funções são ligeiramente mais delocalizadas em comparação com o ponto Γ . No caso de AlN, o nível

Figura 4.9: Linhas de isocarga (20, 50, 80 e $110 \text{ e}/\text{\AA}^3$) para o estado a_1 no ponto Γ e no ponto médio da linha ΓM para a vacância V_{N}^{1+} em GaN e AlN para três tamanhos de supercélulas. Os quadros mostrados correspondem a distâncias iguais nas diferentes supercélulas.

é notadamente localizado situando-se à mesma altura com relação ao máximo da banda de valência no ponto Γ e no ponto ao longo da linha ΓM . O nível a_1 ressonante em GaN tende a ser mais raso no ponto Γ e mais profundo no ponto ao longo da linha ΓM , também com relação ao máximo da banda de valência E_V .

Figura 4.10: Energias de formação das vacâncias de nitrogênio carregadas versus condições de preparação (variação $\Delta\mu(\text{N})$ do potencial químico de nitrogênio) e nível de dopagem (variação da posição do nível de Fermi ε_F). Os resultados apresentados para GaN (linhas contínuas) e AlN (linhas pontilhadas) correspondem às supercélulas de 512 átomos.

As consequências da supressão da interação vacância-vacância na estabilidade do defeito sob diversas condições de preparação é mostrada na figura 4.10 em cálculos com supercélulas de 512 átomos. Nos painéis superiores da figura 4.10 o potencial químico de N é variado entre condições de preparação ricas em cátions e ricas em nitrogênio e também entre os extremos de dopagem tipo p e tipo n . O painel inferior descreve a dependência da energia de formação com relação ao nível de Fermi para ambas condições de preparação ricas em cátions e ricas em nitrogênio. As vacâncias de nitrogênio são relativamente favorecidas em AlN (GaN) para forte dopagem tipo p (tipo n). As energias de formação mais baixas são encontradas para nível de dopagem tipo p . Entretanto, as vacâncias de nitrogênio positivamente carregadas são mais estáveis, sendo o caso neutro mais provável somente sobre condições de preparação tipo n . Em uma larga faixa de níveis de Fermi é mais favorável energeticamente perder um ou mais elétrons. Sob condições ricas em nitrogênio, a concentração de vacâncias positivamente carregadas é reduzida por cerca de oito ordens de grandeza. No limite de dopagem tipo p , a vacância de nitrogênio comporta-se como um doador. No limite de dopagem tipo n esta perde seu caráter doador, tanto para GaN com AlN, se a energia de Fermi ε_F se aproxima do mínimo da banda de condução de AlN.

O uso de supercélulas maiores também modifica os valores das energias de ionização. Para as supercélulas de 512 átomos obtivemos níveis de ionização $\varepsilon(1+/0) = 2,33$ (ressonante com a banda de

condução), $\varepsilon(2+/1+) = 0,04$ e $\varepsilon(3+/2+) = -0,03$ eV (ressonante com a banda de valência) para GaN e $\varepsilon(1+/0) = 3,44$ (ressonante com a banda de condução), $\varepsilon(2+/1+) = 0,51$ e $\varepsilon(3+/2+) = 0,85$ eV para AlN. Em concordância com outros autores [158, 165], encontramos uma energia U negativa para AlN ($U = -0,34$ eV) mas não para GaN. No entanto, esta mudança só é observada com supercélulas de 512 átomos o que ressalta a importância do uso destas células maiores no cálculo da estabilidade de defeitos. Baseado nisto, concluímos que V_N^{1+} e V_N^{3+} são as vacâncias mais estáveis em AlN em condições tipo p e condições de preparação ricas em cátions. Em GaN calculamos o nível aceitador raso $\varepsilon(2+/1+) = 0,04$ eV que se situa no *gap* fundamental. O nível $\varepsilon(1+/0) = 2,33$ eV está acima do *gap* DFT-LDA e o nível $\varepsilon(3+/2+) = -0,03$ eV localiza-se formalmente na banda de valência e por esta razão não podem ser interpretados como níveis de defeito. As vacâncias de nitrogênio mais estáveis em GaN nas condições de preparação ricas em cátions e tipo p são V_N^{1+} e V_N^{2+} .

Visto que o comportamento apresentado pelos níveis de ionização, energias de formação e densidade de estados em supercélulas de 64 átomos segue uma certa monotonicidade ou mesmo linearidade em concordância com a lei de Vegard [176], conclui-se que o comportamento da liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é dominado pelos extremos GaN e AlN ($x = 0$ e $x = 1$ respectivamente) de modo que os resultados mostrados na figura 4.4 podem ser extrapolados deslocando-se os pontos extremos de acordo com os resultados para supercélulas maiores e mantendo o comportamento linear. O mesmo pode ser feito com relação a figura 4.6 para os níveis de ionização a fim de obter a correta interpretação dos resultados. No capítulo seguinte estudamos impurezas do grupo IV e do grupo V nos extremos AlN e GaN de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que em princípio são suficientes para a descrição destas impurezas nesta liga em particular.

4.9 Conclusão

Um tratamento de defeitos de ponto para uma liga ternária $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$, em particular para defeitos ocupando sítios na subrede bem ordenada de ânions C, foi apresentado neste capítulo. Este tratamento teórico é resultado da combinação de métodos *ab initio* para descrever "cristais" de misturas e defeitos. O tratamento da liga é baseado na aproximação quasisquímica generalizada para dar conta dos efeitos de desordem e composição e na expansão de *clusters* para incluir o efeito das várias configurações. Os defeitos de ponto, no caso as vacâncias de nitrogênio, são descritos por meio de supercélulas as quais são múltiplos dos *clusters* da liga. As energias totais e otimização da geometria das posições atômicas são realizados na aproximação de pseudopotenciais ultrasuaves e expansão em ondas planas. As vacâncias de nitrogênio na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ são consideradas como exemplo, mas em princípio qualquer defeito de ponto na rede de ânions pode ser considerado neste esquema.

Independentemente do estado de carga e do número de átomos de Al nos vários *clusters*, não foi encontrada nenhuma tendência para uma distorção de Jahn-Teller em V_N em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Observa-se uma acentuada relaxação em modo respiratório radial para fora a qual se acentua com a carga positiva do defeito e com o número de átomos de Al vizinhos ao sítio da vacância. O abaixamento de simetria com relação à original T_d se deve ao fato de os sítios vizinhos à vacância serem ocupados de maneira diferente e os deslocamentos não radiais resultantes são pequenos em comparação com os deslocamentos em modo respiratório. Calculamos energias de formação baixas para os estados positivamente carregados da vacância de nitrogênio no limite de dopagem tipo p , em particular se a liga é crescida sob condições ricas em cátions. Devido à assimetria na densidade de carga causada pela vacância bem como à interação vacância-vacância mais acentuada nos estados carregados, correções são necessárias à energia total. Visto que os estados introduzidos pela vacância são rasos ou mesmo ressonantes com as bandas de condução e valência, as correções usuais de dipolo e quadrupolo para a energia total não se aplicam neste caso o que sugere o uso de supercélulas maiores.

As energias de formação calculadas para os estados de carga mais altos da vacância dependem do tamanho da supercélula utilizada o que indica a importância da interação vacância-vacância neste sistema. Mudanças no comportamento da energia de Hubbard e na densidade eletrônica de estados são observados

nas supercélulas de 512 átomos principalmente para GaN. Os níveis de defeito apresentam uma localização espacial no sítio da vacância mesmo quando são ressonantes com a banda de valência ou condução. A localização do nível é tanto mais acentuada quando maior é o tamanho da supercélula. Com as supercélulas de 512 átomos concluímos que V_N^{1+} e V_N^{2+} e V_N^{3+} são as vacâncias de nitrogênio mais estáveis energeticamente, tanto em GaN como em AlN em condições ótimas de preparação, ou seja, tipo *p* e ricas em cátions. Por outro lado, considerando a variação do nível de Fermi somente no *gap* fundamental DFT-LDA dos compostos, temos que somente os estados de carga $q = 1+$, $2+$ para V_N em GaN e $q = 1+$ e $3+$ para AlN são estáveis.

Mesmo que ainda supercélulas maiores sejam necessárias para a descrição correta do defeito, o método apresentado é ainda válido para o tratamento de defeitos em ligas ternárias em particular para aqueles que introduzam níveis mais profundos no *gap* fundamental. De acordo com o comportamento das energias de formação e níveis de ionização com relação à composição x em supercélulas de 64 átomos pode-se interpolar linearmente os valores destas quantidades por meio dos valores obtidos em células maiores para os extremos GaN e AlN.

Capítulo 5

Impurezas do grupo IV e V em AlN e GaN

5.1 Introdução

Os nitretos do grupo III cristalizam em geral na forma hexagonal wurtzita [4]. Entretanto, os nitretos crescidos na fase zinblende oferecem muitas vantagens com relação à fase wurtzita tais como uma mais alta simetria do cristal o que proporciona uma mais alta mobilidade de portadores devido ao baixo coeficiente de espalhamento na rede, massas efetivas mais baixas, facilidade de clivagem etc [70]. As diferenças estruturais entre a fase cúbica e wurtzita e zinblende se referem apenas ao posicionamento dos segundos vizinhos, de maneira que uma comparação entre defeitos nas duas fases é bastante útil.

Os elementos do grupo IV silício e germânio são materiais comumente utilizados em tecnologia de semicondutores sendo natural a tentativa de utilização destes materiais como dopantes nos nitretos do grupo III em particular em AlN, GaN e suas ligas na fase wurtzita para a obtenção de condutividade tipo n [184–187]. Silício é tradicionalmente utilizado para a obtenção de condutividade tipo n em c-GaN incorporado no sítio de gálio [188]. Menos utilizado em materiais semicondutores, carbono tem sido cogitado para substituir magnésio [188] como impureza para a obtenção de GaN tipo p visto que pode ser incorporado a mais altas concentrações [189] e com energias de ativação mais baixas na fase cúbica deste material [190]. O uso de uma impureza como surfactante durante o crescimento de filmes semicondutores constitui-se a principal aplicação dos elementos do grupo V nos nitretos do grupo III. Elementos surfactantes são tipicamente caracterizados por uma baixa pressão de vapor e baixa solubilidade no sólido, segregando na superfície de crescimento e alterando as propriedades da mesma durante o crescimento. Uma pequena quantidade de impurezas surfactantes pode alterar significativamente as características de crescimento bem como a estrutura do filme sem contudo se incorporar no mesmo. A presença de fósforo durante o crescimento de GaN hexagonal induz a formação de camadas na fase cúbica do material [191], por exemplo. As propriedades de reconstrução de superfícies do mesmo material na fase cúbica são alteradas pela presença de As em pequena quantidade [70]. Da mesma forma, antimônio tem sido aplicado como surfactante em superfícies de GaN [192] e outros semicondutores [193] sendo incorporado em pequenas quantidades. Além do possível caráter residual destes elementos do grupo V durante o crescimento de nitretos do grupo III estas impurezas podem ser incorporadas via implantação iônica [194] ou sobre determinadas condições de crescimento [195]. Recentemente a incorporação de P e As em GaN tem atraído interesse devido ao largo desemparelhamento das redes de GaN e InGaN com consequentes limitações nas espessuras das camadas InGaN que podem ser obtidas. A idéia inicial seria substituir o já consolidado uso de InGaN em dispositivos óticos por ligas GaNP e GaNAs que apresentariam menor desemparelhamento de rede com largo *gap* de energia [196, 197]. Neste contexto, o estudo da incorporação

dos elementos do grupo V em nitretos do grupo III em particular em AlN e GaN se faz necessário. Um dos primeiros estudos sobre as impurezas do grupo IV e grupo V substitucionais ao sítio de nitrogênio (C, Si, Ge, P, As e Sb) e ao sítio dos cátions (Si e Ge) nos nitretos do grupo III em sua fase hexagonal foi realizado por Jenkins e Dow [198] utilizando o método *tight binding*. Estudos posteriores utilizando vários métodos investigaram as impurezas de Si [163, 199], Ge [200, 201] em AlN e GaN na fase wurtzita e zinblende [202]. Park e Chadi concluem que Ge seria em princípio uma boa alternativa para a dopagem de ligas AlGaIn em comparação com Si [201] em concordância com observações experimentais [184, 185]. Mattila e Zunger estudaram as impurezas isovalentes ao nitrogênio de P e As [203] bem como os pares P-P e As-As em GaN [204] motivados pelas propriedades das ligas de GaNAs e GaNP. A impureza de As no sítio de nitrogênio em GaN tanto cúbico como hexagonal foi analisada por Van de Walle e Neugebauer recentemente e apontada como uma ameaça à dopagem tipo *p* em GaN e possivelmente tornando este tipo de dopagem em ligas de GaNAs praticamente impossível [205].

Neste capítulo investigamos a incorporação de impurezas substitucionais do grupo IV e grupo V em AlN e GaN em sua estrutura zinblende. Mais especificamente, estudamos a incorporação de C, Si, Ge, P, As e Sb nestes compostos nos sítios de nitrogênio, alumínio e gálio em vários estados de carga. Sempre que possível comparamos nossos resultados com os existentes para a estrutura wurtzita. Analisamos a geometria de primeiros e segundos vizinhos bem como a energia de relaxação da rede, posição dos níveis de defeito de Kohn-Sham, níveis de ionização e energias de formação destas impurezas sobre diferentes condições de preparação. A impureza de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio bem como a motivação para seu estudo são abordados com maior detalhe no capítulo 6 incluindo os nitretos BN e InN. No presente capítulo apresentamos um estudo prévio desta impureza, comparando-a com as demais impurezas tratadas através de cálculos realizados dentro da mesma aproximação. Os resultados obtidos no capítulo 4 para as vacâncias de nitrogênio em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sugerem que o presente estudo de impurezas do grupo IV e V em AlN e GaN pode ser extrapolado para o caso da liga entre esses dois materiais.

5.2 Método

5.2.1 Energias totais, rede de pontos *k* e geometria

As energias totais foram determinadas com base na teoria do funcional densidade (DFT - *Density Functional Theory*) e na aproximação de densidade local LDA (LDA - *Local Density Approximation*). A parametrização de Perdew e Zunger [28] para os resultados de Monte Carlo quântico de Ceperley e Alder [29] é utilizada para descrever a energia de troca e de correlação por elétron. Os elétrons 3*d* do Ga são incluídos explicitamente na valência enquanto que os elétrons 3*d* e 4*d* do Sb, 3*d* do As e 3*d* do Ge são incluídos no caroço. A polarização de *spin* não é considerada mesmo nos casos em que ocorrem elétrons desemparelhados. A interação dos elétrons de valência com os caroços atômicos é tratada por meio de pseudopotenciais ultrasuaves de Vanderbilt [31] implementados no *Vienna Ab Initio Simulation Package* [38]. Os potenciais ultrasuaves permitem uma redução significativa da energia de corte (*cutoff*) dos pseudopotenciais em 15,4 Ry para Al, 17,7 Ry para Ga, 14,9 Ry para N, 18,8 Ry para P, 15,4 Ry para As, 12,7 Ry para Sb, 14,8 Ry para C, 12,8 Ry para Si e 12,3 Ry para Ge. Correções não lineares são incluídas na densidade de carga para evitar erros na energia de troca e de correlação devido à aproximação de caroços atômicos congelados [23]. As equações de Kohn-Sham são resolvidas pelo método de minimização residual banda por banda e os autovalores são interpretados como níveis de impureza e do material *bulk*. Utilizamos supercélulas de 216 átomos e o ponto Γ na região de simetria irredutível da primeira zona de Brillouin. As posições atômicas foram relaxadas de maneira a se obter a energia mínima bem como forças de Hellmann-Feynman (HF) [41] próximas de zero para todos os estados de carga das impurezas consideradas. Na simulação dos estados de carga da impureza, menos de 0,5% do número de elétrons é alterado o que apresenta uma vantagem com relação a cálculos usuais apresentados na literatura com até 72 átomos. Os estados eletrônicos foram ocupados utilizando o método

Tabela 5.1: Bases ortonormais de vetores ($\mathbf{b}_{ij}, \mathbf{p}_{ij}, \mathbf{n}_{ij}$) usadas para projetar os vetores deslocamento nos quatro primeiros vizinhos à impureza de carbono ($j = 0$) e nos doze segundos vizinhos ($j = 1, 2, 3$).

Primeiros vizinhos		Segundos vizinhos		
$\mathbf{b}_{00}$	$(1, 1, 1)/\sqrt{3}$	$\mathbf{b}_{0j}$	$(0, 1, 1)/\sqrt{2}$	$(1, 1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{p}_{00}$	$(-1, -1, 2)/\sqrt{6}$	$\mathbf{p}_{0j}$	$(0, 1, -1)/\sqrt{2}$	$(1, -1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{n}_{00}$	$(1, -1, 0)/\sqrt{2}$	$\mathbf{n}_{0j}$	$(1, 0, 0)$	$(0, 0, 1)$
$\mathbf{b}_{10}$	$(-1, 1, -1)/\sqrt{3}$	$\mathbf{b}_{1j}$	$(0, 1, -1)/\sqrt{2}$	$(-1, 1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{p}_{10}$	$(1, -1, -2)/\sqrt{6}$	$\mathbf{p}_{1j}$	$(0, 1, 1)/\sqrt{2}$	$(-1, -1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{n}_{10}$	$(-1, -1, 0)/\sqrt{2}$	$\mathbf{n}_{1j}$	$(-1, 0, 0)$	$(0, 0, -1)$
$\mathbf{b}_{20}$	$(-1, -1, 1)/\sqrt{3}$	$\mathbf{b}_{2j}$	$(0, -1, 1)/\sqrt{2}$	$(-1, -1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{p}_{20}$	$(1, 1, 2)/\sqrt{6}$	$\mathbf{p}_{2j}$	$(0, -1, -1)/\sqrt{2}$	$(-1, 1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{n}_{20}$	$(-1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$\mathbf{n}_{2j}$	$(-1, 0, 0)$	$(0, 0, 1)$
$\mathbf{b}_{30}$	$(1, -1, -1)/\sqrt{3}$	$\mathbf{b}_{3j}$	$(0, -1, -1)/\sqrt{2}$	$(1, -1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{p}_{30}$	$(-1, 1, -2)/\sqrt{6}$	$\mathbf{p}_{3j}$	$(0, -1, 1)/\sqrt{2}$	$(1, 1, 0)/\sqrt{2}$
$\mathbf{n}_{30}$	$(1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$\mathbf{n}_{3j}$	$(1, 0, 0)$	$(0, 0, -1)$

de Methfessel-Paxton [36] de ordem zero que corresponde a um *smearing* Gaussiano com $\sigma = 0,1$ eV. Para estes cálculos, o termo de entropia TS devido a ocupações parciais dos estados é desconsiderado nas energias livres, sendo substituído pelo valor correspondente à extrapolação $\sigma \rightarrow 0$.

A geometria das posições atômicas totalmente relaxadas dos átomos no caso de uma estrutura ideal zincblende foram determinadas para primeiros $1nn$ e segundos $2nn$ vizinhos. Conjuntos de bases ortonormais ($\mathbf{b}_{ij}, \mathbf{p}_{ij}, \mathbf{n}_{ij}$) foram utilizados para projetar os vetores deslocamento $\Delta \mathbf{d}_{ij}$ dos átomos. Os deslocamentos dos quatro primeiros vizinhos ($i = 0, 1, 2$ e 3) ao sítio da impureza ($j = 0$) são descritos pelas bases ortonormais apresentadas na tabela 4.5 ($\mathbf{b}_{i0}, \mathbf{p}_{i0}, \mathbf{n}_{i0}$) [175], onde os versores de modo de relaxação respiratório $\mathbf{b}_{i0}$ apontam para os sítios de cada primeiro vizinho, os versores de modo de emparelhamento $\mathbf{p}_{i0}$ têm a direção da linha que conecta dois primeiros vizinhos equivalentes e os terceiros versores $\mathbf{n}_{i0}$ são ortogonais a $\mathbf{b}_{i0}$ e $\mathbf{p}_{i0}$. Para a descrição dos deslocamentos e forças sobre os doze segundos vizinhos ($i = 0, 1, 2$ e 3 e $j = 1, 2$ e 3), aplicamos diferentes conjuntos de bases ($\mathbf{b}_{ij}, \mathbf{p}_{ij}, \mathbf{n}_{ij}$). Neste caso, ambas as componentes $\mathbf{b}_{ij}$ e $\mathbf{p}_{ij}$ apontam para diferentes segundos vizinhos em sítios situados no mesmo plano e as componentes $\mathbf{n}_{ij}$ são do mesmo modo ortogonais às anteriores. Não encontramos nenhuma tendência para a ocorrência de uma distorção de Jahn-Teller, ou seja, de relaxação das posições atômicas em uma simetria diferente da original T_d . No caso da relaxação na simetria T_d basta considerar os deslocamentos de um primeiro vizinho e seus correspondentes três segundos vizinhos em um octante.

5.2.2 Energias de formação e potenciais químicos

A estabilidade das impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb são dadas por sua energia de formação, ou seja, a energia necessária para incorporar a impureza no cristal de AlN e GaN. De acordo com o formalismo de Northrup e Zhang [54] as energias de formação Ω_f foram calculadas por

$$\Omega_f(\text{XN} : \text{Z}_{\text{N,X}}^q, E_F) = E_{\text{tot}}(\text{XN} : \text{Z}_{\text{N,X}}^q) - E_{\text{tot}}^{\text{ideal}}(\text{XN}) + \mu(\text{X}, \text{N}) - \mu(\text{Z}) + qE_F, \quad (5.1)$$

onde X representa o cátion (Al ou Ga), Z o átomo de impureza (C, Si, Ge, P, As ou Sb) em seu estado de carga q incorporada no sítio de nitrogênio ou do cátion (N,X), $E_{\text{tot}}^{\text{ideal}}(\text{XN})$ é a energia total do *bulk* de XN, os μ 's são os potenciais químicos sob determinadas condições de preparação e E_F é o potencial químico correspondente ao reservatório de elétrons ou nível de Fermi. Este último é geralmente escrito em

Figura 5.1: Estrutura romboédrica A7. Os vetores primitivos de comprimento a formam um ângulo α entre si e um átomo ocupa a posição ζ ao longo da diagonal.

termos do topo da banda de valência E_V e uma energia de Fermi reduzida ε_F , $E_F = E_V + \varepsilon_F$ a qual varia entre zero e o *gap* fundamental do material E_g . Devido à possibilidade da introdução de níveis de defeito na parte inferior da banda de condução optamos por utilizar os valores de *gaps* fundamentais teóricos LDA ($E_g = 3,29$ eV para AlN e $2,03$ eV para GaN) quando consideramos condições de preparação tipo n ($\varepsilon_F = E_g$). Isto evita a variação dos potenciais químicos dos elétrons na região que corresponde ao fundo da banda de condução. O topo da banda de valência E_V foi determinado através do alinhamento do mais baixo estado ocupado da banda de valência na supercélula com o defeito Z pela largura da banda de valência de um cálculo para o material *bulk* de XN. Os potenciais químicos de nitrogênio e X se relacionam com o o correspondente ao do material *bulk*, $\mu(XN_{bulk})$, pela lei de ação de massas [52]

$$\mu(XN_{bulk}) = \mu(X) + \mu(N). \quad (5.2)$$

Os potenciais químicos dos materiais *bulk* foram determinados através de cálculos DFT-LDA para $\mu(XN_{bulk})$ (-16,40 eV para AlN e -13,94 eV para GaN). A lei de ação de massas, faz com que os potenciais químicos $\mu(X)$ e $\mu(N)$ sejam linearmente dependentes permitindo considerar as variações devido a condições de preparação em somente um deles. Os potenciais químicos das diferentes espécies que determinam o equilíbrio com o material *bulk* podem diferir com relação aos potenciais dos correspondentes reservatórios, sendo conveniente definir as variações dos mesmos $\Delta\mu(X, N, Z) = \mu(X, N, Z) - \mu(X, N, Z)_{bulk}$. Variações nulas com relação ao potencial químico do reservatório X indicam condições de preparação ricas em X, enquanto que variações negativas indicam condições de preparação com escassez de X. O calor de formação de XN, aqui definido de maneira a ser positivo para uma reação exotérmica, $-\Delta H_f = \mu(XN_{bulk}) - \mu(X_{bulk}) - \mu(N_{bulk})$ é a quantidade utilizada para definir o intervalo de variação dos potenciais químicos. Para efeito de variação dos potenciais químicos utilizamos os valores experimentais de ΔH_f para AlN (3,28 eV) e GaN (1,28 eV) [119]. Como é necessário considerar a molécula de N_2 para o cálculo do potencial químico de nitrogênio e utilizar pseudopotenciais especificamente gerados para este cálculo, usualmente opta-se por considerar a variação do potencial químico $\mu(N)$. Combinando a lei de ação de massas e a expressão para o calor de formação escreve-se o potencial químico de nitrogênio em função de sua variação $\Delta\mu(N)$, a qual determina as condições de preparação ricas em cátions X ($\Delta\mu(N) = -\Delta H_f(XN)$) ou ricas em nitrogênio ($\Delta\mu(N) = 0$):

$$\mu(N) = \mu(XN_{bulk}) - \mu(X_{bulk}) + \Delta H_f(XN) + \Delta\mu(N). \quad (5.3)$$

Tabela 5.2: Constantes de rede, *bulk moduli* e energias coesivas E_{coe} (potenciais químicos) calculadas para elementos do grupo IV na fase do tipo diamante e do grupo V para a estrutura cúbica simples (*sc*) e romboédrica do tipo A7.

	Estrutura	a (Å)	B_o (GPa)	B'_o	E_{coe} (eV)
C	diamante	3,54	488	4,3	-10,15
Si	diamante	5,40	94	4,0	-5,92
Ge	diamante	5,63	68	4,8	-5,15
P	diamante	5,39	44	2,3	-5,41
As	diamante	5,98	52	4,0	-4,96
Sb	diamante	6,86	36	3,4	-4,38
P	cúbica simples	2,40	116	4,7	-5,91
As	cúbica simples	2,70	81	3,7	-5,18
Sb	cúbica simples	3,08	54	4,0	-4,65
P	romboédrica A7	$a = 3,711(3,865) \text{ Å}$, $\alpha = 57,21^\circ$ e $\zeta = 0,4467$			-6,00
As	romboédrica A7	$a = 4,061(4,102) \text{ Å}$, $\alpha = 55,55^\circ$ e $\zeta = 0,4554$			-5,40
Sb	romboédrica A7	$a = 4,489(4,489) \text{ Å}$, $\alpha = 57,23^\circ$ e $\zeta = 0,4692$			-4,81

Os correspondentes potenciais químicos $\mu(X)$ sob determinadas condições de preparação são determinados pela expressão (5.2).

Para os potenciais químicos de C, Si e Ge foram considerados os valores obtidos através de cálculos DFT-LDA para estruturas de diamante destes compostos: $\mu(C_{bulk}) = -10,15 \text{ eV}$, $\mu(Si_{bulk}) = -5,92 \text{ eV}$ e $\mu(Ge_{bulk}) = -5,15 \text{ eV}$. Os parâmetros estruturais (constante de rede, *bulk moduli*, derivada do *bulk modulus* com relação à pressão e energias coesivas) otimizados para estas estrutura são mostrados em comparação com os obtidos para o carbono (diamante) na tabela 5.2. Os elementos do grupo V se cristalizam à pressão normal na estrutura romboédrica A7 (grupo espacial D_{3d}^6) [206] mostrada na figura 5.1. Esta estrutura é comum aos elementos As, Sb e Bi podendo ser sintetizada em P em uma faixa bastante limitada e a altas pressões [207]. Fósforo geralmente se cristaliza na forma conhecida como fósforo negro que possui estrutura ortorrômbica, mas muitas fases deste material são conhecidas inclusive a cúbica simples. Os sítios atômicos na estrutura romboédrica A7 são tricoordenados [208] e coincidem com os da estrutura cúbica simples, com sítios hexacoordenados, quando $\zeta = 0,5$ e $\alpha = 60^\circ$.

As propriedades do *bulk* destes materiais na estrutura cúbica simples e tipo diamante foram determinadas em um cálculo DFT-LDA com uma rede de pontos k na primeira zona de Brillouin de $7 \times 7 \times 7$ (20 pontos k na região de simetria irredutível) gerados no esquema de Monkhorst-Pack [35], um *smearing* Gaussiano $\sigma = 0,05\text{--}0,10 \text{ eV}$ e sem incluir efeitos de polarização de *spin*. A tentativa de formar um composto tetracoordenado com a estrutura do diamante mostrada na tabela 5.2, resulta em energias coesivas E_{coe} (identificadas diretamente com os potenciais químicos) menores em módulo o que indica que estas estruturas não são estáveis ou menos prováveis. Devido ao caráter semimetálico que estes elementos podem apresentar [209] um cálculo incluindo a polarização de *spin* pode alterar significativamente os valores das energias. Entretanto, como os cálculos das energias totais neste capítulo não consideram a polarização de *spin*, os potenciais químicos devem ser determinados a partir de cálculos utilizando aproximações equivalentes. Utilizando valores experimentais e teóricos [206, 207, 209] calculamos as energias coesivas para a estrutura romboédrica A7 com uma rede de pontos k de $7 \times 7 \times 7$. Notamos que as diferenças entre energias coesivas das duas estruturas são menores que $0,2 \text{ eV}$ o que permite a utilização dos valores determinados para a estrutura cúbica simples ($\mu(P_{bulk}) = -5,91 \text{ eV}$, $\mu(As_{bulk}) = -5,18 \text{ eV}$ e $\mu(Sb_{bulk}) = -4,65 \text{ eV}$). Além disso, os reais potenciais químicos durante o processo de crescimento

não são conhecidos e geralmente as espécies atômicas não são obtidas de suas formas cristalinas mas de compostos que contêm os átomos em questão (ex: SiH₄, GeH₄, PH₃, As₄ etc). Note-se ainda que os valores experimentais para as energias coesivas apresentados na tabela 3.1 (capítulo 3) são muito menores em módulo que os valores calculados devido ao efeito da LDA de superestimar a energia das ligações (*overbinding*).

5.2.3 Níveis de Kohn-Sham, níveis de ionização e energia de relaxação

Os níveis de defeito são geralmente caracterizados pelos níveis de Kohn-Sham correspondentes (interpretação de níveis de uma partícula) ou pelos níveis de ionização (Δ SCF - *Delta Self-Consistent Method*). Estes últimos correspondem à posição do nível de Fermi na qual a energia de formação do defeito de um estado de carga q é igual a energia de formação do estado de carga $q + 1$. Uma impureza em um sítio tetraédrico usualmente introduz um nível t_2 e um nível a_1 no *gap* fundamental ou ressonantes com a banda de valência ou condução. Neste capítulo consideramos o estado ocupado de mais alta energia ϵ_{KS} como sendo o nível de uma partícula de Kohn-Sham correspondente à incorporação do defeito pelo cristal. A posição do nível no *gap* de energia é dada com relação ao topo da banda de valência resultante do alinhamento entre o espectro de energia do sistema *bulk* e do sistema com a impureza incorporada. Os diferentes níveis de ionização são calculados com relação ao topo da banda de valência E_V por

$$\epsilon(q + 1/q) = E_{tot}(XN : Z_{N,X}^q) - E_{tot}(XN : Z_{N,X}^{q+1}) - E_V, \quad (5.4)$$

onde $Z = C, Si, Ge, P, As$ e Sb no estado de carga q . Conforme a conveniência, os níveis doadores podem ser descritos também com relação ao fundo da banda de condução E_C . A incorporação da impureza na rede envolve a relaxação das posições dos átomos vizinhos. A diferença entre as energias totais do sistema com a impureza incorporada sem a relaxação (posições ideais zinblende) e com relaxação das posições atômicas é definida como energia de relaxação

$$\Delta E(Z_{N,X}^q) = E_{tot}^{ideal}(XN : Z_{N,X}^q) - E_{tot}(XN : Z_{N,X}^q). \quad (5.5)$$

Esta quantidade juntamente com a relaxação dos vizinhos à impureza (em porcentagem do comprimento de ligação: $d = 1,879$ Å em AlN e $d = 1,931$ Å em GaN), fornece informação sobre o quão provável energeticamente é a incorporação da impureza no cristal. Nas seções seguintes analisamos os resultados com relação a geometria, relaxação da rede, energias de formação e níveis de defeito obtidos para as impurezas substitucionais de C, Si, Ge, P, As e Sb nos sítios de N, Al e Ga.

5.3 Impureza substitucional de C em AlN e GaN

Carbono é suposto introduzir níveis doadores quando substitucional a Al ou Ga e níveis aceitadores quando substitucional ao nitrogênio nestes dois compostos. Devido ao seu raio covalente reduzido ($r_A(C) = 0,77$ Å) e ligeiramente maior que o do nitrogênio ($r_A(N) = 0,70$ Å), sua incorporação nesta posição deve ser em princípio favorecida. Quando substituindo um dos cátions em AlN e GaN espera-se uma relaxação dos primeiros vizinhos no sentido radial para dentro visto que os raios covalentes dos cátions são cerca 50% a 60% maiores que o do carbono. A geometria dos primeiros e segundos vizinhos da impureza de carbono nos sítios de nitrogênio e nos sítios de cátions e em vários estados de carga, as energias de relaxação da rede associadas, energias de formação ótimas para o defeito específico, níveis de KS de defeito e níveis de ionização são apresentados na tabela 5.3.

Em AlN e substituindo o átomo de Al, C provoca a relaxação em modo respiratório dos primeiros vizinhos, radial para dentro em torno de 16% do comprimento de ligação de equilíbrio neste nitreto. Os segundos vizinhos também se deslocam na mesma direção cerca de 2,5-2,8% e nas direções n_{ij} cerca

Tabela 5.3: Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $C_{Al,Ga}$ (C_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para C em AlN e GaN.

Impureza		$\Delta d1(b_{0j})$	$\Delta d2(b_{ij})$	$\Delta d2(n_{ij})$	ΔE	Ω_f	ϵ_{KS}	$\epsilon(q + 1/q)$
		%	%	%	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
AlN	C_N^{3-}	-0,13	1,88	0,24	0,25	-0,25	3,29	3,25
	C_N^{2-}	-0,13	1,90	0,23	0,26	-0,25	3,30	3,23
	C_N^{1-}	-0,13	1,91	0,23	0,28	-0,21	1,02	0,79
	C_N^0	2,51	1,41	0,04	0,12	2,28	0,50	0,38
	C_N^{1+}	4,34	1,19	-0,14	0,24	1,92	0,23	0,18
	C_N^{2+}	5,28	1,09	-0,26	0,34	1,74	0,13	0,08
	C_N^{3+}	5,75	1,06	-0,32	0,38	1,66	0,09	-
	C_{Al}^{2-}	-15,97	-2,59	1,45	2,12	7,97	5,16	3,25
	C_{Al}^{1-}	-15,99	-2,61	1,50	2,15	6,11	5,17	3,24
	C_{Al}^0	-16,00	-2,62	1,53	2,20	4,26	5,18	3,23
	C_{Al}^{1+}	-16,01	-2,64	1,56	2,92	-0,88	1,91	0,05
	C_{Al}^{2+}	-16,04	-2,70	1,54	2,91	-2,81	1,89	0,01
	C_{Al}^{3+}	-16,07	-2,76	1,53	2,91	-4,70	1,88	-0,02
	C_{Al}^{4+}	-16,11	-2,81	1,51	0,01	-6,55	1,86	-
GaN	C_N^{3-}	-1,27	1,32	0,20	0,21	0,83	2,04	2,06
	C_N^{2-}	-1,29	1,35	0,19	0,22	0,72	2,01	2,01
	C_N^{1-}	-1,31	1,36	0,18	0,23	0,80	0,24	0,23
	C_N^0	-0,38	1,14	0,11	0,07	2,59	0,13	0,13
	C_N^{1+}	0,16	1,04	0,06	0,04	2,46	0,09	0,08
	C_N^{2+}	0,48	0,99	0,02	0,04	2,37	0,07	0,04
	C_N^{3+}	0,74	0,97	0,00	0,04	2,31	0,05	-
	C_{Ga}^{2-}	-18,88	-3,80	0,90	1,89	8,42	5,03	3,22
	C_{Ga}^{1-}	-18,87	-3,81	1,03	2,79	5,50	3,74	1,97
	C_{Ga}^0	-18,82	-3,81	1,10	3,01	3,76	3,74	1,92
	C_{Ga}^{1+}	-18,78	-3,79	1,14	3,59	0,04	1,78	0,03
	C_{Ga}^{2+}	-18,76	-3,81	1,14	3,58	-1,76	1,76	-0,01
	C_{Ga}^{3+}	-18,75	-3,83	1,13	3,57	-0,54	0,75	-

de 1,5% independentemente do estado de carga. As energias de relaxação situam-se na faixa de 2,1-2,9 eV para os estados $q = 2-$ a $q = 3+$ sendo praticamente nula quando a impureza é totalmente ionizada $q = 4+$, ou seja, quando os quatro elétrons de valência do C são transferidos para o reservatório hipotético de elétrons. As energias de formação do defeito ótimas apresentam uma grande variação com relação ao estado de carga sugerindo que C se incorpora neste sítio sob condições de preparação tipo p ou baixa disponibilidade de elétrons. C_{Al} introduz os níveis rasos $\epsilon(1+/0)=3,23$ eV= E_C -60 meV (doador) e $\epsilon(2+/1+)=50$ meV (aceitador) no *gap* fundamental de energia conforme os níveis de ionização calculados mas provoca uma alteração na largura da banda de valência, visto que os autovalores de KS determinados não seguem os correspondentes níveis de ionização.

No sítio de nitrogênio em AlN, a impureza de C neutra ou positivamente carregada produz desloca-

mentos de 2,5-5,8% do comprimento de ligação radiais para fora nos primeiros vizinhos, o que é condizente com o raio de C ligeiramente maior que o do nitrogênio. Para estados negativamente carregados, os deslocamentos praticamente não se modificam com a inclusão de mais elétrons sendo ligeiramente *inwards* ou 0,1% radialmente para dentro. Os deslocamentos de segundos vizinhos são sempre em torno de 1,0-1,9% radialmente para fora. Nas direções n_{ij} , o sentido dos deslocamentos depende do estado de carga variando de 0,2-0,3% do comprimento de ligação e sendo desprezível para o estado de carga neutro de C_N . A relaxação das posições atômicas resulta em energias totais mais baixas em cerca 0,1-0,4 eV. No estado neutro verifica-se a menor energia de relaxação. De acordo com as energias de formação calculadas C_N em AlN incorpora-se mais facilmente em estados de carga não neutros, em particular estados de carga negativa seriam mais favorecidos energeticamente. Os diferentes estados de carga compreendendo $q = 2-, 1-, 0, 1+, 2+, 3+$ e $4+$ introduzem níveis de ionização no *gap* fundamental sendo que os mais altos em energia situam-se em $\varepsilon(0/1-)=0,79$ eV e $\varepsilon(1-/2-)=3,23$ eV= E_C -60 meV. A posição dos níveis de KS associados ao defeito seguem aproximadamente a posição dos níveis de ionização. Para os estados de carga menor que 1-, os elétrons passam a ocupar estados no fundo da banda de condução.

Da mesma forma que C_{Al} , C_{Ga} produz deslocamentos radiais para dentro, tanto para os primeiros vizinhos em cerca de 18,8% do comprimento de ligação, quanto para os segundos vizinhos em cerca de 3,8%. Os deslocamentos dos segundos vizinhos nas direções n_{ij} são de cerca de 0,9-1,1% do comprimento de ligação e são aproximadamente independentes do estado de carga. Os largos deslocamentos dos vizinhos à impureza resultam em energias de relaxação de 1,9-3,6 eV. De acordo com as energias de formação calculadas, condições de preparação tipo *p* favorecem a incorporação de C neste sítio, da mesma forma que C_{Al} . O estado de carga $q = 1+$ no qual a impureza de C é isoeletrônica ao Ga tem energia de formação próxima de zero, o que sugere que este centro deve aparecer em concentrações apreciáveis nas amostras. C_{Ga} resulta em alterações na largura da banda de valência visto que os níveis de KS associados ao defeito, de acordo com o procedimento de alinhamento utilizado, não seguem exatamente os níveis de ionização correspondentes. Da mesma forma que C_{Al} , C_{Ga} introduz níveis rasos $\varepsilon(1+/0)=1,92$ eV= E_C -110 meV (doador) e $\varepsilon(2+/1+)=30$ meV (aceitador).

Quando substitucional ao nitrogênio em GaN, C promove ligeiras relaxações das posições atômicas dos átomos primeiros vizinhos em modo respiratório com sentido dependente do estado de carga da impureza: radial para dentro nos estados neutros e negativamente carregados (0,4-1,3%) e radial para fora nos estados positivamente carregados (0,2-0,7%). Os átomos segundos vizinhos apresentam também pequenas relaxações radiais para fora de cerca de 1,0-1,3% e relaxações menores que 0,2% do comprimento de ligação de equilíbrio de GaN nas direções n_{ij} . Em concordância com os deslocamentos dos átomos vizinhos, calculamos energias de relaxação menores que 0,2 eV e que se aproximam de zero no caso da impureza neutra ou positivamente carregada. Carbono substitucionalmente ao nitrogênio apresenta segundo nossos cálculos, baixas energias de formação sob condições de preparação com abundância de elétrons. A incorporação de mais de um elétron na impureza, resulta na ocupação de estados no fundo da banda de condução. Os níveis de KS associados com a impureza acompanham os níveis de ionização na faixa de energia do *gap* fundamental teórico sendo que a impureza neste sítio introduz um nível aceitador raso localizado em $\varepsilon(0/1-)=0,23$ eV acima do topo da banda de valência. O nível calculado $\varepsilon(0/1-)=0,23$ eV está em excelente concordância com a transição de banda do nível aceitador $E_C = 215$ meV medida por As e Köhler em c-GaN:C [210]. O estado $q = 2-$ induz ainda um nível muito próximo ao fundo da banda de condução em $\varepsilon(1-/2-)=2,01$ eV= E_C -20 meV. No capítulo 6 iremos considerar C_N em seus estados de carga $q = 0$ e $1-$ com maior detalhe, utilizando supercélulas maiores que diminuem a interação impureza-impureza resultante do método de supercélula e levando em conta a polarização de *spin* no cálculo das energias totais.

Tabela 5.4: Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $\text{Si}_{\text{Al,Ga}}$ (Si_{N}) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ε_{KS} e níveis de ionização $\varepsilon(q + 1/q)$ para Si em AlN e GaN.

Impureza		$\Delta d1(\mathbf{b}_{0j})$	$\Delta d2(\mathbf{b}_{ij})$	$\Delta d2(\mathbf{n}_{ij})$	ΔE	Ω_f	ε_{KS}	$\varepsilon(q + 1/q)$
		%	%	%	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
AlN	$\text{Si}_{\text{N}}^{2-}$	16,56	6,99	0,40	5,66	4,53	3,25	3,22
	$\text{Si}_{\text{N}}^{1-}$	16,00	7,00	0,41	5,65	4,58	2,19	2,04
	Si_{N}^0	18,13	5,94	0,20	6,45	5,83	1,78	1,64
	$\text{Si}_{\text{N}}^{1+}$	20,55	4,97	-0,02	7,52	4,22	1,42	1,31
	$\text{Si}_{\text{N}}^{2+}$	23,21	4,09	-0,28	8,58	2,92	1,15	1,06
	$\text{Si}_{\text{N}}^{3+}$	26,12	3,29	-0,51	9,50	1,81	0,97	0,87
	$\text{Si}_{\text{N}}^{4+}$	29,22	2,41	-0,76	10,28	0,77	0,87	-
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{3-}$	-5,59	0,15	-0,80	0,62	-0,71	3,67	3,28
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{2-}$	-5,64	0,16	-0,82	0,65	-1,10	3,68	3,27
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{1-}$	-5,68	0,18	-0,84	0,68	-1,48	3,69	3,26
	Si_{Al}^0	-5,72	0,20	-0,86	0,72	-1,86	3,70	3,24
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{1+}$	-5,77	0,21	-0,87	0,76	-5,51	3,71	0,08
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{2+}$	-5,77	0,14	-0,85	0,74	-5,97	3,71	0,03
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{3+}$	-5,77	0,07	-0,83	0,71	-6,36	0,40	0,00
	$\text{Si}_{\text{Al}}^{4+}$	-5,78	0,00	-0,80	0,69	-6,69	0,37	-
GaN	$\text{Si}_{\text{N}}^{3-}$	12,80	5,86	0,00	3,61	3,86	2,08	2,11
	$\text{Si}_{\text{N}}^{2-}$	12,72	5,86	0,01	3,60	3,77	2,08	2,05
	$\text{Si}_{\text{N}}^{1-}$	12,65	5,87	0,01	3,59	3,74	1,14	1,05
	Si_{N}^0	14,64	5,11	-0,14	4,00	4,71	0,87	0,79
	$\text{Si}_{\text{N}}^{1+}$	16,38	4,40	-0,30	4,46	3,94	0,64	0,58
	$\text{Si}_{\text{N}}^{2+}$	17,74	3,73	-0,46	4,83	3,37	0,47	0,41
	$\text{Si}_{\text{N}}^{3+}$	18,82	3,22	-0,59	5,10	2,92	0,36	0,29
	$\text{Si}_{\text{N}}^{4+}$	19,65	2,82	-0,72	5,30	2,53	0,30	-
	$\text{Si}_{\text{Ga}}^{2-}$	-8,04	-0,56	-0,65	1,03	-0,37	3,57	3,27
	$\text{Si}_{\text{Ga}}^{1-}$	-8,07	-0,52	-0,69	1,08	-1,86	2,27	2,05
	Si_{Ga}^0	-8,06	-0,50	-0,70	1,10	-2,14	2,28	1,99
	$\text{Si}_{\text{Ga}}^{1+}$	-8,03	-0,48	-0,72	1,13	-4,38	0,27	0,06
	$\text{Si}_{\text{Ga}}^{2+}$	-8,02	-0,56	-0,70	1,10	-4,70	0,26	0,03
	$\text{Si}_{\text{Ga}}^{3+}$	-8,00	-0,61	-0,68	1,08	-4,97	0,25	-

5.4 Impureza substitucional de Si em AlN e GaN

De acordo com sua posição na tabela periódica, silício substitucional ao sítio de nitrogênio deveria introduzir níveis aceitadores e substitucional aos sítios de Al ou Ga níveis doadores. O raio covalente em coordenação tetraédrica $r_{\text{A}}(\text{Si}) = 1,17 \text{ \AA}$ [83] indica que em princípio a incorporação de Si seria preferível no sítio de Al ou Ga, visto que $r_{\text{A}}(\text{N}) = 0,70 \text{ \AA}$. Na tabela 5.4 apresentamos a geometria de primeiros e segundos vizinhos com relação às posições originais da estrutura zincblende, energias de relaxação da rede, energias de formação sobre condições de preparação ótimas para a incorporação da impureza de Si

substitucional em AlN e GaN, níveis de ionização e autovalores de KS relacionados ao defeito.

Em AlN, Si substitucional ao Al produz uma relaxação radial para dentro (*inwards*) de cerca de 5,6-5,8% do comprimento de ligação nos primeiros vizinhos e relaxações menores que 0,2% radiais para fora (*outwards*) nos segundos vizinhos. Os deslocamentos dos segundos vizinhos nas direções n_{ij} são cerca de quatro vezes maiores que seus deslocamentos nas direções radiais. Como resultado da mudança das posições dos átomos vizinhos, a energia de relaxação da rede é cerca de 0,6-0,8 eV. Cálculos anteriores de Bogusławski e Bernholc para estrutura wurtzita de AlN [200] previram deslocamentos dos primeiros vizinhos em cerca de 3% na mesma direção bem como energias de relaxação de cerca de 0,3 eV. Calculamos níveis de defeito rasos $\varepsilon(1 + /0) = 3,24 \text{ eV} = E_C - 50 \text{ meV}$ (doador) e $\varepsilon(2 + /1+) = 80 \text{ meV}$ (aceitador). Os cálculos no modelo *tight binding* de Jenkins e Dow previram ausência de níveis no *gap* fundamental para Si_{Al} [198]. Os autovalores de KS não seguem a tendência dos níveis de ionização mas os estados $\text{Si}_{\text{Al}}^{3+}$ e $\text{Si}_{\text{Al}}^{4+}$ são distanciados em energia pelo valor do *gap* fundamental de AlN. Sob condições ótimas de preparação, Si_{Al} resulta em energias de formação negativas, que a rigor indicam que o defeito é instável substitucionalmente ao sítio de Al. Levando em consideração somente a tendência para baixos valores das energias de formação e baixas energias de relaxação pode-se concluir que Si seria prontamente incorporado em AlN. Van de Walle *et al.* [199] calcularam energias de formação ainda mais negativas que -1,86 eV (cerca de -4 eV) sob condições de preparação tipo *p* para Si_{Al}^0 . Esta diferença pode ser atribuída ao fato de terem sido usadas supercélulas de 32 átomos nas quais a interação impureza-impureza passa a ter um papel importante.

No sítio de nitrogênio de AlN, Si produz relaxações em modo respiratório radiais para fora nos primeiros vizinhos que vão de 16-30% do comprimento de ligação e 2-7% nos segundos vizinhos em concordância com cálculos para a estrutura wurtzita [200]. A relaxação radial dos primeiros vizinhos aumenta com o estado de carga *q* enquanto que a relaxação dos segundos vizinhos diminui chegando a cerca de 2% com relação às posições da rede zinblende. A energia de relaxação da rede aumenta com o estado de carga *q* da impureza chegando até 10 eV. Energeticamente estados positivamente carregados são favorecidos sob condições de preparação tipo *p* e ricas em cátions. Pelo menos os estados de carga $q = 2-, 1-, 0, 1+, 2+, 3+$ e $4+$ introduzem níveis no *gap* fundamental. Os níveis de defeito mais altos em energia são $\varepsilon(0/1-) = 2,04 \text{ eV}$ e $\varepsilon(1 - /2-) = 3,22 \text{ eV} = E_C - 70 \text{ meV}$. As energias de formação ótimas para incorporar Si neste sítio são relativamente altas e diminuem com o aumento da carga *q* do defeito.

Ocupando o sítio de Ga em GaN, a impureza de Si promove uma relaxação *inwards* tanto dos primeiros vizinhos (cerca de 8%) como nos segundos vizinhos (0,5-0,6%), com energias de relaxação baixas, em torno de 1,0-1,1 eV. A energia de relaxação calculada para a estrutura wurtzita é cerca de 0,65 eV [200] e Bogusławski e Bernholc previram relaxações *inwards* de cerca de 5,6% para os primeiros vizinhos nesta estrutura. Levando em conta os níveis de ionização calculados, temos que silício ocupando o sítio de gálio introduz dois níveis rasos $\varepsilon(1 + /0) = 1,99 \text{ eV} = E_C - 40 \text{ meV}$ (doador) e $\varepsilon(2 + /1+) = 60 \text{ meV}$ (aceitador). Götz *et al.* medem experimentalmente um nível doador situado a cerca de 22 meV abaixo do fundo da banda de condução em w-GaN:Si [186]. Em c-GaN:Si a transição relacionada ao éxciton medida através de fotoluminescência também se situa a cerca de 40 meV abaixo da energia correspondente ao *gap* fundamental de energia caracterizando um nível doador raso [188]. Considerando as diferenças entre o *gap* fundamental DFT-LDA e o experimental, nossos cálculos estão em boa concordância com os valores medidos. Da mesma forma que em Si_{Al} as energias de formação de Si_{Ga} são negativas e estão em concordância com as obtidas por Van de Walle *et al.* [163, 199] para o estado neutro da impureza. Neugebauer e Van de Walle prevêm um nível doador 0,1 eV abaixo do fundo da banda de condução.

Os primeiros vizinhos à impureza de Si substitucional ao sítio de nitrogênio experimentam deslocamentos radiais para fora sendo da mesma ordem que os calculados para a estrutura wurtzita [200], aumentando com o estado de carga e vão de 12 a 20% do comprimento de ligação. Os átomos de nitrogênio segundos vizinhos experimentam também relaxações radiais para fora de 3 a 6% nos estados de carga considerados, mas tendem a permanecer nas posições originais da estrutura zinblende à medida que a carga da impureza aumenta. As energias de relaxação são da mesma ordem que as energias de formação do defeito situando na faixa de 3 a 5 eV para os estados de carga considerados. Dentre os esta-

dos de carga considerados, $q = 1-, 0, 1+, 2+, 3+ \text{ e } 4+$ introduzem níveis no *gap* fundamental. O nível de ionização $\varepsilon(0/1-)=1,05 \text{ eV}$ situa-se em um ponto intermediário do *gap* fundamental, acompanhado de valores similares para o autovalor de Kohn-Sham.

Para todas as configurações substitucionais de Si em AlN e GaN, os átomos segundos vizinhos deslocam-se ligeiramente (menos que 1% do comprimento de ligação) perpendicularmente aos planos que contêm a impureza, os segundos e os terceiros vizinhos de acordo com a componente $\Delta d(\mathbf{n}_{ij})$. A direção do deslocamento $\Delta d(\mathbf{n}_{ij})$ tem relação com o estado de carga no caso de Si substitucional ao sítio de nitrogênio. As componentes de emparelhamento $\Delta d(\mathbf{p}_{ij})$ de primeiros e segundos vizinhos são nulas. Os níveis de ionização apresentam-se em ordem crescente de energia não havendo portanto nenhum estado de carga para o qual a energia de Hubbard U é negativa para Si substitucional em AlN ou GaN.

5.5 Impureza substitucional de Ge em AlN e GaN

Germânio substitucional ao nitrogênio em AlN e GaN é suposto introduzir níveis aceitadores e incorporado no sítio de Al ou Ga níveis doadores. Com um raio atômico covalente de $1,22 \text{ \AA}$, germânio seria em princípio mais facilmente incorporado nos sítios de Al e Ga do que no sítio de N. Os principais parâmetros e grandezas relacionados à geometria e estabilidade da impureza de Ge em AlN e GaN são apresentados na tabela 5.5.

Como consequência do raio atômico covalente similar ao Al, Ge_{Al} resulta em pequenos deslocamentos *inwards* de 0,7-0,9% dos primeiros vizinhos em comparação com Si_{Al} . No caso de Ge_{Al} os segundos vizinhos se deslocam cerca de duas vezes mais de suas posições ideais zinblende que os primeiros vizinhos. As energias de relaxação são de cerca de 0,2 eV mostrando que Ge substitui Al na rede com uma perturbação mínima. Este resultado difere em muito dos apresentados para Ge_{Al} na estrutura wurtzita por Bogusławski e Bernholc [200], onde os primeiros vizinhos deslocam cerca de 17,2% com uma energia de relaxação de 0,9 eV. Quanto à estabilidade desta impureza, calculamos energias de formação positivas e menores que 2 eV para os estados neutro e negativamente carregados. Considerando somente a tendência das energias de formação Ge_{Al} seria mais favorável que Si_{Al} para a dopagem de ligas AlGaIn em concordância com cálculos de Park e Chadi [201] e com observações experimentais [184]. Ge_{Al} introduz níveis de defeito muito rasos no *gap* fundamental localizados em posições similares aos calculados para Si_{Al} : $\varepsilon(1+/0)=3,24 \text{ eV}=E_C-50 \text{ meV}$ e $\varepsilon(2+/1+)=80 \text{ meV}$. Este resultado está de acordo com resultados teóricos para a fase wurtzita e zinblende [198, 200, 201] e também de acordo com experimentos feitos com a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopada com Ge, nenhum nível profundo é observado para AlN [184].

Germânio substitucional ao sítio de nitrogênio, por outro lado promove deslocamentos *outwards* de 16-30% do comprimento de ligação de AlN em modo respiratório nos átomos primeiros vizinhos e correspondentes deslocamentos de 2-7% nos segundos vizinhos. As energias de relaxação são como consequência altas variando de 6-11 eV. As energias de formação diminuem com o aumento da carga q da impureza e apresentam valores negativos para os estados de carga negativa. Os níveis de ionização e níveis de KS para vários estados de carga localizam-se no *gap* fundamental sendo os mais altos níveis $\varepsilon(0/1-)=2,08 \text{ eV}$ e $\varepsilon(1-/2-)=3,22 \text{ eV}=E_C-70 \text{ meV}$. Os autovalores de KS associados ao defeito seguem os níveis de ionização à medida que a impureza é ionizada positivamente. Dentre os estados de carga considerados, $q = 1-, 0, 1+, 2+, 3+ \text{ e } 4+$ introduzem níveis no *gap* fundamental.

Ge_{Ga} promove uma relaxação radial para dentro de 2,8-3,0% dos primeiros vizinhos e deslocamentos radiais para fora de cerca de 0,8-0,9% nos segundos vizinhos. Como o raio covalente $r_A(\text{Ge}) \simeq r_A(\text{Ga})$, Ge substitui Ga em GaN sem perturbar muito os átomos vizinhos resultando em uma energia de relaxação de cerca de 0,3 eV. Da mesma forma que Ge_{Al} , encontramos energias de formação baixas e negativas para os estados de mais alta carga que podem indicar a incorporação imediata da impureza de Ge_{Ga} em GaN nas condições de preparação ótimas de crescimento. Ge incorporado no sítio de gálio introduz os níveis de defeito $\varepsilon(1+/0)=1,98 \text{ eV}=E_C-50 \text{ meV}$ e $\varepsilon(2+/1+)=70 \text{ meV}$ no *gap* fundamental em concordância com medidas de Zhang *et al.* para GaN que localizam um nível na faixa de 80 a 100 meV abaixo do

Tabela 5.5: Geometria dos primeiros (Δd_1) e segundos vizinhos (Δd_2) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $\text{Ge}_{\text{Al,Ga}}$ (Ge_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ε_{KS} e níveis de ionização $\varepsilon(q + 1/q)$ para Ge em AlN e GaN.

Impureza		$\Delta d_1(\mathbf{b}_{0j})$	$\Delta d_2(\mathbf{b}_{ij})$	$\Delta d_2(\mathbf{n}_{ij})$	ΔE	Ω_f	ε_{KS}	$\varepsilon(q + 1/q)$
		%	%	%	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
AlN	Ge_N^{2-}	16,70	7,11	0,44	6,04	4,44	3,24	3,22
	Ge_N^{1-}	16,50	7,12	0,47	6,00	4,49	2,22	2,08
	Ge_N^0	18,69	6,08	0,25	6,86	5,70	1,83	1,70
	Ge_N^{1+}	21,23	5,15	0,02	7,99	4,03	1,49	1,39
	Ge_N^{2+}	23,99	4,24	-0,23	9,12	2,65	1,24	1,15
	Ge_N^{3+}	27,08	3,39	-0,47	10,13	1,44	1,07	0,97
	Ge_N^{4+}	30,49	2,44	-0,72	11,01	0,28	0,99	-
	Ge_Al^{3-}	-0,69	1,31	-0,78	0,19	1,57	3,72	3,28
	Ge_Al^{2-}	-0,73	1,33	-0,79	0,20	1,14	3,73	3,27
	Ge_Al^{1-}	-0,77	1,35	-0,80	0,22	0,71	0,47	3,26
	Ge_Al^0	-0,81	1,37	-0,81	0,24	0,28	0,37	3,24
	Ge_Al^{1+}	-0,85	1,39	-0,82	0,26	-3,43	0,38	0,08
	Ge_Al^{2+}	-0,86	1,32	-0,79	0,24	-3,94	0,35	0,03
	Ge_Al^{3+}	-0,87	1,25	-0,77	0,22	-4,38	0,33	0,00
	Ge_Al^{4+}	-0,88	1,19	-0,75	0,20	-4,76	0,30	-
GaN	Ge_N^{3-}	13,84	6,09	0,00	4,12	3,92	3,31	2,10
	Ge_N^{2-}	13,74	6,09	0,01	4,10	3,84	2,08	2,05
	Ge_N^{1-}	13,64	6,08	0,03	4,09	3,81	1,22	1,14
	Ge_N^0	15,61	5,35	-0,13	4,58	4,70	0,95	0,87
	Ge_N^{1+}	17,30	4,55	-0,28	5,10	3,85	0,72	0,65
	Ge_N^{2+}	18,79	3,81	-0,48	5,54	3,20	0,54	0,47
	Ge_N^{3+}	20,07	3,24	-0,62	5,87	2,67	0,43	0,34
	Ge_N^{4+}	21,22	2,74	-0,77	6,11	2,18	0,37	-
	Ge_Ga^{2-}	-2,81	0,86	-0,66	0,26	1,58	3,55	3,27
	Ge_Ga^{1-}	-2,86	0,89	-0,67	0,29	0,11	2,24	2,03
	Ge_Ga^0	-2,93	0,90	-0,69	0,32	-0,13	2,26	1,98
	Ge_Ga^{1+}	-3,00	0,91	-0,70	0,35	-2,38	0,29	0,07
	Ge_Ga^{2+}	-2,99	0,87	-0,69	0,33	-2,70	0,27	0,03
	Ge_Ga^{3+}	-2,97	0,83	-0,68	0,32	-2,97	0,25	-

fundo da banda de condução [184]. As diferenças entre os autovalores de KS para os vários estados de carga deste centro ratificam este comportamento.

Em GaN, na posição substitucional ao nitrogênio a geometria que minimiza a energia total de Ge é aquela na qual os primeiros vizinhos são deslocados radialmente para fora em uma faixa de 13-21% do comprimento de ligação Ga-N. Os segundos vizinhos têm um deslocamento radial para fora de 2,7-6,0% o qual diminui quando a carga q do centro aumenta. Como os raios covalentes de Ge e N diferem muito, as energias de relaxação da rede são elevadas situando-se entre 4-6 eV. Ge_N em GaN apresenta uma energia de formação também decrescente com relação à carga do defeito e variando de cerca de 2-4 eV. O nível de

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3726
ex. 1

ionização mais alto com relação ao topo da banda de valência é $\varepsilon(0/1-)=1,14$ eV, um valor semelhante ao calculado para Si. A posição dos níveis de KS na interpretação de níveis de uma partícula relacionados com o defeito seguem as posições dos níveis de ionização. Pelo menos os estados de carga $q = 1-, 0, 1+, 2+, 3+ e 4+$ deste centro introduzem níveis no *gap* fundamental de energia.

Os átomos segundos vizinhos ao Ge deslocam-se praticamente da mesma forma e pela mesma amplitude que no caso da impureza de Si, na direção normal ao plano comum entre eles, o átomo de Ge e os terceiros vizinhos. O centro não apresenta energia de Hubbard negativa para nenhum sítio ou estado de carga considerado.

5.6 Impureza substitucional de P em AlN e GaN

Fósforo é uma impureza isoeletrônica ao nitrogênio quando no estado de carga neutro possuindo raio covalente $r_A(P) = 1,10 \text{ \AA} > r_A(N) = 0,70 \text{ \AA}$. Diferentemente de Si e Ge, não é esperado que P introduza qualquer nível quando ocupando o sítio de nitrogênio. Considerando apenas o tamanho do átomo de P, sua incorporação nos sítios de Ga ou de Al seria facilitada onde se comportaria como um doador duplo. A tabela 5.6 apresenta os principais parâmetros da impureza de fósforo substitucional em AlN e GaN.

A impureza de P não foi estudada na literatura para AlN na fase cúbica. Nossos cálculos determinam que P substitucional a Al deve induzir uma relaxação de 9-10% radial para dentro nos primeiros vizinhos e de cerca de 0,8-0,9% nos segundos vizinhos, estes últimos radialmente para fora com relação ao sítio ocupado pela impureza. O deslocamento dos segundos vizinhos nas direções n_{ij} é cerca de duas vezes maior que na direção radial. O raio covalente próximo ao do Al determina energias de relação de 1,3-2,3 eV para esta impureza no sítio de Al. As energias de formação são altas para estados positivamente carregados e extremamente baixas para estados negativamente carregados. P_{Al} apresenta somente os níveis rasos $\varepsilon(1+/0)=3,23 \text{ eV} = E_C - 60 \text{ meV}$ e $\varepsilon(2+/1+)=0,11 \text{ eV}$ os quais não são seguidos pelos valores de KS associados ao defeito. A largura da banda de valência parece ser drasticamente modificada pela introdução de P no sítio de Al, levando a valores de E_V cerca de 2,7 eV abaixo do topo da banda de valência real. Apesar disso vê-se claramente que a diferença entre os autovalores do estado $q = 1+ e q = 2+$ representa o *gap* fundamental teórico menos cerca 0,1 eV do nível raso.

Como esperado devido à diferença entre raios covalentes, P_N em AlN força os primeiros vizinhos a se deslocarem radialmente para fora de 15-21% do comprimento de ligação Al-N do *bulk*. Também os segundos vizinhos se deslocam radialmente para fora cerca de 3-5% e perpendicularmente ao plano que os contem por menos de 0,4%. Como consequência da grande relaxação experimentada pelos átomos, a energia de relaxação é alta variando de 5,1-6,5 eV. As energias de formação para este defeito são extremamente baixas ($< 1,3 \text{ eV}$) e tem valor ligeiramente negativo para o caso $q = 4+$. Os níveis de ionização mais altos no *gap* fundamental são $\varepsilon(1+/0)=0,67 \text{ eV}$ e $\varepsilon(0/1-)=3,23 \text{ eV} = E_C - 60 \text{ meV}$ os quais considerando o *gap* fundamental teórico de AlN, corresponderiam respectivamente a um nível aceitador profundo e a um nível doador raso. Diferentemente de P_{Al} , os níveis de KS seguem aproximadamente os níveis de ionização o que significa que ocupando este sítio, P não induz nenhuma alteração na largura da banda de valência o que é em princípio esperado para uma impureza isovalente. Conforme análise de Mattila e Zunger [203] para GaN:P, a origem de um nível profundo no caso de uma impureza eletrônica se deve à diferença entre o tamanho dos átomos e à diferença entre as energias dos orbitais. A diferença entre os tamanhos de P e N leva a uma grande relaxação da rede e à localização das funções de onda correspondentes aos elétrons.

Para os estados de carga $q = 1-, 0, 1+, 2+, 3+ e 4+$ os primeiros vizinhos da impureza de P_{Ga} experimentam um deslocamento com relação às posições originais zincblende de cerca de 12% do comprimento de ligação radialmente para dentro. Para os mesmos estados de carga, os segundos vizinhos se deslocam por cerca de 0,2-0,4% do comprimento de ligação e cerca de três a quatro vezes mais na direção normal ao plano comum que compartilham com a impureza. O estado $q = 2-$ que corresponde ao terceiro elétron ocupando níveis do fundo da banda de condução apresenta um comportamento completamente distinto

Tabela 5.6: Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $P_{Al,Ga}$ (P_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ε_{KS} e níveis de ionização $\varepsilon(q + 1/q)$ para P em AlN e GaN.

Impureza		$\Delta d1(b_{0j})$	$\Delta d2(b_{ij})$	$\Delta d2(n_{ij})$	ΔE	Ω_f	ε_{KS}	$\varepsilon(q + 1/q)$
		%	%	%	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
AlN	P_N^{2-}	15,84	4,81	0,14	5,16	1,18	3,21	3,26
	P_N^{1-}	15,74	4,82	0,16	5,18	1,22	3,22	3,23
	P_N^0	15,53	4,83	0,20	5,20	1,31	0,74	0,67
	P_N^{1+}	17,60	4,22	0,00	5,74	0,68	0,45	0,42
	P_N^{2+}	19,18	3,78	-0,20	6,07	0,29	0,29	0,28
	P_N^{3+}	20,34	3,54	-0,34	6,30	0,01	0,21	0,18
	P_N^{4+}	21,11	3,37	-0,44	6,45	-0,19	0,17	-
	P_{Al}^{3-}	-9,35	0,81	-1,66	1,37	8,86	5,74	3,27
	P_{Al}^{2-}	-9,44	0,85	-1,71	1,46	6,46	5,78	3,26
	P_{Al}^{1-}	-9,59	0,90	-1,76	1,57	4,01	5,83	3,26
	P_{Al}^0	-9,68	0,94	-1,81	1,69	1,48	5,87	3,25
	P_{Al}^{1+}	-9,81	1,00	-1,87	1,85	-4,41	5,92	3,23
	P_{Al}^{2+}	-9,94	1,06	-1,92	2,43	-10,37	2,75	0,11
	P_{Al}^{3+}	-9,94	0,95	-1,90	2,36	-13,08	2,71	0,06
	P_{Al}^{4+}	-9,94	0,85	-1,87	2,30	-15,70	2,67	-
GaN	P_N^{2-}	13,51	4,18	-0,04	3,50	1,21	2,05	2,11
	P_N^{1-}	13,40	4,18	-0,04	3,48	1,16	2,05	2,06
	P_N^0	13,29	4,17	-0,03	3,46	1,16	0,16	0,22
	P_N^{1+}	14,02	3,95	-0,11	3,55	0,97	0,11	0,15
	P_N^{2+}	14,44	3,84	-0,16	3,62	0,84	0,09	0,11
	P_N^{3+}	14,72	3,74	-0,20	3,66	0,74	0,07	0,08
	P_N^{4+}	14,93	3,67	-0,23	3,71	0,66	0,06	-
	P_{Ga}^{2-}	4,83	1,49	-0,21	0,24	3,51	2,57	3,75
	P_{Ga}^{1-}	-11,92	0,27	-1,38	1,09	3,85	5,31	3,22
	P_{Ga}^0	-12,04	0,39	-1,50	1,82	0,62	4,10	2,03
	P_{Ga}^{1+}	-12,10	0,38	-1,54	2,10	-3,54	4,13	1,98
	P_{Ga}^{2+}	-12,12	0,42	-1,58	2,72	-7,66	2,17	0,08
	P_{Ga}^{3+}	-12,11	0,33	-1,56	2,66	-9,84	2,14	0,04
	P_{Ga}^{4+}	-12,09	0,25	-1,54	2,61	-11,97	2,12	-

com relaxação das posições dos íons: uma relaxação radial para fora de cerca de 4,8% para os primeiros vizinhos e de 1,5%, também *outwards* para os segundos vizinhos. A energia de relaxação para este estado de carga é de cerca de 0,2 eV, variando de 1,0-2,7 eV para os outros estados de carga. Calculamos energias de formação negativas para os estados de carga positiva e neutra o que indicaria que a incorporação da impureza em ambiente de preparação tipo p é favorecida. Da mesma forma que em P_{Al} , a largura da banda de valência é alterada pela incorporação da impureza o que resulta em autovalores de KS de cerca de 2 eV acima de E_V determinado de acordo com o procedimento de alinhamento adotado. Ocupando o sítio de gálio, fósforo introduz dois níveis no *gap* fundamental os quais correspondem a estados de carga

positiva da impureza $\varepsilon(2+/1+)=1,98\text{ eV} = E_C-50\text{ meV}$ e $\varepsilon(3+/2+)=80\text{ meV}$. A impureza em seu estado neutro neste sítio tem o nível mais alto ocupado coincidindo com o fundo da banda de condução.

Substitucionalmente ao sítio de nitrogênio, fósforo desloca os primeiros vizinhos radialmente para fora em cerca de 13-15% do comprimento de ligação de equilíbrio de GaN. Os segundos vizinhos se deslocam também radialmente para fora em cerca de 3,7-4,2% do comprimento de ligação e na direção perpendicular aos planos comuns à impureza e os segundos vizinhos, estes experimentam deslocamentos menores que 0,2%. Estes resultados estão em excelente concordância com os de Mattila e Zunger [203] para P em GaN cúbico em supercélulas de até 512 átomos no método VFF-LDA (*Valence Force-Field method - Local Density Approximation*) que previram um deslocamento radial para fora de 13,1% para os primeiros vizinhos. As energias de relaxação da rede variam de 3,5-3,7 eV aumentando com relação ao aumento da carga. As energias de formação são por outro lado baixas para todos os estados de carga considerados variando de 0,7 a 1,2 eV mostrando que este centro seria em princípio bastante favorável energeticamente. Os autoestados de KS acompanham em energia os níveis de ionização. O nível $\varepsilon(1+/0)=0,22\text{ eV}$ por nós calculado coincide com o calculado na referência [203] enquanto que o nível $\varepsilon(2+/1+)=0,15\text{ eV}$ difere por cerca de -0,04 eV com relação ao apresentado na mesma referência e dentro do erro esperado.

Os níveis de ionização apresentam-se em ordem crescente de energia com relação a um número crescente de elétrons adicionados ao centro que portanto não apresenta comportamento de energia de Hubbard negativa. Para as configurações substitucionais aos sítios de cátions os segundos vizinhos experimentam deslocamentos nas direções n_{ij} , em geral, 2 a 4 vezes maiores que os deslocamentos em modo respiratório e exceto no caso de P_N independentes do estado de carga q no tocante à direção.

5.7 Impureza substitucional de As em AlN e GaN

Assim como fósforo, arsênio é isovalente ou isoeletrônico ao N possuindo 5 elétrons de valência. Incorporado no sítio de nitrogênio, As em princípio não introduziria níveis no *gap* fundamental. Entretanto seu raio covalente $r_A(\text{As}) = 1,18\text{ \AA}$ é maior que o raio de nitrogênio $r_A(\text{N}) = 0,70\text{ \AA}$ promovendo a relaxação de átomos vizinhos e a localização de estados de defeito [203]. Além disso, as energias dos orbitais do elétrons de valência podem diferir entre si. Baseando-se somente no "tamanho" dos átomos poderia-se concluir que As seria melhor incorporado nos sítios de Al ($r_A(\text{Al}) = 1,26\text{ \AA}$) e Ga ($r_A(\text{Ga}) = 1,26\text{ \AA}$) em AlN e GaN respectivamente. Nestes sítios, As deve se comportar como um doador duplo. Na tabela 5.7 apresentamos os parâmetros de relaxação de primeiros e segundos vizinhos, energias de relaxação, energias de formação ótimas para a incorporação de As em um dado estado de carga, níveis de KS associados a este centro e níveis de ionização.

Não encontramos menção na literatura de estudos teóricos da impureza de As em AlN na fase cúbica. Arsênio substitucional ao sítio de alumínio apresenta uma variação sensível do modo de relaxação respiratório com relação ao estado de carga. Se a impureza é incorporada nos estados $q = 3-, 2-, 1-, 0$ e $1+$, os primeiros vizinhos apresentam uma relaxação radial para fora que aumenta com o estado de carga e varia de 0,8-2,2%. Para os estados $q = 2+, 3+$ e $4+$ ocorre que os primeiros vizinhos são deslocados por cerca de 2,8% na direção radial para dentro. Por outro lado, os átomos segundos vizinhos apresentam sempre um deslocamento radial para fora na faixa de 2,3-2,7% do comprimento de ligação e deslocamentos nas direções n_{ij} que variam de 1,1-1,8% do comprimento de ligação. As energias de relaxação situam-se na faixa de 0,3-1,1 eV resultado dos raios atômicos covalentes semelhantes entre Al e As. As energias de formação são altas para os estados negativamente carregados e negativas para os estados positivamente carregados que sugere que a impureza nestes estados seria incorporada prontamente em AlN. De maneira análoga ao caso da impureza de fósforo, a metodologia aplicada para o alinhamento dos autovalores do sistema *bulk* com o sistema contendo o defeito resultou num deslocamento do topo da banda de valência. Isto significa que a incorporação da impureza promove um aumento da largura da banda de valência. O estado de carga $q = 1+$ não é estável para a impureza de arsênio em AlN, (energia de Hubbard negativa $U = -0,11\text{ eV}$) o que significa que é mais vantajoso energeticamente para a impureza ganhar 2 elétrons

Tabela 5.7: Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $As_{Al,Ga}$ (As_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ε_{KS} e níveis de ionização $\varepsilon(q + 1/q)$ para As em AlN e GaN.

Impureza		$\Delta d1(b_{0j})$	$\Delta d2(b_{ij})$	$\Delta d2(n_{ij})$	ΔE	Ω_f	ε_{KS}	$\varepsilon(q + 1/q)$
		%	%	%	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
AlN	As_N^{2-}	18,50	5,65	0,19	7,22	2,18	3,19	3,25
	As_N^{1-}	18,32	5,65	0,22	7,20	2,23	3,20	3,20
	As_N^0	18,05	5,65	0,27	7,17	2,34	0,98	0,90
	As_N^{1+}	20,25	4,87	0,04	7,93	1,48	0,67	0,61
	As_N^{2+}	22,29	4,32	-0,17	8,45	0,88	0,47	0,43
	As_N^{3+}	23,98	3,82	-0,37	8,82	0,41	0,36	0,23
	As_N^{4+}	25,42	3,47	-0,52	9,18	0,09	0,30	-
	As_{Al}^{3-}	0,76	2,33	-1,34	0,34	7,46	4,60	3,24
	As_{Al}^{2-}	0,99	2,42	-1,32	0,37	6,07	4,57	3,23
	As_{Al}^{1-}	1,22	2,50	-1,28	0,41	4,75	4,55	3,22
	As_{Al}^0	1,55	2,60	-1,23	0,45	3,51	4,48	3,21
	As_{Al}^{1+}	2,19	2,70	-1,14	0,51	-0,83	4,29	3,32
	As_{Al}^{2+}	-2,79	2,68	-1,80	1,14	-7,65	2,38	0,10
	As_{Al}^{3+}	-2,80	2,58	-1,78	1,07	-9,99	2,34	0,06
	As_{Al}^{4+}	-2,81	2,50	-1,75	1,01	-12,23	2,30	-
GaN	As_N^{2-}	16,05	4,94	-0,08	5,39	2,04	2,05	2,10
	As_N^{1-}	15,95	4,93	-0,07	5,36	1,99	2,05	2,04
	As_N^0	15,85	4,92	-0,05	5,33	1,99	0,30	0,31
	As_N^{1+}	16,82	4,56	-0,17	5,51	1,70	0,19	0,21
	As_N^{2+}	17,35	4,28	-0,27	5,62	1,50	0,14	0,15
	As_N^{3+}	17,69	4,10	-0,33	5,71	1,35	0,12	0,11
	As_N^{4+}	17,93	3,97	-0,37	5,77	1,23	0,10	-
	As_{Ga}^{2-}	8,70	2,31	-0,15	0,91	3,13	2,27	2,34
	As_{Ga}^{1-}	4,91	2,24	-0,48	0,34	2,91	2,47	2,55
	As_{Ga}^0	-3,11	2,13	-1,32	0,38	2,30	3,24	1,95
	As_{Ga}^{1+}	-4,07	2,16	-1,47	0,60	-1,21	3,48	1,90
	As_{Ga}^{2+}	-4,80	2,20	-1,60	1,16	-5,03	1,77	0,08
	As_{Ga}^{3+}	-4,78	2,14	-1,58	1,11	-6,81	1,75	0,04
	As_{Ga}^{4+}	-4,77	2,08	-1,56	1,07	-8,52	1,72	-

quando passa do estado de carga $q = 2+$ para o estado neutro. Os níveis rasos $\varepsilon(1 + /0) = 3,21$ eV = $E_C - 80$ meV e $\varepsilon(3 + /2+) = 0,10$ eV são induzidos no *gap* fundamental com a incorporação de arsênio neste sítio.

Quando As ocupa o sítio de nitrogênio, promove um deslocamento radial para fora dos primeiros vizinhos de cerca de 18-25% do comprimento de ligação de equilíbrio em AlN. Também os segundos vizinhos deslocam-se cerca de 3,5-5,7% do comprimento, enquanto que os deslocamentos nas direções n_{ij} têm sua direção associada ao estado de carga q . Devido à grande perturbação causada pela substituição de N por As, as energias de relaxação são relativamente altas variando de 7,2 a 9,2 eV. Os níveis de KS

seguem a mesma tendência dos níveis de ionização indicando que o método de alinhamento do topo da banda de valência é apropriado neste caso. Os níveis de ionização mais altos são $\varepsilon(1 + /0) = 0,90$ eV e $\varepsilon(0/1-) = 3,20$ eV = $E_C - 90$ meV correspondendo aos autovalores de KS $\varepsilon_{KS} = 0,98$ eV e $\varepsilon_{KS} = 3,20$ eV respectivamente.

Em GaN e substitucional ao sítio de Ga, As promove uma relaxação em modo respiratório dos primeiros vizinhos radial para dentro ou radial para fora dependendo do estado de carga considerado. Para os estados de carga neutro e positivamente carregados a relaxação é *inwards* e de cerca de 3,1-4,8 %, enquanto que para os estados negativamente carregados os deslocamentos variam de 4,9-8,7 % *outwards*. Os segundos vizinhos apresentam deslocamentos radiais para fora de 2,1-2,3% do comprimento de ligação e seus deslocamentos nas direções n_{ij} são menores que 1,6% do comprimento de ligação e com direção independente do estado de carga. Encontramos parâmetros de relaxação diferentes dos reportados por Van de Walle e Neugebauer [205] para os deslocamentos com relação aos estados de carga. Observamos uma relaxação radial para fora do primeiros vizinhos, somente nos estados negativamente carregados enquanto que Van de Walle e Neugebauer prevêem relaxações neste modo para os estados $q = 0$ e $q = 1+$. Também para o estado $q = 2+$ calculamos uma relaxação *inwards* de 4,8% enquanto que Van de Walle e Neugebauer previram 3,4%. Este efeito pode ser devido ao fato da variação do número de elétrons ser maior em supercélulas de 64 átomos quando considerados estados ionizados. As energias de relaxação são sempre menores que 1,2 eV porque o raio covalente de Ga e As são similares. As energias de formação são positivas para os estados negativamente carregados e negativas quando elétrons são retirados do sistema. Nossa energia de formação para o estado $q = 2+$ são também mais negativa com relação aos valores apresentados na referência [205]. De acordo com nossos cálculos e considerando somente a tendência das energias de formação poderíamos afirmar que As em seu estado neutro ou negativamente carregado seria prontamente incorporado no sítio de Ga. A largura da banda de valência também é perturbada quando As se incorpora no sítio de Ga de acordo com os autovalores de KS. Quando se adicionam mais elétrons na banda de condução ocorre uma inversão das posições dos níveis de KS e também de ionização os quais variam já no fundo da banda de condução. Os níveis de defeito mais profundos introduzidos por As no *gap* fundamental de GaN são $\varepsilon(2 + /1+) = 1,90$ eV = $E_C - 0,13$ eV e $\varepsilon(3 + /2+) = 80$ meV.

No sítio de nitrogênio em GaN, As desloca significativamente os átomos primeiros vizinhos em cerca de 16-18% e os segundos vizinhos em 4-5% ambos radialmente para fora do sítio ocupado por As. Estes resultados concordam numa faixa de 1% do comprimento de ligação com os reportados por Van de Walle e Neugebauer [205] e Mattila e Zunger [203]. Os segundos vizinhos se deslocam radialmente para fora por cerca de 4,0-4,9% e os deslocamentos nas direções n_{ij} têm a direção independente do sinal da carga sendo menores que 0,4%. Devido à grande diferença entre os raios covalentes, as energias de relaxação são relativamente altas em torno de 5-6 eV. As energias de formação do defeito são também baixas (1,2-2,0 eV) mas maiores em comparação com as obtidas para fósforo. Em comparação com outras previsões teóricas encontramos energias de formação intermediárias às reportadas nas referências [203] e [205] que prevêem respectivamente energias de formação mais baixas e mais altas com relação ao presente trabalho. Os níveis de KS seguem com excelente precisão os níveis de ionização calculados, indicando que o procedimento de alinhamento fornece um valor confiável para o topo da banda de valência. O nível $\varepsilon(1 + /0) = 0,31$ eV coincide com a previsão de Van de Walle e Neugebauer, enquanto que $\varepsilon(2 + /1+) = 0,21$ eV também difere por cerca de +0,1 eV com relação ao da referência [205]. Mattila e Zunger previram um nível $\varepsilon(1 + /0) = 0,41$ eV que difere com relação ao nosso por +0,1 eV. O nível $\varepsilon(2 + /1+) = 0,21$ eV difere cerca de -0,03 eV com relação aos determinados pelos mesmos autores.

Para níveis de ionização localizados no *gap* fundamental de energia, As não apresenta nenhum estado de carga que possui energia de Hubbard negativa, contrariamente ao reportado por Van de Walle e Neugebauer para As_{Ga} .

Tabela 5.8: Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $Sb_{Al,Ga}$ (Sb_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ε_{KS} e níveis de ionização $\varepsilon(q + 1/q)$ para Sb em AlN e GaN.

Impureza		$\Delta d1(b_{0j})$	$\Delta d2(b_{ij})$	$\Delta d2(n_{ij})$	ΔE	Ω_f	ε_{KS}	$\varepsilon(q + 1/q)$
		%	%	%	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
AlN	Sb_N^{2-}	25,22	7,76	0,24	14,63	5,74	3,15	3,25
	Sb_N^{1-}	24,95	7,77	0,29	14,57	5,83	3,16	3,20
	Sb_N^0	24,60	7,79	0,36	14,49	5,98	1,57	1,55
	Sb_N^{1+}	26,72	6,75	0,15	15,70	4,51	1,28	1,26
	Sb_N^{2+}	28,99	5,76	-0,08	16,77	3,31	1,06	1,05
	Sb_N^{3+}	31,41	4,77	-0,29	17,66	2,26	0,92	0,90
	Sb_N^{4+}	33,99	3,75	-0,53	18,43	1,25	0,84	-
	Sb_{Al}^{3-}	17,57	3,89	0,19	1,80	3,66	3,25	3,27
	Sb_{Al}^{2-}	17,35	4,01	0,22	1,81	3,69	3,25	3,26
	Sb_{Al}^{1-}	17,05	4,11	0,23	1,83	3,75	3,25	3,23
	Sb_{Al}^0	16,54	4,22	0,20	1,85	3,85	2,94	3,03
	Sb_{Al}^{1+}	11,02	4,39	-0,61	1,71	0,62	3,22	3,05
	Sb_{Al}^{2+}	5,41	4,66	-1,40	1,65	-4,62	1,31	0,16
	Sb_{Al}^{3+}	5,40	4,58	-1,38	1,57	-5,89	1,27	0,11
	Sb_{Al}^{4+}	5,39	4,50	-1,36	1,51	-7,07	1,23	-
GaN	Sb_N^{2-}	21,15	6,66	-0,21	11,35	5,05	2,06	2,14
	Sb_N^{1-}	21,01	6,63	-0,16	11,30	4,99	2,06	2,09
	Sb_N^0	20,86	6,62	-0,15	11,25	4,99	0,69	0,72
	Sb_N^{1+}	22,49	5,89	-0,30	11,72	4,34	0,51	0,53
	Sb_N^{2+}	24,13	5,28	-0,46	12,07	3,86	0,39	0,41
	Sb_N^{3+}	25,65	4,72	-0,59	12,32	3,44	0,33	0,32
	Sb_N^{4+}	26,80	4,28	-0,71	12,52	3,04	0,29	-
	Sb_{Ga}^{2-}	14,39	3,67	-0,05	2,08	3,71	2,40	2,53
	Sb_{Ga}^{1-}	10,20	3,64	-0,49	1,37	3,29	2,53	2,61
	Sb_{Ga}^0	5,57	3,70	-1,02	0,96	2,75	2,17	1,89
	Sb_{Ga}^{1+}	4,27	3,84	-1,23	0,98	0,33	2,38	1,82
	Sb_{Ga}^{2+}	2,95	4,03	-1,44	1,07	-2,58	0,89	0,14
	Sb_{Ga}^{3+}	2,97	4,00	-1,42	1,02	-3,47	0,87	0,10
	Sb_{Ga}^{4+}	2,98	3,95	-1,40	0,98	-4,31	0,84	-

5.8 Impureza substitucional de Sb em AlN e GaN

Antimônio é a impureza de maior raio atômico covalente considerada ($r_A(Sb) = 1,36 \text{ \AA}$) e este raio dificulta em princípio sua incorporação tanto no sítio de N como nos sítios de Al ou Ga. Visto Sb ser isoeletrônico ao nitrogênio, somente o efeito de deslocamento dos vizinhos pode introduzir níveis de defeito no *gap* fundamental. Ocupando o sítio de Al ou Ga espera-se que níveis doadores duplos sejam introduzidos. Tanto em AlN como em GaN não encontramos estudos teóricos a respeito desta impureza nestes dois nitretos.

Em AlN, e ocupando o sítio de Al, antimônio produz diferentes efeitos nos deslocamentos dos primeiros vizinhos com relação a seu estado de carga q . Os estados de carga $q < 2+$ requerem que os primeiros vizinhos sejam deslocados radialmente para fora de 11 a 17% do comprimento de ligação, ao passo que os estados de carga mais alta requerem um deslocamento de apenas 5,4% sempre radialmente para fora. Este fato sugere que sob condições tipo p extremas Sb poderia ser incorporado no sítio de Al mais facilmente. Para todos os estados de carga os deslocamentos radiais dos segundos vizinhos são em torno de 3,9-4,7% e os correspondentes deslocamentos nas direções n_{ij} são menores que 1,4%. Apesar das grandes diferenças nos deslocamentos dos primeiros vizinhos, a energia de relaxação permanece sempre na faixa razoavelmente pequena de 1,5-1,8 eV. As energias de formação são positivas e de valor até comparativamente menor que as obtidas para As no mesmo sítio. Para estados de carga mais alta calculamos energias negativas o que sugere que antimônio seria prontamente incorporado neste sítio. A largura da banda de valência é modificada quando Sb ocupa este sítio, de tal forma que os níveis de ionização não são seguidos pelos níveis de energia ao longo da faixa de energia compreendida pelo *gap*. Determinamos dois níveis no *gap* fundamental: $\varepsilon(1+/0)=3,03$ eV = $E_C-0,26$ eV (doador raso) e $\varepsilon(3+/2+)=0,16$ eV (aceitador raso). O nível $\varepsilon(2+/1+)=3,05$ eV = $E_C-0,24$ eV apresenta um comportamento de energia de Hubbard negativa ($U = -20$ meV) e portanto o estado de carga $q = 1+$ não é estável para Sb_{Al} . Diferentemente de P e As, Sb apresenta níveis bem definidos quando substitui Al em AlN os quais são introduzidos devido à localização das funções de onda, que por sua vez resulta dos grandes deslocamentos que experimentam os átomos vizinhos à impureza.

Ocupando o sítio de nitrogênio, Sb promoveria deslocamentos radiais para fora que variam de 25-34% do comprimento de ligação de equilíbrio de AlN *bulk*. Os segundos vizinhos também se deslocam radialmente para fora do sítio ocupado pela impureza por cerca de 3,7-7,8% com um pequeno deslocamento nas direções n_{ij} ($< 0,4\%$). As energias de relaxação são extremamente altas em comparação com as calculadas para os defeitos até aqui indo de 14 a 18 eV. Por outro lado, as energias de formação se localizam na faixa de 1 a 6 eV diminuindo com o aumento do estado de carga q . Os níveis de KS seguem os níveis de ionização em energia mostrando que o procedimento de alinhamento do topo da banda de valência se aplica bem neste caso. Determinamos os níveis $\varepsilon(0/1-)=3,20$ eV (doador raso) $\varepsilon(1+/0)=1,55$ eV (nível profundo) que situa-se ligeiramente abaixo do ponto médio do *gap* podendo ser caracterizado como nível aceitador profundo.

Antimônio em GaN ocupando o sítio de gálio promove deslocamentos radiais para fora nos átomos primeiros vizinhos que dependem muito do estado de carga da impureza, variando de 3 a 14% do comprimento de ligação. A adição de elétrons força os primeiros vizinhos a se afastarem do átomo de Sb. A relaxação dos átomos segundos vizinhos não é influenciada tanto pelos estados de carga da impureza, situando-se entre 3,6 a 4,0% do comprimento de ligação de equilíbrio. Da mesma forma que em Sb_{Al} os deslocamentos nas direções n_{ij} são menores que 1,5%. As energias de relaxação são baixas (em torno de 1 eV) exceto para os estados de carga negativa onde chegam a 2,1 eV ($q = 2-$). As energias de formação variam desde -4,3 eV para os estados positivamente carregados até 3,7 eV para os estados negativamente carregados. As energias de formação baixas ou negativas para os estados positivamente carregados sugerem que sob condições tipo p a impureza seria incorporada prontamente no sítio de Ga. Como acontece para $P_{Al,Ga}$ e $As_{Al,Ga}$, a largura da banda de valência é alterada pela presença do defeito de maneira que os níveis de defeito de KS não seguem em energia os níveis de ionização. De qualquer forma, utilizando como referência o topo da banda de valência de um cálculo *bulk* determinamos um nível doador raso ($\varepsilon(2+/1+)=1,82$ eV = $E_C-0,21$ eV) e um nível aceitador raso ($\varepsilon(3+/2+)=0,14$ eV) e nenhum comportamento de U negativo neste caso para níveis localizados no *gap* fundamental.

Finalmente, Sb substituindo N em GaN requer deslocamentos radiais para fora dos primeiros vizinhos de 20 a 27% do comprimento de ligação a fim de atingir um mínimo de energia. Os segundos vizinhos deslocam-se na mesma direção por cerca de 4,3-6,7% com pequenos deslocamentos nas direções n_{ij} , menores que 0,8%. Da mesma forma que Sb_N em AlN, as energias de relaxação são altas situando-se na faixa de 11,3-12,5 eV. As energias de formação desta impureza substitucional são relativamente altas (3-5 eV) e diminuem com aumento do estado de carga q da impureza. O topo da banda de valência

E_V é bem descrito pelo procedimento de alinhamento utilizado de forma que os autovalores de KS acompanham os níveis de ionização ao longo da faixa de energias proibidas. Determinamos o nível de ionização $\varepsilon(1 + /0) = 0,72$ eV com um correspondente nível de uma partícula de KS de 0,69 eV.

5.9 Níveis de dopagem e concentrações

Nesta seção simulamos o efeito das diversas condições de preparação das amostras. O gás nitrogênio (N_2) é um dos menos reativos na natureza devido às fortes ligações triplas entre os átomos o que resulta em uma alta energia coesiva molecular ($E_{coe} = 9,8$ eV). Como consequência o processo de dissociação da molécula requer uma grande quantidade de energia que em condições de crescimento não pode ser conseguida por meios térmicos mas ocorre em ambiente de plasma [211]. No crescimento de GaN, condições de preparação ricas em Ga produzem superfícies de crescimento com melhor morfologia e mobilidade [212]. Entretanto, as condições iniciais de crescimento ideais para a nucleação de GaN cúbico exigem uma razão entre os fluxos de N e Ga maior que 1 para temperaturas de crescimento menores que 1050 K [65]. Para temperaturas de crescimento maiores que este valor, as condições de preparação ricas em Ga favorecem o crescimento da fase cúbica de GaN. Sob estas condições a incorporação das impurezas no sítio de nitrogênio é favorecida. Conforme visto nas seções anteriores, as impurezas do grupo IV e V incorporadas no sítio de nitrogênio introduzem níveis de defeito bem definidos e com vários estados de carga no *gap* de AlN e GaN que são importantes do ponto de vista tecnológico. As mesmas impurezas nos sítios de Al e Ga induzem níveis rasos localizados a menos 100 meV acima do topo da valência e abaixo do fundo da banda de condução. Como as condições de preparação ricas em cátions podem ser determinantes na qualidade do crescimento de nitretos na fase cúbica, analisamos em seguida a estabilidade dos defeitos no sítio de nitrogênio com relação a abundância de elétrons durante o crescimento.

Na figura 5.2 são mostradas as energias de formação das impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb substitucionais ao sítio de nitrogênio em AlN e GaN para condições de preparação ricas em nitrogênio e ricas em cátions. Em geral as impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb são mais facilmente incorporadas em GaN do que em AlN. Dentre todas as impurezas consideradas, C, P e As possuem a menor energia de formação com relação às demais sob todas as condições de preparação tanto para AlN como para GaN. Si, Ge e Sb possuem energias de formação similares para todos os estados de carga, em ambos os compostos e mais altas com relação a C, P e As cerca de 3 eV. As energias de formação de Sb são as mais altas independente das condições de preparação o que caracteriza esta impureza para ser utilizada como surfactante em AlN ou GaN. Como esperado, as impurezas isoeletrônicas ao nitrogênio (P, As e Sb) possuem uma larga faixa de variação de ε_F correspondente ao estado de carga neutro. A incorporação destas impurezas sob condições de preparação tipo *p* ou com falta de elétrons é ligeiramente mais favorável que a condição de carga neutra. Ao contrário das demais impurezas do grupo IV, carbono possui uma larga faixa de valores de ε_F para a qual esta impureza é incorporada com carga negativa e com menores energias de formação. Para condições de preparação ricas em elétrons ou tipo *n*, carbono substitucional ao sítio de nitrogênio é a impureza mais favorável considerada tanto sob condições de preparação ricas em nitrogênio como em condições de preparação ricas em Al ou Ga. Utilizando como critério somente as energias de formação consideramos P e As como potenciais impurezas para a introdução de níveis aceitadores rasos em AlN e GaN em posições comparáveis às dos níveis introduzidos por carbono. Com relação ao número atômico e à coluna na tabela periódica verifica-se que os elementos do grupo V são mais prováveis de incorporar em AlN e GaN quanto menor é seu número atômico, ou seja, P é mais provável que As que é mais provável que Sb. O mesmo não ocorre para os elementos do grupo IV com relação a Ge e Si. Carbono possui energia de formação mais baixa e sob condições de preparação com falta de elétrons, Ge é ligeiramente mais favorável que Si, ambos com energias de formação mais altas. Em GaN, nota-se que Ge_N^{1-} possui energia de formação ligeiramente menor que Si no mesmo estado de carga. Em AlN, Ge_N^{1-} segue a tendência dos estados positivamente carregados, com energia de formação ligeiramente menor que Si_N^{1-} .

Figura 5.2: Energias de formação das impurezas $Z = C, Si, Ge, P, As$ ou Sb ocupando o sítio de nitrogênio em AlN e GaN sob condições de preparação ricas em cátions e ricas em nitrogênio como função da energia de Fermi reduzida ε_F . O intervalo de variação de ε_F corresponde ao *gap* fundamental DFT-LDA de AlN (painéis superiores) e GaN (painéis inferiores).

Considerando a incorporação da impureza $Z = C, Si, Ge, P, As$ ou Sb em vários estados de carga e aplicando a condição de neutralidade de carga

$$\sum_i q_i C[Z^{q_i}] + p - n = 0. \quad (5.6)$$

Para determinar o nível de Fermi (p é a concentração de buracos e n é a concentração de elétrons), pode-se estimar as concentrações $C[Z^{q_i}]$ nas quais os defeitos são incorporados em função da concentração total de átomos Z incorporados

$$C[Z]^{total} = N_s \cdot \sum_i e^{\frac{s_f^i}{k_B T}} e^{-\frac{\Omega_f^i}{k_B T}}, \quad (5.7)$$

onde $N_s = 4/a_o^3$ é a concentração de sítios máxima para incorporar o defeito substitucionalmente e a_o é a constante de rede do material. A fim de obter uma variação consistente do nível de Fermi em todas as impurezas consideradas, utilizamos o mesmo valor de energia para o topo da banda de valência que corresponde ao obtido de um cálculo para o material *bulk*. A concentração máxima de sítios é $N_s = 4,89 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e $N_s = 4,51 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente para AlN e GaN. Nas figuras 5.3 e 5.4 mostramos as concentrações calculadas para as impurezas Z substitucionais em AlN e GaN sob condições de preparação ricas em cátions, em vários estados de carga como função da concentração total

Figura 5.3: Concentrações parciais calculadas (eixos das ordenadas) para condições de preparação ricas em Al à temperatura $T = 1300$ K das impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb incorporadas nos sítios substitucionais de AlN nos estados de carga considerados versus concentrações totais das mesmas (eixos das abcissas) em cm^{-3} .

de átomos Z e a uma temperatura típica de crescimento de AlN e GaN, $T = 1300$ K. A simulação de excesso ($\mu(Z) = \mu(Z_{bulk})$) ou falta de átomos Z é feita por se tomar valores para o potencial químico $\mu(Z) < \mu(Z_{bulk})$. Como o valor real do termo de entropia associada aos defeitos S_f^i é desconhecido utilizamos $S_f^i = 0$ no cálculo das concentrações de modo que as mesmas devem ser analisadas do ponto de vista qualitativo.

Para o cálculo das concentrações máximas de buracos (N_V) utilizamos a médias das massas efetivas de buracos leves e pesados nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ calculadas pelo método FLAPW e apresentadas na tabela 3.8. A massa média de buracos foi determinada por

Figura 5.4: Concentrações parciais calculadas (eixos das ordenadas) para condições de preparação ricas em Ga à temperatura $T = 1300$ K das impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb incorporadas nos sítios substitucionais de GaN para os estados de carga considerados versus concentrações totais das mesmas (eixos das abcissas) em cm^{-3} .

$$m_h = [m_{hh}^{2/3} + m_{lh}^{2/3}]^{3/2} \quad \text{com} \quad m_{hh} = \frac{1}{3}[m_{hh}^{(111)} + m_{hh}^{(110)} + m_{hh}^{(100)}] \quad \text{e} \quad m_{lh} = \frac{1}{3}[m_{lh}^{(111)} + m_{lh}^{(110)} + m_{lh}^{(100)}]. \quad (5.8)$$

Da mesma forma, utilizamos as massas efetivas de elétrons calculadas no cálculo da concentração N_C .

A figura 5.3 mostra que as impurezas consideradas são incorporadas em concentrações maiores para AlN principalmente em seu estado neutro e isoeletrônico sob condições de preparação ricas em alumínio e na impureza considerada. Carbono, fósforo e arsênio são incorporados preferencialmente no sítio de nitrogênio enquanto que silício, germânio e antimônio são incorporados em maior concentração no sítio

de alumínio. As concentrações calculadas de antimônio são desprezíveis o que permite afirmar que este material não é incorporado em AlN, podendo no máximo ser utilizado como elemento surfactante. As concentrações de C, P e As apresentam valores típicos variando de 10^{13} - 10^{18}cm^{-3} para condições de preparação ricas nas respectivas impurezas. Estas três impurezas seriam incorporadas em maior número quando no estado de carga na qual são isoeletrônicas ao nitrogênio e no sítio do mesmo. De acordo com as concentrações calculadas próximas a 10^{18}cm^{-3} , fósforo seria a impureza em AlN incorporada em um número maior de sítios seguida por carbono e arsênico. Fósforo e arsênico seriam em princípio tão bons candidatos quanto carbono para a obtenção de níveis aceitadores rasos.

As concentrações das impurezas substitucionais de C, Si, Ge, P, As e Sb em GaN são mostradas na figura 5.4. Com exceção de P, os demais elementos seguem a tendência observada em AlN. Fósforo em princípio preferiria perder dois elétrons, tornando-se isoeletrônico ao gálio, à incorporar-se no sítio de nitrogênio onde seria isoeletrônico. As impurezas de Si e Ge se apresentariam em concentrações cerca de duas ou três ordens de grandeza maiores em GaN do que em AlN. Antimônio seria incorporado em um número de sítios cerca de oito ordens de grandeza maior do que em AlN e também no sítio de cátion perdendo dois elétrons. As concentrações calculadas de carbono e arsênico são ligeiramente menores que as calculadas para as mesmas impurezas em AlN no limite correspondente às condições de preparação ricas nos mesmos. Para carbono, as concentrações calculadas apresentam valores muito similares entre 10^{15} - 10^{16}cm^{-3} tanto em AlN como GaN. A concentração de buracos atribuída à dopagem intencional de carbono em GaN cúbico reportada por Köhler *et al.* [190] é de $6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, mostrando uma boa concordância com os valores calculados sem considerar outras impurezas além das substitucionais. Apesar de seu caráter qualitativo as concentrações calculadas para As em GaN são cerca de uma ou duas ordens de grandeza menores que as determinadas experimentalmente por Guido *et al.* [195] e Li *et al.* [196] para temperaturas de crescimento por volta de 1300 K em GaN na fase wurtzita. No estudo das ligas $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ e $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$, Kuroiwa *et al.* reportam x máximos iguais 0,37% e 0,26% o que corresponderia a concentrações $1,7 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ e $1,2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ também em concordância com as calculadas para P e dentro de um erro de duas ou três ordens de grandeza no caso de As.

As energias de formação e consequentemente as concentrações calculadas para as impurezas do grupo IV e grupo V podem em princípio ser extrapoladas no estudo das ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ visto que no caso da vacância de nitrogênio, estudada no capítulo 4, observou-se um comportamento linear das energias de formação com relação à concentração x .

5.10 Conclusão

Neste capítulo estudamos as impurezas do grupo IV (C, Si e Ge) e do grupo V (P, As e Sb) em sítios substitucionais nos nitretos do grupo III, AlN e GaN. Apresentamos as energias de formação sob condições de preparação ótimas, níveis de KS de defeito e níveis de ionização para vários estados de carga. O procedimento para alinhar os níveis de KS e consequentemente determinar o topo da banda de valência do cristal com a impureza, através da largura da banda de valência de um cálculo *bulk*, funciona corretamente quando se consideram as impurezas substitucionais ao sítio de nitrogênio, visto que os níveis de ionização seguem com boa aproximação os níveis de defeito de KS identificados com os níveis de defeito. No caso de todas as impurezas consideradas substitucionalmente nos sítios de cátions, o procedimento falha notadamente para C, P, As e Sb. De qualquer forma a posição de níveis de defeito é dada pela posição dos níveis de ionização em qualquer caso. O tamanho dos átomos descritos aqui através de seu raio atômico covalente é o principal fator que determina a incorporação destas impurezas em AlN e GaN. Nenhuma das impurezas do grupo IV apresentou comportamento de energia de Hubbard negativa, de modo que os níveis de defeito aparecem em sequência ao longo do *gap* seguindo a ordem de carga.

Carbono incorporado em ambos os sítios de nitrogênio e de cátions induz principalmente uma relaxação radial para dentro dos primeiros vizinhos que é cerca de 1% para os estados negativamente carregados de

C_N e de cerca de 16% (AlN) a 19% (GaN) no caso de C substitucional a Al ou Ga. As energias de formação indicam que sua incorporação é favorecida no sítio de nitrogênio no estado neutro e negativamente carregados. Em AlN, C_N introduz um nível aceitador profundo ($\varepsilon(0/1-)=0,79$ eV) e um doador raso ($\varepsilon(1-/2-)=E_C-60$ meV), enquanto que em GaN, um nível aceitador raso ($\varepsilon(0/1-)=0,23$ eV) e um doador raso ($\varepsilon(1-/2-)=E_C-20$ meV). Ocupando os sítios de cátions, C introduz níveis rasos: $\varepsilon(1+/0)=E_C-60$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=50$ meV em AlN e $\varepsilon(1+/0)=E_C-110$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=30$ meV em GaN. Não verificamos comportamento da energia de Hubbard negativa para este centro em sítios substitucionais.

Silício produz relaxações radiais para fora nos primeiros vizinhos de cerca de 20% (GaN) a 30% (AlN) do comprimento de ligação quando substitucional ao nitrogênio e relaxações no sentido contrário de cerca de 6% (AlN) e 8% (GaN). Si_N introduz níveis aceitadores profundos $\varepsilon(0/1-)=2,04$ eV em AlN e $\varepsilon(0/1-)=1,05$ eV em GaN bem como um doador raso $\varepsilon(1-/2-)=E_C-70$ meV em AlN. Calculamos energias de formação altas para Si_N como consequência da diferença de tamanho dos átomos de Si e N. Por outro lado nos sítios de Al e Ga respectivamente em AlN e GaN, calculamos energias de formação ótimas negativas para todos os estados de carga considerados, o que indica que Si seria prontamente incorporado nestes materiais e nesta posição. Em sítios de cátions, os níveis de defeito induzidos pela impureza são rasos: $\varepsilon(1+/0)=E_C-50$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=80$ meV para Si_{Al} e $\varepsilon(1+/0)=E_C-40$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=60$ meV para Si_{Ga} . Para nenhum estado de carga de Si em sítios substitucionais ocorreu energia U negativa.

Germânio substitucional a nitrogênio em AlN e GaN induz deslocamentos de primeiros vizinhos, similares aos calculados para Si e na mesma direção. Entretanto Ge provoca deslocamentos menores dos primeiros vizinhos com relação a silício quando ocupa os sítios de Al (< 1%) e Ga (3%). Ge_N também apresenta energias de formação e níveis de KS e níveis de ionização semelhantes a Si_N em termos quantitativos: $\varepsilon(0/1-)=2,08$ eV e $\varepsilon(1-/2-)=E_C-70$ meV em AlN e $\varepsilon(0/1-)=1,14$ eV em GaN. Entretanto, calculamos energias de formação positivas para os estados negativamente carregados e energias de formação negativas para os estados positivamente carregados no caso em que Ge ocupa os sítios de cátions. As posições dos níveis das impurezas substitucionais em Ge são praticamente iguais às calculadas para Si também para os sítios de cátions: $\varepsilon(1+/0)=E_C-50$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=80$ meV para Ge_{Al} e $\varepsilon(1+/0)=E_C-50$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=70$ meV para Ge_{Ga} . Da mesma forma que para C e Si, não observamos comportamento de energia U negativa para os estados de carga considerados.

Fósforo produz deslocamentos radiais para fora em cerca de 13-15% do comprimento de ligação quando ocupa a posição substitucional ao nitrogênio e em seu estado de carga neutra. Quando ocupa os sítios de cátions os primeiros vizinhos são deslocados radialmente para dentro em cerca de 9-10% do comprimento de ligação em AlN e 12% em GaN. Ocupando o sítio de nitrogênio, P introduz níveis aceitadores e doadores em AlN ($\varepsilon(1+/0)=0,67$ eV e $\varepsilon(0/1-)=E_C-60$ meV) e um nível raso em GaN ($\varepsilon(1+/0)=0,22$ eV). As energias de formação de P_N são baixas nos dois compostos. P_{Al} e P_{Ga} apresentam uma variação grande da energia de formação entre valores extremamente positivos e negativos ao longo dos estados de carga considerados. Em princípio os estados de carga positivamente carregados são favorecidos na incorporação desta impureza. Nos sítios de cátions introduz os níveis $\varepsilon(1+/0)=E_C-60$ meV e $\varepsilon(2+/1+)=0,11$ eV em AlN e $\varepsilon(2+/1+)=E_C-50$ meV e $\varepsilon(3+/2+)=80$ meV em GaN. A sequência em energia dos níveis de defeito no *gap* não é alterada e todos os estados de carga considerados são estáveis (energias de Hubbard positivas).

Arsênico promove deslocamentos dos átomos primeiros vizinhos radialmente para fora ou radialmente para dentro de acordo com o estado de carga em que é incorporada a impureza e substitucionalmente nos sítios de cátions. Nestas posições os deslocamentos dos primeiros vizinhos são sempre inferiores a 3% (AlN) e 5% (GaN). Quando substituindo nitrogênio os átomos primeiros vizinhos deslocam-se entre 16-25% dependendo do composto. Na posição do nitrogênio, As possui energias de formação baixas comparadas com Si e Ge tanto em AlN como em GaN. Para As_{Al} e As_{Ga} as energias de formação ótimas variam entre valores extremamente negativos no caso dos estados positivamente carregados e valores positivos no caso dos estados negativamente carregados. Um nível aceitador profundo e outro doador raso são introduzidos por As_N em AlN ($\varepsilon(1+/0)=0,90$ eV e $\varepsilon(0/1-)=E_C-90$ meV) e um nível

aceitador raso é introduzido por As no mesmo sítio em GaN ($\varepsilon(1+/0)=0,31$ eV). As_{Al} induz um nível de impureza raso no *gap* $\varepsilon(3+/2+)=0,10$ eV. O nível de ionização correspondente a As_{Al}^{1+} apresenta energia de Hubbard U negativa sendo portanto instável. Já o centro As_{Ga} não apresenta U negativa induzindo os níveis $\varepsilon(2+/1+)=E_C-0,13$ eV e $\varepsilon(3+/2+)=80$ meV.

Antimônio é o maior dos átomos considerados e como consequência, produz relaxações dos primeiros vizinhos radialmente para fora, tanto ocupando o sítio de nitrogênio (20-35%) do comprimento de ligação quanto os sítios de cátions (3-18%) em AlN e GaN. As energias de formação da impureza de antimônio no sítio de nitrogênio são relativamente altas em AlN e GaN e da mesma forma que para as impurezas de Ge, P e As, as energias de formação ótimas para esta impureza nos sítios de Al e Ga, varia entre valores negativos e positivos dependendo do estado de carga. Sb_N introduz níveis aceitadores profundos ($\varepsilon(1+/0)=1,55$ eV em AlN e $\varepsilon(1+/0)=0,72$ eV em GaN) e um nível doador raso em AlN $\varepsilon(0/1-)=E_C-90$ meV da mesma forma que As_N . Ocupando o sítio de Al em AlN ou Ga em GaN, antimônio introduz tanto um nível próximo ao fundo da banda de condução ($\varepsilon(2+/1+)=E_C-0,24$ eV em AlN e $\varepsilon(2+/1+)=E_C-0,21$ eV em GaN) como próximo ao topo da banda de valência ($\varepsilon(3+/2+)=0,16$ eV em AlN e $\varepsilon(3+/2+)=0,14$ eV em GaN). O nível $\varepsilon(2+/1+)$ de Sb_{Al} apresenta um comportamento de energia U negativa indicando que o estado $q = 1+$ deste centro não é estável.

As concentrações calculadas com base na condição de neutralidade de carga e abundância de cátions durante o crescimento determinam que as impurezas substitucionais incorporadas em maior concentração são C_N^{1-} , Si_{Al}^{1+} , Ge_{Al}^{1+} , P_N^0 , As_N^0 e Sb_{Al}^{2+} em AlN e C_N^{1-} , Si_{Ga}^{1+} , Ge_{Ga}^{1+} , P_{Ga}^{2+} , As_N^0 e Sb_{Ga}^{2+} em GaN. Embora as concentrações das impurezas substitucionais tenham em princípio um caráter qualitativo, encontramos concordância dentro de três ou quatro ordens de grandeza de erro com algumas concentrações reportadas na literatura. As concentrações muito baixas de Sb tanto em AlN como em GaN reforçam a utilização desta impureza como surfactante, enquanto que as demais impurezas podem sob determinadas condições atuar como dopantes em AlN e GaN. Levando em conta a tendência dos valores das energias de formação para as impurezas grupo IV isoeletrônicas nos sítios de cátions temos que impurezas com número atômico mais alto são mais estáveis, ou seja, Si^{1+} é a mais estável seguida de Ge^{1+} e C^{1+} . Para as impurezas do grupo V isoeletrônicas observa-se o comportamento inverso: P^{2+} é a mais estável seguida de As^{2+} e Sb^{2+} .

Visto que é recente o interesse em nitretos do grupo III em sua fase cúbica, o presente estudo provê informação que pode auxiliar na interpretação de medidas em amostras de AlN e GaN contendo impurezas dos grupos IV e V. A variação praticamente linear com a concentração x observada para os níveis de ionização da vacância de nitrogênio observada no capítulo 4, sugere que os resultados apresentados neste capítulo podem servir como base para o estudo das impurezas do grupo IV e grupo V também nas ligas $Al_xGa_{1-x}N$ considerando os extremos GaN ($x=0$) e AlN ($x=1$).

Capítulo 6

Carbono em nitretos do grupo III: interação impureza-impureza e formação de complexos

6.1 Introdução

No capítulo anterior já apresentamos um estudo da impureza substitucional de carbono nos dois sítios substitucionais em AlN e GaN em diversos estados de carga utilizando supercélulas de 216 átomos. No que segue analisamos o efeito da interação impureza-impureza devido à utilização do método de supercélula bem como a formação de defeitos complexos de dicarbono. Carbono é uma impureza não intencional já durante o crescimento dos nitretos do grupo III [89, 214–217]. O papel desta impureza nestes materiais é contudo controverso. Devido a seu raio iônico reduzido, carbono deve ter uma boa solubilidade nas subredes de cátions de Ga e Al devendo preferivelmente se incorporar nos sítios de nitrogênio [218]. Cálculos anteriores mostram que C substitucional a N é a impureza mais favorável energeticamente em GaN [163]. Neste nitreto, Mg_{Ga} é a impureza mais comum para se obter condutividade tipo *p*, embora com relativa baixa concentração e um nível de ionização elevado à temperatura ambiente [188, 219]. Sabe-se entretanto que altas concentrações de portadores podem ser conseguidas utilizando carbono como material dopante em GaN na fase wurtzita [189]. Estudos anteriores em w-GaN haviam desencorajado o uso de carbono atribuindo a diminuição da concentração de buracos a efeitos de compensação causados por defeitos complexos do tipo $C_N C_{Ga}$ [220]. Contrariamente a Mg, C incorpora-se no sítio de N proporcionando a condutividade tipo *p* desejada em GaN. De fato, resultados experimentais recentes sugerem que carbono substitucional ao nitrogênio é uma alternativa plausível a Mg em c-GaN [210]. Entretanto, da mesma forma que para a fase wurtzita de GaN [220], efeitos de compensação foram observados por As e Köhler. Os autores observam que quando a concentração nominal de carbono é aumentada acima de um certo valor, a concentração medida de portadores (buracos) atinge um valor máximo de saturação de cerca de $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Esta constatação experimental nos conduz a análise de complexos de dicarbono substitucionais e *split*-intersticiais que além de explicar o efeito de saturação possam sugerir procedimentos para aumentar a concentração final de buracos.

Estudos dentro da teoria do funcional densidade e dentro da aproximação de densidade local para a impureza de carbono nos nitretos do grupo III na fase cúbica e wurtzita têm sido feitos por diversos autores e utilizando diferentes aproximações. A impureza de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio, em princípio introduz níveis t_2 e a_1 na região do *gap* fundamental do material, os quais podem ser ressonantes ou não com o topo da banda de valência ou com o fundo da banda de condução. Somente os estados neutro,

positivamente carregado ($q = 1+$) e negativamente carregado ($q = 1-$) são usualmente considerados na literatura. No caso da impureza neutra, efeitos de polarização de *spin* são esperados desde que existe um elétron desemparelhado, enquanto que no estado negativamente carregado a impureza é isoeletrônica ao nitrogênio. No capítulo 5 consideramos a impureza de carbono em vários estados de carga e também no sítio de cátions para AlN e GaN, comparando os resultados com outras impurezas dentro da mesma aproximação. Neste capítulo consideramos os estados de carga mais importantes (neutro e negativamente carregado) da impureza de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio utilizando aproximações mais sofisticadas que as até então reportadas na literatura.

Usando a versão *Tight Binding* (TB) do método *Linear Muffin-Tin Orbitals* (LMTO) dentro da *Atomic Sphere Approximation* (ASA), supercélulas de 64 átomos e relaxação das posições atômicas, Gubanov *et al.* [221] concluíram que C_N em c-BN introduz níveis rasos aceitadores de uma partícula em c-BN. Resultados semelhantes foram obtidos utilizando-se o método *Full-Potential Linear Augmented Plane Wave* (FLAPW) sem a relaxação das posições atômicas [222]. Dentro do formalismo da DFT e utilizando a *Generalized Gradient Approximation* (GGA), pseudopotenciais com conservação de norma e relaxação das posições atômicas, Orellana e Chacham [223] chegam a considerar adicionalmente o estado positivamente carregado de C_N , especulando sobre o comportamento de energia U negativa para este centro. Os primeiros cálculos abrangentes sobre impurezas e defeitos nativos foram realizados por Jenkins e Dow [198] utilizando um tratamento empírico dentro da aproximação *tight binding*. Níveis de uma partícula muito rasos ou ainda ressonantes com as bandas de condução ou valência foram obtidos nesta aproximação para AlN e GaN, enquanto que os níveis correspondentes a InN são mais profundos. Posteriormente, cálculos de Neugebauer e Van de Walle [163] tentaram relacionar os níveis aceitadores rasos da impureza de carbono com a luminescência de fundo na faixa do amarelo que é observada comumente em GaN utilizando DFT-LDA e pseudopotenciais com conservação de norma. Para a fase wurtzita de AlN e GaN, Bogusławski *et al.* [200, 224] estudaram as propriedades de dopagem da impureza de carbono aplicando dinâmica molecular quântica e o formalismo de pseudopotencial. As propriedades da impureza de carbono nos nitretos do grupo III cúbicos BN, AlN e GaN foram também investigadas por Gorczyca *et al.* [202] usando uma combinação do método da função de Green e LMTO-ASA. Uma versão *Full Potential* deste código LMTO foi posteriormente usada para determinar as posições atômicas que minimizam a energia [225, 226]. Estudos teóricos para impurezas em InN são raros. Dentro da DFT-LDA, o *gap* fundamental de energia de c-InN é negativo para a maioria dos métodos de primeiros princípios com poucas exceções [111, 120]. O fato de haver uma superposição de estados do fundo da banda de condução com estados do topo da banda de valência pode perturbar, em princípio os níveis introduzidos pela impureza. Stampfl *et al.* [227] estudaram as impurezas de O, Si e Mg em c-InN utilizando pseudopotenciais de autointeração de relaxação corrigida a fim de minimizar o problema do *gap* fundamental negativo. Entretanto, os autores concluem que os mesmos resultados qualitativos são obtidos com essa correção e com cálculos usuais na aproximação de pseudopotencial e sob DFT-LDA.

Os cálculos de primeiros princípios realizados até o momento têm estudado a impureza isolada de carbono em supercélulas pequenas de 32 a 72 átomos. Usualmente a convergência das quantidades relevantes com relação ao tamanho da supercélula em geral não é apresentada ou discutida na maioria dos trabalhos presentes na literatura. Estes resultados podem, portanto, ser influenciados pela interação do defeito com suas imagens nas células vizinhas, os quais podem ter efeitos nas quantidades calculadas. Para os estados de carga da impureza, os efeitos da interação Coulombiana são ainda mais acentuados e as interações defeito-defeito são inversamente proporcionais a uma potência inteira de uma dimensão característica da supercélula, por exemplo o comprimento da aresta da mesma (L). Para tentar corrigir estes efeitos várias correções à energia total têm sido sugeridas [177, 178]. Da mesma forma que para as vacâncias de nitrogênio estudadas no capítulo 4, estes efeitos Coulombianos e suas correções são ainda mais críticos nos casos onde C_N introduz níveis rasos nos nitretos do grupo III. Neste caso, as funções de onda tendem a se estender pelo cristal e o tamanho da supercélula deve ser maior que o "raio" de localização da impureza para evitar uma quantização espacial artificial.

Embora o esforço computacional em supercélulas maiores pode aumentar proporcionalmente a L^3 ,

a maneira mais simples e segura de suprimir os efeitos de interação impureza-impureza é aumentar este parâmetro. Neste capítulo realizamos um estudo da convergência de quantidades físicas relevantes da impureza de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio com relação ao tamanho da supercélula tentando reduzir os efeitos espúrios resultantes das interações Coulombianas impureza-impureza [213]. Estudamos os níveis de Kohn-Sham de uma partícula, o nível de ionização ($0/1-$) e energias de formação. Outras quantidades que podem ser determinadas dentro do método de variações autoconsistentes do campo (Δ SCF - *Delta Self-Consistent Field*) [55] tais como energias de relaxação da rede cristalina e deslocamentos de Franck-Condon são também consideradas. Nas seções seguintes descrevemos o método utilizado para o cálculo da energia total, os níveis de Kohn-Sham de uma partícula, as energias de formação e níveis de ionização da impureza de carbono. Na seção 6.6 apresentamos um estudo de complexos de dicarbono substitucionais e *split*-intersticiais em BN, AlN e GaN, tendo como motivação a diminuição de portadores de buraco observada no caso de GaN quando a concentração nominal de carbono é aumentada durante o crescimento [210, 220]. Extendemos a análise a AlN e BN de maneira que o estudo possa servir para uma análise preliminar destes complexos nas ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e compostos do tipo BCN. Em GaN estudamos as concentrações teóricas parciais de vários defeitos relacionados ao carbono em conjunto com as vacâncias de nitrogênio estudadas no capítulo 4.

6.2 Método

Os cálculos das energias totais são baseados na teoria do funcional densidade (DFT-*Density Functional Theory*) [10] e na aproximação de densidade local com *spin* (LSDA-*Local Spin-Density Approximation*) [12]. Resultados de Monte Carlo quântico de Ceperley e Alder [29] seguindo a parametrização de Perdew e Zunger [28] são usados para descrever a energia de troca e de correlação por elétron. A energia de correlação para uma polarização de *spin* arbitrária é determinada através da interpolação padrão [167] entre os valores do caso não polarizado e do caso totalmente polarizado. Os elétrons de valência de B, Al, Ga, In, N e C bem como os elétrons 3d do Ga e 4d do In são tratados explicitamente como elétrons de valência. A interação destes elétrons de valência com o caroço atômico é levada em conta através dos pseudopotenciais ultrasuaves sem conservação de norma de Vanderbilt [31]. O uso destes pseudopotenciais implementados no pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* [38] permitem a redução da energia de corte (*cutoff*) para a expansão em ondas planas das autofunções de uma partícula em 18,9 Ry para B, 19,4 Ry para C, 14,9 Ry para N, 15,4 Ry para Al, 17,7 Ry para Ga e 14,8 Ry para In. No caso específico de BN foi utilizado um pseudopotencial com *cutoff* de 19,7 Ry para o nitrogênio, visto que o comprimento de ligação neste composto é menor que nos demais nitretos. A redução no *cutoff* é possível devido à considerável suavização dos pseudopotenciais para os elementos da primeira linha da tabela periódica bem como dos átomos que têm as camadas *d* cheias [142]. Correções não lineares são incluídas na geração dos pseudopotenciais a fim de evitar erros na energia de troca e de correlação devido à aproximação de caroços atômicos congelados (*frozen-core approximation*). As equações de Kohn-Sham de uma partícula são resolvidas pelo método de minimização residual banda por banda e os autovalores resultantes são interpretados como níveis do material *bulk* e dos níveis de defeito no mesmo. As forças atômicas são calculadas diretamente do funcional de energia livre do sistema [38] de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman (HF) [41]. Redes de pontos *k* do tipo Monkhorst-Pack [35] na porção de simetria irredutível da primeira zona de Brillouin são usados para aproximar as integrais no espaço *k*. A menos que o contrário seja mencionado, todos os cálculos incluem a relaxação das posições atômicas ao redor da impureza a fim de encontrar a configuração de equilíbrio que minimiza a energia livre para um certo estado de carga. A polarização de *spin* é também considerada em resultados finais para ambos os estados neutro e negativamente carregado da impureza de carbono.

Embora em um semicondutor, as ocupações parciais dos autoestados de Kohn-Sham são supostas fixas, realizamos cálculos adicionais que aplicam o método de Methfessel-Paxton de ordem zero [36], que corresponde a uma distribuição (*smearing*) Gaussiana, com diferentes σ [38]. Para estes cálculos, o termo

de entropia devido às ocupações parciais é desconsiderado nas energias totais. Os resultados obtidos utilizando a distribuição Gaussiana foram comparados com aqueles nos quais as ocupações, os *spins* ou mesmo ambos são fixados em cada nível de energia a fim de simular as ocupações que os níveis teriam em um cristal ideal infinito.

6.2.1 Supercélulas, redes de pontos k e geometria

Para BN, AlN, GaN e InN, a impureza de carbono no sítio de nitrogênio foi estudada em células cúbicas simples de 64 a 2744 átomos e diferentes redes de pontos k . Explicitamente, utilizamos redes de pontos k de $2 \times 2 \times 2$ e de $4 \times 4 \times 4$ para supercélulas de 64 átomos e de $2 \times 2 \times 2$ para supercélulas de 512 átomos. Os cálculos autoconsistentes das energias totais são restritos somente ao ponto Γ para as supercélulas de 1000 (BN e GaN), 1728 (AlN) e 2744 (BN) átomos. No caso de BN, em supercélulas de 1000 átomos também foram utilizadas redes de pontos k de $2 \times 2 \times 2$ a fim de verificar a aplicabilidade de cálculos incluindo somente o ponto Γ nas supercélulas maiores. Quando o ponto Γ não está incluído na particular rede de pontos k para o cálculo autoconsistente, os autovalores para este ponto foram calculados posteriormente para determinar as posições dos níveis de Kohn-Sham de uma partícula com relação ao máximo da banda de valência (VBM). Para as redes de pontos k de $2 \times 2 \times 2$ e de $4 \times 4 \times 4$, a distância entre o nível de Kohn-Sham com relação ao VBM foi determinada também para os pontos especiais $k = \frac{2\pi}{L}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $k = \frac{2\pi}{L}(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ respectivamente, a fim de verificar a dispersão da "banda" de defeito com relação ao vetor de onda k .

As posições dos níveis de KS são ligeiramente influenciadas pelo procedimento utilizado para a ocupação dos níveis eletrônicos. Cálculos de energias totais utilizando a distribuição Gaussiana conduzem a energias totais mais baixas e níveis de KS ligeiramente mais altos em comparação com os cálculos onde a ocupação dos níveis é fixada. Nas supercélulas de 64 átomos, as energias totais não apresentam mudança significativa (10-50 meV) quando uma rede de pontos k de $4 \times 4 \times 4$ é utilizada em vez da rede de $2 \times 2 \times 2$ para BN, AlN e GaN. Para BN em supercélulas de 1000 átomos, um cálculo somente no ponto Γ leva a resultados similares aos obtidos com a rede $2 \times 2 \times 2$, tanto para os níveis de defeito de KS quanto para níveis de ionização o que reforça a aplicabilidade de cálculos somente no centro da zona de Brillouin para supercélulas maiores. Para InN:C, os cálculos em supercélulas de 64 átomos não levam à identificação correta dos níveis de defeito, topo da banda de valência e fundo da banda de condução, sendo necessário considerar supercélulas de pelo menos 512 átomos.

A geometria das posições atômicas totalmente relaxadas e as forças de HF agindo sobre os átomos no caso de uma estrutura ideal zincblende foram determinadas para primeiros ($1nn$) e segundos ($2nn$) vizinhos. Os conjuntos de bases ortonormais usados para projetar os deslocamentos $\Delta \mathbf{d}_{ij}$ dos átomos e as forças de Hellmann-Feynman $\mathbf{F}_{ij}^{HF}$ são mostrados explicitamente na tabela 5.1 no capítulo 5. Se o sistema relaxa de acordo com a simetria original T_d , pode-se restringir a descrição a somente um primeiro vizinho, mas no caso de uma distorção de Jahn-Teller ser possível ao sistema, o conjunto completo de bases pode ser necessário.

6.2.2 Energias de formação e níveis de ionização

A principal informação sobre a estabilidade do defeito é dada por sua energia de formação, ou seja, a energia necessária para produzir o defeito em um dado composto. A energia de formação da impureza de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio no composto binário XN (X=B, Al, Ga ou In) é calculada por [54]

$$\Omega_f(XN : C_N^q, E_F) = E_{tot}^Q(XN : C_N^q) - E_{tot}^{ideal}(XN) + \mu(N) - \mu(C) + qE_F, \quad (6.1)$$

onde $E_{tot}^Q(XN : C_N^q)$ é a energia total da supercélula de XN com o átomo de C em seu estado de carga q . Q indica o estado de carga em cuja geometria a energia total é calculada. $Q \neq q$ significa a energia total de

um cálculo para o estado de carga q na geometria do estado de carga Q . $E_{tot}^q(XN : C_N^q)$ fornece o mínimo de energia total para o estado de carga q . $E_{tot}^{ideal}(XN)$ corresponde à energia total de um cálculo onde os átomos permanecem em suas posições originais da estrutura zincblende, $\mu(N)$ e $\mu(C)$ são os potenciais químicos respectivamente de N e C para certas condições de preparação e E_F é o nível de Fermi. Esta última quantidade é dividida de acordo com

$$E_F = E_V(XN) + \varepsilon_F, \quad (6.2)$$

onde $E_V(XN)$ é o VBM do nitreto XN e o nível de Fermi reduzido, ε_F varia de zero ao valor do *gap* fundamental E_g de XN. Os valores dos *gaps* fundamentais são tomados de cálculos incluindo correções de quasipartícula usando o método GW [128, 172, 228] $E_g = 6,3$ (BN), 4,9 (AlN), 3,1 (GaN) e 0,52 eV (InN), os quais são os melhores valores teóricos em concordância com resultados experimentais. Esta escolha se deve ao fato de serem esperados somente níveis aceitadores para impureza de C substitucional ao nitrogênio. Desta forma, a abundância de elétrons pode ser descrita através do nível variando numa faixa de energia mais próxima do *gap* fundamental teórico. Em particular para InN o uso do *gap* negativo calculado pela DFT-LDA (ou também pela DFT-GGA) poderia levar a resultados sem significado físico. O topo da banda de valência $E_V(XN)$ não é geralmente bem definido em um cálculo na aproximação de supercélula para sistemas com impureza. O potencial eletrostático é diferente no material *bulk* e também estados aceitadores rasos alteram o topo da banda de valência. Devido a este fato, alinhamos o topo da banda de valência pelos estados de energia mais baixa do tipo *s* dos sistemas *bulk* e com a impureza de carbono. Em outras palavras, o VBM $E_V(XN:C)$ é obtido adicionando-se a largura da banda de valência do sistema *bulk* ao estado do tipo *s* do fundo da banda de valência do sistema com a impureza. Os potenciais químicos do carbono, $\mu(C)$, e do nitrogênio, $\mu(N)$, são determinados através de procedimentos usuais descritos na literatura [54, 153]. O valor máximo de $\mu(C)$ ocorre se o *bulk* de carbono, grafite ou carbono em coordenação tetraédrica é usado como protótipo para o reservatório de carbono. Em um experimento de MBE, a condição de preparação rica em carbono é atingida por se abrir totalmente o obturador da "célula de efusão" de carbono, de maneira que mais carbono é depositado na superfície da amostra que está sendo crescida. O limite superior para o potencial de carbono na equação (6.1) é portanto tomado como sendo o valor da energia coesiva de um cálculo DFT-LDA para carbono na forma diamante. O limite inferior poderia ser formalmente determinado pelo valor experimental da energia de formação de um composto que é formado durante o crescimento como por exemplo X_4C_3 [218]. Desde que estamos interessados somente no caso em que a incorporação de carbono é a mais provável possível, consideramos no que segue somente as condições de preparação ricas em carbono, ou o limite superior para seu potencial químico $\mu(C) = \mu(C_{bulk})$.

No equilíbrio térmico, os potenciais químicos $\mu(N)$ e $\mu(X)$ possuem uma dependência linear entre si devido a lei de ação de massas [52]. Eles estão relacionados com o potencial químico $\mu(XN_{bulk})$ do composto binário XN. A diferença entre $\mu(XN_{bulk})$ e os potenciais químicos $\mu(X)$ do cátion e $\mu(N)$ do reservatório de nitrogênio define o calor de formação $\Delta H_f(XN)$ do composto XN. O calor de formação e a lei de ação de massas permite escrever o potencial químico do nitrogênio na relação (6.1) por

$$\mu(N) = \mu(XN_{bulk}) - \mu(X_{bulk}) + \Delta H_f(XN) + \Delta\mu(N). \quad (6.3)$$

A flutuação do potencial químico de nitrogênio, $\Delta\mu(N)$, varia entre $\Delta\mu(N) = -\Delta H_f(XN)$ (condições de preparação ricas em X) e $\Delta\mu(N) = 0$ (condições de preparação ricas em nitrogênio). Para ser consistente com o cálculo das energias totais nas supercélulas, utilizamos os valores calculados de $\mu(XN_{bulk})$ e $\mu(X_{bulk})$.

Na tabela 6.1, apresentamos os valores experimentais [83, 116, 171] e calculados com os mesmos pseudopotenciais que utilizamos [169] para os potenciais químicos, comprimentos de ligação d , *gaps* fundamentais de energia para os nitretos do grupo III e potenciais químicos para os elementos ou formas mais estáveis. Estes últimos estimados através da aproximação de estrutura *fcc* para B, Al, Ga e In. Existem duas razões para os valores superestimados (em módulo) dos potenciais químicos calculados

Tabela 6.1: Valores experimentais e calculados para os potenciais químicos μ dos nitretos do grupo III, XN, bem como para as espécies atômicas X (em eV). Para os compostos binários XN, os comprimentos de ligação d (em Å) e *gaps* fundamentais de energia (DFT-LDA) E_g (em eV) são também apresentados.

X	$\mu(X_{bulk})$		XN	$\mu(XN_{bulk})$		d	E_g
	calc.	exp.		calc.	exp.	calc.	calc.
B	-6,11	-5,81	BN	-19,35	-13,36	1,549	4,43
Al	-4,19	-3,34	AlN	-16,40	-11,52	1,879	3,29
Ga	-3,58	-2,78	GaN	-13,94	-8,96	1,931	2,03
In	-2,89	-2,60	InN	-12,29	-7,88	2,152	-0,36
N₂	-8,83	-9,80					
C	-10,15	-7,37					

com relação aos experimentais. Primeiro, é um fato conhecido que a LDA tipicamente superestima a ligação entre os átomos (*overbinding*). Segundo, os valores das energias totais dos átomos livres foi calculada sem a consideração da polarização de *spin*. O valor teórico da energia coesiva para a molécula de N₂ foi determinado utilizando-se um pseudopotencial mais "duro" (35,3 Ry) do que o utilizado no pseudopotencial do nitrogênio nos compostos binários visto que a distância entre os átomos na molécula de N₂ é reduzida ($d_{NN} = 1,09$ Å em LDA). Devido ao fato de que um cálculo mais preciso do valor de $\mu(N_2)$ não é possível utilizando os pseudopotenciais ultrasuaves sem conservação de norma para N, $\Delta H_f(XN)$ foi determinado através de quantidades experimentais obtendo-se $\Delta H_f(XN)=2,65$ (X=B), 3,28 (X=Al), 1,28 (X=Ga) e 0,38 eV (X=In) por par de átomos [169].

A posição do nível de Fermi para a qual a energia de formação da impureza em diferentes estados de carga q e $q+1$ se torna igual é chamada nível de ionização. Esta quantidade é determinada no âmbito do método ΔSCF [55] e pode ser definida com relação ao fundo da banda de condução (tipo doador) ou com relação ao topo da banda de valência (tipo aceitador). Entretanto as descrições para o nível de ionização do tipo doador e aceitador são equivalentes [44]. De acordo com a equação (6.1), o nível de ionização do tipo aceitador é definido por

$$\varepsilon(q+1/q) = E_{tot}^q(XN : C_N^q) - E_{tot}^{q+1}(XN : C_N^{q+1}) - E_V(XN). \quad (6.4)$$

Aqui $E_V(XN)$ é o autovalor de KS para o topo da banda de valência obtido de um cálculo para o material *bulk*. No caso relevante em que $q = 1-$, a energia calculada pela equação (6.4) pode ser interpretada como a energia de ligação de um buraco E_B . Supõe-se que para os estados de carga $q = 0, 1-$ da impureza de carbono, a configuração é a das posições atômicas completamente relaxadas. Esta energia é portanto fortemente relacionada com a energia térmica de ativação para buracos. Durante o processo de ativação térmica, o sistema tem tempo suficiente para mudar sua geometria para a correspondente ao estado negativamente carregado.

6.2.3 Deslocamentos de Franck-Condon e relaxação da rede

Energias de excitação de uma ou duas partículas como as dadas pela equação (6.4) correspondem a diferenças entre energias totais. Se a energia de ligação elétron-buraco é desconsiderada, as energias de excitação de uma e duas partículas podem ser calculadas pelo método ΔSCF , ou seja, através da diferença entre duas energias totais obtidas por métodos de autoconsistência. Entretanto, as duas energias totais envolvidas $E_{tot}^Q(XN : C_N^q)$ dependem não somente do particular estado de carga da impureza q , mas também da geometria na qual o sistema se encontra a qual pode corresponder a outro estado de carga Q . Para transições do estado q para o estado $q+1$ que ocorrem muito rapidamente, o sistema não tem tempo

Figura 6.1: Diagrama esquemático das transições entre um estado fundamental e um estado excitado versus o deslocamento em uma coordenada configuracional. Para a ionização da impureza neutra C_N^0 (excitação de buraco) os quatro estados podem ser identificados como: (a) C_N^0 na geometria do sistema C_N^0 relaxado, (b) C_N^{1-} na geometria do sistema C_N^0 relaxado, (c) C_N^{1-} na geometria do sistema C_N^{1-} relaxado e (d) C_N^0 na geometria do sistema C_N^{1-} .

hábil para relaxar as posições atômicas e as energias têm de ser calculadas tomando-se a geometria do estado de carga inicial.

O processo de excitação de um buraco é mostrado na figura 6.1 onde as mudanças na geometria são descritas por meio de uma coordenada configuracional. O sistema inicialmente se encontra na situação *a* a qual corresponde ao estado de carga neutro e com posições atômicas relaxadas C_N^0 . Durante o processo de emissão ótica, um elétron é capturado e o sistema muda para a situação *b* emitindo fônons por exemplo. A situação *b* é identificada com a impureza carregada C_N^{1-} na geometria de C_N^0 , enquanto que a situação *c* se identifica com a impureza carregada e com as posições atômicas completamente relaxadas. A situação *d*, por sua vez, representa o estado C_N^0 na geometria de C_N^{1-} . As energias das transições $a \rightarrow b$ e $c \rightarrow d$ podem ser determinadas por medidas óticas.

Os processos de absorção e emissão de fótons bem como o de excitação térmica são mostrados na figura 6.2 por meio de um diagrama de bandas. Por exemplo, em um experimento de fotoluminescência (PL), as transições óticas do tipo $C_N^0 + e^- \rightarrow C_N^{1-}$ ocorrem quando um elétron ($\ominus$) no mínimo da banda de condução é capturado pelo nível de defeito e o sistema permanece ainda na geometria do estado neutro da impureza. Visto que C possui um elétron a menos que N, o estado neutro desta impureza pode ser interpretado como um buraco ($\oplus$) no nível de defeito introduzido no *gap* fundamental. Tem-se na condição *a* que a energia total do sistema $E_{tot}^0(XN : C_N^0)$ é modificada aproximadamente pela energia de um elétron no fundo da banda de condução $E_V + E_g$. O efeito de atração entre o elétron e o nível de defeito parcialmente ocupado ou energia de ligação do par elétron-buraco ou éxciton aceitador é desconsiderada. Na situação *b* temos um fóton emitido $\hbar\omega_E$ e o defeito na mesma geometria, mas no estado negativamente carregado $E_{tot}^0(XN : C_N^{1-})$. Aplicando conservação de energia tem-se

$$\hbar\omega_E + E_{tot}^0(XN : C_N^{1-}) = E_V + E_g + E_{tot}^0(XN : C_N^0). \quad (6.5)$$

Reescrevendo a equação anterior, tem-se que a energia do fóton de luz emitido é calculada por $\hbar\omega_E = E_g - \varepsilon_E(0/1-)$ com uma energia de ativação ótica

Figura 6.2: Diagramas de bandas e níveis para os fenômenos de absorção, emissão e excitação térmica.

$$\varepsilon_E(0/1-) = E_{tot}^0(XN : C_N^{1-}) - E_{tot}^0(XN : C_N^0) - E_V(XN). \quad (6.6)$$

O fóton de absorção ($\hbar\omega_A$) é acompanhado pela geração de um par elétron($\ominus$)-buraco($\oplus$) e o defeito negativamente carregado torna-se novamente neutro $C_N^{1-} \rightarrow C_N^0 + e^-$. De maneira análoga pode-se escrever por conservação de energia

$$\hbar\omega_A + E_{tot}^{1-}(XN : C_N^{1-}) = E_{tot}^{1-}(XN : C_N^0) + E_V + E_g \quad (6.7)$$

e a energia do fóton de luz absorvido é dada por $\hbar\omega_A = E_g - \varepsilon_A(0/1-)$, onde tem-se uma nova energia de ativação calculada por

$$\varepsilon_A(0/1-) = E_{tot}^{1-}(XN : C_N^{1-}) - E_{tot}^{1-}(XN : C_N^0) - E_V(XN). \quad (6.8)$$

A diferença entre as duas energias de excitação ótica define o chamado deslocamento de Franck-Condon (FC) [50]:

$$\Delta E_{FC}^{ótico} = \hbar(\omega_E - \omega_A) = \varepsilon_E(0/1-) - \varepsilon_A(0/1-) = E_{tot}^0(XN : C_N^{1-}) + E_{tot}^{1-}(XN : C_N^0) - E_{tot}^0(XN : C_N^0) - E_{tot}^{1-}(XN : C_N^{1-}). \quad (6.9)$$

No processo de excitação térmica de um buraco, tem-se inicialmente a energia total do sistema no estado neutro relaxado $E_{tot}^0(XN : C_N^0)$. Por meio de excitação térmica, um elétron é promovido do topo da banda de valência para o nível de defeito e o sistema nesta condição é relaxado passando à energia total $E_{tot}^{1-}(XN : C_N^{1-}) - E_V$. A variação entre estas energias totais pode ser interpretada como a energia de ligação de um buraco E_B e coincide com a definição de nível de ionização

$$E_B = \varepsilon(0/1-). \quad (6.10)$$

Medidas de PL e de efeito Hall com temperatura também fornecem diferentes valores para as energias de ativação [219] as quais correspondem a transições eletrônicas entre o estado neutro e o estado excitado termicamente. Estes valores das energias de ativação estão relacionados com as excitações de buracos durante os processos de ativação ótica e térmica. Neste caso, pode também ser definido um deslocamento de FC térmico

$$\Delta E_{FC}^{térmico} = \varepsilon_E(0/1-) - \varepsilon(0/1-) = E_{tot}^0(XN : C_N^{1-}) - E_{tot}^{1-}(XN : C_N^{1-}). \quad (6.11)$$

O conceito de deslocamentos de Franck-Condon em conjunto com cálculos de primeiros princípios tem sido aplicado por exemplo à impureza de Mg em GaN [229] permitindo a comparação direta com energias medidas através de experimentos de PL e de efeito Hall.

Os diferentes deslocamentos de FC são consequência das diferentes geometrias das posições atômicas na vizinhança da impureza de carbono C_N^q em diferentes estados de carga Q . Energias características para essas relaxações podem ser calculadas pelo ganho de energia total devido aos deslocamentos dos átomos com relação às posições atômicas ideais da estrutura zincblende

$$\Delta E(C_N^q) = E_{tot}^{ideal}(XN : C_N^q) - E_{tot}^q(XN : C_N^q). \quad (6.12)$$

Estas contribuições podem ser aproximadas pelo trabalho realizado pelas forças de Hellmann-Feynman W_{nn}^{HF} ao longo do caminho seguido pelos átomos durante os sucessivos passos de relaxação. Visto que primeiros e segundos vizinhos são deslocados de acordo com as forças F_{ij}^{HF} , estes podem experimentar diferentes deslocamentos Δd_{ij} . Consequentemente, os diferentes vizinhos podem contribuir de maneira diferente para a energia de relaxação $\Delta E(C_N^q)$. Para pequenos deslocamentos, é razoável aproximar as forças em cada uma das sucessivas posições atômicas por um valor constante igual à metade da força experimentada pelos átomos nas posições zincblende. A fim de estimar as contribuições de primeiros e segundos vizinhos na energia de relaxação, dividimos a energia de relaxação da rede em duas partes de acordo com

$$W_{nn}^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^3 F_{i0}^{HF} \Delta d_{i0} + \frac{1}{2} \sum_{i=0, j=1}^3 F_{ij}^{HF} \Delta d_{ij}, \quad (6.13)$$

onde a contribuição devido a vizinhos mais distantes não foi levada em conta nesta aproximação. Este resultado é comparado com a equação (6.12) a fim de determinar se a aproximação até segundos vizinhos é suficiente e também a parcela de contribuição dos mesmos na energia de relaxação.

6.3 Relaxação da rede

Deslocando ligeira e arbitrariamente o átomo de carbono de sua posição original e permitindo a relaxação de todos os demais átomos na supercélula, verificamos que a posição final do carbono é a do centro de um tetraedro com seus primeiros vizinhos no vértice. Com este procedimento, concluiu-se

Tabela 6.2: Deslocamentos Δd (em porcentagem do comprimento de ligação d), trabalho realizado pelas forças de HF W_{nn}^{HF} (em meV) para os primeiros (1) e segundos (2) vizinhos e energias de relaxação da rede $\Delta E(C_N^q)$ (em meV).

Defeito	Nitreto		$\Delta d(\mathbf{b}_{ij})$	$\Delta d(\mathbf{n}_{ij})$	$\Delta E(C_N^q)$	W_{nn}^{HF}
C_N^0	BN	1	0,86	0,00	68	3
		2	1,07	-0,05		55
	AlN	1	2,87	0,00	146	101
		2	1,50	0,05		48
	GaN	1	-0,05	0,00	68	0,4
		2	1,25	0,11		58
	InN	1	-0,20	0,00	47	2
		2	1,11	0,28		39
C_N^{1-}	BN	1	-0,49	0,00	272	16
		2	1,33	0,00		131
	AlN	1	0,07	0,00	368	-2
		2	2,16	0,31		243
	GaN	1	-1,12	0,00	286	48
		2	1,62	0,22		152
	InN	1	-0,87	0,00	120	21
		2	1,23	0,32		67

que não há nenhuma indicação de que o sistema relaxaria em outra simetria para atingir uma energia mais baixa, ou seja, conclui-se que distorções de Jahn-Teller não ocorrem neste caso. Por esta razão consideramos somente a simetria T_d no que segue. As mudanças nas posições atômicas de primeiros e segundos vizinhos à impureza de carbono são mostradas na tabela 6.2. Todos os nitretos do grupo III considerados apresentam essencialmente uma relaxação em modo respiratório para os primeiros e segundos vizinhos. Os resultados foram obtidos para cálculos incluindo polarização de *spin* em supercélulas com 2744 (BN), 1728 (AlN), 1000 (GaN) e 512 (InN).

O estado de carga e o cátion no nitreto do grupo III determinam a direção e intensidade da relaxação em modo respiratório. Os átomos de nitrogênio segundos vizinhos $2nn$ apresentam sempre uma relaxação radial para fora (*outwards*) a qual é acompanhada por ligeiros deslocamentos nas direções $\mathbf{n}_{ij}$. Em GaN e InN, os cátions $1nn$ apresentam deslocamentos radiais para dentro (*inwards*). O aumento dos deslocamentos com o número de elétrons é uma consequência da formação de quatro ligações fortes no caso da impureza isoeletrônica ao nitrogênio C_N^{1-} . O efeito das ligações é também responsável pela relaxação radial para fora (radial para dentro) em modo respiratório em BN para $q = 0$ ($q = 1-$). Nenhuma tendência é observada quando se considera a sequência InN, GaN, AlN e BN com relação à relaxação das posições atômicas. Somente para supercélulas grandes, um relaxação radial para fora ocorre em AlN a qual é pequena para $q = 1-$ e tem seu maior valor quando $q = 0$.

Nossas predições concordam com a maioria dos trabalhos na literatura com relação à direção da relaxação em modo respiratório. Outros autores reportam pequenas relaxações para os átomos vizinhos ao carbono em torno de 0,1-4,0% do comprimento de ligação em BN [222, 223], AlN e GaN [200, 222, 225] ou ainda afirmam que a impureza neutra C_N^0 não induz nenhuma relaxação dos átomos vizinhos em BN e AlN [225, 226]. Entretanto, em contraste com outros autores que prevêm um relaxação radial para dentro para C_N^0 em BN [221, 223], não observamos esse comportamento ainda que para supercélulas pequenas.

A relaxação das posições atômicas pode ser caracterizada pela energia de relaxação $\Delta E(C_N^q)$ definida

Tabela 6.3: Deslocamentos de Franck-Condon, autovalores de Kohn-Sham para o nível de defeito do tipo t_2 (incluindo seu *splitting* de *spin* para $q = 0$) e energia de ionização (em meV). Os autovalores de Kohn-Sham são dados com relação ao topo da banda de valência.

Nitreto	$\Delta E_{FC}^{ótico}$	$\Delta E_{FC}^{térmico}$	$\varepsilon_{t_2}(q=0)$	$\varepsilon_{t_2}(q=1-)$	$\varepsilon(0/1-)$
BN	208	129	150 83	538	293
AlN	688	382	603 306	1178	867
GaN	140	89	116 58	288	182
InN	35	20	54 33	92	12

pela equação (6.12) e pelos deslocamentos de Franck-Condon $\Delta E_{FC}^{ótico}$ e $\Delta E_{FC}^{térmico}$ calculados respectivamente pelas equações (6.9) e (6.11). Nossos resultados mais convergidos são apresentados nas tabelas 6.2 e 6.3 e seu comportamento com relação ao comprimento da aresta da supercélula $L = \frac{2}{\sqrt{3}}d(\text{número de átomos})^{\frac{1}{3}}$ é mostrado na figura 6.3. A energia de relaxação da impureza de carbono neutra já está convergido para pequenas supercélulas. Embora o valor da energia de relaxação no caso da impureza negativamente carregada apresente um comportamento monotônico crescente, existem efeitos de compensação que fazem com que os deslocamentos de FC variem pouco com L . De fato, para BN e GaN os deslocamentos de FC já se apresentam convergidos para pequenas supercélulas. As energias de relaxação na tabela 6.2 mostram duas tendências opostas ao longo de InN, GaN, AlN e BN. Para a impureza neutra, as energias de relaxação são em torno de 50-70 meV para InN, GaN e BN, sendo que para AlN o dobro deste valor é calculado. No caso da impureza de carbono negativamente carregada, as energias de relaxação aumentam sensivelmente com função do tamanho da supercélula. Em comparação com outros autores que previram energias de relaxação variando de 0,1 a 0,9 eV [200, 223] para carbono nos nitretos do grupo III, nós encontramos energias de relaxação relativamente baixas. O trabalho realizado pelas forças de Hellmann-Feynman W_{nn}^{HF} indica que o mecanismo de relaxação é governado essencialmente por átomos segundos vizinhos. A única exceção é novamente C_N^0 em AlN, para o qual a relaxação de 2,9% radial para fora dos primeiros vizinhos é mais importante.

Os deslocamentos óticos e térmicos de FC mostrados na tabela 6.3 mostram tendência similar para as energias de relaxação da tabela 6.2. Calculamos valores dos deslocamentos de FC cerca de três a quatro vezes maiores para AlN com relação a BN e GaN. Estes valores altos dos deslocamentos de FC mostram que o acoplamento com fônons desempenha um papel importante tanto no caso $q = 0$ como no caso $q = 1-$ para BN, AlN e GaN, enquanto que em InN este efeito é bastante reduzido. Um ponto interessante é que os deslocamentos de FC térmicos seriam cerca de 50 a 65% dos deslocamentos óticos em experimentos de PL e absorção ótica, de acordo com nossos cálculos.

6.4 Níveis de defeito

A informação sobre os níveis de defeito pode ser obtida através de energias totais pelo método ΔSCF , o que inclui efeitos de muitos corpos, ou no modelo de níveis de uma partícula que significam a direta identificação dos níveis de Kohn-Sham com os níveis introduzidos pelo defeito. Na figura 6.4 mostramos os níveis de defeito de KS do tipo t_2 para o ponto Γ e para o ponto especial $k = \frac{2\pi}{L}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ como função do comprimento da aresta da supercélula L . O correspondente VBM $E_V(XN)$ para o estado de carga

Figura 6.3: Energia de relaxação da rede $\Delta E(C_N^q)$ para a impureza neutra (linha contínua) e negativamente carregada (linha pontilhada) e deslocamentos de Franck-Condon $\Delta E_{FC}^{ótico}$ (linha tracejada) e $\Delta E_{FC}^{termico}$ (linha ponto tracejada) em BN, AlN e GaN como função da aresta da supercélula L .

específico é usado como zero de energia na figura 6.4. No caso da impureza neutra as componentes *spin up* e *down* são explicitadas.

O *splitting* de *spin* permanece constante quando se varia o tamanho da supercélula mas depende do particular nitreto considerado. O maior valor do *splitting* de *spin* foi calculado para AlN (0,3 eV), sendo que para BN e GaN é de cerca de 0,08 eV e para InN 0,02 eV. Visto que C_N^{1-} é isoeletrônico ao nitrogênio, nenhum elétron desemparelhado ocorre e portanto o *splitting* de *spin* é zero. A convergência dos níveis de KS com relação ao comprimento da supercélula é mostrada para as células de 2744 (BN), 1728 (AlN) e 1000 átomos (GaN). No caso deste último, supercélulas ainda maiores deveriam ser tentadas. Uma comparação entre os painéis superiores e inferiores da figura 6.4 mostra que a dispersão das bandas de impureza torna-se menor à medida que o tamanho da supercélula é aumentado. Em InN (não mostrado na figura 6.4), o nível introduzido pela impureza de carbono parecem não perturbar o nível isolado que aparece na banda de valência e que pode ser identificado como o fundo da banda de condução. O autovalor correspondente a este nível é praticamente o mesmo para um cálculo de InN *bulk* e para um cálculo incluindo a impureza. O nível de defeito de KS em InN encontra-se 30-50 meV acima do topo de valência para C_N^0 e a 90 meV no caso de C_N^{1-} .

Os valores convergidos para as maiores supercélulas são apresentados na tabela 6.3. Eles indicam uma forte tendência de níveis aceitadores rasos para C_N em BN, GaN e InN, enquanto que em AlN carbono substitucional ao nitrogênio dá origem a um nível aceitador profundo na parte inferior do *gap* fundamental. Os estados de defeito da impureza negativamente carregada situam-se a energias mais altas que os estados correspondentes à impureza neutra. Isto é consequência das integrais de Coulomb positivas

Figura 6.4: Posição do nível de defeito de Kohn-Sham do tipo t_2 versus comprimento da aresta da supercélula L (em Å) para BN, AlN e GaN. Os cálculos incluem relaxação total das posições atômicas e polarização de *spin*. Os painéis superiores correspondem ao ponto $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ (Γ) e os painéis inferiores ao ponto especial $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Os autovalores das componentes *up* e *down* (linhas contínuas) são mostrados para $\varepsilon_{t_2}(C_N^0)$ e $\varepsilon_{t_2}(C_N^{1-})$ (linhas pontilhadas). O zero de energia é fixado no topo da banda de valência $E_V(XN)$.

para os níveis t_2 . A interação efetiva de repulsão entre os elétrons localizados no nível de impureza desloca os níveis de uma partícula para energias mais altas. O efeito de localização dos níveis de defeito do tipo t_2 pode ser observado na figura 6.5 onde são consideradas as supercélulas de 64 e 512 átomos nos estados de carga neutro e negativamente carregado. As linhas de isocarga na figura 6.5 ficam mais próximas quando o tamanho da supercélula é aumentado e o efeito da adição de um elétron não modifica significativamente as distribuições de carga principalmente nas supercélulas de 512 átomos. Para o nível aceitador mais profundo em AlN observa-se que as linhas de isocarga são ainda mais próximas umas das outras e que sua disposição com relação ao sítio da impureza é diferente com relação a BN e GaN que introduzem níveis aceitadores rasos.

Comparados com os de outros trabalhos, nossos resultados exibem algumas diferenças com relação à posição dos níveis de KS, mesmo se a impureza de carbono é considerada na fase wurtzita dos nitretos. Em geral, trabalhos anteriores não mencionam a posição do nível de KS do tipo t_2 para o estado negativamente carregado da impureza. Para c-BN, cálculos de outros autores incluindo a relaxação das posições atômicas previram um nível de defeito na faixa de 0,35-0,50 eV acima do VBM [223, 226] enquanto em nossos cálculos o nível se situa a 0,08-0,15 eV. Um nível de defeito mais profundo para c-GaN, situado a 0,4 eV acima do VBM é calculado na referência [226], enquanto que o nível determinado por nossos cálculos situa-se a 0,05-0,12 eV no caso das maiores supercélulas. Por outro lado, nossos resultados para AlN

Figura 6.5: Linhas de isocarga (20, 50, 80 e 110 $e/\text{\AA}^3$) para um nível t_2 no ponto Γ para a impureza de carbono em BN, AlN e GaN no estado neutro e negativamente carregado nas supercélulas de 64 e 512 átomos. Os quadros mostrados correspondem a distâncias iguais nos dois tamanhos de supercélulas.

Figura 6.6: Nível de ionização $(0/1-)$ da impureza aceitadora de carbono em BN, AlN e GaN versus o comprimento da aresta da supercélula L .

apresentam uma boa concordância com os reportados por outros autores [200, 226] os quais afirmam que este nível situa-se na faixa de 0,3-0,6 eV acima do topo de valência.

Os níveis de defeito determinados através do método Δ SCF e que correspondem aos níveis de ionização $(0/1-)$ calculados pela equação 6.4 são mostrados na figura 6.6 como função do comprimento da aresta da supercélula L . Em comparação com os resultados obtidos no capítulo 5 para o nível de ionização $(0/1-)$ de C_N em AlN e GaN, observa-se que este é mais profundo em AlN e mais raso em GaN quando se consideram supercélulas maiores e a polarização de *spin* no cálculo das energias totais. Para o nível aceitador $(0/1-)$ os valores apresentam-se convergidos dentro de uma faixa de 50 meV quando se consideram as maiores supercélulas utilizadas. Da mesma forma que os níveis de KS de uma partícula, os valores para os níveis de ionização apresentados na tabela 6.3 indicam que carbono substitucional ao sítio de nitrogênio da origem a um nível aceitador raso no *gap* fundamental em BN, GaN e InN. Enquanto para InN, o nível de ionização calculado coincide praticamente com o máximo da banda de valência, seu valor em energia aumenta quando se considera a sequência InN, GaN e AlN. Como consequência, o carbono introduz um nível aceitador profundo 0,9 eV acima do VBM em AlN. Contrariamente, em BN esta impureza introduz um nível raso quando se consideram os resultados da supercélula de 2744 átomos. Duas razões podem ser apontadas para explicar essa tendência não monotônica com relação ao número atômico do cátion: as ligações C-B extremamente fortes principalmente no caso da impureza isoeletrônica, as quais são superestimadas pela LDA, e a baixa ionicidade da ligação em BN que em comparação com a de AlN, GaN e InN é extremamente reduzida [168, 180].

Existem dois pontos importantes. Primeiro, a energia de ativação $\epsilon(0/1-)$ é praticamente idêntica ao correspondente autovalor de KS $\epsilon_{t_2}(q = \frac{1}{2}-)$ de acordo com teorema do estado de transição de Slater [57] e o teorema de Janak [16]. Uma estimativa grosseira do valor da energia de transição segue

Figura 6.7: Energia de formação da impureza de carbono C_N^0 (linha contínua) e C_N^{1-} (linha pontilhada) como função do comprimento da aresta da supercélula L no nitreto XN . Os resultados são apresentados para condições de preparação ricas em carbono e ricas em cátions. Um nível ($\varepsilon_F = 0$) tipo p é considerado para o caso $q = 1-$.

diretamente da média entre os autovalores dos estados de KS parcialmente ocupados $\frac{1}{2}[\varepsilon_{t_2}(q=0) + \varepsilon_{t_2}(q=1-)]$, mostrados na tabela 6.3. Para BN, AlN e GaN o valor calculado por esta aproximação desvia-se do autovalor de KS de 3-14%. Para InN isto ainda se verifica mas o valor calculado para o nível é extremamente pequeno. Segundo, os níveis aceitadores rasos em BN e GaN podem em princípio ser descritos pela aproximação da massa efetiva. O comprimento da aresta da supercélula nos casos próximos à convergência é aproximadamente $L \simeq 3$ nm o que corresponde a um raio de Bohr, r_B para a impureza aceitadora de cerca de 1,5 nm. Estimando as constantes dielétricas (ϵ) dos nitretos como sendo menores que 10, determina-se uma massa efetiva de cerca de 0,3 m ($r_B = \epsilon \hbar^2 / m e^2$) que é um valor razoável para massa de buracos leves, por exemplo. Isto significa que se o tamanho da supercélula é suficientemente grande, os níveis de defeito apresentam uma baixa dispersão podendo ser tratados por teoria da massa efetiva.

Uma indicação a mais da confiabilidade dos cálculos se refere à comparação dos níveis de defeito com dados experimentais. Por exemplo, tanto as medidas de energia de ativação térmica como as medidas de PL levam a uma energia de ativação de 215 meV para buracos relacionados com a impureza de carbono em c-GaN [190, 219]. Nosso valor para o nível de ionização de $\varepsilon(0/1-)=182$ meV subestima o valor experimental, mas por outro lado pode-se esperar que um valor mais convergido em energia na figura 6.4 aproxime-se da energia de ativação medida. A concordância das energias de ativação medidas por diferentes métodos é surpreendente se considerarmos que a energia de ativação para buracos $\varepsilon_E(0/1-) = \varepsilon(0/1-) + \Delta E_{FC}^{término}$, medida em um experimento de PL é aumentada pelo valor do deslo-

Figura 6.8: Energias de formação da impureza aceitadora de carbono neutra e negativamente carregada em BN (linha contínua), AlN (linha pontilhada), GaN (linha tracejada) e InN (linha ponto-tracejada) como função do potencial químico dos elétrons. Os resultados foram obtidos para supercélulas de 2744, 1728, 1000 e 512 átomos sob condições de preparação ricas em carbono. Somente os estados de carga $q = 0$ e $q = 1-$ são mostrados.

camento de FC $\Delta E_{FC}^{térmico} = 89$ meV. Entretanto, o valor da energia de ligação do éxciton que não foi considerado reduz a energia de ativação ótica dos buracos. De resultados obtidos para éxcitons livres sabe-se que essa energia de ligação não é da ordem do deslocamento $\Delta E_{FC}^{térmico}$ [230]. A compensação resultante pode explicar porque em medidas de PL das energias de ativação [190, 210, 219] aproximadamente as mesmas energias têm sido medidas.

6.5 Energia de formação da impureza aceitadora

A estabilidade do defeito é determinada por sua energia de formação Ω_f (equação (6.1)). Na figura 6.7 mostramos como converge esta quantidade com relação ao tamanho da supercélula para BN, AlN e GaN nas condições de preparação que favorecem a incorporação de carbono nestes materiais, ou seja, ambiente rico em carbono ($\mu(C) = \mu(C_{bulk})$) e em cátions ($\Delta\mu(N) = -\Delta H_f$). Para $q = 1-$ o nível de dopagem é fixado em $\varepsilon_F = 0$ ou tipo p . Para supercélulas grandes o suficiente, as energias de formação podem ser calculadas com precisão pelo menos no caso $q = 0$. A única exceção é GaN para o qual supercélulas ainda maiores podem ser necessárias. As variações absolutas desta quantidade por cerca de 0,1 eV são similares para a impureza aceitadora de carbono nos três nitretos considerados. No limite da convergência e sob certas condições de preparação, a energia de formação da impureza neutra indica que esta é favorecida em comparação com a negativamente carregada. Para BN e GaN o tratamento do nível aceitador de

Figura 6.9: Configurações substitucionais e *split*-intersticiais para o complexo de dicarbono. O ponto P corresponde ao sítio ocupado normalmente por um cátion (X=B, Al ou Ga).

carbono falha quando supercélulas pequenas são usadas. Obtem-se valores similares para as energias de formação para ambos os estados de carga $q = 0$ e $q = 1-$ ou ainda energias mais baixas no último caso. Por outro lado, as energias de formação de carbono em AlN são pouco sensíveis ao tamanho da supercélula. A energia de formação da impureza de carbono aumenta com relação ao número atômico do cátion do nitreto alcançando cerca de 3,0 eV para InN em supercélulas de 512 átomos. Para os cálculos nas supercélulas maiores a energia de formação de carbono negativamente carregado é sempre mais alta que para o carbono neutro sob as condições de preparação consideradas. A diferença entre estas duas energias é proporcional à energia de ativação de buracos.

Um estudo sobre a influência das condições de preparação e nível de dopagem nas energias de formação de C_N^q é apresentado na figura 6.8 considerando sempre as maiores supercélulas utilizadas. Novamente, somente a condição de preparação rica em carbono foi levada em conta e o nível de Fermi reduzido ε_F varia entre zero e o *gap* fundamental de quasipartícula do composto XN. Os pontos nas curvas onde ocorre a mudança do coeficiente linear correspondem exatamente aos níveis de ionização mostrados na tabela 6.3 e se localizam em 5, 18, 6 e 4% do *gap* fundamental de quasipartícula, respectivamente para BN, AlN, GaN e InN. Como esperado, as condições de preparação ricas em cátions favorecem a formação da impureza isolada de carbono substitucional ao sítio de nitrogênio e a impureza em seu estado negativamente carregado só é mais provável de ocorrer sob condições de preparação tipo *n* ou ricas em elétrons. A impureza negativamente carregada é isoeletrônica ao nitrogênio e portanto forma quatro ligações muito fortes. De fato, o estado de carga $q = 1-$ é favorecido para uma faixa de níveis de dopagem muito maior que o do estado $q = 0$. Sob condições de preparação ricas em cátions, as energias de formação mostram uma tendência clara em função do número atômico do cátion do grupo III. Quanto mais alto o número atômico, maior é a energia de formação deste centro. Para condições de preparação ricas em nitrogênio, entretanto, as energias de formação aumentam na sequência BN, GaN e AlN. A energia de formação de C_N^q em InN mostra um comportamento distinto dos outros nitretos situando-se na faixa de 2,5-3,5 eV e sendo praticamente independente do nível de dopagem e condições de preparação.

Formalmente, os resultados da figura 6.8 indicam que a dopagem com carbono do cristal de c-BN seria instável em um ambiente rico em elétrons, visto que observa-se energias de formação negativas a altos níveis de dopagem tipo *n*. Ocorre que o excesso de elétrons no sistema estabiliza a impureza de carbono em seu estado negativamente carregado, dando como resultado fortes ligações C-B. As correspondentes

Tabela 6.4: Coordenadas x, y e z dos 4 átomos primeiros vizinhos com a origem do sistema de coordenadas centrada em cada átomo de carbono (indicados por 1 e 2) para as configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_B$, $C_B C_B$ em BN (conforme figura 6.9) e para vários estados de carga. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} bem como a distância inicial (d_{CC}^{ini}) nos sítios substitucionais é também indicada.

q	d_{CC} (Å)	C	Vizinho 1 (Å)			Vizinho 2 (Å)			Vizinho 3 (Å)			Vizinho 4 (Å)		
			x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
posições ideais		1	-0,89	-0,89	0,89	-0,89	0,89	-0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	-0,89	-0,89
		2	-0,89	0,89	-0,89	-0,89	-0,89	0,89	0,89	-0,89	-0,89	0,89	0,89	0,89
$C_N C_N \quad d_{CC}^{ini}=2,53 \text{ Å}$														
1+	2,32	1	-0,84	-0,98	0,85	-0,84	0,85	-0,98	1,12	0,82	0,82	1,02	-0,96	-0,96
		2	-0,84	0,98	-0,85	-0,84	-0,85	0,98	1,12	-0,82	-0,82	1,02	0,96	0,96
0	2,30	1	-0,85	-0,98	0,85	-0,85	0,85	-0,98	1,13	0,81	0,81	1,03	-0,95	-0,95
		2	-0,85	0,98	-0,85	-0,85	-0,85	0,98	1,13	-0,81	-0,81	1,03	0,95	0,95
1-	2,48	1	-0,87	-0,90	0,89	-0,87	0,89	-0,90	1,00	0,88	0,88	0,95	-0,90	-0,90
		2	-0,87	0,90	-0,89	-0,87	-0,89	0,90	1,00	-0,88	-0,88	0,95	0,90	0,90
2-	2,56	1	-0,89	-0,87	0,90	-0,89	0,90	-0,87	0,88	0,91	0,91	0,88	-0,88	-0,88
		2	-0,89	0,87	-0,90	-0,89	-0,90	0,87	0,88	-0,91	-0,91	0,88	0,88	0,88
$C_B C_N \quad d_{CC}^{ini}=1,55 \text{ Å}$														
1+	1,48	1	-0,93	-0,93	0,88	-0,93	0,88	-0,93	0,88	-0,93	-0,93	0,86	0,86	0,86
		2	0,90	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	0,90	-0,86	-0,86	-0,86
0	1,48	1	-0,92	-0,92	0,88	-0,92	0,88	-0,92	0,88	-0,92	-0,92	0,86	0,86	0,86
		2	0,90	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	0,90	-0,86	-0,86	-0,86
1-	1,48	1	-0,92	-0,92	0,88	-0,92	0,88	-0,92	0,88	-0,92	-0,92	0,85	0,85	0,85
		2	0,90	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	0,90	-0,85	-0,85	-0,85
2-	1,48	1	-0,91	-0,91	0,88	-0,91	0,88	-0,91	0,88	-0,91	-0,91	0,85	0,85	0,85
		2	0,90	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	-0,86	0,90	0,90	-0,85	-0,85	-0,85
$C_B C_B \quad d_{CC}^{ini}=2,53 \text{ Å}$														
1+	2,59	1	-0,88	-0,93	-0,93	-0,89	0,86	0,86	0,85	-0,91	0,85	0,85	0,85	-0,92
		2	-0,88	0,92	0,92	-0,89	-0,85	-0,85	0,85	0,90	-0,85	0,85	-0,85	0,90
0	2,68	1	-0,91	-0,95	-0,95	-0,91	0,83	0,83	0,84	-0,93	0,83	0,84	0,83	-0,93
		2	-0,91	0,95	0,95	-0,91	-0,83	-0,83	0,84	0,93	-0,83	0,84	-0,83	0,93
1-	2,66	1	-0,90	-0,94	-0,94	-0,90	0,84	0,84	0,84	-0,92	0,83	0,84	0,83	-0,92
		2	-0,90	0,94	0,94	-0,90	-0,84	-0,84	0,84	0,92	-0,83	0,84	-0,83	0,92
2-	2,64	1	-0,89	-0,93	-0,93	-0,90	0,84	0,84	0,85	-0,91	0,84	0,85	0,84	-0,91
		2	-0,89	0,93	0,93	-0,90	-0,84	-0,84	0,85	0,91	-0,84	0,85	-0,84	0,91

energias de ligação de C-B são provavelmente superestimadas por nosso tratamento de DFT-LDA. A inclusão de correções na LDA, tais como a GGA poderiam em princípio reduzir esta tendência. Além disso, o *gap* fundamental de quasipartícula, usado para a variação da energia de Fermi reduzida ε_F é mais largo do que o calculado por DFT-LDA o que desloca automaticamente as energias de formação dos estados negativamente carregados para valores mais baixos quando $\varepsilon_F \simeq E_g(\text{LDA})$ ou alta dopagem tipo *n*.

6.6 Complexos de dicarbono substitucionais e intersticiais

A concentração de buracos à temperatura ambiente de amostras diminui com a concentração nominal de carbono durante o crescimento em GaN cúbico [210]. Birkle *et al.* verificam este comportamento

em GaN wurtzita para altas concentrações de carbono e sugerem a formação dos complexos $C_N C_{Ga}$ para explicar este efeito de compensação que diminui a concentração de buracos. O complexo doador-aceitador resultante de $V_N C_N$ foi sugerido por Ogino e Aoki para explicar o mecanismo da luminescência amarela em GaN [231]. O fato de altas concentrações de carbono estarem envolvidas sugere que vários centros de impureza relacionados ao carbono podem ser formados durante o crescimento além das configurações substitucionais. Em GaAs [232] e AlAs [233] algumas configurações são observadas em sítios substitucionais e intersticiais para os complexos envolvendo dois átomos de carbono ou de dicarbono. Em ambos os casos a concordância entre os modos locais de vibração experimentais com os calculados por métodos de primeiros princípios é bastante boa. Nesta seção, verificamos a estabilidade de algumas destas configurações determinando a geometria dos átomos que circundam o defeito complexo em BN, AlN e GaN.

De acordo com os defeitos observados em GaAs e AlAs foram considerados dois tipos de complexos de dicarbono, mostrados na figura 6.9. As configurações mais simples envolvendo dois átomos de carbono seriam as substitucionais, onde dois átomos de carbono substituem dois átomos de nitrogênio ou dois átomos dos cátions ou um átomo de nitrogênio e um átomo do cátion. No outro tipo denominado *split-intersticial* (*split interstitial*) os dois átomos de carbono substituem um átomo tetracoordenado da rede (cátion ou nitrogênio). No tipo *split-intersticial* observamos que sítios circundados por átomos de cátions não confinam o par de átomos de carbono, sendo estes movidos para sítios intersticiais durante o processo de relaxação dos íons. Somente o complexo de dicarbono circundado por átomos de nitrogênio tem a possibilidade de ser formado. O processo de relaxação das posições dos íons não é trivial no caso dos complexos *split-intersticiais* visto que os átomos ao redor do defeito ficam sujeitos a forças atômicas elevadas. Durante o processo as forças utilizadas para mover os átomos a cada passo da relaxação iônica devem ser reduzidas lentamente a cada interação para evitar deslocamentos abruptos dos átomos. A mesma dificuldade é encontrada para estes complexos em compostos IV-IV como por exemplo SiC [234]. A fim de otimizar o tempo de cálculo, as posições dos íons otimizadas para AlN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ foram reescaladas pela constante de rede e utilizadas como ponto de partida para a otimização destas estruturas em BN e GaN.

Nas tabelas 6.4, 6.5 e 6.6 são apresentadas as posições dos primeiros vizinhos das configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_X C_N$ e $C_X C_X$ ($X=B, Al$ e Ga) e em diferentes estados de carga. A origem das coordenadas é centrada em cada átomo de C e a distância entre os mesmos nas diversas configurações também foi determinada. Os átomos de carbono ocupam os sítios de coordenadas $(0, 0, 0)L$ e $(0, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})L$, $(0, 0, 0)L$ e $(\frac{1}{12}, \frac{1}{12}, \frac{1}{12})L$ e $(\frac{1}{12}, \frac{1}{12}, \frac{1}{12})L$ e $(\frac{1}{12}, -\frac{1}{12}, -\frac{1}{12})L$ respectivamente para $C_N C_N$, $C_X C_N$ e $C_X C_X$.

Conforme mostra a tabela 6.4, as configurações substitucionais em BN resultam em ligeiros deslocamentos dos primeiros vizinhos com relação às posições originais da estrutura zinblende. Nas configurações nas quais é esperada uma simetria mais alta, ou seja, $C_N C_N$ e $C_B C_B$ observa-se que as posições dos vizinhos tendem às da estrutura zinblende, nos estados de carga $q = 1+$ e $q = 2-$ respectivamente. A assimetria nas posições atômicas é causada pela carga extra do complexo. No caso de $C_N C_N$, a distância entre os átomos de carbono é similar à distância inicial na rede d_{CC}^{ini} no estado de carga em que o complexo é isoeletrônico. A mesma tendência é observada para $C_B C_B$. Na configuração $C_N C_B$ na qual é esperada uma assimetria e os carbonos são vizinhos, a distância entre os átomos de carbono é aproximadamente duas vezes o raio covalente iônico do carbono $r_A(C) = 0,70 \text{ \AA}$ e mantém-se constante independente do estado de carga. Uma variação de apenas 5% é observada neste parâmetro quando as posições atômicas são relaxadas. Devido ao comprimento de ligação $1,549 \text{ \AA}$ em c-BN é esperado que a substituição de um átomo de B e um átomo de N por dois carbonos não provoque mudanças significativas nas posições atômicas.

As posições dos átomos primeiros vizinhos dos complexos substitucionais de dicarbono em AlN são mostradas na tabela 6.5. Os estados de carga não isoeletrônicos produzem uma assimetria nas posições atômicas dos átomos primeiros vizinhos dos complexos de $C_N C_N$ e $C_{Al} C_{Al}$. Da mesma forma que em BN, $(C_N C_N)^{2-}$ e $(C_{Al} C_{Al})^{2+}$ apresentam posições atômicas dos primeiros vizinhos mais próximas às da estrutura zinblende. No caso de $C_N C_{Al}$, a distância entre os átomos de carbono é ligeiramente maior que

Tabela 6.5: Coordenadas x, y e z dos 4 átomos primeiros vizinhos com a origem do sistema de coordenadas centrada em cada átomo de carbono (indicados por 1 e 2) para as configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_{Al}$, $C_{Al} C_{Al}$ em AlN (conforme figura 6.9) e para vários estados de carga. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} bem como a distância inicial (d_{CC}^{ini}) nos sítios substitucionais é também indicada.

q	d _{CC} (Å)	C	Vizinho 1 (Å)			Vizinho 2 (Å)			Vizinho 3 (Å)			Vizinho 4 (Å)		
			x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
posições ideais		1	-1,09	-1,09	1,09	-1,09	1,09	-1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	-1,09	-1,09
		2	-1,09	1,09	-1,09	-1,09	-1,09	1,09	1,09	-1,09	-1,09	1,09	1,09	1,09
C _N C _N d _{CC} ⁱⁿⁱ = 3,07 Å														
2+	2,57	1	-1,11	-1,29	0,99	-1,11	0,98	-1,30	1,46	0,90	0,91	1,21	-1,25	-1,26
		2	-1,11	1,30	-0,99	-1,11	-0,99	1,30	1,46	-0,91	-0,91	1,21	1,26	1,26
1+	2,49	1	-1,11	-1,31	0,96	-1,11	0,96	-1,31	1,46	0,88	0,88	1,21	-1,26	-1,26
		2	-1,11	1,31	-0,96	-1,11	-0,96	1,31	1,48	-0,88	-0,88	1,21	1,26	1,26
0	2,65	1	-1,07	-1,25	1,01	-1,07	1,01	-1,25	1,42	0,94	0,94	1,21	-1,19	-1,19
		2	-1,07	1,25	-1,01	-1,07	-1,01	1,25	1,42	-0,94	-0,94	1,21	1,19	1,19
1-	3,02	1	-1,08	-1,11	1,10	-1,08	1,10	-1,11	1,21	1,07	1,07	1,15	-1,09	-1,09
		2	-1,08	1,11	-1,10	-1,08	-1,10	1,11	1,21	-1,07	-1,07	1,15	1,09	1,09
2-	3,15	1	-1,09	-1,05	1,11	-1,09	1,11	-1,05	1,08	-1,07	-1,07	1,07	1,11	1,11
		2	-1,09	1,06	-1,11	-1,09	-1,11	1,06	1,08	1,08	1,08	1,07	-1,11	-1,11
C _{Al} C _N d _{CC} ⁱⁿⁱ = 1,88 Å														
2+	1,53	1	-1,35	-1,35	0,90	-1,35	0,90	-1,35	0,90	-1,35	-1,35	0,88	0,88	0,88
		2	0,91	-0,94	0,91	0,91	0,91	-0,94	-0,94	0,91	0,91	-0,88	-0,88	-0,88
1+	1,53	1	-1,30	-1,30	0,90	-1,30	0,90	-1,30	0,90	-1,30	-1,30	0,88	0,88	0,88
		2	0,93	-0,92	0,93	0,93	0,93	-0,92	-0,92	0,93	0,93	-0,88	-0,88	-0,88
0	1,52	1	-1,23	-1,23	0,91	-1,23	0,91	-1,23	0,91	-1,23	-1,23	0,88	0,88	0,88
		2	0,96	0,96	-0,89	0,96	-0,89	0,96	-0,89	0,96	0,96	-0,88	-0,88	-0,88
1-	1,52	1	-1,23	-1,23	0,91	-1,23	0,91	-1,23	0,91	-1,23	-1,23	0,88	0,88	0,88
		2	0,96	0,96	-0,89	0,96	-0,89	0,96	-0,89	0,96	0,96	-0,88	-0,88	-0,88
2-	1,52	1	-1,23	-1,23	0,91	-1,23	0,91	-1,23	0,91	-1,23	-1,23	0,88	0,88	0,88
		2	0,96	0,96	-0,89	0,96	-0,89	0,96	-0,89	0,96	0,96	-0,88	-0,88	-0,88
C _{Al} C _{Al} d _{CC} ⁱⁿⁱ = 3,07 Å														
2+	2,99	1	-0,89	-1,06	-1,06	-0,97	0,87	0,87	0,86	-0,89	0,92	0,86	0,92	-0,89
		2	-0,89	1,06	1,06	-0,97	-0,87	-0,87	0,86	0,89	-0,92	0,86	-0,92	0,89
1+	3,03	1	-0,90	-1,07	-1,07	-0,97	0,87	0,86	0,86	-0,90	0,91	0,86	0,91	-0,90
		2	-0,90	1,07	1,07	-0,97	-0,87	-0,87	0,86	0,90	-0,91	0,86	-0,91	0,90
0	2,43	1	-0,75	-1,01	-1,01	-0,99	0,87	0,87	0,87	-0,90	0,93	0,87	0,93	-0,90
		2	-1,26	0,67	0,67	1,51	-0,38	1,55	0,39	-1,45	0,46	0,39	0,46	-1,44
1-	2,44	1	-0,74	-1,02	-1,02	-0,98	0,86	0,86	0,87	-0,90	0,93	0,87	0,93	-0,90
		2	-1,26	0,67	0,67	1,51	0,38	1,55	0,39	-1,44	0,46	0,39	0,46	-1,44
2-	2,44	1	-0,74	-1,02	-1,02	-0,98	0,86	0,86	0,87	-0,90	0,93	0,87	0,93	-0,90
		2	-1,26	0,67	0,67	1,51	-0,38	1,55	0,39	-1,44	0,46	0,39	0,46	-1,44

em BN mantendo-se estável com a mudança do estado de carga do complexo. Isto mostra que a adição ou retirada de elétrons modifica somente as ligações de caráter mais iônico, C-Al ou C-N, enquanto que a ligação covalente C-C se mantém estável. A distância inicial com relação às posições atômicas d_{CC}^{ini} é reduzida em cerca de 20% quando o mínimo de energia é alcançado.

A geometria dos complexos de dicarbono substitucionais em GaN é mostrada na tabela 6.6. Da mesma forma que em BN e AlN, são os estados carregados não isoeletrônicos que promovem uma maior

Tabela 6.6: Coordenadas x, y e z dos 4 átomos primeiros vizinhos com a origem do sistema de coordenadas centrada em cada átomo de carbono (indicados por 1 e 2) para as configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_{Ga}$, $C_{Ga} C_{Ga}$ em GaN (conforme figura 6.9) e para vários estados de carga. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} bem como a distância inicial (d_{CC}^{ini}) nos sítios substitucionais é também indicada.

q	d _{CC} (Å)	C	Vizinho 1 (Å)			Vizinho 2 (Å)			Vizinho 3 (Å)			Vizinho 4 (Å)		
			x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
posições ideais		1	-1,12	-1,12	1,12	-1,12	1,12	-1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	-1,12	-1,12
		2	-1,12	1,12	-1,12	-1,12	-1,12	1,12	1,12	-1,12	-1,12	1,12	1,12	1,12
C _N C _N d _{CC} ⁱⁿⁱ = 3,16 Å														
2+	3,09	1	-1,10	-1,15	1,11	-1,10	1,11	-1,15	1,23	1,09	1,09	1,20	-1,13	-1,13
		2	-1,10	1,15	-1,11	-1,10	-1,11	1,15	1,23	-1,09	-1,09	1,20	1,13	1,13
1+	3,08	1	-1,09	-1,15	1,11	-1,09	1,11	-1,15	1,24	1,09	1,09	1,20	-1,12	-1,12
		2	-1,09	1,15	-1,11	-1,09	-1,11	1,15	1,24	-1,09	-1,09	1,20	1,12	1,12
0	3,07	1	-1,09	-1,14	1,10	-1,09	1,10	-1,14	1,25	1,08	1,08	1,21	-1,12	-1,12
		2	-1,09	1,14	-1,10	-1,09	-1,10	1,14	1,25	-1,08	-1,08	1,21	1,12	1,12
1-	3,13	1	-1,10	-1,11	1,11	-1,10	1,11	-1,11	1,18	1,11	1,11	1,16	-1,10	-1,10
		2	-1,10	1,11	-1,11	-1,10	-1,11	1,11	1,18	-1,11	-1,11	1,16	1,10	1,10
2-	3,20	1	-1,11	-1,07	1,12	-1,11	1,12	-1,07	1,09	-1,09	-1,09	1,07	1,13	1,13
		2	-1,11	1,07	-1,12	-1,11	-1,12	1,07	1,09	1,09	1,09	1,07	-1,13	-1,13
C _{Ga} C _N d _{CC} ⁱⁿⁱ = 1,93 Å														
2+	1,55	1	-1,27	-1,27	0,90	-1,27	0,90	-1,27	0,90	-1,27	-1,27	0,89	0,89	0,89
		2	0,93	-0,90	0,93	0,93	0,93	-0,90	-0,90	0,93	0,93	-0,89	-0,89	-0,89
1+	1,55	1	-1,27	-1,27	0,90	-1,27	0,90	-1,27	0,90	-1,27	-1,27	0,89	0,89	0,89
		2	0,94	0,94	-0,90	0,94	-0,90	0,94	-0,90	0,94	0,94	-0,89	-0,89	-0,89
0	1,54	1	-1,25	-1,25	0,91	-1,25	0,91	-1,25	0,91	-1,25	-1,25	0,89	0,89	0,89
		2	0,95	0,95	-0,89	0,95	-0,89	0,95	-0,89	0,95	0,95	-0,89	-0,89	-0,89
1-	1,54	1	-1,25	-1,25	0,91	-1,25	0,91	-1,25	0,91	-1,25	-1,25	0,89	0,89	0,89
		2	0,94	0,94	-0,89	0,94	-0,89	0,94	-0,89	0,94	0,94	-0,89	-0,89	-0,89
2-	1,54	1	-1,25	-1,25	0,91	-1,25	0,91	-1,25	0,91	-1,25	-1,25	0,89	0,89	0,89
		2	0,94	0,94	-0,89	0,94	-0,89	0,94	-0,89	0,94	0,94	-0,89	-0,89	-0,89
C _{Ga} C _{Ga} d _{CC} ⁱⁿⁱ = 3,16 Å														
2+	3,10	1	-0,90	-1,09	-1,09	-0,97	0,86	0,86	0,85	-0,90	0,91	0,85	0,91	-0,90
		2	-0,90	1,10	1,10	-0,97	-0,86	-0,86	0,85	-0,91	0,90	0,85	0,90	-0,91
1+	3,10	1	-0,89	-1,10	-1,10	-0,97	0,86	0,86	0,85	-0,90	0,91	0,85	0,91	-0,90
		2	-0,97	-0,86	-0,86	-0,90	1,10	1,10	0,85	-0,91	0,90	0,85	0,90	-0,91
0	3,10	1	-0,89	-1,10	-1,10	-0,97	0,86	0,86	0,85	-0,90	0,91	0,85	0,91	-0,90
		2	-0,97	-0,86	-0,86	-0,89	1,09	1,09	0,85	-0,91	0,90	0,85	0,90	-0,91
1-	3,40	1	-0,95	-1,20	-1,20	-0,98	0,83	0,83	0,83	-0,95	0,84	0,83	0,84	-0,95
		2	-0,98	-0,83	-0,83	-0,95	1,20	1,20	0,83	-0,84	0,95	0,83	0,95	-0,84
2-	3,64	1	-0,98	-1,29	-1,29	-1,01	0,80	0,80	0,81	-0,99	0,80	0,81	0,80	-0,99
		2	-1,01	-0,80	-0,80	-0,98	1,29	1,29	0,81	-0,80	0,99	0,81	0,99	-0,80

assimetria nas posições atômicas dos primeiros vizinhos em $C_N C_N$ e $C_{Ga} C_{Ga}$. Nestas duas configurações a inclusão de mais elétrons tem o efeito de afastar os átomos de carbono que neste caso são segundos vizinhos. Este comportamento é oposto ao observado para a $C_{Al} C_{Al}$ em AlN. Em $C_N C_{Ga}$, a distância d_{CC} é praticamente a mesma que em AlN e também permanece constante com a variação do estado de carga diminuindo cerca de 20% com relação às posições iniciais.

Nas tabelas 6.7, 6.8 e 6.9 são apresentadas as posições dos primeiros vizinhos dos complexos de

Tabela 6.7: Coordenadas das posições atômicas dos 4 primeiros vizinhos e distância entre os átomos de carbono (d_{CC}) com relação ao sítio de B (ponto P na figura 6.9) para os complexos de dicarbono *split*-intersticiais em BN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ em diferentes estados de carga.

q	d_{CC} (Å)	Vizinho 1 (Å)			Vizinho 2 (Å)			Vizinho 3 (Å)			Vizinho 4 (Å)		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
P		-0,89	-0,89	-0,89	-0,89	0,89	0,89	0,89	-0,89	0,89	0,89	0,89	-0,89
$\langle 111 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,55 \text{ Å}$													
2+	1,30	-1,10	-1,10	-1,10	-0,72	1,11	1,11	1,11	-0,72	1,11	1,11	1,11	-0,72
1+	1,29	-1,14	-1,14	-1,14	-1,28	0,86	0,86	0,86	-1,28	0,86	0,86	0,86	-1,28
0	1,28	-1,14	-1,14	-1,14	-1,19	0,98	0,98	0,98	-1,19	0,98	0,98	0,98	-1,19
1-	1,28	-1,14	-1,14	-1,14	-1,14	1,05	1,05	1,05	-1,14	1,05	1,05	1,05	-1,14
$\langle 100 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 0,89 \text{ Å}$													
2+	1,33	-1,11	-0,93	-0,93	-1,11	0,93	0,93	1,11	-0,93	0,93	1,11	0,93	-0,93
1+	1,32	-1,14	-0,94	-0,94	-1,14	0,94	0,94	1,14	-0,94	0,94	1,14	0,94	-0,94
0	1,31	-1,16	-0,95	-0,95	-1,16	0,95	0,95	1,16	-0,95	0,95	1,16	0,95	-0,95
1-	1,31	-1,17	-0,96	-0,96	-1,17	0,95	0,95	1,17	-0,96	0,95	1,17	0,95	-0,96
$\langle 110 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,26 \text{ Å}$													
2+	1,32	-1,06	-1,06	-1,08	-0,94	0,94	0,83	0,94	-0,94	0,83	1,06	1,06	-1,08
1+	1,34	-1,04	-1,04	-1,15	-0,98	0,98	0,85	0,98	-0,98	0,85	1,04	1,04	-1,15
0	1,34	-1,02	-1,02	-1,19	-1,08	1,08	0,80	1,08	-1,08	0,80	1,02	1,02	-1,19
1-	1,34	-1,00	-1,00	-1,24	-1,15	1,15	0,71	1,15	-1,15	0,71	1,00	1,00	-1,24

dicarbono *split*-intersticiais correspondentes aos sítios de cátions nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Como mencionado anteriormente os pares de átomos de carbono não são confinados formando um complexo, quando ocupam o sítio de nitrogênio. Os átomos de carbono foram inicialmente dispostos em posições iniciais equidistantes do ponto P na figura 6.9 e ao longo das direções $\langle 111 \rangle$ ($(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})L$ e $(\frac{1}{24}, \frac{1}{24}, \frac{1}{24})L$), $\langle 100 \rangle$ ($(\frac{1}{8}, \frac{1}{12}, \frac{1}{12})L$ e $(\frac{1}{24}, \frac{1}{12}, \frac{1}{12})L$), e $\langle 110 \rangle$ ($(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{12})L$ e $(\frac{1}{24}, \frac{1}{24}, \frac{1}{12})L$), onde L é o comprimento da aresta da supercélula.

É esperado que a inclusão de dois átomos em um sítio usualmente ocupado por apenas um promova grande relaxação dos átomos vizinhos em particular para compostos com um constante de rede menor como BN. Neste composto os deslocamentos podem representar até 30% do comprimento de ligação no caso dos complexos de dicarbono *split*-intersticiais como é mostrado na figura 6.7. A distância C-C nas diferentes direções apresenta um ligeiro aumento ao longo de $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ mas em BN verifica-se que esta distância é cerca de 1,3 Å o que é menor que $2 \times r_A(C) = 1,40 \text{ Å}$. Com relação às posições iniciais d_{CC}^{ini} observa-se uma aproximação dos átomos de carbono no caso $\langle 111 \rangle$, enquanto que nos casos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ os átomos se afastam. Observa-se que o afastamento ou aproximação dos átomos com relação ao ponto P é simétrico independente do estado de carga considerado.

De acordo com as coordenadas atômicas mostradas na tabela 6.8, a tendência de aumento da distância C-C ao longo da linha $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para os complexos *split*-intersticiais em AlN. Entretanto para a configuração $\langle 111 \rangle$ observa-se distâncias d_{CC} menores em cerca de 0,1 Å com relação às outras configurações. Esta configuração é a que apresenta maior assimetria com relação às posições dos átomos como pode ser visto pela figura 6.9 e pelas coordenadas atômicas relaxadas. A relaxação das posições atômicas podem representar cerca de 20% do comprimento de ligação no caso deste complexo em AlN. A meia distância entre os átomos de carbono é aproximadamente igual ao raio atômico covalente de carbono, mostrando que se há espaço disponível os átomos de carbono se localizam a distâncias da ordem do comprimento de ligação do diamante.

Tabela 6.8: Coordenadas das posições atômicas dos 4 primeiros vizinhos e distância entre os átomos de carbono (d_{CC}) com relação ao sítio de Al (ponto P na figura 6.9) para os complexos de dicarbono *split*-intersticiais em AlN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ em diferentes estados de carga.

q	d_{CC} (Å)	Vizinho 1 (Å)			Vizinho 2 (Å)			Vizinho 3 (Å)			Vizinho 4 (Å)		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
P		-1,09	-1,09	-1,09	-1,09	1,09	1,09	1,09	-1,09	1,09	1,09	1,09	-1,09
$\langle 111 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,88 \text{ Å}$													
2+	1,39	-1,16	-1,16	-1,16	-0,66	1,22	1,22	1,22	-0,66	1,22	1,22	1,22	-0,66
1+	1,36	-1,16	-1,16	-1,16	-1,37	1,00	1,00	1,00	-1,37	1,00	1,00	1,00	-1,37
0	1,34	-1,17	-1,17	-1,17	-1,36	1,13	1,13	1,13	-1,36	1,13	1,13	1,13	-1,36
1-	1,32	-1,18	-1,18	-1,18	-1,38	1,23	1,23	1,23	-1,38	1,23	1,23	1,23	-1,38
2-	1,30	-1,18	-1,18	-1,18	-1,38	1,31	1,31	1,31	-1,38	1,31	1,31	1,31	-1,38
$\langle 100 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,09 \text{ Å}$													
2+	1,42	-1,25	-0,94	-0,94	-1,25	0,94	0,94	1,25	-0,94	0,94	1,25	0,94	-0,94
1+	1,42	-1,27	-0,96	-0,96	-1,27	0,96	0,96	1,27	-0,96	0,96	1,27	0,96	-0,96
0	1,41	-1,29	-0,98	-0,98	-1,29	0,98	0,98	1,29	-0,98	0,98	1,29	0,98	-0,98
1-	1,41	-1,30	-1,00	-1,00	-1,30	1,00	1,00	1,30	-1,00	1,00	1,30	1,00	-1,00
2-	1,41	-1,30	-1,00	-1,00	-1,30	1,00	1,00	1,30	-1,00	1,00	1,30	1,00	-1,00
$\langle 110 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,53 \text{ Å}$													
2+	1,39	-1,14	-1,14	-1,07	-1,01	1,01	0,94	1,01	-1,01	0,94	1,14	1,14	-1,07
1+	1,44	-1,09	-1,09	-1,17	-1,13	1,13	0,97	1,13	-1,13	0,97	1,09	1,09	-1,17
0	1,45	-1,07	-1,07	-1,23	-1,24	1,24	0,93	1,24	-1,24	0,93	1,07	1,07	-1,23
1-	1,45	-1,06	-1,06	-1,29	-1,31	1,31	0,85	1,31	-1,31	0,85	1,06	1,06	-1,29
2-	1,45	-1,06	-1,06	-1,28	-1,32	1,32	0,87	1,32	-1,32	0,87	1,06	1,06	-1,28

Da mesma forma que em BN e AlN, observamos que a distância entre os átomos de carbono aumenta quando se considera a seqüência de configurações $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Nos três nitretos do grupo III considerados o aumento do número de elétrons faz com que os átomos de carbono nas configurações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ se aproximem ligeiramente, enquanto que na configuração $\langle 110 \rangle$ o efeito contrário ocorre.

Na tabela 6.10 mostramos as energias de formação calculadas para as três configurações e estados de carga dos complexos de dicarbono substitucionais e *split*-intersticiais nas condições de preparação mais favoráveis tanto do ponto de vista da abundância das espécies atômicas como disponibilidade de elétrons, ou seja, condições de preparação tipo p ou tipo n . Os potenciais químicos $\mu(N)$ e $\mu(X)$ se relacionam pela lei de ação de massas

$$\mu(XN_{bulk}) = \mu(N) + \mu(X) \quad (6.14)$$

e variam conforme o tipo do defeito: se os carbonos ocupam sítios de nitrogênio (cátion), são consideradas condições de preparação ricas em cátions (nitrogênio). A energia de formação foi determinada de maneira análoga à impureza de carbono isolada por

$$\Omega_f(XN : (CC)^q, E_F) = E_{tot}(XN : (CC)^q) - E_{tot}^{bulk}(XN) + qE_F + \begin{cases} \mu(N) + \mu(X) - 2\mu(C) & \text{para } C_N C_X \\ 2\mu(N) - 2\mu(C) & \text{para } C_N C_N \\ 2\mu(X) - 2\mu(C) & \text{para } C_X C_X \end{cases} \quad (6.15)$$

com $X=B, Al$ ou Ga e $\mu(N)$ e $\mu(X)$ nas condições de preparação apropriadas. Para as configurações *split*-intersticiais que se formam nos sítios substitucionais de cátions, a energia de formação foi calculada

Tabela 6.9: Coordenadas das posições atômicas dos 4 primeiros vizinhos e distância entre os átomos de carbono (d_{CC}) com relação ao sítio de Ga (ponto P na figura 6.9) para os complexos de dicarbono *split*-intersticiais em GaN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ em diferentes estados de carga.

q	d_{CC} (Å)	Vizinho 1 (Å)			Vizinho 2 (Å)			Vizinho 3 (Å)			Vizinho 4 (Å)		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
P		-1,12	-1,12	-1,12	-1,12	1,12	1,12	1,12	-1,12	1,12	1,12	-1,12	1,12
$\langle 111 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,93 \text{ Å}$													
1+	1,37	-1,16	-1,16	-1,16	-1,34	1,05	1,05	1,05	-1,34	1,05	1,05	1,05	-1,34
0	1,34	-1,17	-1,17	-1,17	-1,36	1,18	1,18	1,18	-1,36	1,18	1,18	1,18	-1,36
1-	1,31	-1,18	-1,18	-1,18	-1,40	1,28	1,28	1,28	-1,40	1,28	1,28	1,28	-1,40
2-	1,30	-1,18	-1,18	-1,18	-1,42	1,33	1,33	1,33	-1,42	1,33	1,33	1,33	-1,42
$\langle 100 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,12 \text{ Å}$													
2+	1,43	-1,28	-0,94	-0,94	-1,28	0,94	0,94	1,28	-0,94	0,94	1,28	0,94	-0,94
1+	1,41	-1,30	-0,95	-0,95	-1,30	0,95	0,95	1,30	-0,95	0,95	1,30	0,95	-0,95
0	1,41	-1,30	-0,95	-0,95	-1,30	0,95	0,95	1,30	-0,95	0,95	1,30	0,95	-0,95
1-	1,41	-1,31	-0,96	-0,96	-1,31	0,96	0,96	1,31	-0,96	0,96	1,31	0,96	-0,96
2-	1,40	-1,33	-0,96	-0,96	-1,33	0,97	0,97	1,33	-0,96	0,97	1,33	0,97	-0,96
$\langle 110 \rangle \quad d_{CC}^{ini} = 1,58 \text{ Å}$													
2+	1,39	-1,16	-1,16	-1,03	-1,02	1,02	1,00	1,02	-1,02	1,00	1,16	1,16	-1,03
1+	1,44	-1,12	-1,12	-1,14	-1,15	1,15	1,05	1,15	-1,15	1,05	1,12	1,12	-1,14
0	1,45	-1,10	-1,10	-1,20	-1,25	1,25	1,00	1,25	-1,25	1,00	1,10	1,10	-1,20
1-	1,45	-1,09	-1,09	-1,26	-1,32	1,32	0,90	1,32	-1,32	0,90	1,09	1,09	-1,26
2-	1,45	-1,09	-1,09	-1,26	-1,34	1,34	0,89	1,34	-1,34	0,89	1,09	1,09	-1,26

por

$$\Omega_f(XN : (CC)^q, E_F) = E_{tot}(XN : (CC)^q) - E_{tot}^{bulk}(XN) + \mu(X) - 2\mu(C) + qE_F. \quad (6.16)$$

As configurações $C_N C_N$ reduzem o número de elétrons no cristal o que sugere que os estados negativamente carregados devem ser favorecidos, partindo-se do princípio que defeitos isoeletrônicos devem ser mais estáveis. Por outro lado, as configurações $C_X C_X$ aumentam o número de elétrons devendo ser portanto mais estáveis quando formadas em estados de carga positivamente carregados. As configurações substitucionais $C_N C_X$ são isoeletrônicas por natureza. Os complexos de dicarbono *split*-intersticiais circundados por átomos de nitrogênio aumentam de cinco o número total de elétrons sendo portanto esperado que estados de carga mais positiva e portanto mais próximos do caso isoeletrônico $q = 5+$ sejam favorecidos energeticamente. Além disso, conforme mencionado no capítulo 5, as melhores condições de preparação em termos de morfologia da superfície de crescimento para nitretos do grupo III devem ser as ricas em cátions, o que em princípio limitaria a ocorrência deste tipo de complexo.

Conforme os valores das energias de formação apresentados na tabela 6.10, a configuração substitucional mais estável em BN é $C_N C_N$ e para os estados de carga considerados determinou-se três níveis de ionização na região do *gap* fundamental. Os estados de carga mais negativa são em princípio bastante favoráveis considerando-se a tendência a valores negativos da energia de formação. Na configuração $C_N C_B$ apenas um nível aceitador raso $\epsilon(1 + /0) = 0,18 \text{ eV}$ é esperado com energias de formação da ordem da de C_N . A configuração $C_B C_B$ apresenta energias de formação bem mais altas para os mesmos estados de carga as quais diminuem com o aumento da carga. Devido ao espaço intersticial reduzido de BN, as configurações *split*-intersticiais não são estáveis ao longo dos estados de carga considerados. Os níveis de ionização calculados para estas configurações se referem a estados aceitadores profundos.

Tabela 6.10: Energias de formação ótimas e níveis de ionização para os complexos de dicarbono nos nitretos do grupo III nas configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_X$ e $C_X C_X$ ($X=B, Al$ e Ga) e nas *split*-intersticiais correspondentes ao sítio do cátion mostradas na figura 6.9.

Subst.		BN		AlN		GaN		Split sítio X q	BN		AlN		GaN		
		ϵ	Ω_f	ϵ	Ω_f	ϵ	Ω_f		ϵ	Ω_f	ϵ	Ω_f	ϵ	Ω_f	
		(eV)		(eV)		(eV)			(eV)		(eV)		(eV)		
q															
C_N	2+	-	-	0,20	-1,63	0,12	4,47		2+	3,92	10,91	3,16	-3,85	-	-
	1+	0,20	0,12	0,42	3,19	0,18	4,59		1+	2,52	15,55	2,39	3,82	1,77	6,81
	0	0,96	0,29	1,23	3,59	0,42	4,76		0	2,97	18,84	2,50	9,45	1,88	11,28
	1-	1,07	-3,17	1,56	1,52	0,68	3,15		1-	-	17,45	2,66	10,39	2,00	12,47
	2-	-	-6,42	-	-0,14	-	1,84		2-	-	-	-	10,57	-	13,31
C_X	2+	-	-	0,34	1,61	0,06	2,40		2+	1,23	10,34	2,14	-4,98	1,80	-1,03
	1+	0,18	2,75	0,75	3,80	0,15	3,58		1+	2,05	10,68	2,43	1,48	1,97	4,15
	0	4,43	2,97	3,23	5,81	1,96	4,76		0	2,82	13,53	2,65	6,41	2,02	8,18
	1-	4,44	3,00	3,25	6,54	2,02	5,64		1-	-	11,95	3,26	7,10	2,15	9,88
	2-	-	3,05	-	7,30	-	6,59		2-	-	-	-	8,40	-	10,77
C_X	2+	-	-	3,19	-2,20	1,86	0,25		2+	1,06	11,02	1,36	-2,34	1,17	2,14
	1+	4,26	5,69	2,48	3,36	1,91	4,11		1+	2,55	12,80	1,86	3,55	1,39	6,86
	0	4,44	10,81	3,25	8,07	2,79	7,99		0	2,64	16,14	1,99	7,67	1,48	9,95
	1-	4,45	11,41	3,27	10,39	2,67	10,39		1-	-	14,38	3,27	7,34	2,09	10,05
	2-	-	12,06	-	12,73	-	12,27		2-	-	-	-	8,29	-	10,68

Em AlN, a configuração substitucional mais estável do complexo de dicarbono é também a $C_N C_N$ no estado de carga neutra. Entretanto, o estado $q = 1+$ apresenta energias de formação semelhantes para as três configurações. Os estados negativamente carregados são favorecidos para $C_N C_N$ em AlN, enquanto que os estados positivamente carregados são favorecidos em $C_N C_{Al}$ e $C_{Al} C_{Al}$. A configuração $C_N C_{Al}$ produz um nível de defeito aceitador em $\epsilon(1+/0)=0,75$ eV aproximadamente igual ao introduzido por C_N em AlN. Por outro lado, $C_{Al} C_{Al}$ introduz um nível aproximadamente na mesma posição com relação ao fundo da banda de condução ($\epsilon(1+/0)=2,48=E_C-0,81$ eV). A configuração *split*-intersticial mais estável em AlN é a $\langle 100 \rangle$ nos estados de carga $q \geq 1+$. Da mesma forma que em BN, os estados de carga mais positiva tendendo à condição isoeletrônica tendem a ser favorecidos energeticamente. Se estes defeitos *split*-intersticiais são formados, níveis doadores profundos ocorrem no *gap* fundamental 0,60-1,20 eV abaixo do fundo da banda de condução.

Próximo à condição isoeletrônica, as energias de formação tendem a diminuir para as configurações substitucionais do complexo de dicarbono em GaN da mesma forma que nos outros nitretos. Os estados neutros da configuração $C_N C_N$ e $C_N C_{Ga}$ têm a mesma energia de formação. Nas configurações *split*-intersticiais, os complexos de dicarbono introduzem níveis doadores rasos quando nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ e níveis doadores profundos nos estados de carga considerados. Na figura 6.10 apresentamos uma densidade de estados (DOS) com o ponto Γ para os diversos defeitos com carga neutra associados à impureza de carbono, incluindo as impurezas isoladas de carbono ocupando o interstício tetraédrico de nitrogênio e de gálio. Apesar do cálculo da DOS não ser preciso utilizando somente o ponto Γ na rede de pontos k e estar sujeita a erros devido ao *smearing* Gaussiano utilizado ($\sigma = 0,1$ eV), pode-se ter uma idéia qualitativa dos níveis introduzidos no *gap* pelos diferentes defeitos associados à impureza de carbono. As densidades de estados foram alinhadas em energia por se fazer coincidir os picos correspondentes aos

Figura 6.10: Densidade de estados eletrônica para as impurezas de carbono substitucionais e intersticiais e complexos de dicarbono substitucionais e *split*-intersticiais em seu estado de carga neutra. A linha sólida mais grossa representa a densidade de estados do bulk de GaN e o topo da banda de valência foi alinhado de maneira a coincidir com o zero de energia. O *gap* de energia não apresenta o valor correto pois somente o ponto Γ foi utilizado.

orbitais d do Ga (figura 3.2). Em concordância com os níveis de ionização calculados na tabela 6.10, verifica-se que somente as configurações *split*-intersticiais nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ introduzem níveis profundos no *gap* fundamental. $C_N C_N$ introduz níveis rasos na forma de dois picos na densidade de estados resultantes provavelmente da interação entre os dois átomos de carbono. Os demais defeitos introduzem no máximo níveis doadores ou aceitadores rasos.

O comportamento das energias de formação dos complexos de carbono substitucionais e *split*-intersticiais em comparação com outras impurezas substitucionais e a vacância de nitrogênio em c-GaN é mostrado na figura 6.11. As energias de formação das configurações *split*-intersticiais são tão altas quanto as dos interstícios tetraédricos provavelmente devido as ligações diferentes a que estão sujeitos os átomos de C neste complexo. Também devido à constante de rede relativamente pequena de GaN e os grandes deslocamentos a que estão sujeitos os átomos vizinhos ao par de C, estes complexos não são favoráveis energeticamente. Sob condições de preparação ricas em Ga, $C_N C_{Ga}$ é tão estável quanto $C_N C_N$, embora os complexos substitucionais tenham energias de formação ainda mais altas que os defeitos de ponto. De acordo com nossos cálculos os defeitos V_N^{1+} , C_N^{1-} e C_{Ga}^{1+} são isoladamente mais estáveis tanto em condições de preparação ricas em nitrogênio como em gálio. Isto sugere estudos adicionais envolvendo os complexos $C_N C_{Ga}$ e $V_N C_{Ga,N}$ ou ainda complexos com mais de um átomo de carbono envolvido.

Para a impureza de carbono em GaN, foram calculadas as concentrações parciais dos defeitos como função da concentração total de carbono incorporada em um conjunto de 10 defeitos (48 no total quando se consideram os estados de carga) compreendendo as vacâncias de nitrogênio do capítulo 4, impureza

Figura 6.11: Energias de formação de defeitos de ponto (coluna esquerda), complexos de dicarbono substitucionais (coluna central) e complexos *split*-intersticiais em GaN cúbico sob condições de preparação ricas em Ga (painéis superiores), ricas em N (painéis inferiores) e ricas em carbono (todos painéis).

de carbono substitucionais no sítio de nitrogênio e no sítio de gálio (capítulo 5), carbono neutro nos interstícios tetraédricos de Ga e N bem como as configurações substitucionais e *split*-intersticiais deste capítulo. De forma a variar o nível de Fermi igualmente para todos os defeitos considerados, utilizamos como topo da banda de valência comum, o autovalor obtido para um cálculo do *bulk* de GaN. Utilizamos a temperatura $T = 1300$ K e da mesma forma que no capítulo 5 os termos de entropia de formação nos cálculos das concentrações são aproximados por zero. Conforme a figura 6.12 observa-se que tanto para condições de preparação ricas em nitrogênio ou ricas em gálio C_N^{1-} é o defeito dominante quando se considera a condição de neutralidade de carga para a determinação do nível de Fermi. As configurações substitucionais dos complexos de carbono bem como as configurações *split*-intersticiais em geral apresentam energias de formação mais altas para estados negativamente carregados o que pode explicar as baixas concentrações em que ocorrem.

Com relação ao número atômico do cátion observa-se que $C_N C_N$ é mais estável quanto menor o número atômico do cátion, ao passo que $C_N C_X$ é mais estável para BN e GaN e $C_X C_X$ é mais estável para AlN. As configurações *split*-intersticiais são mais estáveis em AlN do que em BN e GaN para todas as direções consideradas quando o mesmo estado de carga é levado em conta. Levando em conta as direções do complexo *split*-intersticial verifica-se que a direção $\langle 100 \rangle$ é a mais estável para todos os nitretos.

Figura 6.12: Concentrações parciais de carbono para condições de preparação ricas em nitrogênio e ricas em gálio em GaN como função da concentração total de átomos de carbono incorporados. O resultado compreende um total de 48 defeitos contando seus estados de carga a uma temperatura de crescimento de 1300 K.

6.7 Conclusão

Neste capítulo, apresentamos cálculos para a impureza de carbono neutra (C_N^0) e negativamente carregada (C_N^{1-}) nos nitretos do grupo III. Os cálculos das energias totais são realizados no método de pseudopotencial com bases de ondas planas, levando em conta o efeito de relaxação das posições atômicas bem como efeitos de polarização de *spin*. Devido ao caráter de aceitador raso da impureza de carbono em BN, GaN e InN o efeito do tamanho da supercélula foi considerado. A convergência das propriedades do defeito com relação à aresta da supercélula considerada foi estudada com detalhe. Como consequência, supercélulas com 2744 (BN), 1728 (AlN), 1000 (GaN) e 512 (InN) átomos foram utilizadas para modelar a impureza isolada de carbono. O tratamento dos elétrons de semicaroço Ga3d e In4d como elétrons de valência aumenta consideravelmente o número de elétrons nas supercélulas maiores o que limita o estudo no caso de GaN e InN. Apesar do tamanho relativamente pequeno do caroço de átomos como B, C e N bem como dos caroços de Ga e In, o uso de pseudopotenciais sem conservação de norma e ultrasuaves permite a redução das energias de corte e consequentemente do tempo de cálculo. O método descrito foi aplicado na determinação das estruturas atômicas, níveis de defeito de uma partícula dentro da aproximação de partículas independentes (autovalores de Kohn-Sham para os níveis de defeito) e partículas interagentes (níveis de ionização), deslocamentos de Franck-Condon e energias de formação do defeito. A localização dos estados de Kohn-Sham de defeito com o aumento do tamanho da supercélula é verificada tanto pelas posições dos níveis com relação ao topo da banda de valência quanto através de linhas de isocarga na região do sítio ocupado pelo átomo de carbono.

Independente do nitreto e do estado de carga do defeito, uma relaxação em modo respiratório ocorre nos átomos vizinhos à impureza de carbono isolada. Substitucionalmente ao nitrogênio, carbono introduz um nível aceitador raso. A energia de ativação de buracos $\varepsilon(0/1-)$ aumenta ao longo de InN, GaN, BN e AlN. Como consequência, o nível aceitador em AlN é deslocado até cerca de 0,9 eV acima do topo da banda de valência, o que caracteriza C_N em AlN como um aceitador profundo. Em BN C_N introduz um nível aceitador raso. O comportamento não monotônico com relação ao número atômico do cátion observado ao longo da linha InN, GaN, AlN e BN pode ser atribuído a dois efeitos opostos: a baixa ionicidade das ligações em BN e as ligações extremamente fortes entre B e C, estas últimas superestimadas na aproximação de densidade local (LDA). As energias de formação não são altas para todos os nitretos de forma que a incorporação de carbono na subrede de nitrogênio é bastante provável, principalmente na ausência de elétrons ou condições de preparação do tipo *p*. Os valores calculados para a energia de ativação de buracos são comparáveis aos das energias extraídas de medidas óticas e com temperatura em amostras de c-GaN dopadas com carbono. As diferenças com relação à observação experimental das energias de ativação medidas através de efeito Hall com temperatura e fotoluminescência são explicadas por efeitos de compensação devido à diferentes relaxações da rede e à ligação elétron-buraco. Se uma precisão maior é requerida nos cálculos dos níveis de defeito, deve-se considerar a polarização de *spin* no cálculo das energias totais.

Estudamos a estabilidade de diversas configurações dos complexos de dicarbono substitucionais em sítios de primeiros e segundos vizinhos e *split*-intersticiais. A relaxação de configurações *split*-intersticiais envolveu um procedimento mais cuidadoso de relaxação no sentido que as forças de Hellmann-Feynman foram reduzidas sensivelmente a cada passo da relaxação iônica. Observamos que a configuração *split*-intersticial formada no sítio de nitrogênio não confina o par de átomos de carbono de modo que as forças sobre os átomos de carbono deslocam os mesmos para sítios intersticiais. Visto que a formação das configurações *split*-intersticiais no sítio de cátions envolve condições de preparação ricas em nitrogênio não esperamos que este defeito ocorra em concentrações apreciáveis sob condições usuais de preparação ricas em cátions. A geometria das configurações substitucionais $C_N C_N$ e $C_N C_X$ ($X=B, Al$ e Ga), tende à geometria das posições originais zincblende à medida que o estado de carga do complexo se aproxima da situação isoeletrônica. Nas configurações $C_N C_X$ os átomos de carbono tendem a manter uma distância de aproximadamente duas vezes o raio covalente iônico entre si, exceto em BN para o qual esta distância é ligeiramente reduzida. Observamos um aumento da distância entre os átomos de carbono em $C_{Al} C_{Al}$ em oposição ao que ocorre em $C_B C_B$ e $C_{Ga} C_{Ga}$ quando o número de elétrons do complexo aumenta. $C_N C_N$ é mais estável quanto menor o número atômico do cátion e introduz tanto níveis rasos como profundos no *gap* fundamental pelo menos para os estados de carga considerados. As configurações $C_N C_X$ são em geral mais estáveis em BN e GaN do que em AlN. O oposto ocorre para a configuração $C_X C_X$. Nas configurações *split*-intersticiais, observa-se uma tendência de aumento da distância carbono-carbono ao longo das direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para BN, AlN e GaN. Na direção $\langle 100 \rangle$ a distância entre os átomos de carbono é menos sensível com relação ao estado de carga e se aproxima de duas vezes o raio covalente iônico do carbono. Por outro lado, as posições dos átomos primeiros vizinhos variam razoavelmente com relação às alterações de carga para todas as configurações. Em BN as distâncias C-C são reduzidas com relação à distância C-C no cristal de diamante, o que resulta em altíssimas energias de formação para estes complexos no sítio de B. Todas as configurações *split*-intersticiais são mais estáveis em AlN do que em BN e GaN ao longo de todos os estados de carga considerados.

Levando em conta 48 tipos de defeitos em GaN e a condição de neutralidade de carga para a determinação do nível de Fermi, concluímos que a impureza substitucional de carbono negativamente carregada C_N^{1-} ocupando o sítio de nitrogênio é o defeito relacionado ao carbono de formação mais provável tanto em condições de preparação ricas em nitrogênio como ricas em gálio. Os complexos substitucionais de dicarbono não se apresentam em concentrações apreciáveis que possam justificar a diminuição da concentração de buracos. Baseados nos cálculos de concentrações parciais e comparando as energias de formação de vários defeitos de ponto e complexos, concluímos que outros complexos como $V_N C_{Ga,N}$ ou ainda complexos envolvendo mais átomos de carbono podem ser responsáveis pelo efeito de compensação

observado experimentalmente em c-GaN:C.

Capítulo 7

Conclusão geral

Determinamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos nitretos do grupo III BN, AlN, GaN e InN em sua fase cúbica ou zinblende bem como do Si, através de cálculos de primeiros princípios usando o método FLAPW dentro da aproximação GGA. Constantes de rede, *bulk moduli*, energias coesivas e *splittings* de *spin*-órbita no ponto Γ mostraram boa concordância com outros cálculos e com valores experimentais quando disponíveis. A dureza ou rigidez dos nitretos do grupo III a qual está associada com o valor do *bulk modulus* diminui com o aumento do número atômico do cátion. O mesmo comportamento é observado para as energias coesivas e *splittings* de *spin*-órbita no ponto Γ destes compostos. Estes *splittings* apresentam um comportamento oposto ao que seria esperado para a interação *spin*-órbita com o aumento do número atômico dos átomos constituintes. Por outro lado, as constantes de rede aumentam com o número atômico do cátion no nitreto. A largura da banda de valência dos nitretos do grupo III apresenta um comportamento não monotônico com o número atômico do cátion devido à proximidade com relação ao fundo da banda de valência dos orbitais *d* do Ga e do In. Como é usual, os *gaps* fundamentais de energia seguem o comportamento inverso das constantes de rede diminuindo com o aumento do número atômico do cátion no nitreto. As massas efetivas calculadas através das estruturas de bandas são apresentadas para todos os nitretos exceto InN visto este material apresentar um *gap* fundamental negativo. Os parâmetros de Luttinger para a banda de valência γ_1 , γ_2 e γ_3 foram determinados através das massas efetivas de maneira a prover informação para cálculos semi-empíricos ou mesmo para comparação com experimentos. Nossos cálculos para as massas efetivas de buracos e eletrônicas provêem informação para investigações teóricas utilizando o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ por exemplo em poços quânticos e superredes construídas com base nos nitretos do grupo III. Para efeito de comparação e também de aplicação no estudo de impurezas, determinamos as propriedades estruturais dos nitretos utilizando o método de pseudopotenciais na LDA. Os efeitos conhecidos da LDA em comparação com a GGA no tocante a constantes de rede e energias coesivas são verificados.

Desenvolvemos um método para o tratamento de defeitos de ponto para uma liga ternária $A_xB_{1-x}C$, em particular para defeitos ocupando sítios na subrede bem ordenada de ânions C. Este tratamento é resultado da combinação de métodos *ab initio* para descrever "cristais" de misturas e defeitos. O modelo teórico da liga é baseado na aproximação quasisquímica generalizada para dar conta dos efeitos de desordem e composição e na expansão de *clusters* para incluir o efeito das várias configurações. Os defeitos de ponto, no caso as vacâncias de nitrogênio, são descritos por meio de supercélulas as quais são múltiplos dos *clusters* da liga. Os cálculos das energias totais e otimização da geometria das posições atômicas são realizados na aproximação de pseudopotenciais ultrasuaves e expansão em ondas planas. As vacâncias de nitrogênio na liga $Al_xGa_{1-x}N$ são consideradas como exemplo mas em princípio qualquer defeito de ponto na rede de ânions pode ser considerado neste esquema. Independentemente do estado de carga e do número de átomos de Al nos vários *clusters*, não foi encontrada nenhuma tendência para uma distorção de Jahn-Teller para V_N em $Al_xGa_{1-x}N$. Observa-se uma acentuada relaxação em modo

respiratório radial para fora que aumenta com a carga positiva do defeito e com o número de átomos de Al vizinhos ao sítio da vacância. O abaixamento de simetria com relação à original T_d se deve ao fato dos sítios vizinhos à vacância serem ocupados de maneira diferente e os deslocamentos não radiais resultantes serem pequenos em comparação com os deslocamentos em modo respiratório. Calculamos energias de formação baixas para os estados positivamente carregados da vacância de nitrogênio no limite de dopagem tipo p , em particular se a liga é crescida sob condições ricas em cátions. Devido à assimetria na densidade de carga causada pela vacância bem como à interação vacância-vacância mais acentuada nos estados carregados, correções são necessárias à energia total. Visto que os estados introduzidos pela vacância são rasos ou mesmo ressonantes com as bandas de condução e valência, as correções usuais de dipolo e quadrupolo para a energia total não se aplicam neste caso, o que sugere o uso de supercélulas maiores. As energias de formação calculadas para os estados de carga mais altos da vacância dependem do tamanho da supercélula utilizada o que indica a importância da interação vacância-vacância neste sistema. Mudanças no comportamento da energia de Hubbard e na densidade eletrônica de estados são observados nas supercélulas de 512 átomos principalmente para GaN. Os níveis de defeito apresentam uma localização espacial no sítio da vacância mesmo quando são ressonantes com a banda de valência ou condução. A localização do nível é tanto mais acentuada quanto maior é o tamanho da supercélula. Com as supercélulas de 512 átomos concluímos que V_N^{1+} , V_N^{2+} e V_N^{3+} são as vacâncias de nitrogênio mais estáveis energeticamente, tanto em GaN como em AlN em condições ótimas de preparação, ou seja, tipo p e ricas em cátions. Entretanto os estados de carga que existem para um nível de Fermi variando no *gap* fundamental são $q = 1+$ e $3+$ para AlN e $q = 1+$ e $2+$ para GaN. Mesmo que ainda supercélulas maiores sejam necessárias para a descrição correta do defeito, o método apresentado é ainda válido para o tratamento de defeitos em ligas ternárias, em particular para aqueles que introduzam níveis mais profundos no *gap* fundamental. De acordo com o comportamento das energias de formação e níveis de ionização com relação à composição x em supercélulas de 64 átomos, pode-se interpolar linearmente os valores destas quantidades por meio dos valores obtidos em células maiores para os extremos GaN e AlN.

As impurezas do grupo IV (C, Si e Ge) e do grupo V (P, As e Sb) em sítios substitucionais nos nitretos do grupo III AlN e GaN foram estudadas no tocante à geometria de átomos vizinhos, estabilidade e introdução de níveis de defeito no *gap* fundamental de energia. As tendências das energias de formação com relação ao número atômico foram estudadas. Apresentamos as energias de formação sob condições de preparação ótimas, níveis de KS de defeito e níveis de ionização para vários estados de carga. O procedimento para alinhar os níveis de KS através da largura da banda de valência de um cálculo *bulk* funciona corretamente quando se consideram as impurezas substitucionais ao sítio de nitrogênio, visto que os níveis de ionização seguem com boa aproximação os níveis de defeito de KS identificados com os níveis de defeito. No caso de todas as impurezas consideradas substitucionalmente nos sítios de cátions o procedimento falha, notadamente para C, P, As e Sb. De qualquer forma a posição de níveis de defeito é dada pela posição dos níveis de ionização em qualquer caso. O tamanho dos átomos descritos através de seu raio atômico covalente é o principal fator que determina a incorporação destas impurezas em AlN e GaN. As impurezas do grupo IV consideradas nos nitretos do grupo III não apresentaram energia de Hubbard negativa indicando que todos os estados de carga que introduzem níveis no *gap* fundamental ocorrem em sequência quando o nível de Fermi é variado.

Carbono incorporado em ambos os sítios de nitrogênio e de cátions induz principalmente uma relaxação radial para dentro dos primeiros vizinhos que é cerca de 1% para os estados negativamente carregados de C_N é cerca de 16% (AlN) a 19% (GaN) no caso de C substitucional a Al ou Ga. As energias de formação indicam que sua incorporação é favorecida no sítio de nitrogênio no estado neutro e negativamente carregados. Em AlN, C_N introduz um nível aceitador profundo e um doador raso, enquanto que em GaN introduz um nível aceitador e outro doador ambos rasos. Substitucionalmente a Al ou Ga, C introduz tanto níveis doadores como aceitadores rasos.

Silício produz relaxações radiais para fora nos primeiros vizinhos de cerca de 20% (GaN) a 30% (AlN) do comprimento de ligação quando substitucional ao nitrogênio e relaxações no sentido contrário de cerca

de 6% (AlN) a 8% (GaN). Si_N em AlN e GaN introduz níveis aceitadores profundos, enquanto que ocupando o sítio de cátions níveis aceitadores e doadores rasos. Calculamos energias de formação altas para Si_N como consequência da diferença de tamanho dos átomos de Si e N. Por outro lado no sítios de Al e Ga respectivamente em AlN e GaN, calculamos energias de formação ótimas negativas para todos os estados de carga considerados o que indica que Si seria prontamente incorporado nestes materiais e nesta posição.

Germânio substitucional a nitrogênio em AlN e GaN induz deslocamentos de primeiros vizinhos, similares aos calculados para Si e na mesma direção. Entretanto Ge provoca deslocamentos menores dos primeiros vizinhos com relação a silício quando ocupa os sítios de Al (< 1%) e Ga (3%). Ge_N também apresenta energias de formação, níveis de KS e níveis de ionização semelhantes a Si_N em termos quantitativos. Entretanto, calculamos energias de formação positivas para os estados negativamente carregados e energias de formação negativas para os estados positivamente carregados no caso em que Ge ocupa os sítios de cátions.

Fósforo produz deslocamentos radiais para fora em cerca de 13-15% do comprimento de ligação quando ocupa a posição substitucional ao nitrogênio e em seu estado de carga neutra. Quando ocupa os sítios de cátions os primeiros vizinhos são deslocados radialmente para dentro em cerca de 9-10% do comprimento de ligação em AlN e 12% em GaN. Ocupando o sítio de nitrogênio, P introduz níveis aceitadores e doadores rasos em AlN e aceitadores em GaN. Ocupando os sítios de cátions em AlN e GaN, fósforo introduz simultaneamente níveis doadores e aceitadores rasos. As energias de formação de P_N são baixas nos dois compostos. P_{Al} e P_{Ga} apresentam uma variação grande da energia de formação entre valores extremamente positivos e negativos da carga ao longo dos estados de carga considerados. Em princípio os estados de carga positivamente carregados são favorecidos na incorporação desta impureza.

Arsênico promove deslocamentos dos átomos primeiros vizinhos radialmente para fora ou radialmente para dentro de acordo com o estado de carga em que é incorporada a impureza e substitucionalmente nos sítios de cátions. Nestas posições os deslocamentos dos primeiros vizinhos são sempre inferiores a 3% (AlN) e 5% (GaN). Quando substituindo nitrogênio os átomos primeiros vizinhos deslocam-se entre 16-25% dependendo do composto. Na posição do nitrogênio, As possui energias de formação baixas comparadas com Si e Ge tanto em AlN como em GaN. Para As_{Al} e As_{Ga} as energias de formação ótimas variam entre valores extremamente negativos no caso dos estados positivamente carregados e valores positivos no caso dos estados negativamente carregados. Um nível aceitador profundo em conjunto com um doador raso são introduzidos por As_N em AlN, enquanto que As_{Al} resulta em um nível aceitador raso. Em GaN um nível aceitador raso é introduzido por As no sítio de N, enquanto que ambos níveis aceitador e doador são introduzidos por As_{Ga}.

Antimônio é o maior dos átomos considerados e como consequência produz relaxações dos primeiros vizinhos radialmente para fora, tanto ocupando o sítio de nitrogênio (20-35%) do comprimento de ligação quanto os sítios de cátions (3-18%) em AlN e GaN. As energias de formação da impureza de antimônio no sítio de nitrogênio são relativamente altas em AlN e GaN e da mesma forma que para as impurezas de Ge, P e As, as energias de formação ótimas para esta impureza nos sítios de Al e Ga, variam entre valores negativos e positivos dependendo do estado de carga. Sb_N introduz níveis aceitadores profundos sendo que no caso de AlN este vem acompanhado de um nível doador raso. Ocupando o sítio de Al em AlN ou Ga em GaN, antimônio introduz tanto um nível próximo ao fundo da banda de condução como próximo ao topo da banda de valência.

As concentrações calculadas com base na condição de neutralidade de carga e abundância de cátions durante o crescimento determinam que as impurezas substitucionais incorporadas em maior concentração são C_N¹⁻, Si_{Al}¹⁺, Ge_{Al}¹⁺, P_N⁰, As_N⁰ e Sb_{Al}²⁺ em AlN e C_N¹⁻, Si_{Ga}¹⁺, Ge_{Ga}¹⁺, P_{Ga}²⁺, As_N⁰ e Sb_{Ga}²⁺ em GaN. Embora as concentrações das impurezas substitucionais tenham em princípio um caráter qualitativo, encontramos concordância dentro de três ou quatro ordens de grandeza de erro com algumas concentrações reportadas na literatura. Levando em conta a tendência dos valores das energias de formação para as impurezas grupo IV isoeletrônicas nos sítios de cátions, temos que impurezas com número atômico mais alto são mais estáveis, ou seja, Si¹⁺ é a mais estável seguida de Ge¹⁺ e C¹⁺. Para as impurezas do grupo V

isoeletrônicas observa-se o comportamento inverso: P^{2+} é a mais estável seguida de As^{2+} e Sb^{2+} .

Nossos resultados para as impurezas do grupo IV e grupo V em AlN e GaN cúbicos provêm informação sobre níveis de defeito, ionização e estabilidade das impurezas. Devido ao interesse recente pelos nitretos do grupo III cúbicos, o presente trabalho serve como guia na interpretação de resultados experimentais envolvendo impurezas nestes materiais. Considerando o comportamento linear dos níveis de defeito observados para a vacância de nitrogênio, os resultados obtidos para as impurezas do grupo IV e grupo V em AlN e GaN podem servir como guia ou mesmo na previsão teórica de níveis de defeito nas ligas $Al_xGa_{1-x}N$.

Estudamos os efeitos da interação carbono-carbono resultantes da aplicação do método de supercélula para a impureza de carbono neutra (C_N^0) e negativamente carregada (C_N^{1-}) nos nitretos do grupo III. Os cálculos das energias totais são realizados no método de pseudopotencial com bases de ondas planas, levando em conta o efeito de relaxação das posições atômicas bem como efeitos de polarização de *spin*. Devido ao caráter de aceitador raso da impureza de carbono em BN, GaN e InN o efeito do tamanho da supercélula foi considerado. A convergência das propriedades do defeito com relação à aresta da supercélula considerada foi estudada com detalhe. Como consequência, supercélulas com 2744 (BN), 1728 (AlN), 1000 (GaN) e 512 (InN) átomos foram utilizadas para modelar a impureza isolada de carbono. O tratamento dos elétrons de semicaroço $Ga3d$ e $In4d$ como elétrons de valência aumenta consideravelmente o número de elétrons nas supercélulas maiores o que limita o estudo no caso de GaN e InN. Determinamos as estruturas atômicas, níveis de defeito de uma partícula dentro da aproximação de partículas independentes (autovalores de Kohn-Sham para os níveis de defeito) e partículas interagentes (níveis de ionização), deslocamentos de Franck-Condon e energias de formação do defeito para C_N^0 e C_N^{1-} . Independente do nitreto e do estado de carga do defeito, uma relaxação em modo respiratório ocorre nos átomos vizinhos à impureza de carbono isolada. Substitucionalmente ao nitrogênio, carbono introduz um nível aceitador raso. A energia de ativação de buracos $\varepsilon(0/1-)$ aumenta ao longo de InN, GaN, BN e AlN. Como consequência, o nível aceitador em AlN é deslocado até cerca de 0,9 eV acima do topo da banda de valência, o que caracteriza C_N em AlN como um aceitador profundo. Em BN, C_N introduz um nível aceitador raso. O comportamento não monotônico com relação ao número atômico do cátion observado ao longo da linha InN, GaN, AlN e BN pode ser atribuído a dois efeitos opostos: a baixa ionicidade das ligações em BN e as ligações extremamente fortes entre B e C, estas últimas superestimadas na aproximação de densidade local (LDA). As energias de formação não são altas para todos os nitretos de forma que a incorporação de carbono na subrede de nitrogênio é bastante provável, principalmente na ausência de elétrons ou condições de preparação do tipo *p*. Os valores calculados para a energia de ativação de buracos são comparáveis aos das energias provenientes de medidas óticas e com temperatura em amostras de c-GaN dopadas com carbono. As diferenças com relação à observação experimental das energias de ativação obtidas nos experimentos de efeito Hall com temperatura e fotoluminescência são explicadas por efeitos de compensação devido à diferentes relaxações da rede e à ligação elétron-buraco.

A estabilidade de diversas configurações dos complexos de dicarbono foi estudada para configurações substitucionais em sítios de primeiros e segundos vizinhos e *split*-intersticiais em BN, AlN e GaN. A relaxação de configurações *split*-intersticiais envolveu um procedimento mais cuidadoso de relaxação, no sentido que as forças de Hellmann-Feynman foram reduzidas sensivelmente a cada passo da relaxação iônica. Observamos que a configuração *split*-intersticial formada no sítio de nitrogênio não confina o par de átomos de carbono de modo que as forças sobre os átomos de carbono deslocam os mesmos para sítios intersticiais. Visto que a formação das configurações *split*-intersticiais no sítio de cátions envolveria condições de preparação ricas em nitrogênio, não esperamos que este defeito ocorra em concentrações apreciáveis sob condições usuais de preparação ricas em cátions. A geometria das configurações substitucionais $C_N C_N$ e $C_N C_X$ ($X=B, Al$ e Ga), tende à geometria das posições originais zincblende à medida que o estado de carga do complexo se aproxima da situação isoeletrônica. Nas configurações $C_N C_X$ os átomos de carbono tendem a manter uma distância de aproximadamente duas vezes o raio covalente iônico entre si, exceto em BN para o qual esta distância é ligeiramente reduzida. Observamos um aumento da distância entre os átomos de carbono em $C_{Al}C_{Al}$ em oposição ao que ocorre em $C_B C_B$ e $C_{Ga}C_{Ga}$ quando

o número de elétrons do complexo aumenta. $C_N C_N$ é mais estável quanto menor o número atômico do cátion e introduz tanto níveis rasos como profundos no *gap* fundamental, pelo menos para os estados de carga considerados. As configurações $C_N C_X$ são em geral mais estáveis em BN e GaN do que em AlN. O oposto ocorre para a configuração $C_X C_X$. Nas configurações *split*-intersticiais, observa-se uma tendência de aumento da distância carbono-carbono ao longo das direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para BN, AlN e GaN. Na direção $\langle 100 \rangle$ a distância entre os átomos de carbono é menos sensível com relação ao estado de carga e se aproxima de duas vezes o raio covalente iônico do carbono. Por outro lado, as posições dos átomos primeiros vizinhos variam razoavelmente com relação às alterações de carga para todas as configurações. Em BN as distâncias C-C são reduzidas com relação à distância C-C no cristal de diamante, o que resulta em altíssimas energias de formação para estes complexos no sítio de B. Todas as configurações *split*-intersticiais são mais estáveis em AlN do que em BN e GaN ao longo de todos os estados de carga considerados.

Levando em conta 48 tipos de defeitos em GaN e a condição de neutralidade de carga para a determinação do nível de Fermi, concluímos que a impureza substitucional de carbono negativamente carregada C_N^{1-} ocupando o sítio de nitrogênio é o defeito relacionado ao carbono de formação mais provável tanto em condições de preparação ricas em nitrogênio como ricas em gálio. Baseados nos cálculos de concentrações parciais e comparando as energias de formação de vários defeitos de ponto e complexos, concluímos que outros complexos como $V_N C_{Ga,N}$ ou ainda complexos envolvendo mais átomos de carbono podem ser responsáveis pelo efeito de compensação observado experimentalmente em c-GaN:C. Os complexos substitucionais de dicarbono não se apresentam em concentrações apreciáveis que possam justificar a diminuição da concentração de buracos com o aumento da concentração nominal de carbono durante o crescimento.

Apêndice A - Interação *spin*-órbita

Equação de Dirac

A equação de Dirac é utilizada no cálculo da estrutura eletrônica de sólidos principalmente no tratamento de átomos mais pesados onde os efeitos relativísticos são mais importantes. As correções relativísticas são importantes quando a velocidade dos elétrons é da mesma ordem que a velocidade da luz. Na região intersticial ou interatômica, estas correções podem ser usualmente desconsideradas visto que a velocidade dos elétrons é limitada pelo k de corte no espaço k . Dentro das "esferas" atômicas a importância das correções relativísticas aumenta com o aumento do número atômico.

Elétrons relativísticos são tratados pelo Hamiltoniano de Dirac o qual é escrito em unidades de atômicas de Hartree ($m = 1$, $\hbar = 1$ e $e = 1$) como

$$H_D = (\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p})c + (\vec{\beta} - \mathbf{I})c^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

sendo as energias medidas com relação à energia de repouso do elétron c^2 e $\vec{\alpha}$ e $\vec{\beta}$ são as matrizes 4×4

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Nas expressões (2), $\mathbf{I}$ são matrizes identidade, $\mathbf{0}$ são matrizes nulas e as componentes $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ de $\vec{\alpha}$ correspondem às componentes $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ do vetor $\vec{\sigma}$, que são as matrizes de Pauli. Os autovalores de (1) são funções Ψ de quatro componentes escritas em termos funções de duas componentes Φ e Ξ

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \Xi \end{pmatrix}. \quad (3)$$

No caso de elétrons Φ é chamada componente superior e Ξ componente inferior da função de onda. Combinando as equações (1-3) no problema de autovalores $H_D \Psi = \epsilon \Psi$ chega-se ao sistema de equações acopladas

$$\begin{cases} c(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Xi = (\epsilon - V)\Phi \\ c(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Phi = (\epsilon - V + 2c^2)\Xi \end{cases} \quad (4)$$

e a equação para a componente superior torna-se

$$\frac{1}{2}(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \left(1 + \frac{\epsilon - V}{2c^2} \right)^{-1} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Phi + V\Phi = \epsilon\Phi. \quad (5)$$

Usando a aproximação

$$\left(1 + \frac{\epsilon - V}{2c^2} \right)^{-1} \simeq 1 - \frac{\epsilon - V}{2c^2} \quad (6)$$

em conjunto com as relações

$$\begin{cases} \mathbf{p}V = V\mathbf{p} - i\nabla V \\ (\vec{\sigma} \cdot \nabla V)(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = (\nabla V \cdot \mathbf{p}) + i\vec{\sigma}[\nabla, \mathbf{p}] \end{cases} \quad (7)$$

chega-se a equação diferencial para a componente Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\epsilon - V}{2c^2} \right) \frac{\mathbf{p}^2}{2} + V \right] \Phi - \frac{1}{4c^2} \left[\nabla V \cdot \nabla \Phi + \vec{\sigma}[\nabla V, \mathbf{p}] \Phi \right] = \epsilon \Phi. \quad (8)$$

Equação de Dirac em um campo central

Para um potencial V esfericamente simétrico ou central a equação (8) reduz-se a

$$\left[-\frac{\mathbf{p}^2}{2} + V - \frac{\mathbf{p}^4}{8c^2} - \frac{1}{4c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \right] \Phi(r) = \epsilon_i \Phi(r), \quad (9)$$

onde o primeiro e segundo termo corresponde à equação de Schrödinger não relativística, o terceiro e quarto termo às correções de massa-velocidade e Darwin respectivamente e o quinto termo corresponde ao acoplamento de *spin*-órbita. Devido a este último termo Ψ não é uma autofunção do *spin* ou do momento orbital $\mathbf{L}$. Os bons números quânticos neste caso correspondem a j , j_z e κ com $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ e κ são os autovalores do operador

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\vec{\sigma} \cdot \mathbf{L} - \mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

com κ e j relacionados por $\kappa = \pm(j + \frac{1}{2})$. O vetor Ψ de quatro componentes é então escrito em como função das partes radiais $g(r)$ e $f(r)$ de Φ e Ξ multiplicadas por uma autofunção de j^2 , j_z , ℓ^2 e s^2 ($\mathcal{Y}_{j,\ell}^{j_z}$) a qual é formada por uma combinação do *spinor* de Pauli com harmônicos esféricos $Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}})$

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \Xi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(r) \mathcal{Y}_{j,\ell}^{j_z} \\ i f(r) \mathcal{Y}_{j,\ell'}^{j_z} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

O sistema acoplado de equações para $f(r)$ e $g(r)$ é:

$$\begin{cases} c \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} f(r) \right] + (\epsilon - V)g(r) = 0 \\ c \left[\frac{dg(r)}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} g(r) \right] - (\epsilon - V + 2c^2)f(r) = 0 \end{cases}, \quad (12)$$

o qual pela eliminação de $f(r)$ resulta em

$$-\frac{1}{2Mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \left[V + \frac{1}{2Mr^2} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] g - \frac{1}{4M^2c^2} \frac{dV}{dr} \left[\frac{d}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right] g = \epsilon g \quad (13)$$

Na equação (13) introduziu-se a massa expandida

$$M = 1 + \frac{\epsilon - V}{2c^2} \quad (14)$$

e foi usada a relação $\kappa(\kappa+1) = \ell(\ell+1)$. A função $f(r)$ é determinada em termos de $g(r)$ por

$$f(r) = \frac{1}{2Mc} \left(\frac{dg(r)}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} g(r) \right). \quad (15)$$

A chamada aproximação relativística escalar é obtida por se eliminar os termos dependentes de κ nas equações (13) e (15). A vantagem desta aproximação é que ℓ e s passam a ser novamente bons números quânticos ($\mathcal{Y}_{j,\ell}^{j_s} \rightarrow Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}})\chi_\sigma$) e χ_σ é o *spinor* não relativístico: $\chi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ou $\chi_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ o que é especialmente importante em cálculos que incluem polarização de *spin*. O acoplamento de *spin*-órbita pode ainda ser incluído pelo procedimento a seguir. Sejam $\tilde{f}(r)$ e $\tilde{g}(r)$ as funções $f(r)$ e $g(r)$ na aproximação relativística escalar. As funções $\tilde{f}$ e $\tilde{g}$ satisfazem o sistema

$$\tilde{f} = \frac{1}{2Mc} \frac{d\tilde{g}}{dr} \quad \text{e} \quad \tilde{g} = -\frac{c}{\epsilon - V} \frac{d\tilde{f}}{dr} \quad (16)$$

com

$$-\frac{1}{2Mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\tilde{g}}{dr} \right) + \left[V + \frac{1}{2Mr^2} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \tilde{g} - \frac{1}{4M^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d\tilde{g}}{dr} = \epsilon \tilde{g}. \quad (17)$$

A nova função de quatro componentes $\tilde{\Psi}$ na aproximação relativística escalar é calculada por

$$\tilde{\Psi}_{\ell,m}^\sigma = \begin{pmatrix} \tilde{\Phi}_{\ell,m}^\sigma \\ \tilde{\Xi}_{\ell,m}^\sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{g} Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}) \chi_\sigma \\ \frac{i\vec{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{2Mc} \left(-\frac{d\tilde{g}}{dr} + \frac{\tilde{g}}{r} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{L} \right) Y_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}}) \chi_\sigma \end{pmatrix}, \quad (18)$$

onde $\tilde{\Phi}_{\ell,m}^\sigma$ é um estado de *spin* puro e $\tilde{\Xi}_{\ell,m}^\sigma$ é uma mistura de funções de *spin up* e *down*. As funções $\tilde{\Psi}_{\ell,m}^\sigma$ não são autofunções do Hamiltoniano de Dirac (1) mas a diferença entre $\tilde{\Psi}_{\ell,m}^\sigma$ e a autofunção de H_D é usada para definir o Hamiltoniano de *spin*-órbita H_{so}

$$H\tilde{\Psi}_{\ell,m}^\sigma = \epsilon \tilde{\Psi}_{\ell,m}^\sigma + H_{so} \tilde{\Psi}_{\ell,m}^\sigma \quad (19)$$

que com base nas funções (16) tem a forma

$$H_{so} = \frac{1}{2Mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{L} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (20)$$

e age somente sobre a componente superior da função de onda.

Apêndice B - Publicações

Doutorado (reproduzidas nas páginas seguintes)

1. *Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds*,
L.E. Ramos, L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.L.P. Castineira, A.L. Rosa e J.R. Leite,
Phys. Rev. B **63**, 165210 (2001).
2. *Ab initio theory of native defects in alloys: application to charged N vacancies in $Al_xGa_{1-x}N$* ,
L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Solfaro e J.R. Leite,
J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 2577 (2002).
3. *Substitutional carbon in III-nitrides: ab initio description of shallow and deep levels*,
L.E. Ramos, J. Furthmüller, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite e F. Bechstedt,
Phys. Rev. B **66**, 075209 (2002).
4. *Carbon-based defects in GaN: doping behaviour*,
L.E. Ramos, J. Furthmüller, J.R. Leite, L.M.R. Solfaro e F. Bechstedt,
submetido aos *Proceedings of the International Workshop on Nitride Semiconductors 2002*, 22-25 de julho, Aachen Alemanha.
5. *Carbon acceptor impurity in cubic BN, AlN, GaN, and in the GaAlN alloy*,
M. Marques, **L.E. Ramos**, L.M.R. Solfaro, L.K. Teles e J.R. Leite,
Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka 2000,
editado por N. Miura e T. Ando, Springer-Verlag, Berlin (2001), p. 1411.
6. *Relaxation effects on the negatively charged Mg impurity in zincblende GaN*,
L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite, **L.E. Ramos**, A. Tabata, J.L.P. Castineira e D.J. As,
phys. stat. sol. (b) **216**, 541 (1999).

Mestrado

1. *Minibands of p-type δ -doping superlattices in GaAs*,
L.E. Ramos, G.M. Sipahi, L.M.R. Solfaro, R. Enderlein e J.R. Leite,
Superlattices and Microstructures **22**, 443 (1997).

Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds

L. E. Ramos,¹ L. K. Teles,¹ L. M. R. Scolfaro,¹ J. L. P. Castineira,² A. L. Rosa,¹ and J. R. Leite¹

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

²Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Ciências Físicas, Caixa Postal 593, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

(Received 12 June 2000; revised manuscript received 16 October 2000; published 5 April 2001)

The electronic band structures of silicon and the zinc-blende-type III-N semiconductor compounds BN, AlN, GaN, and InN are calculated by using the self-consistent full potential linear augmented plane wave method within the local-density functional approximation. Lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy are obtained from full relativistic total-energy calculations for Si and for the nitrides. Band structures and total density of states (DOS) are presented. The role played by relativistic effects on the bulk band structures and DOS is discussed. In order to provide important band structure-derived properties, such as effective masses and Luttinger parameters, the *ab initio* band structure results are linked with effective-mass theory. Electron, heavy-, light-, and split-off-hole effective masses, as well as spin-orbit splitting energies are extracted from the band-structure calculations. By using the Luttinger-Kohn 6×6 effective-mass Hamiltonian we derive the corresponding Luttinger parameters for the materials. A comparison with other available theoretical results and experimental data is made.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.165210

PACS number(s): 71.20.Nr, 71.18.+y, 71.70.Ej

I. INTRODUCTION

The production of highly efficient blue and green light-emitting diodes and the development of laser diodes operating in the blue-ultraviolet spectral regions have stimulated intensive studies of group-III nitride semiconductor materials.^{1,2} The nitrides exhibit several interesting properties, such as wide band gaps, high thermal conductivities, and hardness, which make them also useful for device applications at high pressures and temperatures.^{3,4} Group-III nitride-based heterostructures have been grown using both hexagonal (wurtzite) and cubic (zinc-blende) crystals. The wurtzite phase of the III-N compounds constitutes the thermodynamically most stable configuration (with the exception of BN). Recently, with the significant progress in crystal growth and material processing technologies, AlN,⁵ GaN,⁶⁻¹⁰ InN,¹¹ InGa₂N,¹² and AlGa₂N (Ref. 13) epitaxial layers of cubic, zinc-blende (ZB)-type have successfully been grown. According to the general trends of the material properties of III-V compound semiconductors, the metastable cubic (c-) phase offers technological advantages compared to its wurtzite (w-) one, such as the ability to produce cleaved laser cavities and the ease to perform a controlled doping.⁴ Moreover, the common acceptor and donor levels seem to appear with smaller ionization energies with respect to the band edges of the cubic materials. BN, the lightest of the III-N compounds, is unique among the nitrides, which is more stable in the ZB structure.

The already observed progress in the production of thin films of group-III nitrides has stimulated a great deal of theoretical investigations aiming a deeper understanding of their bulk electronic and structural properties. Not only GaN, AlN, or InN epitaxial layers and their alloys have potential for applications, but so do BN, BAlN, and BGaN layers.^{3,14,15} On the other hand, the practical interest in realizing, e.g., ZB-based GaN/AlGa₂N, and InGa₂N/GaN quantum wells for fu-

ture wide-energy band-gap device concepts faces the need of reliable information also on band structure-derived quantities such as effective masses and/or Luttinger parameters. The lack of these informations, particularly for the c-phase of the compounds has been recently raised by us.¹⁶

Some theoretical attempts to provide effective-mass parameters of III-N's have been carried out for c-GaN and AlN, and w-GaN and InN through empirical pseudopotential calculations,^{17,18} and for w-AlN and w- and c-GaN by using the *ab initio* full potential linear augmented plane wave (FLAPW) method.^{19,20} The inclusion of spin-orbit interaction effects in the bulk band-structure calculations has been considered in various works,^{17-19,21,22} although in some of them these effects are taken into account through empirical parameters adjusted to give the values obtained from first-principles calculations.^{17,18,23,24} Due to the fact that the spin-orbit interaction and other relativistic effects, i.e., Darwin and mass-velocity corrections, are important in the description of the nitride electronic properties, particularly for those involving the heavier elements Ga and In, we analyze the role played by these effects also in the band structure. For BN, there are no reports on effective masses and Luttinger parameters, so far.

In this paper, our aim is to present a systematic study of the structural and electronic properties of Si and of c-BN, AlN, GaN, and InN by using the *ab initio* self-consistent FLAPW within the local-density functional (LDF) approach, and to derive conduction- and valence-band effective masses, as well as the Luttinger parameters. Although there already exist several reports on effective-mass parameters from independent groups in the literature, they are obtained from different methods and/or only for some of the compounds. Thus, a detailed and consistent calculation of these parameters for the whole series of nitrides will be very useful and welcome.

We performed band-structure calculations for all the ni-

TABLE I. Lattice constant (in Å) of cubic BN, AlN, GaN, and InN.

	BN	AlN	GaN	InN
Expt.	3.616 ^a	4.38 ^{a,c}	4.50 ^b	4.98, ^d 4.97 ^e
This work	3.63	4.40	4.552	5.03
Other calc.	3.59, ^f 3.615, ^g 3.62 ^h	4.32, ^f 4.342, ⁱ 4.36, ^h 4.394, ^j 4.345 ^k	4.46, ^{f,i} 4.43, ^h 4.59, ^j 4.464 ^k	4.92, ^{f,h} 4.932, ⁱ 4.957, ^k 5.109 ^j

^aReference 4.^bReference 35.^cReference 36.^dReference 37.^eReference 11.^fFLMTO within LDA from Ref. 38.^gOrthogonalized LCAO within LDA from Ref. 39.^hLMTO-ASA within LDA from Ref. 40.ⁱPWPP within LDA from Ref. 41.^jPWPP within GGA from Ref. 22.^kFLMTO within LDA from Ref. 42.

trides, providing first accurate values for the lattice constants, bulk moduli, and cohesive energies that can also be compared with the available experimental data. Band structures and total density of states are also shown. Through the obtained dispersion relations along the high symmetry directions of the Brillouin zone (BZ), and focusing on the valence-band maximum and the conduction-band minimum at Γ (or at the k point corresponding to the absolute conduction-band minimum for the indirect gap materials), we link the electronic band-structure calculation with the effective-mass theory. For the valence-band fitting, a 6×6 Luttinger-Kohn Hamiltonian was used.²⁵ Owing to the fact that the conduction-band minimum at Γ is a nondegenerate band, we adopted a parabolic model to derive electron masses. For BN and AlN, as well as for Si, since the conduction-band minimum does not occur at the Γ point, transversal and longitudinal electron effective masses are properly derived.

As silicon is a well-known semiconductor material, widely investigated from both the experimental and theoretical points of view, and due to the fact that Si constitutes an "intermediate" material example (i.e., between the nitrides and GaAs, the most studied compound among the III-V's), concerning the importance of spin-orbit coupling effects, we also carried out calculations of the band structure of Si, as a prototype, evaluating its conduction- and valence-band effective masses and corresponding Luttinger parameters.

The paper is organized as follows. In Sec. II we describe the *ab initio* FLAPW band-structure calculations and present the results for the structural and electronic properties. In Sec. III the 6×6 Luttinger-Kohn model used in the fitting of the valence-band structures close to the Γ point is briefly described. The results obtained for the effective masses and Luttinger parameters are also shown in this section. In Sec. IV we draw the conclusions.

II. *AB INITIO* FLAPW CALCULATIONS: BAND-STRUCTURE RESULTS

The structural and electronic properties of Si and of the c-BN, AlN, GaN, and InN were obtained by means of *ab initio* all electron self-consistent electronic structure calculations through the FLAPW method.^{26,27} The local-density

functional theory is used. The electron gas data for the exchange-correlation potential were taken from Perdew, Burke, and Ernzerhof, the so-called generalized gradient approximation (GGA),²⁸ unless mentioned otherwise. The B 2s, 2p, the N 2s, 2p, the Al 3s, 3p, the Ga 3p, 3d, 4s, 4p, and the In 4p, 4d, 5s, and 5p electrons were treated as part of the valence-band states. Particularly, the Ga 3d and In 4d orbitals are known to play an important role in the correct description of the energy bands since they hybridize strongly with N-2s states.¹⁹⁻²¹ The inclusion of the Ga-3p and In-4p orbitals, among the valence states, ensured that no charge is left out of the atomic spheres. The separation energy between core and valence states was chosen differently in each compound in order to guarantee this condition. The cutoff angular momentum was $l=10$ for wave functions and $l=5$ for charge densities and potentials inside the spheres. Equal values were assumed for the muffin-tin sphere radii of both atoms in each material, 1.46 a_B for BN, 1.8 a_B for AlN and GaN, 1.9 a_B for InN and Si, where a_B is the free electron Bohr radius. The number of k points used as input for the determination of the self-consistent charge density was 343, which corresponded to 30 k points in the irreducible symmetry wedge of the BZ. With these assumptions, the self-consistent energy bands were converged within 10^{-5} eV and the total energy within 10^{-6} eV. The core electron states were treated full relativistically, whereas the valence states were treated both nonrelativistic and semirelativistically, i.e., within a scalar-relativistic treatment²⁹ or via a second variational method including spin-orbit coupling.³⁰ In our full relativistic calculations we perform first a self-consistent calculation converging the total energy within the scalar-relativistic approximation. Then, by using the converged potential, we perform a second self-consistent calculation including the spin-orbit term and converging the total energy again.

A. Structural properties

The calculated total energies and pressures for several lattice constants were fitted with the empirical Murnaghan equation of state³¹ to obtain equilibrium lattice constants and bulk moduli. Table I shows the obtained lattice constant a for all the ZB nitrides, whereas the values obtained for the bulk

TABLE II. Bulk modulus (in GPa) for cubic BN, AlN, GaN, and InN.

	BN	AlN	GaN	InN
Expt.	290-465 ^a	207.9 ± 6.3 ^b	237 ± 31 ^b	125.5 ± 4.6 ^b
This work	386	198	192	138
Other calc.	392-400, ^c 370, ^d 378 ^f	191, ^c 203, ^c 215, ^f 207 ^g	156, ^e 184, ^f 187, ^g 201 ^{c,h}	117, ^e 137, ^f 139 ^{c,h}

^aReference 4.^bReference 43—values for the wurtzite phase.^cReference 38.^dReference 39.^eReference 22.^fReference 40.^gReference 41.^hReference 42.

modulus B are depicted in Table II. These results are compared with the experimental data and previous calculations. The values for a are in very good agreement with the measured values and with recent theoretical results obtained from rigorous plane-wave pseudopotential (PWPP) and full potential linear muffin-tin orbital (FLMTO) calculations. The predicted theoretical values for the lattice constants are about 1% larger than the experimental ones. This is a consequence of the use of GGA in the treatment of exchange-correlation effects.³² If instead, the current local-density approximation (LDA) is used, the values of a are approximately 1–2% smaller than the experimental values. A detailed comparison between band-structure calculations for w- and c-AlN, GaN, and InN using LDA and GGA has recently been reported.²²

The values for the cohesive energy are displayed in Table III for the series of the group-III nitrides. The FLAPW code provides atomic energies within a full relativistic calculation.³³ This means that the total (bulk) and atomic energies are calculated in a different way, the former by perturbation theory. In order to have these quantities calculated in the same approximation, we applied a procedure suggested in Ref. 34. We calculated the total energy of a fcc lattice for Si, N, B, Al, Ga, and In, converging it with respect to the lattice constant whose value was chosen as large as possible. The total energy of such a lattice should correspond to the atomic energy calculated in the same approximation as the III-N's and Si. Although the results should be independent of the muffin-tin radii, we used the same values as for the binary compounds, except N, for which we have chosen 1.8 a_B .

We performed just a relativistic calculation, neglecting the spin-orbit interaction since this procedure showed not to affect much the total energy values. The separation energy between the core and valence states was fixed at -8.0 Ry in order to adopt a common energy value for all the calculations. In Table II we observe that the magnitude of B increases with the decrease of the cation mass confirming that BN is the hardest material, followed by AlN, GaN, and InN. The same behavior is observed for the cohesive energy, indicating that the B-N bond is stronger than Al-N and so on, which is also observed for the group-III arsenides.⁴⁸

Table IV supplies the values of a , B , and for the cohesive energy E_{coh} , as obtained for silicon. Excellent agreement with experiment and also with other theoretical results is observed for a (within less than 1%), and surprisingly good accordance between the calculated and measured values for the bulk modulus, since a measure of this is known to be difficult. The differences encountered between cohesive energies obtained from nonrelativistic and full relativistic calculations were less than 0.1 eV for Si, BN, and AlN, and of the order of 0.2 eV (1.6%) and 0.6 eV (5.7%) for GaN and InN, respectively.

B. Electronic Properties

For the theoretical value of the lattice parameter, we calculated the corresponding band structure along the main symmetry directions of the BZ. Figures 1–4 depict the band structures and total density of states (DOS) for the series of

TABLE III. Cohesive energy per pair (in eV) for cubic BN, AlN, GaN, and InN. Values in parentheses correspond to those obtained from nonrelativistic calculations.

	BN	AlN	GaN	InN
Expt.	13.36 ^a	11.52 ^a	8.96 ^a	7.72 ^a
This work	17.39 (17.40)	14.81 (14.85)	12.01 (12.24)	10.39 (10.97)
Other calc.	14.3 ^d	11.36, ^c 10.88 ^f	8.25, ^e 8.35, ^f 10.64, ^b 12.00 ^c	6.85, ^e 6.99 ^f

^aReference 45 for the wurtzite phase.^bReference 46—Pseudopotential within LDA including GW corrections.^cFLAPW within LDA from Ref. 20.^dReference 47—*Ab initio* pseudopotential within LDA.^eReference 22—PWPP within GGA.^fReference 44—Self-consistent Hartree-Fock including configuration interaction.

TABLE IV. Lattice parameter, a (in Å), bulk modulus, B (in GPa), and cohesive energy per pair, E_{coh} (in eV) for Si.

Si	a	B	E_{coh}
Expt.	5.43 ^a	99 ^b	9.28 ^b
This work	5.47	89	10.80(10.84) ^c
Other calc.	5.45, ^c 5.42 ^d	95, ^c 115 ^d	10.8 ^d

^aReferences 48 and 51.^bReference 45.^cReference 49—FLAPW within LDA.^dReference 50—EXX (exact exchange method).^eIn parenthesis the value from a nonrelativistic calculation.

nitrides. We show results obtained from nonrelativistic calculations in comparison to relativistic ones, the latter including spin-orbit interaction. The minimum energy gap was found at the Γ point for InN and GaN, at the X -point for AlN and BN, and at 85% of the Γ - X line (near X point) for Si. The band structure and the total DOS for Si are shown in Fig. 5. The band-gap widths are underestimated, as a consequence of the LDF approximation. Particularly for InN, a negative value (-0.48 eV with a full relativistic calculation) for the band gap was found. Table V shows the calculated fundamental band-gap energies, as well as valence-band widths in

FIG. 1. Band structure and total DOS of zinc-blende BN. The zero of energy was placed at the top of the valence band. Full relativistic calculations (solid line); nonrelativistic calculations (dashed line). The labels of the energy levels are ascribed according to the single symmetry point group of the crystal.

FIG. 2. Band structure and total DOS of zinc-blende AlN. The zero of energy, meaning of the lines, and labels ascribed to the levels are according to Fig. 1.

the series of nitrides, comparing results obtained without and with relativistic effects taken into account. While for BN and AlN the relativistic effects are responsible for changes in the band-gap energies by less than 1%, for GaN and InN, the inclusion of relativistic corrections are increasingly more important. *Ab initio* calculations for InN that include also self-interaction energy corrections or a more exact treatment of exchange effects have shown to improve the results for gap energies, although they are still far from the experimental value.^{52,53} The trend in the valence-band widths is affected by the dispersion of the $3d$ (Ga)- and $4d$ (In)-orbitals derived states, which lie close to the bottom of the valence band. As expected from a simple atomic energy picture, the d - s mixture is stronger for InN giving rise to a larger band dispersion at the valence-band bottom. These overall findings are consistent with several band-structure calculations reported previously.^{19–22,34,55,56}

Due to the spin-orbit interaction, we can see a spin-orbit-splitting energy Δ_{so} of the Γ_{15} state at the valence-band maximum into fourfold degenerate Γ_8 and twofold degenerate Γ_7 states. Table VI shows the calculated results and measured values, when available, of spin-orbit splitting energies, Δ_{so} . The calculated values of Δ_{so} for AlN are as small as those for GaN. In general, the magnitude of the spin-orbit coupling is not sensitive to the structural parameters, and it increases with atomic number.⁴⁸ Since in group-III nitrides, the top of the valence band is originated mainly from p -orbitals of nitrogen, with a small mixture of d character, Δ_{so} is very small compared to other III-V compounds. The

FIG. 3. Band structure and total DOS of zinc-blende GaN. The zero of energy, meaning of the lines, and labels ascribed to the levels are according to Fig. 1.

FIG. 4. Band structure and total DOS of zinc-blende InN. The zero of energy, meaning of the lines, and labels ascribed to the levels are according to Fig. 1.

FIG. 5. Band structure and total DOS of Si. The zero of energy, meaning of the lines, and labels ascribed to the levels are according to Fig. 1.

same trend has been predicted by previous LAPW-LDA calculations performed on AlN, GaN, and InN.²¹ However, when comparing the absolute values of Δ_{so} with the results of future experiments, we have to take into consideration the fact that the mixing between the d -states of the cation and the p -states of N is strongly overestimated in the local density approximation, although we expect the trend is preserved.

Luttinger parameters in the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonians are usually determined by fitting experimental data of valence-band spectra. Unfortunately, owing to long difficulty in growing high-quality crystals, no information is currently available from experiments in group-III nitrides. Then, first-principles

TABLE V. Fundamental band gap energies E_g and full valence bandwidths, ΔE_v (in eV) as obtained from FLAPW calculations for Si, BN, AlN, GaN, and InN. The results for nonrelativistic and full relativistic calculations are shown.

	Nonrelat.		Full relat.	
	E_g	ΔE_v	E_g	ΔE_v
Si	0.63	11.75	0.60	11.81
BN	4.47	20.08	4.45	20.11
AlN	3.31	14.83	3.31	14.87
GaN	1.72	15.57	1.53	15.69
InN	-0.11	15.22	-0.48	14.79

TABLE VI. Spin-orbit splitting energy Δ_{so} (in meV) for cubic Si, BN, AlN, GaN, and InN.

	Si		BN	AlN			GaN				InN	
Δ_{so}	44 ^a	47 ^g	21 ^g	19 ^{b,e}	20 ^d	19 ^g	15 ^b	17 ^{c,f}	20 ^d	19 ^e	13 ^g	6 ^b 3 ^g

^aReference 48—expt. value.^bReference 21—FLAPW method.^cReference 54—expt. value.^dReference 55—FLAPW method.^eReference 56—FLMTO method.^fReference 57—empirical pseudopotential method.^gThis work.

band-structure calculations can assist in determining these important parameters and in understanding the upper valence-band spectra of these materials. In order to calculate the Luttinger parameters for silicon and for the nitrides, we first provide values for effective masses, and from them we will derive Luttinger parameters.

III. DERIVATION OF EFFECTIVE-MASS PARAMETERS

A. Effective-mass approximation

The use of the effective-mass Hamiltonian for zinc-blende semiconductors will be briefly described in this section. This Hamiltonian depends on the approximations that are made to simplify its most general form. We adopt the effective-mass Hamiltonian derived by Luttinger-Kohn (LK) (Ref. 58) using the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method. In general, the linear terms with respect to wave vector $\mathbf{k}$ that are nonzero in the presence of symmetry

inversion (case of Si) are neglected. Considering only the quadratic terms with respect to $\mathbf{k}$, we may construct the LK Hamiltonian for the top of the valence-band states. In the presence of the spin-orbit interaction, the Γ_{15} state is decomposed into the Γ_7 and Γ_8 states. We neglected the coupling between the conduction and valence-band states.

The eigenvalues of the (6×6) LK Hamiltonian are required as functions of wave-vector $\mathbf{k}$ in parabolic approximation. Such calculations have been previously performed by us for GaAs (Ref. 59) and Si (Ref. 60). To derive these functions, the LK Hamiltonian must be specified. The total Hamiltonian is composed by the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ part $H_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}$, and the spin-orbit interaction H_{so} . Using the states $|jm_j\rangle$ that correspond to the four Γ_8 heavy- and light-hole valence-band states $|\frac{3}{2}m_{3/2}\rangle$, with $m_{3/2} = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$, and the two Γ_7 split-off valence-band states $|\frac{1}{2}m_{1/2}\rangle$, with $m_{1/2} = \pm\frac{1}{2}$ the total Hamiltonian matrix $\langle jm_j | H_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} + H_{so} | j'm_j' \rangle$ is written as

$$\begin{pmatrix}
 Q & S & R & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}S & -i\sqrt{2}R \\
 S^* & T & 0 & R & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S \\
 R^* & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) \\
 0 & R^* & -S^* & Q & -i\sqrt{2}R^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}S^* \\
 -\frac{i}{\sqrt{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{1}{2}(Q+T)-\Delta_{so} & 0 \\
 i\sqrt{2}R^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & \frac{i}{\sqrt{2}}S & 0 & \frac{1}{2}(Q+T)-\Delta_{so}
 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

where

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m}[(\gamma_1 + \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^2],$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}[(\gamma_1 - \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_z^2],$$

$$S = i\frac{\hbar^2}{m}\sqrt{3}\gamma_3(k_x - ik_y)k_z,$$

$$R = -\frac{\hbar^2}{2m}\sqrt{3}[\gamma_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3k_xk_y], \quad (2)$$

TABLE VII. Effective masses for electrons (e), heavy-holes (hh), light-holes (lh) and spin-orbit split-holes (so) (in units of the free electron mass m) in (100), (110), and (111) directions for cubic Si, BN, AlN, and GaN.

Ref.	m_e	$m_{hh}^{(100)}$	$m_{lh}^{(100)}$	$m_{hh}^{(111)}$	$m_{lh}^{(111)}$	$m_{hh}^{(110)}$	$m_{lh}^{(110)}$	m_{so}
Si								
This work	0.96 (m_t),	0.16 (m_t)	0.26	0.18	0.67	0.13	0.54	0.22
g	0.92 (m_t),	0.19 (m_t)						0.23
h			0.46	0.17	0.56	0.16	0.53	0.16
i			0.43	0.19	0.27		0.43	0.24
BN								
This work	0.94 (m_t),	0.23 (m_t)	0.53	0.51	1.26	0.33	1.09	0.35
AlN								
a	0.21 (Γ),		1.02	0.35	2.85	0.30	2.16	0.31
	0.53 (m_t),	0.31 (m_t)						
c	0.30 (Γ)		1.39	0.44				
e	0.19 (Γ)		1.20	0.33	6.03			0.49
This work	0.28 (Γ),		1.44	0.42	4.24	0.36	3.03	0.37
	0.53 (m_t),	1.95 (m_t)						0.63
GaN								
a	0.13		0.74	0.21	1.82	0.18	1.51	0.19
b	0.20		0.42	0.20				
c	0.17		0.85	0.24				
d	0.16		0.87		1.95	0.18	0.84	0.19
e	0.11		0.80	0.18	2.40			0.26
f	0.15							
This work	0.14		0.86	0.21	2.09	0.19	1.65	0.19

^aEmpirical pseudopotential calculations from Ref. 17.^b $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ calculations from Ref. 61—obtained from γ_i parameters.^cFLAPW calculations from Ref. 55—obtained from γ_i parameters.^dFLAPW method without spin-orbit interaction from Ref. 20.^eEmpirical pseudopotential calculations from Ref. 23.^fExpt. value from Ref. 62.^gReference 48—expt. values.^hReference 64—expt. values.ⁱReference 65—expt. values.

m is the free electron mass, and γ_1 , γ_2 , and γ_3 are the (dimensionless) Luttinger parameters.

B. Effective masses and Luttinger parameters

As we are interested in obtaining the conduction- and valence-band effective masses, we focus our attention on the electronic structure around the valence-band maximum and the conduction-band minimum at the center of the BZ, and we will link these band structures with the effective-mass theory. We calculated heavy-hole (m_{hh}), light-hole (m_{lh}), and split-off-hole (m_{so}) effective masses in (100), (110), and (111) directions, and the electron effective mass. In order to calculate the conduction-band effective masses, we adopted a parabolic band model at the Γ point for GaN, at the X point for BN and AlN, and at the intermediate point of the Γ - X line for Si. Since a negative value for the InN band gap is obtained from the *ab initio* FLAPW calculations within LDF theory, it was not possible to derive reliable values for its effective masses.

For BN, AlN, and Si we calculated the transverse (m_t) and longitudinal (m_l) electron masses at the conduction-band minimum. The isotropic electron effective mass at Γ has been calculated for GaN. Although our FLAPW calculations show that AlN is an indirect-gap material, we also calculated the isotropic electron effective mass at Γ since it is controversial whether AlN is a direct- or an indirect-gap material.^{35,36} The hole effective masses were obtained by fit-

TABLE VIII. Luttinger parameters γ_1 , γ_2 , and γ_3 for Si.

Ref.	66 ^a	67	68 ^b	This work
γ_1	4.27	4.22	4.61	4.65
γ_2	0.32	0.39	0.39	0.44
γ_3	1.46	1.44	1.54	1.57

^aObtained from A, B, and N parameters according to the relations in Ref. 51.^bObtained from A, B, and C parameters according to the relations in Ref. 51.

TABLE IX. Luttinger parameters γ_1 , γ_2 , and γ_3 for cubic BN, AlN, and GaN.

	BN			AlN			GaN		
Ref.	This work	55	63 ^b	This work	17 ^a	55	61	63 ^b	This work
γ_1	1.92	1.50	1.81	1.54	3.06	2.70	3.75	3.16	2.96
γ_2	0.02	0.39	0.50	0.42	0.85	0.76	0.69	1.21	0.90
γ_3	0.56	0.62	0.88	0.64	1.25	1.07	1.44	1.51	1.20

^aExtracted from the masses according to expressions (3).^bDirect calculation from semiempirical eigenfunctions.

ting to a parabola the curves of energy versus $\mathbf{k}$ taken from Γ up to 0.5% along the ΓK , ΓX , and ΓL lines. The electron effective masses were obtained in a similar way by calculating the energy curves starting from the conduction-band minimum at Γ , X , or at the intermediate point (Si).

Effective-mass values are listed in Table VII for Si, BN, AlN, and GaN. Since the effective mass of the split-off band does not show any relevant dependence on $\mathbf{k}$ direction, the values depicted in Table VII for m_{so} are the isotropic ones.

In order to obtain the expressions that relate the Luttinger parameters to the effective masses for holes, we have to diagonalize the LK matrix (1) and evaluate its six eigenvalues. There are three twofold spin-degenerate bands, the heavy-hole (hh), light-hole (lh) and spin-orbit split-off-hole (so) bands. Fixing a certain wave-vector $\mathbf{k}$ and neglecting nonparabolic terms in $\mathbf{k}$, the effective masses for the highest-symmetry directions may be defined in terms of the Luttinger parameters.^{51,60} One obtains

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{1}{2} [m_{lh}^{-1}(100) + m_{hh}^{-1}(100)], \\ \gamma_2 &= \frac{1}{4} [m_{lh}^{-1}(100) - m_{hh}^{-1}(100)] \\ \gamma_3 &= \frac{1}{4} [m_{lh}^{-1}(111) - m_{hh}^{-1}(111)].\end{aligned}\quad (3)$$

By using the above equations and the obtained values for the effective masses, we evaluated the Luttinger parameters, γ_i , which are shown in Table VIII for Si.

The four parameters Δ_{so} , γ_1 , γ_2 , and γ_3 of the six-band LK model are very important for calculations of other systems, such as quantum wells and superlattices that need these parameters as inputs. While the spin-orbit splitting energy for Si is well-known $\Delta_{so} = 44$ meV⁴⁸ there is a considerable number of different sets of Luttinger parameters in the literature. In Table VIII we show some of them. One notices that,

despite few discrepancies, our values are in excellent agreement with the experimental data reported in Ref. 66 and with previous calculations.^{67,68} Table IX depicts the Luttinger parameters for cubic BN, AlN, and GaN. As we may observe, there are discrepancies between the different sets of parameters obtained by several authors. Particularly for GaN, which is by far the most studied nitride, our values for the γ_i parameters compare fairly well with those obtained from other first-principles calculations.

IV. CONCLUSION

In this paper, we have presented structural and electronic properties of the III-N semiconductor compounds BN, AlN, GaN, and InN, in the cubic phases, and of Silicon as obtained through first-principles calculations using the FLAPW method within the LDF-GGA approximation. The calculated equilibrium lattice constants, bulk moduli, cohesive energies, and spin-orbit splitting energies were compared with those obtained through other methods and with experimental values when available, and showed very good agreement. Band-structure derived effective masses are provided for all materials, except InN, for reasons discussed. From the effective masses, we evaluated the Luttinger parameters, γ_1 , γ_2 , and γ_3 , thus providing sets of such parameters for the group-III nitrides. The corresponding calculations performed for Si, for which there are several theoretical and experimental results, reveal excellent accordance, reinforcing the accuracy of the results obtained for the nitrides. The present results will be relevant and useful for theoretical investigations on quantum wells and superlattices derived from group-III nitrides, which use the Luttinger-Kohn theory coupled with the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FAPESP and CNPq (Brazilian funding agencies) for partial financial support.

¹S. Nakamura, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, R27 (1999).

²S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).

³For recent reviews see, e.g., J.W. Orton, and C.T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998); in *Gallium Nitride I*, in *Semicond.*

Semimet. Vol. 50, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas (Academic, London, 1998).

⁴*Properties of Group-III Nitrides*, edited by J.H. Edgar (INSPEC, London, 1994).

⁵S. Okubo, N. Shibata, T. Saito, and Y. Ikuhara, *J. Cryst. Growth*

- 190**, 452 (1998).
- ⁶M.J. Paisley, Z. Sitar, J.B. Posthill, and R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 701 (1989).
 - ⁷Z. Sitar, M.J. Paisley, J. Ruan, J.W. Choyke, and R.F. Davis, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 261 (1992).
 - ⁸T.S. Cheng, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, C.T. Foxon, J.W. Orton, and D.E. Lacklison, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1509 (1995).
 - ⁹D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
 - ¹⁰A. Tabata, R. Enderlein, J.R. Leite, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
 - ¹¹A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999); A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, and K. Lischka, *J. Cryst. Growth* **202**, 396 (1999).
 - ¹²A. Tabata, J.R. Leite, A.P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095 (1999); V. Lemos, E. Silveira, J.R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L.M.R. Scolfaro, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
 - ¹³H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 191 (1999).
 - ¹⁴W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **38**, 1316 (1988).
 - ¹⁵V.K. Gupta, C.C. Wamsley, M.W. Koch, and G.W. Wicks, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1246 (1999).
 - ¹⁶S.C.P. Rodrigues, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and G.M. Sipahi, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1015 (2000).
 - ¹⁷W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, and J.B. Xia, *J. Appl. Phys.* **79**, 188 (1996).
 - ¹⁸Y.C. Yeo, T.C. Chong, and M.F. Li, *J. Appl. Phys.* **83**, 1429 (1998).
 - ¹⁹M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995).
 - ²⁰J.L.A. Alves, H.W.L. Alves, C. de Oliveira, R.D.S.C. Valadao, and J.R. Leite, *Mater. Sci. Eng. B* **50**, 57 (1997).
 - ²¹S.-H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2719 (1996).
 - ²²C. Stampfl and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
 - ²³S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand, and R.A. Abram, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 23 (1999).
 - ²⁴D.J. Dugdale, S. Brand, and R.A. Abram, *Phys. Rev. B* **61**, 12933 (2000).
 - ²⁵For a detailed discussion on effective-mass parameters, see for example, R. Enderlein, G.M. Sipahi, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite, *Phys. Status Solidi B* **206**, 623 (1998).
 - ²⁶P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, *A Full Potential Linearized Augmented Plane-Wave Package for Calculating Crystal Properties*, edited by Karlheinz Schwarz (Techn. Univ. Wien, Vienna, 1999) ISBN Report No. 3-9501031-0-4. Updated version of P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
 - ²⁷K. Schwarz and P. Blaha, *Lect. Notes Chem.* **67**, 139 (1996).
 - ²⁸J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
 - ²⁹D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
 - ³⁰P. Novák (unpublished). Distributed with the WIEN97 FLAPW package.
 - ³¹F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
 - ³²D.J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994).
 - ³³J.P. Desclaux, *Comput. Phys. Commun.* **1**, 216 (1969); **9**, 31 (1975).
 - ³⁴V. Fiorentini, M. Methfessel, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **47**, 13353 (1993).
 - ³⁵T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, and S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).
 - ³⁶I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
 - ³⁷S. Strite, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morkoc, *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993).
 - ³⁸K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
 - ³⁹Y.-N. Xu and W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **44**, 7787 (1991).
 - ⁴⁰N.E. Christensen and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
 - ⁴¹A.F. Wright and J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **50**, 2159 (1994); **51**, 7866 (1995).
 - ⁴²M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* **178**, 8 (1997).
 - ⁴³M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994); M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *ibid.* **45**, 10123 (1992).
 - ⁴⁴B. Paulus, E.-J. Shi, and H. Stoll, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 2745 (1997).
 - ⁴⁵W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, New York, 1989).
 - ⁴⁶M. Palummo, L. Reining, R.W. Godby, C.M. Bertoni, and N. Börnsen, *Europhys. Lett.* **26**, 607 (1994).
 - ⁴⁷R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986).
 - ⁴⁸G. Harbeke, O. Madelung, and U. Rössler, in *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Landoldt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17 (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
 - ⁴⁹C. Persson and E. Janzén, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 10549 (1998).
 - ⁵⁰M. Städele, M. Moukara, J.A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, *Phys. Rev. B* **59**, 10031 (1999).
 - ⁵¹R. Enderlein and N.J.M. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices* (World Scientific, Singapore, 1997).
 - ⁵²D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **55**, 12836 (1997).
 - ⁵³M. Städele, J.A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2089 (1997).
 - ⁵⁴G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R.C. Powell, and J.E. Greene, *Phys. Rev. B* **50**, 8433 (1994).
 - ⁵⁵M. Suzuki and T. Uenoyama, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3378 (1996).
 - ⁵⁶K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **56**, 7363 (1997).
 - ⁵⁷A. Tadjer, B. Abbar, M. Rezki, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 419 (1999).
 - ⁵⁸J.M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
 - ⁵⁹G.M. Sipahi, R. Enderlein, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite, *Phys. Rev. B* **53**, 9930 (1996).
 - ⁶⁰A.L. Rosa, L.M.R. Scolfaro, R. Enderlein, G.M. Sipahi, and J.R.

- Leite, Phys. Rev. B **58**, 15 675 (1998).
- ⁶¹D. Ahn, J. Appl. Phys. **79**, 7731 (1996).
- ⁶²M. Fanciulli, T. Lei, and T.D. Moustakas, Phys. Rev. B **48**, 15 144 (1993).
- ⁶³S.K. Pugh, D.J. Dugdale, R.A. Coles, S. Brand, and R.A. Abram, in *Proceedings of the 24th International Conference on the Physics of Semiconductor*, edited by D. Gershoni, CD-Rom (World Scientific, Jerusalem, Israel, 1998).
- ⁶⁴R.N. Dexter and B. Lax, Phys. Rev. **96**, 223 (1954).
- ⁶⁵R.N. Dexter, H.J. Zeiger, and B. Lax, Phys. Rev. **104**, 637 (1956).
- ⁶⁶I. Balslev and P. Lawaetz, Phys. Lett. **19**, 6 (1965).
- ⁶⁷P. Lawaetz, Phys. Rev. B **4**, 3460 (1971).
- ⁶⁸C. Persson and U. Lindefelt, Phys. Rev. B **54**, 10 257 (1996).

***Ab initio* theory of native defects in alloys: application to charged N vacancies in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**

L E Ramos^{1,2}, J Furthmüller¹, F Bechstedt¹, L M R Solfaro² and J R Leite²

¹ Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik, Friedrich-Schiller-Universität, 07743 Jena, Germany

² Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Caixa Postal 66318, 05315-970 SP, Brazil

E-mail: lramos@ifo.physik.uni-jena.de

Received 17 December 2001

Published 18 March 2002

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/14/2577

Abstract

We present calculations of the electronic and atomic structures of neutral and charged nitrogen vacancies in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys using a combination of first-principles methods. The treatment of the alloys is based on the generalized quasichemical approach to disorder and composition effects and a cluster expansion to account for the various configurations. The point defects are modelled by supercells which are multiples of the alloy clusters. The total-energy and electronic-structure calculations are performed within the density functional theory and the local spin density approximation. We study the atomic structure, the energetics and the charge-dependent vacancy states for the different clusters versus cation numbers and for the alloys versus composition x .

1. Introduction

Semiconductor alloys with varying compositions have attracted considerable interest in recent years due to their applications in microelectronic, optoelectronic and photovoltaic devices. They allow us to tailor the bandgaps, band offsets, strain state and other properties in layered systems. The energetics, the phase separation, the atomic structure and the electronic states of ternary (or pseudobinary) $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ or $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ alloys of compound semiconductors are now well understood on the basis of cluster expansion approaches [1–3]. They can be combined with the so-called generalized quasichemical approximation (GQCA) [4,5]. In these approximations a mixed crystal is divided into an ensemble of clusters. The clusters of a certain class contribute with a composition-dependent fraction to all possible alloy configurations. According to the Connolly–Williams method [6] the configurational average can be replaced by a weighted summation. An alloy property follows as a linear combination of the corresponding properties of the isolated clusters. The clusters can be represented by special quasirandom structures [7] or supercells [4,8]. These structures allow the combination of the special alloy

treatments, cluster expansion approach, GQCA and Connolly–Williams method, with *ab initio* total-energy and electronic-structure calculations based on density functional theory (DFT) [9] within the local density approximation (LDA) [10].

On the other hand, the electrical and optical properties of semiconductors and, hence, their alloys are to a large extent determined by point defects. They may be impurities or native defects such as vacancies or antisites. A characteristic of many point defects is the strong coupling between the electronic structure, which depends on their charge states, and the ionic configuration around the defect. In order to model the structural and electronic behaviour of point defects, a supercell method can also be applied in the alloy case in combination with calculations in the framework of DFT–LDA [11–14]. These studies allow us to derive thermodynamic, structural and electronic properties from total-energy calculations. The quantities of interest are the formation energy of the defect, the defect concentration and the ionization levels of the defect.

Until now no attempts have been made to treat point defects in semiconductor alloys on the same level of approximations as the defect-free alloys and the properties of defects in pure materials. Usually the discussions of point defects are based on results for the pure binary crystals. The composition dependence is only taken into account using arguments of the virtual crystal approximation (VCA) [15–18]. For this reason it is time to unify the state-of-the-art treatments of the semiconductor alloys and point defects in semiconductors.

To demonstrate this unification we consider the charged anion vacancy V_N^q in the ternary alloy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. The alloy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is relatively well understood and an important material in nitride-based optoelectronic devices [19]. This holds for the atomic geometry and the energetics as well as the electronic structure. The two binary compounds GaN and AlN are not very different concerning the ionicity and strength of the chemical bonds. The lattice misfit only amounts to 2.5 and 4.1% for the hexagonal *a* and *c* lattice constants, respectively [20].

The nitrogen vacancy is a point defect to be considered in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ from both the physical and technological point of view. This point defect occurs in the chemically ordered anion sublattice of the alloy and, hence, it will be directly influenced by the occupation of the neighbouring cation sites with Ga or Al atoms [21]. The nitrogen vacancy in GaN has been studied using first-principles calculations by several authors [22–24]. The s-like a_1 vacancy state lies as a resonance below the valence band maximum (VBM). The p-like t_2 states are split into a singlet and a doublet state, which both lie as resonances in the conduction bands. The large t_2 – a_1 splitting is a peculiar property of GaN. For the neutral vacancy V_N^0 the electron in the singlet t_2 -derived state is transferred to the lower-lying bottom of the conduction band. For Al molar fractions $x > 0.5$ tight-binding calculations [15] showed both vacancy levels, a_1 and t_2 , in the fundamental gap of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. The formation energy of the nitrogen vacancy in both GaN [22–26] and AlN [18, 25, 26] is relatively large, though this defect is more likely in GaN [21].

In this paper we present a combination of the cluster expansion and GQCA for $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ alloys and the supercell treatment of point defects. Charged nitrogen vacancies V_N^q generated in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mixed crystals are considered as examples. We study the structure, the energetics and the electronic levels of the point defects in dependence on composition *x*, the charge state *q* of the defect and the background doping level. The considerations are restricted to the cubic (zinc-blende) structure in the limit of the ordered binary compounds. It has been reported [27] that the wurtzite and the cubic phases show nearly equivalent formation energies and electronic structures for defects. The studies are based on *ab initio* total-energy calculations. All atoms in the supercells are fully relaxed and the spin polarization is taken into account.

The paper is organized as follows. The computational methods and formulae are presented in section 2. In section 3, a detailed analysis of our results is given and several

vacancy properties and the underlying physics are discussed versus composition of the alloy. Finally, a summary is given in section 4.

2. Computational approaches

2.1. Total-energy calculations

Our calculations are based on DFT within LDA. After the determination of the atomic geometries the spin polarization is taken into account within the local spin-density approximation (LSDA) [10]. Besides the valence electrons of Ga, Al and N also the shallow Ga 3d core states are treated explicitly. The interaction of the electrons with the atomic cores is treated by non-norm-conserving *ab initio* Vanderbilt pseudopotentials [28]. The use of the ultrasoft pseudopotentials allows a restriction of the plane-wave expansion of the single-particle eigenfunctions by an energy cutoff of 16.2 Ryd. This value has been carefully tested for GaN bulk crystals and their surfaces [29].

The k -space integrals are approximated by sums over special-point meshes of the Monkhorst-Pack type [30] in the irreducible part of the Brillouin zone (BZ). The $4 \times 4 \times 4$ mesh for simple cubic (sc) supercells with eight atoms is also used in the case of the sc 64-atom supercells. Explicitly we use the Vienna *ab initio* simulation package [31, 32]. One finds the cubic lattice constant, $a = 4.46$ (4.34) Å, the energy of the direct (indirect) gap, $E_g = 2.01$ (3.29) eV, and chemical potentials $\mu(\text{III}^{\text{theo}}_{\text{bulk}}) = -13.95$ (−16.40) eV/pair, for GaN (AlN) in DFT-LDA quality. Thereby the chemical potentials are taken as the negative cohesive energy. The same procedure gives for the group III metals in fcc structure $\mu(\text{Ga}^{\text{theo}}_{\text{bulk}}) = -3.58$ eV/atom and $\mu(\text{Al}^{\text{theo}}_{\text{bulk}}) = -4.19$ eV/atom, in agreement with results of other authors [33]. Apart from the typical LDA overbinding and small variations due to the actual crystal structure, the calculated values approach the experimental values, $\mu(\text{III}^{\text{exp}}_{\text{bulk}}) = -8.96$ (−11.52) eV/pair for GaN (AlN) [34] and $\mu(\text{III}^{\text{exp}}_{\text{bulk}}) = -2.78$ (−3.34) eV/atom for Ga (Al) [35].

2.2. Alloy treatment

In order to describe the random $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys we follow the cluster expansion approach [1, 2] and GQCA [4]. Details can be found in [19]. On the cation sublattice we consider N sites which are randomly occupied by $N_{\text{Al}} = xN$ and $N_{\text{Ga}} = (1-x)N$ atoms. The system is composed by M clusters of $2n$ atoms ($N = nM$), each of which is treated independently. For a given alloy configuration the clusters are arranged in $(J+1)$ classes with distinct total energies (per pair of atoms) of the clusters, ϵ_j , with $j = 0, 1, \dots, J$. In each class there are M_j clusters with the same energy ϵ_j . It holds $M = \sum_j M_j$. The fractions $x_j = M_j/M$ of clusters of energy ϵ_j fulfill $\sum_{j=0}^J x_j = 1$. These numbers are subject to a constraint due to the given averaged composition x , i.e. the Al molar fraction, as $\sum_{j=0}^J n_j x_j = nx$. This relation is a special case of the representation of the configurationally averaged and, hence, composition-dependent (and in general temperature-dependent) value $P(x) = \sum_{j=0}^J x_j P_j$ of a property P of interest for the pseudobinary $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy with mainly compositional disorder.

In the case of the defect-free alloys, suitable clusters are cubes with eight atoms (four nitrogen and four cation atoms) [19]. In this case $n = 4$ holds. There are five kinds $j = 0, \dots, 4$ ($J = 4$) of cluster and they can be labelled by the number of Al atoms, $n_j = 0, 1, 2, 3, 4$, or the number of Ga atoms, $(n - n_j) = 4, 3, 2, 1, 0$. The five classes are $\text{Al}_0\text{Ga}_4\text{N}_4$, $\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$, $\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$ and $\text{Al}_4\text{Ga}_0\text{N}_4$ with $n_j = j = 0, 1, 2, 3, 4$ and $n = J = 4$. The degeneracy factors are $g_j = \binom{4}{j} = 4!/j!(4-j)!$. The characteristic cluster parameters

Table 1. Characteristic parameters of eight-atom $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ clusters for simulation of a zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. They are the equilibrium lattice constant a (in Å), energy gap E_g (in eV), the isothermal bulk modulus B (in Mbar), its pressure derivative B' and the cluster energy ϵ_j (in eV/pair).

Parameter	Ga_4N_4	$\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	$\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	Al_4N_4
a	4.465	4.435	4.404	4.372	4.341
E_g	2.01	2.60	3.08	3.41	3.29
B	1.99	2.02	2.03	2.04	2.06
B'	4.28	4.10	4.02	4.01	3.97
ϵ_j	-13.953	-14.562	-15.172	-15.783	-16.395

are given in table 1. Except for the energy gap these parameters vary monotonically with the number n_j of Al atoms. The reason is the transition from direct to indirect gap going from GaN to AlN. The direct Γ - Γ gap is dramatically opened from 2.01 (GaN) to 4.46 eV (AlN) (in DFT-LDA). On the other hand, the indirect Γ -X gap is rather independent of cation, varying from 3.24 (GaN) to 3.29 eV (AlN). In the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ system, the band gap shows a small upward bowing. The values of the bowing factors are $b_{\Gamma X} = 0.69$ eV for the indirect ΓX transition and $b_{\Gamma\Gamma} = 1.34$ eV for the direct $\Gamma\Gamma$ transition. In a regular solid solution one finds the probabilities $x_j^0 = g_j x^{n_j} (1-x)^{4-n_j}$ for the occurrence of a cluster of class j . The real cluster fractions x_j depend on the energies ϵ_j and temperature T . We verify that in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ the temperature-dependent cluster fractions x_j are not much different from the fractions x_j^0 in an ideal solid solution. For that reason we fix the growth temperature at $T = 950$ K in the following.

The advantage of the eight-atom cubes as fundamental clusters is the possibility of an easy connection to the supercell method used for the *ab initio* treatment of defects. In the case of nitrogen vacancies, the combination of eight equal cubes with $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ clusters and the same orientation already gives a sufficiently large 64-atom supercell of an sc arrangement. In order to account for the effect of the vacancy generation on the atomic positions, the complete 64-atom cells are relaxed. In comparison with the results of the eight-atom cells, mainly the nitrogen atoms within the 64-atom cell are slightly displaced. The large 64-atom clusters are still statistically independent. No two clusters share the same alloying atom. There are other advantages. The centre atom is again a N atom, which can be removed to create a vacancy. Without a vacancy five cluster classes $j = 0, 1, 2, 3, 4$ still have to be considered with the fractions x_j discussed above.

2.3. Defect description

In order to model vacancies in the framework of the described pseudopotential-plane-wave method we apply a supercell method. This approach also allows us to simulate different charge states $q = 0, 1+, 2+, 3+$ of the nitrogen vacancy V_N^q . In these cases electrons are removed from the supercell to a noninteracting reservoir level, where they do not contribute to the exchange-correlation or Hartree potential. A rigid negative background charge density, smeared out over the entire cell, is introduced in order to keep the supercell neutral.

Without vacancy the 64-atom supercell arrangement keeps the five basic types of cluster $j = 0, 1, 2, 3, 4$, but it arranges them in larger complexes. After vacancy creation, the degeneracy g_j may be lifted, if a Jahn-Teller distortion appears. As a consequence of the different possible orientations of the cubes during the arrangement into supercells, different chemical environments occur. The differences are increased after the relaxation of the atomic

positions around the vacancy. Already for ideal binary zinc-blende crystals a reduction of the local point-group symmetry from T_d to D_{2d} , C_{3v} or C_{2v} is possible. The possible chemical inequivalence and the geometrical deformation of the cation sublattice then give rise to an energetical splitting of the cluster classes. Instead of g_j degenerate clusters one has in general to consider g_j different configurations. Consequently, the Connolly–Williams representation of configurationally averaged defect properties P has to be generalized to

$$P(x) = \sum_{j=0}^J x_j \frac{1}{g_j} \sum_{i=1}^{g_j} P_{ji}. \quad (1)$$

Thereby P_{ji} denotes a property or quantity that depends on the class j of the clusters, which model the pseudobinary alloy, and the possible configuration i around the point defect, which indicates equal arrangements in the limit of defect-free alloys.

In the thermal equilibrium the concentrations of the vacancy V_N^q are determined by their formation energies. According to the formalism of Zhang and Northrup [11] the formation energy of a vacancy V_N^q in a random $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy should be given by

$$\Omega_f(V_N^q, x, \mu(\text{N}), E_F) = E_{\text{tot}}(V_N^q, x) - N\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) + \mu(\text{N}) + qE_F, \quad (2)$$

where $E_{\text{tot}}(V_N^q, x)$ is the weighted total energy of the possible defect supercells, E_F is the Fermi energy and $\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ is the chemical potential of the alloy. This follows from the values $E_{\text{tot}}(V_N^q, j, i)$ for the different cluster classes j and configurations i using the averaging procedure (1). The chemical potential $\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ of the bulk alloy is defined by the total energy of the $2N$ -atom supercell divided by the number of pairs and averaged over the alloy configurations, i.e.

$$\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^J x_j E_{\text{tot}}(j) \quad (3)$$

with the total energy $E_{\text{tot}}(j)$ of the $2N$ -atom cluster with $8j$ Al atoms, $8(4-j)$ Ga atoms and $N = 32$ N atoms (cf table 1).

2.4. Chemical potentials

The description of the chemical potentials in the binary compounds [11–14] can be generalized for ternary alloys. In thermal equilibrium

$$\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x\mu(\text{Al}) + (1-x)\mu(\text{Ga}) + \mu(\text{N}) \quad (4)$$

holds. Thus, only the cation or anion chemical potential can be chosen freely. The contributions of $\mu(\text{Al})$ and $\mu(\text{Ga})$ to the cation chemical potential are fixed by the composition. Under extremely cation-rich or N-rich preparation conditions the chemical potentials of the individual elements approach the corresponding bulk values, $\mu(\text{X}) = \mu(\text{X}_{\text{bulk}})$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{N}$). The choice of the chemical potentials is not completely free but has to obey certain boundary conditions. A major criterion is that the potential for an element is lower than the chemical potential of the corresponding bulk (or molecule for N) since otherwise this element would form the energetically more stable bulk or molecular structure. We set $\mu(\text{N}_{\text{bulk}}) = \frac{1}{2}\mu(\text{N}_2 \text{ molecule})$. It is therefore convenient to consider deviations $\Delta\mu(\text{X}) = \mu(\text{X}) - \mu(\text{X}_{\text{bulk}})$ from these values with zero as the maximum value. The lower boundary of the allowed range is determined by the heat of formation of the ternary alloy

$$\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}) + (1-x)\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}) + \mu(\text{N}_{\text{bulk}}) - \mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}). \quad (5)$$

Relation (5) is written in such a way that the heat of formation describes an exothermic reaction. The combination with the mass action law (equation (4)) leads to

$$x\Delta\mu(\text{Al}) + (1-x)\Delta\mu(\text{Ga}) + \Delta\mu(\text{N}) = -\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}). \quad (6)$$

N-rich and cation-rich preparation conditions are defined as $\Delta\mu(\text{N}) = 0$ and $x\Delta\mu(\text{Al}) + (1-x)\Delta\mu(\text{Ga}) = 0$, respectively. The heat of formation of the alloys is estimated from measured quantities by $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = (1.28 + 2.00x)$ eV [34, 35].

The calculated values $\mu(\text{Ga}_{\text{bulk}}^{\text{theo}})$ and $\mu(\text{Al}_{\text{bulk}}^{\text{theo}})$ and the estimated heats of formation $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ are used to derive the chemical potential of the nitrogen atoms in the vacancy formation energy. Equation (2) and the nitrogen chemical potential are also used for materials consisting of only one cluster material j by replacing x by $j/4$.

The formation energy (equation (2)) of charged vacancies also depends on the chemical potential E_F of the electrons. In the case of the ordered binary crystals GaN and AlN one divides this quantity into $E_F = E_V + \varepsilon_F$ with E_V as the VBM of the corresponding zinc-blende crystal. The reduced Fermi energy ε_F varies in the interval $0 \leq \varepsilon_F \leq E_g$. The gap energy is replaced by the true one. Adding quasiparticle (QP) corrections of about 1.1 (GaN) and 1.6 eV (AlN) to the DFT-LDA values, it follows that $E_g = 3.1$ (GaN) or 4.9 eV (AlN) [36]. A proper alignment of the VBM is necessary to obtain the position of the defect levels in the supercell approach. We use the lowest s-like energy level, i.e. the valence band minimum. The variation of the Fermi level is more difficult in an alloyed semiconductor because of the disorder-induced tail in the density of states (DOS) close to the top of the 'valence bands' and the bottom of the 'conduction bands'. The corresponding states may pin the Fermi level for strong p- or n-type doping. For that reason in the alloy case we allow ε_F only to vary between the band edges of the smallest energy gap.

The valence band discontinuity is not known in a cluster calculation. However, we find a rather perfect linear variation of the absolute position of the VBM in the different cluster materials with j . Therefore, we also assume a linear variation of the band discontinuities $\Delta E_V(j) = (j/4)\Delta E_V$, where $\Delta E_V = 0.22$ eV is the value between GaN and AlN [29].

2.5. Ionization levels

The formation energies $\Omega_f(V_N^q, x, \mu(\text{N}), E_F)$ are in close relationship to the ionization levels of the defects. An ionization level $(q + 1/q)$ is defined as the position of the Fermi level E_F in the energy gap, at which the charge state of the vacancy changes from the initial state $q + 1$ into the final state q [37]

$$\varepsilon(q + 1/q) = E_{\text{tot}}(V_N^q, x) - E_{\text{tot}}(V_N^{q+1}, x) - E_V(x). \quad (7)$$

For instance, for $q = 0$ the excitation energy $\varepsilon(1 + /0)$ gives the energy that is necessary to bring an electron from the VBM to the positively charged vacancy, which becomes neutral. The composition-dependent VBM follows in accordance with the Connolly-Williams averaging procedure [6] in equation (1) $E_V(x) = \sum_{j=0}^J x_j [E_V(j) + \Delta E_V(j)]$.

The position of the ionization levels allows a characterization of the defect as a donor, an acceptor or neither. One has (i) a pure donor when the level $(q + 1/q)$ lies in the gap but not $(q/q - 1)$, (ii) a pure acceptor if $(q/q - 1)$ lies in the gap but not $(q + 1/q)$ or (iii) an amphoteric defect, i.e. the centre is both donor and acceptor, if both levels $(q/q - 1)$ and $(q + 1/q)$ are found in the fundamental gap (here that of GaN). We shall consider the ionization levels $(1 + /0)$, $(2 + /1+)$ and $(3 + /2+)$.

In the case of an amphoteric centre V_N^q the energetical distance of the two levels $(q/q - 1)$ and $(q + 1/q)$ characterizes the interaction of the electrons occupying the vacancy states.

This can be represented by an effective Coulomb integral, a so-called Hubbard energy U . It holds that

$$\begin{aligned} U &= \varepsilon(q/q - 1) - \varepsilon(q + 1/q) \\ &= E_{\text{tot}}(V_{\text{N}}^{q+1}, x) + E_{\text{tot}}(V_{\text{N}}^{q-1}, x) - 2E_{\text{tot}}(V_{\text{N}}^q, x). \end{aligned} \quad (8)$$

3. Results and discussion

3.1. Cluster geometries

First, we study the relaxation of the atoms around the vacancies in the clusters $\text{Al}_j\text{Ga}_{8(4-j)}\text{N}_{32}$ of the five classes $j = 0, 1, 2, 3, 4$. We found stable minima on the Born–Oppenheimer total-energy surface in dependence on the symmetry T_d , C_{3v} and D_{2d} of the starting configurations. The local symmetry C_{2v} has not been considered because of the restriction to the charge states $q = 0, 1+, 2+, 3+$ of V_{N}^q . Due to the occupation of cation sites with different atoms the true point group symmetry is further reduced and the cluster classes j split into subclasses i . In the case of T_d symmetry all clusters in one class remain energetically equivalent. However, in the C_{3v} case the classes $j = 1, 2, 3$ split into two subclasses with three and $[4!/j!(4-j)! - 3]$ elements. For D_{2d} symmetry only the class with an equal number of Ga and Al atoms splits into a subclass with two and another one with four energetically equivalent configurations.

Interestingly, the clusters with the lowest energy only occur for starting configurations of nearly T_d symmetry, at least for chemically identical cations. There is no tendency for pairing of two neighbouring cations (D_{2d}) or the strong displacement of one cation against the other three neighbours (C_{3v}). The reason is that in all considered charge states in T_d symmetry the degenerate single-particle t_2 levels lie above the conduction band minimum and remain unoccupied. There is no need for a symmetry-driven reconstruction, i.e. a Jahn–Teller distortion. In the case of nonequivalent vacancy neighbours, the symmetry reduction occurs automatically and is, of course, also accompanied by different atomic displacements. This gives rise to the symmetry reduction discussed above.

Results of the structural optimizations are given in table 2. The atomic displacements of the inequivalent four nearest-neighbour atoms are represented in a local coordinate system, which contains a breathing mode component b along the corresponding body diagonal, a pairing mode component p_1 pointing towards another neighbour and a component p_2 orthogonal to the two others [14, 38]. The energies of the defect-containing clusters are given with respect to the defect-free clusters. As a reservoir of the nitrogen atoms, the bulk of clusters $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ is assumed. After vacancy ionization the electron is assumed to move into a reservoir given by the VBM of GaN. In other words, according to the definition in equation (2), we list in table 2 the formation energy

$$\Omega_f(V_{\text{N}}^q, j, i) = E_{\text{tot}}(V_{\text{N}}^q, j, i) - E_{\text{tot}}(j) + \mu(\text{N})|_{\text{cation-rich}} + q[E_V(j) + \Delta E_V(j)] \quad (9)$$

of a charged nitrogen vacancy under cation-rich preparation and rather p-doping conditions in a material of clusters of class j and subclass i . Using an atomic starting geometry with T_d symmetry only one subclass exists as in the defect-free case. Calculating the quantities in equation (9) we only apply theoretical values.

In contrast to the cohesive energies (or chemical potentials in table 1) the formation energies of a charged N vacancy under cation-rich and p-doping conditions do not vary too much with the ratio of Ga and Al atoms in the cluster material. In the neutral case, the formation energies are positive. The value of 2.8 eV for V_{N}^0 in GaN is in between those published by Neugebauer and Van de Walle [22, 23] or Mattila and Nieminen [25, 26] and Bogusławski *et al* [24]. There is a tendency for negative values of the positively charged

Table 2. Geometrical changes around a vacancy V_N^q in the five classes of equivalent clusters forming the alloy using a T_d starting geometry. The displacements of the four nearest-neighbour cations are given as percentages of the bond length $\sqrt{3}a/4$ in the cluster class j by b , p_1 and p_2 (see section 3.1). The effective formation energy (9) (cation-rich and p-type preparation conditions) is also given (in eV).

Vacancy	Class	Local symmetry	Nearest neighbours	b (%)	p_1 (%)	p_2 (%)	Ω_f (eV)
V_N^0	0	T_d	Ga, Ga, Ga, Ga	-2.1	0.0	0.0	2.82
	1	C_{3v}	Al	0.5	0.0	0.0	2.85
			Ga, Ga	-3.2	-0.1	± 0.1	
			Ga	-3.2	0.1	0.0	
	2	C_{2v}	Al, Al	-0.6	-1.6	0.0	2.82
			Ga, Ga	-3.6	-2.6	0.0	
	3	C_{3v}	Ga	-3.2	0.0	0.0	2.87
			Al, Al	-0.5	0.5	± 1.0	
			Al	-0.5	-1.1	0.0	
	4	T_d	Al, Al, Al, Al	1.9	0.0	0.0	2.85
V_N^{1+}	0	T_d	Ga, Ga, Ga, Ga	0.6	0.0	0.0	0.24
	1	C_{3v}	Al	5.6	0.0	0.0	0.00
			Ga, Ga	-0.2	0.3	± 0.6	
			Ga	-0.2	-0.7	0.0	
	2	C_{2v}	Al, Al	5.2	-0.7	0.0	-0.15
			Ga, Ga	-1.7	0.8	0.0	
	3	C_{3v}	Ga	-3.2	0.0	0.0	-0.41
			Al, Al	4.1	-0.4	± 0.7	
			Al	4.1	0.8	0.0	
	4	T_d	Al, Al, Al, Al	2.8	0.0	0.0	-0.54
V_N^{2+}	0	T_d	Ga, Ga, Ga, Ga	7.3	0.0	0.0	0.07
	1	C_{3v}	Al	12.1	0.0	0.0	-0.29
			Ga, Ga	6.7	0.2	± 0.3	
			Ga	6.7	-0.3	0.0	
	2	C_{2v}	Al, Al	11.9	-0.4	0.0	-0.47
			Ga, Ga	6.1	0.4	0.0	
	3	C_{3v}	Ga	5.5	0.0	0.0	-0.91
			Al, Al	11.4	-0.3	± 0.4	
			Al	11.4	0.5	0.0	
	4	T_d	Al, Al, Al, Al	10.8	0.0	0.0	-1.14
V_N^{3+}	0	T_d	Ga, Ga, Ga, Ga	18.2	0.0	0.0	-0.40
	1	C_{3v}	Al	20.5	0.0	0.0	-0.85
			Ga, Ga, Ga	18.4	0.0	0.0	
			Al, Al	20.7	0.1	0.0	-1.08
	2	C_{2v}	Ga, Ga	18.5	-0.1	0.0	
			Ga	18.5	0.0	0.0	-1.70
	3	C_{3v}	Al, Al, Al	20.8	0.0	0.0	
			Al, Al, Al, Al	20.8	0.0	0.0	-2.12

vacancies for all cluster types, at least under cation-rich and p-type preparation conditions. In the case of the twofold positively charged vacancies, one electron remains at the a_1 level, so that a nonvanishing magnetization density occurs. In all other cases the magnetization density is practically zero. This is obvious for empty a_1 states (V_N^{3+}) and a_1 levels filled with paired electrons (V_N^{1+}). In the V_N^0 case the spin polarization vanishes, since the third electron occupies conduction-band states with arbitrary spin orientation.

The geometrical relaxations around the vacancies are characterized by a breathing mode. There are only extremely small deviations from a pure breathing relaxation due to chemical variations of the nearest-neighbour site occupations. The breathing displacements b depend on the charge state and the number of Ga and Al neighbours of the vacancy. In the neutral case we observe a tendency of small inward (outward) breathing relaxation for Ga (Al) atoms. Earlier findings of an outward breathing relaxation in GaN are perhaps a consequence of the smaller 32-atom supercells used [22, 23]. For clusters with both Ga and Al atoms the nonradial atomic displacements may be responsible for the fact that Al atoms around V_N^0 in clusters of class $j = 2$ and 3 change the sign of the breathing mode parameter. The difference in the breathing-mode behaviour of Ga and Al atoms around a vacancy may be traced back to the stronger or weaker overlap of the dangling-bond orbitals as in the case of silicon and carbon vacancies in SiC [14]. In the case of charged vacancies, the outward breathing mode is enforced. We observe a general tendency for an increase of the outward breathing parameter b with increasing number of missing electrons.

3.2. Energetics

The vacancy formation energies in the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys plotted in figure 1 versus the Al molar fraction x exhibit almost a linear behaviour with the composition. For each composition x the threefold positively charged vacancy should be the dominant defect under p-type preparation conditions. On the other hand, the neutral and single positively charged vacancy are favoured under n-type preparation conditions. Only in the high-n-doping limit is there a drastic change in the formation properties with composition. At about $x = 0.6$ the single positively charged vacancies become more favourable than the neutral ones. However, in this doping limit the nitrogen vacancies cannot occur in appreciable concentrations. Figure 1 exhibits a different behaviour of alloys grown under cation-rich or N-rich conditions. Under cation-rich growth conditions the N vacancy, more strictly speaking V_N^{3+} , should play a dominant role.

3.3. Single-particle defect states

In order to discuss the influence of charging of the defect and composition of the alloy on the electronic structure, we study the one-electron DOS around the fundamental gap of the alloy. The DOS allows an easy alignment with that of the defect-free system since the majority of peaks related to the system without vacancy are conserved. Results for vacancies obtained from starting atomic coordinates with T_d symmetry are plotted in figure 2 for the five compositions $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1.0 and the charge states $q = 0, 1+, 2+$ and $3+$, following the averaging procedure of equation (1).

Despite the limitations of the DFT-LDA in the exact determination of the empty states with respect to the occupied states, figure 2 gives some insights into the electronic behaviour of the nitrogen vacancy in AlGa_{0.5}N systems. In the GaN case, the single-particle defect states a_1 and t_2 lie in the valence bands and the conduction bands, respectively. Whereas the a_1 states do not give rise to a pronounced peak in the DOSs, this occurs for t_2 states. They produce a strong peak (or even double peak due to the vacancy-vacancy interaction within the supercell description) near the bottom of the conduction bands. The fundamental gap of the defect-free system increases with x and at least a fraction of the t_2 states occurs in the fundamental gap already for $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$. For larger numbers of Al atoms also the a_1 state gives rise to a peak in the fundamental gap close to the VBM. In the pure AlN case, the t_2 states already overlap with the bulk states from the X point in the BZ.

Figure 1. Formation energies of charged N vacancies in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ versus composition (Al molar fraction x) for (a) p-type- and (b) n-type-preparation conditions.

Figure 2. Electronic DOS for five compositions x of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy containing a N vacancy (dotted curve) and their respective charged states (0, 1+, 2+ and 3+) in comparison with those of the defect-free materials (solid curve).

Figure 3. Energy-level scheme for the nitrogen vacancy in cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys versus alloy composition x computed using expression (7). The conduction band edges are plotted taking the QP corrections of [36] into account, whereas the gap bowings are taken from the DFT-LDA calculations.

The DOS in figure 2 exhibits a considerable dependence on the number of electrons occupying the vacancies. There is a general tendency to shift the a_1 and t_2 states towards higher energies with increasing number of missing vacancy electrons. Only for the change from the $q = 0$ to the $1+$ state is this rule broken for the t_2 levels. Figure 2 makes obvious that the defect-induced changes happen continuously in the considered chemically disordered $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ systems. There is a general trend to shift the vacancy states to higher energies not only with the electron loss but also with increasing Al molar fraction in the alloy. This effect is well pronounced for the a_1 states, in particular for $q = 2+$ and $3+$, where the half-occupied or empty a_1 states appear in a midgap position. The tendency is similar in the t_2 case. However, in this case, the picture is less clear due to k -induced splitting of the t_2 -bands within the supercell description. The reason is the occupation of conduction band states by one electron in the case of the neutral vacancy. This general shift is specially pronounced for the a_1 level. After the loss of all electrons this vacancy state appears in a midgap position in such a way that one may speak about a shallow-deep transition of the defect character.

3.4. Ionization levels

The ionization levels calculated according to expression (7) are plotted versus the Al molar fraction x in figure 3. The three vacancy ionization levels $(1+/0)$, $(2+/1+)$ and $(3+/2+)$ are shown with respect to the band edges, which include a linear interpolation of the QP corrections of GaN and AlN [36]. The VBM is also varied linearly according to the small changes calculated within DFT-LDA for the ionization energies [29]. The conduction-band minima are obtained by adding the QP gaps of the lowest $\Gamma\Gamma$ or ΓX transitions [36]. They are linearly interpolated and modified by the bowing factor calculated within the DFT-LDA used here.

Although the $(1+/0)$ ionization level seems to lie in the gap (figure 3), in reality it occurs much closer to the conduction-band minimum predicted by DFT-LDA without QP corrections (cf the energy gaps shown in table 1). This is a consequence of the occupation, at least partial,

of extended conduction-band states in the neutral case. The ionization levels for the vacancies with fewer electrons are closer to the VBM. These positions represent the strong relationship of the ionization energy ($1+/0$) to shallow states in the conduction-band minimum and of the ionization energies ($2+/1+$) and ($3+/2+$) to the VBM states (cf figures 2 and 3). The defect levels vary monotonically with the composition within the fundamental gap. Their slope is small, in particular for the levels near the VBM. There is an increase of the absolute positions of the levels of about 0.4 eV. This value is small compared with the gap discontinuity of about 1.6 eV but not negligible.

Whereas the single-particle defect levels in figure 2 exhibit a normal behaviour with the charge state of the nitrogen vacancy, the ionization level ($2+/1+$) lies below the level ($3+/2+$) in figure 3. It turns out that only the V_N^{1+} and V_N^{3+} charge states of the N vacancy are stable for the entire composition range. Explicitly the ionization levels for GaN are $\varepsilon(1+/0) = 2.43$, $\varepsilon(2+/1+) = 0.09$ and $\varepsilon(3+/2+) = 0.58$ eV, and those for AlN are $\varepsilon(1+/0) = 3.51$, $\varepsilon(2+/1+) = 0.73$ and $\varepsilon(3+/2+) = 1.17$ eV. The effective Coulomb interaction energy U (equation (8)) in the electronic system of the vacancy becomes negative. The variation of U versus composition is weak: for AlN $U = -0.44$ eV and for GaN $U = -0.49$ eV. The average of the two levels ($3+/2+$) and ($2+/1+$) gives an ionization level ($3+/1+$) per electron. The resulting differences to the bottom of conduction bands are 2.7 (GaN) and 4.0 (AlN, indirect) and 5.1 eV (AlN, direct). These values are larger than the centre positions of the broadband luminescence observed at about 2.2–2.3 eV (GaN) or 3.3 eV (AlN) (see [39, 40] and references therein).

4. Summary

We have developed an *ab initio* treatment of defects in a ternary alloy of the type $A_xB_{1-x}C$, in particular for point defects occupying sites on the chemically ordered anion sublattice. This treatment represents a combination of first-principles methods to describe mixed crystals and defects. The alloy treatment is based on the generalized quasichemical approach to disorder and composition effects and a cluster expansion to account for the various configurations. The point defects are described in supercells which are multiples of the alloy clusters. Alloy and defect studies are performed using total-energy and electronic-structure calculations within a pseudopotential-plane-wave approach. As example defects charged nitrogen vacancies are considered in a cubic $Al_xGa_{1-x}N$ alloy.

Independent of the charge state and the number of the Al atoms in the various clusters, we do not find a tendency for a remarkable Jahn–Teller distortion. There is only a pronounced breathing mode with mainly outward atomic displacements, which increase with the positive charge of the defect and the number of Al atoms around the vacancy. Distortions of the local T_d symmetry are due to the inequivalent occupation of the neighbouring cation sites and remain small compared with the breathing-relaxation displacements. We obtained extremely low formation energies for positively charged N vacancies in the p-type limit, in particular, if the alloy is assumed to be grown under cation-rich conditions.

Acknowledgments

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of the central project ‘Group III nitrides and their heterostructures: growth, basic properties and applications’ (grant no Be 1346/8-5) and FAPESP, a Brazilian funding agency.

References

- [1] Sanchez J M, Ducastelle F and Gratias D 1984 *Physica A* **128** 334
- [2] Zunger A 1994 *Statistics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* (New York: Plenum) p 361
- [3] Wei S-H, Ferreira L G and Zunger A 1990 *Phys. Rev. B* **41** 8240
- [4] Sher A, Van Schilfgaarde M, Chen A-B and Chen W 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4279
- [5] Chen A-B and Sher A 1995 *Semiconductor Alloys* (New York: Plenum)
- [6] Connolly J W D and Williams A R 1983 *Phys. Rev. B* **27** 5169
- [7] Zunger A, Wei S-H, Ferreira L G and Bernard J E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 353
- [8] Bellaiche L, Mattila T, Wang L-W, Wei S-H and Zunger A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1842
- [9] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [10] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1139
- [11] Zhang S B and Northrup J E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2339
- [12] García A and Northrup J E 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1131
- [13] Van de Walle C G, Laks D B, Neumark G F and Pantelides S T 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9425
- [14] Zywiets A, Furthmüller J and Bechstedt F 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15 166
- [15] Jenkins D W, Dow J D and Tsai M-H 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 4130
- [16] Van de Walle C G 1998 *Phys. Rev. B* **57** R2033
- [17] McCluskey M D, Johnson N M, Van de Walle C G, Bour D P, Kneissl M and Walukiewicz W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4008
- [18] Stampfl C and Van de Walle C G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 459
- [19] Teles L K, Furthmüller J, Scolfaro L M R, Leite J R and Bechstedt F 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2475
- [20] Madelung O 1991 *Data in Science and Technology: Semiconductors* (Berlin: Springer)
- [21] Bogusławski P and Bernholc J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1567
- [22] Neugebauer J and Van de Walle C G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8067
- [23] Neugebauer J and Van de Walle C G 1996 *Adv. Solid State Phys.* **35** 25
- [24] Bogusławski P, Briggs E L and Bernholc J 1995 *Phys. Rev. B* **51** R17255
- [25] Mattila T and Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16 676
- [26] Mattila T and Nieminen R M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9571
- [27] Neugebauer J and Van de Walle C G 1994 *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* **339** 687
- [28] Furthmüller J, Käckell P, Bechstedt F and Kresse G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4576
- [29] Grossner U, Furthmüller J and Bechstedt F 1998 *Phys. Rev. B* **58** R1722
- [30] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [32] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11 169
- [33] Rapcewicz K, Nardelli M B and Bernholc J 1997 *Phys. Rev. B* **56** R12725
- [34] Harrison W A 1989 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (New York: Dover)
- [35] Kittel C 1966 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley)
- [36] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L, Shirley E L and Louie S G 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11 810
- [37] Enderlein R and Horing N J M 1997 *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices* (Singapore: World Scientific)
- [38] Laasonen K, Nieminen R M and Puska M J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4122
- [39] Glaser E R, Kennedy T A, Doverspike K, Rowland L B, Gaskill D K, Freitas J A Jr, Khan M A, Olson D T, Kuznia J N and Wickenden D K 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13 326
- [40] Youngman R A and Harris J H 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2338

Substitutional carbon in group-III nitrides: *Ab initio* description of shallow and deep levelsL.E. Ramos,^{1,2} J. Furthmüller,¹ L.M.R. Scolfaro,² J.R. Leite,² and F. Bechstedt¹¹*Institut für Festkörperteorie und Theoretische Optik, Friedrich-Schiller-Universität, 07743 Jena, Germany*²*Universidade de São Paulo, Instituto de Física, CP66318, 05315-970 São Paulo SP, Brazil*

(Received 01 March 2002; revised manuscript received 30 April 2002; published 26 August 2002)

We present *ab initio* pseudopotential plane-wave calculations for the neutral and negatively charged carbon impurity on a nitrogen site in group-III nitrides. Ultrasoft non-norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials allow the use of extremely large supercells up to 2744 atoms. These supercells attenuate the defect-defect interaction and, hence, give an accurate description of the resulting acceptor levels in BN, AlN, GaN, and InN. We calculate atomic geometries and energetical positions of the defect levels, Franck-Condon shifts, and formation energies. The defect stability and the transition of the shallow-deep character are discussed along the series BN, AlN, GaN, and InN. For GaN we calculate a hole activation energy of about 0.2 eV in correspondence with photoluminescence and temperature-dependent Hall measurements.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.075209

PACS number(s): 61.72.Bb, 61.72.Vv, 71.55.Eq

I. INTRODUCTION

Group-III nitrides are materials of considerable interest in electronic and optoelectronic devices due to their high thermal and mechanical stabilities, the formation of alloy systems and, hence, the possibility of band-gap engineering.¹ Optical and electrical properties of semiconductors are mainly controlled by point defects such as vacancies, antisites, and intentional and unintentional impurities. For the development of devices reliable information about point defects and techniques to control the doping process are crucial. Carbon is an unintentional impurity appearing during the growth of group-III nitrides.^{2–6} However, the role of carbon in these materials is controversial. The ionic radii indicate that C should have a nonvanishing solubility in the cation sublattices, in particular in the Ga and Al sublattices.¹ Due to its small ionic radius, carbon fits in the nitrogen site. Indeed, theoretical predictions found that in GaN the incorporation of C on a N site should be preferred.⁷ In this nitride, magnesium is the most common impurity to achieve *p*-type conductivity, giving rise to relatively low hole concentrations and a high acceptor ionization level at room temperature.⁸ However, there are indications that high *p*-type carrier concentrations can be achieved using carbon as a dopant material in GaN.⁹ Recent experimental results suggested carbon in the nitrogen site (C_N) as an alternative to Mg in cubic (*c*) GaN.¹⁰ Compensation effects supposedly caused by defect complexes such as carbon pairs discouraged its use as a *p*-type impurity in wurtzite (*w*) GaN.¹¹

The group-III nitrides AlN, GaN, and InN crystallize in the hexagonal wurtzite phase¹² under ambient conditions. However, these nitrides can also be grown in a cubic zinc-blende phase which offers, in principle, many advantages with relation to the wurtzite phase, such as a higher crystal symmetry, higher carrier mobility due to a smaller scattering coefficient, lower effective masses, and easy cleavage.¹³ Cubic BN crystals were first synthesized in 1957 by Wentfort,¹⁴ and with the use of certain techniques¹⁵ high-quality samples large enough to be characterized can be achieved. The growth of *c*-AlN was first reported by Petrov *et al.*,¹⁶ and additional techniques have improved the quality and size of

the crystals obtained.⁶ Zinc-blende GaN is commonly grown by molecular-beam epitaxy.¹⁷ Although *c*-InN is the least studied nitride, thick layers of this material were synthesized and characterized recently.¹⁸ Since the structural differences between the wurtzite and cubic phases refer to second neighbors, it is useful to study the doping behavior of an impurity in the zinc-blende phase.

Using a tight-binding version of the linear muffin-tin orbital (LMTO) method in the atomic sphere approximation (ASA), 64-atom supercells, and relaxation of the atomic positions, Gubanov *et al.*¹⁹ found that C_N in *c*-BN gives rise to a shallow single-particle acceptor level. Similar results were obtained with the full-potential linear augmented plane wave method without relaxation and with the same supercell size.²⁰ Within the frameworks of the density-functional theory (DFT) formalism and the generalized-gradient approximation, normconserving pseudopotentials and relaxation of atomic forces, Orellana and Chacham²¹ considered additional positively charged states and speculated about a negative-*U* behavior for C_N in BN. Comprehensive calculations of the carbon impurity in AlN, GaN, and InN by Jenkins and Dow, including their alloys in the wurtzite phase, were based on an empirical treatment within the tight-binding approximation.²² Very shallow single-particle levels or even levels resonant to the valence band were obtained for C_N in AlN and GaN, whereas for InN a deeper level was predicted. Later calculations for *w*-GaN using normconserving pseudopotentials and the DFT in the local-density approximation (LDA) predicted a shallow acceptor level for C_N . Neugebauer and Van de Walle⁷ discussed carbon as the origin of the parasitic yellow luminescence observed in this compound. Calculations to determine the doping properties of carbon in *w*-AlN and *w*-GaN were performed by Bogusławski and co-workers^{23,24} applying quantum molecular dynamics and the pseudopotential formalism. The properties of the neutral carbon impurity in cubic BN, AlN, and GaN were also investigated by Gorczyca *et al.*²⁵ using a combination of LMTO-ASA Green's function methods. A full-potential version of the LMTO code was applied to perform the relaxation of the atomic positions.^{26,27} Theoretical studies of impurities in InN are scarce. Within the DFT-LDA, most

of the methods give rise to a negative fundamental gap for *c*-InN, even if more sophisticated all-electron methods are applied.²⁸ Stampfl *et al.*²⁹ studied O, Si, and Mg impurities in *c*-InN using self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials which helped to solve the problem of the negative fundamental gap. However, they concluded that the results are qualitatively the same as within the usual DFT-LDA pseudopotential plane-wave methods.

The *ab initio* calculations up to now refer to isolated carbon impurity in small supercells with 32–72 atoms. The size of the supercell used may influence the results at least for two reasons. First, the interaction between the defect and its images in the neighboring cells may play an important role. For the charged impurity, Coulomb interaction effects resulting from the defect-defect interaction are inversely proportional to a linear dimension or edge length L of the supercell. To account for these, some corrections to the total energy may be used as proposed in the literature.^{30,31} Second, the supercell size should be more critical in cases where C_N gives rise to shallow levels. The accompanying wave functions are extended, and the supercell size should be larger than their localization radii to avoid an artificial spatial quantization.

Although the computational effort may increase as much as L^3 , the simplest way to suppress the defect-defect interaction is to increase the supercell size. In the present paper, we therefore increase the supercell size substantially to reduce the spurious interactions. The convergence with respect to the supercell size is studied for the position of the single-particle Kohn-Sham (KS) levels, the ionization levels, and the formation energies. Other quantities that can be estimated by the delta-self-consistent-field method (Δ SCF), such as relaxation energy and Franck-Condon shifts are also examined. The paper is organized as follows. In Sec. II, we describe the methods used for the calculation of the total energy, the Kohn-Sham defect levels, the formation energies and ionization levels for the carbon impurity. The results are discussed in Sec. III, and in Sec. IV a brief summary is given.

II. METHOD

A. Total-energy calculations

The total-energy calculations are based on DFT (Ref. 32) in the LDA or the local spin-density approximation (Ref. 33). Quantum Monte Carlo results in the parametrization of Perdew and Zunger³⁴ are used to describe the exchange-correlation energy. The correlation energy for an arbitrary spin polarization is determined by a standard interpolation³⁵ between the values of the nonpolarized and fully polarized cases. The valence electrons of B, Al, Ga, In, N, and C, as well as the d electrons of In and Ga, are treated explicitly. Their interaction with the atomic cores is taken into account by means of non-norm-conserving *ab initio* Vanderbilt pseudopotentials. They allow a considerable softening of the pseudopotentials of the first-row elements as well as of the atoms with filled d shells.³⁶ The energy cutoff for the plane-wave expansion of the single-particle eigenfunctions is restricted to 19.9 Ry (14.0, 16.2, and 15.5 Ry) for BN (AlN,

GaN, and InN). The atomic forces are calculated directly from the free-energy functional³⁷ of the system applying the Hellmann-Feynman (HF) theorem.³⁸ Explicitly we use the Vienna *ab initio* simulation package.³⁷ Monkhorst-Pack type meshes³⁹ in the irreducible part of the Brillouin zone are used to approximate the $\mathbf{k}$ -space integrals. The calculations include the relaxation of the atomic positions around the impurity, in order to find the equilibrium atomic configuration for a certain charge state. The spin polarization is taken into account for the neutral C impurity.

For BN, AlN, GaN, and InN, we study the carbon impurity on the nitrogen site in simple cubic supercells with 64–2744 atoms and different $\mathbf{k}$ -point meshes. Explicitly we use $2 \times 2 \times 2$ and $4 \times 4 \times 4$ $\mathbf{k}$ -point meshes for the 64-atom supercells, and $2 \times 2 \times 2$ mesh for the 512-atom supercells. The self-consistent energy calculations are restricted only to the Γ point for the 1000-atom (BN and GaN), 1728-atom (AlN), and 2744-atom (BN) supercells. For the BN 1000-atom supercell we also applied a $2 \times 2 \times 2$ $\mathbf{k}$ -point mesh to verify the applicability of the Γ -only calculations for the large supercells.

In 64-atom supercells the total energies do not change significantly (10–50 meV) when a $4 \times 4 \times 4$ mesh is applied instead of $2 \times 2 \times 2$ mesh for BN, AlN, and GaN. For BN in 1000-atom supercells, Γ -only and $2 \times 2 \times 2$ calculations lead to similar results for the KS defect levels and ionization levels, reinforcing the applicability of Γ -only calculations for large supercells. Total-energy calculations could be made for InN:C in 64-atom supercells, but correct identifications of the defect levels, the top of the valence band, and the bottom of the conduction band demand more states; therefore 512-atom supercells are considered.

The geometry of the fully relaxed structures and the HF forces acting on the atoms in the ideal zinc-blende crystal are determined for the first- (1nn) and second-nearest (2nn) neighbors. Orthonormal basis sets ($\mathbf{b}_{ij}, \mathbf{p}_{ij}, \mathbf{n}_{ij}$) are used to project the HF forces $\mathbf{F}_{ij}^{\text{HF}}$ and displacement vectors $\Delta \mathbf{d}_{ij}$. The displacements and forces on the four first neighbors ($i = 0, 1, 2, 3$) of the impurity site ($j = 0$) are described by means of sets of orthonormal basis ($\mathbf{b}_{i0}, \mathbf{p}_{i0}, \mathbf{n}_{i0}$),⁴⁰ where the breathing mode vectors $\mathbf{b}_{i0}$ are along the lines connecting the carbon site to each first neighbor, the pairing mode vectors $\mathbf{p}_{i0}$ are along the lines between two equivalent first neighbors, and the $\mathbf{n}_{i0}$ vectors are orthogonal to both $\mathbf{p}_{i0}$ and $\mathbf{b}_{i0}$. For the description of the displacements and forces at the 12 second neighbors ($i = 0, 1, 2, 3$ and $j = 1, 2, 3$) we apply different basis sets ($\mathbf{b}_{ij}, \mathbf{p}_{ij}, \mathbf{n}_{ij}$). In the case of the second neighbors, both components $\mathbf{b}_{ij}$ and $\mathbf{p}_{ij}$ point toward second-neighbor sites in the same plane and the components $\mathbf{n}_{ij}$ are orthogonal to the others.

B. Formation energies and ionization levels

The formation energy for the carbon impurity on a substitutional N site in the binary compound XN ($X = \text{B, Al, Ga, and In}$) is calculated in the formalism of Zhang and Northrup⁴¹ by

$$\Omega_f(XN:C_N^q, E_F)$$

$$= E_{tot}^Q(XN:C_N^q) - E_{tot}^{ideal}(XN) + \mu(N) - \mu(C) + qE_F, \quad (1)$$

where $E_{tot}^Q(XN:C_N^q)$ is the total energy of the XN supercell with a C atom in the charge state q . Q indicates the charge state in whose geometry the total energy is calculated. $Q \neq q$ means a total energy from a calculation for the charge state q in the geometry of the charge state Q . $E_{tot}^q(XN:C_N^q)$ gives the minimum total energy for the charge state q . $E_{tot}^{ideal}(XN)$ denotes the total energy of the corresponding ideal zinc-blende supercell of XN , $\mu(N)$ and $\mu(C)$ are the chemical potentials of N and C, respectively, for certain preparation conditions, and E_F is the Fermi level. The latter quantity is divided according to $E_F = E_V(XN) + \varepsilon_F$, where $E_V(XN)$ corresponds to the valence band maximum (VBM) of the host nitride and the reduced Fermi level ε_F varies from zero to the value of the fundamental gap E_{gap} of XN . For the fundamental energy gaps we applied the values of calculations reported in the literature including the quasiparticle corrections⁴²⁻⁴⁴ $E_{gap} = 6.3$ (BN), 4.9 (AlN), 3.1 (GaN), and 0.52 eV (InN). The underestimation of the gap values for GaN and InN is a consequence of the overestimation of the p - d orbital repulsion within the explicit treatment of the semicore d -electrons by DFT-LDA. The top of valence band $E_V(XN)$ is usually not well defined in a supercell calculation of systems with impurity. The electrostatic potential is different from the defect-free material and the shallow acceptor states influence the VBM. We therefore align the lowest occupied s -like valence states of supercell systems with and without impurity.

The chemical potentials of the carbon, $\mu(C)$, and nitrogen, $\mu(N)$, are determined using the standard procedure described in the literature.^{41,45} The upper limit for the carbon chemical potential in Eq. (1) is taken from a DFT-LDA calculation for the cohesive energy of its diamond structure. Since we are interested in the system where the carbon is more likely to be incorporated in the sample, we consider C-rich preparation conditions to calculate the formation energies.

In thermal equilibrium, the chemical potentials $\mu(N)$ and $\mu(X)$ depend linearly on each other because of the mass action law. They are related to the bulk chemical potential $\mu(XN_{bulk})$ of the binary compound XN . The difference between this quantity and the chemical potentials $\mu(X_{bulk})$ of the cation and $\mu(N_{bulk})$ of the nitrogen defines the heat of formation $\Delta H_f(XN)$ of the compound XN . The two relations allow the representation of the chemical potential of the nitrogen atoms in Eq. (1) by

$$\mu(N) = \mu(XN_{bulk}) - \mu(X_{bulk}) + \Delta H_f(XN) + \Delta\mu(N). \quad (2)$$

The fluctuation $\Delta\mu(N)$ of the N chemical potential varies between $\Delta\mu(N) = -\Delta H_f(XN)$ (X -rich preparation conditions) and $\Delta\mu(N) = 0$ (N-rich preparation conditions). To be consistent with the total energies of the supercells, we apply calculated values of $\mu(XN_{bulk})$ and $\mu(X_{bulk})$.⁴⁶ The heat of formation, estimated from measured quantities, leads to the

values $\Delta H_f(XN) = 2.65$ ($X=B$), 3.28 ($X=Al$), 1.28 ($X=Ga$), and 0.38 eV ($X=In$) per XN pair.

The position of the Fermi level at which the formation energy of an impurity in the different charged states q and $q+1$ becomes equal is called ionization level. According to Eq. (1) the ionization level is defined in the framework of the Δ SCF method by

$$\varepsilon(q+1/q) = E_{tot}^q(XN:C_N^q) - E_{tot}^{q+1}(XN:C_N^{q+1}) - E_V(XN), \quad (3)$$

where $E_V(XN)$ is the eigenvalue of the VBM from a bulk calculation. In the relevant case $q=1-$, the energy in Eq. (3) may be interpreted as the binding energy of a hole. It is assumed that for each charge state $q=0,1-$ of the carbon impurity, the atomic configuration is that of fully-relaxed atomic positions. Therefore, the energy in Eq. (3) should be strongly related to the thermal activation energy of the holes since in this process the system has sufficient time to change into the geometry of a negatively charged state.

C. Franck-Condon shifts and lattice relaxation

Single and two-particle excitation energies of the type given in Eq. (3) correspond to differences between total energies. If one neglects the electron-hole pair binding, the ionization levels can be hence calculated not only in the single-particle case but also after two-particle excitation by a Δ SCF method. However, the two different total energies considered in the Δ SCF, $E_{tot}^Q(XN:C_N^q)$, do not only depend on the actual charge state q of the defect but also on the particular geometry that has been optimized for the charge state Q . For very fast transitions between two charge states q and $q+1$, the system has not enough time to relax the atomic positions and the energies have to be computed assuming the geometry of the charge state Q of the initial configuration.

The process of the hole excitation can be discussed in an energy-configurational coordinate diagram in which four points (a , b , c , and d) are considered. The points a and b correspond to the ground and excited state respectively in the fully relaxed geometry of C_N^0 , whereas the points c and d represent the latter states in the fully relaxed geometry of C_N^{1-} . The system is in the ground state at a and during an optical emission process, an electron is captured driving the system to the point b . Then the system relax into another minimum energy position at c , emitting phonons for instance. The point b is identified with the charged defect C_N^{1-} in the geometry of C_N^0 , whereas the point c matches the charged defect with fully-relaxed atomic positions. When an optical absorption process occurs, the system is driven to a point d which corresponds to the ground state C_N^0 in the geometry of the excited state C_N^{1-} . The energies of the transitions $a \rightarrow b$ and $c \rightarrow d$ can be extracted from optical measurements. For instance, in a photoluminescence (PL) experiment, optical transitions of the type $C_N^0 + e^- \rightarrow C_N^{1-}$ occur when an electron e^- in the conduction-band minimum is captured by the defect and the system remains still in the geometry of the neutral state. The binding energy of the electron and hole in the acceptor-bound exciton is thereby disre-

garded in a first approximation. The corresponding photon energy of emitted light is given by $\hbar\omega_E = E_{gap} - \varepsilon_E(0/1-)$ with an optical activation energy of the hole of

$$\varepsilon_E(0/1-) = E_{tot}^0(XN:C_N^{1-}) - E_{tot}^0(XN:C_N^0) - E_V(XN). \quad (4)$$

The absorption of a photon is accompanied by the generation of an electron-hole pair and the negatively charged defect becomes neutral, $C_N^{1-} \rightarrow C_N^0 + e^-$. Again neglecting the exciton binding energy, the excited electron occupies a state in the conduction band. The corresponding photon energy of absorption is $\hbar\omega_A = E_{gap} - \varepsilon_A(0/1-)$ with another activation energy

$$\varepsilon_A(0/1-) = E_{tot}^{1-}(XN:C_N^{1-}) - E_{tot}^{1-}(XN:C_N^0) - E_V(XN). \quad (5)$$

The difference between these two optical excitation energies defines the Franck-Condon (FC) shift⁴⁷

$$\begin{aligned} \Delta E_{FC}^{optical} &= \hbar(\omega_E - \omega_A) \\ &= \varepsilon_E(0/1-) - \varepsilon_A(0/1-) \\ &= E_{tot}^0(XN:C_N^{1-}) + E_{tot}^{1-}(XN:C_N^0) \\ &\quad - E_{tot}^0(XN:C_N^0) - E_{tot}^{1-}(XN:C_N^{1-}). \end{aligned} \quad (6)$$

PL and temperature-dependent Hall-effect measurements provide different values of activation energies⁸ for a given acceptor which corresponds to the electronic transitions between its neutral and excited states. These values of activation energies are related to the hole excitations during optical or thermal activation. In this case one can define the thermal FC shift

$$\begin{aligned} \Delta E_{FC}^{thermal} &= \varepsilon_E(0/1-) - \varepsilon(0/1-) \\ &= E_{tot}^0(XN:C_N^{1-}) - E_{tot}^{1-}(XN:C_N^{1-}). \end{aligned} \quad (7)$$

The FC shifts has been successfully calculated by *ab initio* methods for the Mg impurity in GaN.⁴⁸ These results indeed allow the explanation of the difference in the hole activation energies derived from PL and Hall measurements.

The different FC shifts are consequences of the different atomic geometries occurring around the carbon impurity C_N^q in different charged states Q . Characteristic energies for these relaxations may be calculated by the energy gain of the total energy due to the atomic displacements with respect to the atomic positions of an ideal zinc-blende lattice:

$$\Delta E(C_N^q) = E_{tot}^{ideal}(XN:C_N^q) - E_{tot}^q(XN:C_N^q). \quad (8)$$

These energy contributions can be approximated by the work done by the Hellmann-Feynman forces W_{nn}^{HF} along the path followed by the atoms during the successive steps of the relaxation. Since first and second neighbors to the carbon site are displaced according to the forces F_{ij}^{HF} , they may experience different displacements Δd_{ij} . Consequently, the different neighbors can contribute differently to the relaxation energy $\Delta E(C_N^q)$. For short displacements it is reasonable to

TABLE I. Displacements Δd (in percentage of the bond length d) and work of the HF forces W_{nn}^{HF} (in meV) for the first (1) and second (2) nearest neighbors as well as relaxation energies $\Delta E(C_N^q)$ (in meV).

Defect	Nitride		$\Delta d(b_{ij})$	$\Delta d(n_{ij})$	$\Delta E(C_N^q)$	W_{nn}^{HF}
C_N^0	BN	1	0.86	0.00	68	3
		2	1.07	-0.05		55
	AlN	1	2.87	0.00	146	101
		2	1.50	0.05		48
	GaN	1	-0.05	0.00	68	0.4
		2	1.25	0.11		58
C_N^{1-}	InN	1	-0.20	0.00	47	2
		2	1.11	0.28		39
	BN	1	-0.49	0.00	272	16
		2	1.33	0.00		131
	AlN	1	0.07	0.00	368	-2
		2	2.16	0.31		243
	GaN	1	-1.12	0.00	286	48
		2	1.62	0.22		152
	InN	1	-0.87	0.00	120	21
		2	1.23	0.32		67

approximate the force at each of the successive atomic positions by a constant value given by one-half of the force in the case of zinc-blende atomic positions. In order to estimate the different contributions to the energy relaxation due to the first- and second-nearest neighbors, we divide the main part of the lattice relaxation energy according to

$$W_{nn}^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^3 F_{i0}^{HF} \Delta d_{i0} + \frac{1}{2} \sum_{i=0, j=1}^3 F_{ij}^{HF} \Delta d_{ij}, \quad (9)$$

where the contribution due to the more distant neighbors is not taken into account. The result is compared to the value obtained by Eq. (8).

III. RESULTS

A. Lattice relaxation

Displacing the carbon atom slightly and arbitrarily from its zinc-blende position on the nitrogen sublattice and allowing the relaxation of all the host atoms, we verified that its final relaxed position is still the center of a tetrahedron formed by its first nearest-neighbor cations. Therefore, we do not find any indication of a symmetry-lowering Jahn-Teller distortion independent of the charge state of the impurity $q = 0, 1-$ and of the group-III nitride. For that reason only the T_d symmetry is discussed in the following. All the group-III nitrides show a breathing-mode relaxation on the nearest neighbors around the carbon impurity. The corresponding geometrical changes given in percentage of the bond length d are listed for the first- and second-nearest neighbors atoms in Table I. The results are obtained for converged spin-polarized calculations using relatively large supercells with 2744 (BN), 1728 (AlN), 1000 (GaN), and 512 (InN) atoms.

TABLE II. Franck-Condon shifts ($\Delta E_{FC}^{optical}$ and $\Delta E_{FC}^{thermal}$), Kohn-Sham eigenvalues of the t_2 defect level $\varepsilon_{t_2}(q=0)$ and $\varepsilon_{t_2}(q=1-)$ (including their spin up and down splitting for $q=0$), and acceptor ionization energies $\varepsilon(0/1-)$ (in meV). The Kohn-Sham eigenvalues are given with respect to the VBM.

Nitride	$\Delta E_{FC}^{optical}$	$\Delta E_{FC}^{thermal}$	$\varepsilon_{t_2}(q=0)$	$\varepsilon_{t_2}(q=1-)$	$\varepsilon(0/1-)$
BN	208	129	150	538	293
			83		
AlN	688	382	603	1178	867
			306		
GaN	140	89	116	288	182
			58		
InN	35	20	54	92	12
			33		

The charge state and the cation of the nitride determine the direction and strength of the breathing mode. The 2nn N atoms exhibit always remarkable outward breathing-mode displacements, which are accompanied by short displacements in the n_{ij} direction. In GaN and InN, the 1nn cations are displaced inwards. The increase of these displacements with the number of electrons is a consequence of the formation of four strong bonds in the case of isoelectronic C_N^{1-} . The bonding effect is also responsible for the outward (inward) breathing relaxation in BN for $q=0$ ($q=1-$). No chemical trend along the row InN, GaN, AlN, and BN is observed. Only in large supercells, an outward breathing relaxation occurs for AlN which is small for $q=1-$ and takes the largest value for $q=0$.

In general, our predictions agree with the results of other authors with respect to the direction of the breathing relaxation. They also reported small relaxations for all the group-III nitrides of about 0.1–4.0% of the bond length for c -BN,^{20,21} AlN, and GaN,^{20,24,26} or even found that there is no relaxation for C_N^0 in BN and AlN.^{26,27} However we cannot confirm, even for small supercells, the prediction of an inward relaxation for BN in the neutral charge state.^{19,21}

The lattice relaxation can be characterized by means of the relaxation energies $\Delta E(C_N^q)$ defined in Eq. (8) and the FC shifts $\Delta E_{FC}^{optical}$ and $\Delta E_{FC}^{thermal}$ given in Eqs. (6) and (7), respectively. Their most converged values are presented in Tables I and II, and their behavior versus the edge length $L = (2/\sqrt{3})d(\text{number of atoms})^{1/3}$ of the supercell is plotted in Fig. 1. The relaxation energy for the neutral impurity is already converged for small supercells. Although for the negatively charged defect its value increases with increasing L , there is a compensation effect when the FC shifts are calculated. Indeed, for BN and GaN the FC shifts already reach converged values for small supercells. The relaxation energies in Table I show two opposite tendencies along the series InN, GaN, AlN, and BN. For the neutral impurity, the relaxation energy amounts to 50–70 meV for InN, GaN, and BN, and is approximately two times higher for AlN. For the negatively-charged state, the relaxation energies increase dramatically when the size of the supercell is increased. Nevertheless, in comparison with other authors who predicted

FIG. 1. Lattice relaxation energy $\Delta E(C_N^q)$ for the neutral (solid line) and negatively charged (dotted line) calculated Franck-Condon shifts $\Delta E_{FC}^{optical}$ (dashed line) and $\Delta E_{FC}^{thermal}$ (dot-dashed line) for the carbon impurity in BN, AlN, and GaN as a function of the supercell edge.

relaxation energies ranging from 0.1 to 0.9 eV (Refs. 21 and 24) for the carbon in the group-III nitrides, we find relatively low relaxation energies. The work of the Hellmann-Feynman forces W_{nn}^{HF} in Table I indicates that the mechanism of relaxation is governed by the 2nn atoms. The only exception is again C_N^0 in AlN, for which the 2.9% outward breathing-mode relaxation of the 1nn atoms is more important.

The optical and thermal Franck-Condon shifts in Table II show similar trends as the relaxation energies $\Delta E(C_N^q)$ in Table I. They are about three or four times larger for AlN than for BN and GaN. These higher values indicate a strong coupling with phonons in both $q=0$ and $1-$ cases for BN, AlN, and GaN, whereas the effect is remarkably reduced in InN. Interestingly, the shifts of the thermal activation energies amount to about 50–65% of the optical FC shifts measurable in PL and optical absorption experiments.

B. Defect levels

Information about the position of defect levels can be obtained either through the total energies from Δ SCF methods, i.e., including many-particle effects, or within the picture of noninteracting particles, which means its direct identification with the KS single-particle eigenvalues. In Fig. 2 we plot the positions of the t_2 -like KS defect level at the Γ point and at the special point $\mathbf{k} = (2\pi/L)(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ as a function of the edge length L of the supercell. The corresponding $E_V(XN)$ for the charge state is used as the energy zero. In the neutral case, the spin-up and spin-down components of the defect level are presented. The spin splitting remains almost constant when one varies the size of the supercell but depends on the nitride. Since no unpaired electrons occur in C_N^{1-} , the spin splitting of the t_2 level is zero in this case. The calculated KS levels are converged for the largest studied supercells with 2744 (BN), 1728 (AlN), and 1000 (GaN) atoms. Perhaps, slight changes may happen for GaN, when the supercell size is further increased. A comparison between the

FIG. 2. Position of the t_2 -like KS defect level vs the edge length of the supercell for BN, AlN, and GaN. Fully relaxed and spin-polarized calculations are performed. Upper panels correspond to $\mathbf{k}=(0,0,0)$ (Γ) and lower panels to the special point $\mathbf{k}=(2\pi/L) \times (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. The spin-up and spin-down eigenvalues are shown for $\epsilon_{t_2}(C_N^0)$ (solid lines) and $\epsilon_{t_2}(C_N^{1-})$ (dotted line). The zero energy is set to the top of valence band $E_V(XN)$.

upper and lower panels shows that the dispersion of the impurity bands indeed becomes smaller with increasing cell size. In InN (not shown in Fig. 2) the KS defect levels of the carbon impurity lie at 30–50 meV in C_N^0 and 90 meV in C_N^{1-} above the VBM.

The converged values for KS defect levels are presented in Table II. They indicate a tendency for a shallow acceptor level of C_N in BN, GaN, and InN, whereas substitutional carbon in AlN should give rise to a deep level in the lower part of the fundamental gap. As a rule, for the negatively charged states the KS eigenvalues lie at higher energies than for the neutral charge state. This is a consequence of the positive Coulomb integrals for the t_2 states. The effective repulsive interaction of the electrons localized at the impurity shifts the single-particle defect level toward higher energies.

In comparison with other works, the results of our calculations exhibit some differences for the positions of the KS defect level, although the carbon impurity in the wurtzite phase is usually considered. In general, previous works did not present the position of t_2 of the negatively charged defect. For c -BN, other calculations including relaxation of the atomic positions predicted a deeper defect level at 0.35–0.50 eV above the VBM (Ref. 21 and 27) than ours, which lies at 0.08–0.15 eV. A deeper defect level at 0.4 eV was also obtained in Ref. 27 for c -GaN, whereas we found it at 0.05–0.12 eV above the VBM for the largest supercells. On the other hand, our results for AlN are in agreement with other calculations^{24,27} which predicted the defect level in the range of 0.3–0.6 eV.

The $(0/1-)$ ionization levels, obtained within the many-body picture by Eq. (3), are shown in Fig. 3 versus the edge length L of the supercell. For the $(0/1-)$ C-acceptor level, converged values with an accuracy better than 50 meV are almost reached for the 2744-, 1728-, and 1000-atom supercells used for BN, AlN, and GaN, respectively. The values of

FIG. 3. Ionization level $(0/1-)$ of the carbon acceptor in BN, AlN, and GaN vs the edge length of the supercell.

the $(0/1-)$ ionization levels calculated for the largest supercells are also listed in Table II. They clearly indicate that carbon substitutional on the nitrogen site gives rise to a shallow acceptor for BN, GaN, and InN. Whereas for InN the ionization level $(0/1-)$ is close to the VBM, its value increases along the series InN, GaN, and AlN. As a consequence, carbon in AlN becomes a deep acceptor introducing an energy level of about 0.9 eV above the VBM. Conversely, the acceptor level again becomes shallow in the case of BN. Two reasons could be mentioned to explain this nonmonotonic trend: the strong C-B bonds in the isoelectronic case, which are overestimated within LDA, and the low bond ionicity of BN. In contrast to AlN, GaN, and InN, the bond ionicity of BN is strongly reduced.⁴⁹

There are two other interesting points. First, the activation energy $\epsilon(0/1-)$ is nearly identical to the corresponding single-particle Kohn-Sham eigenvalue $\epsilon_{t_2}(q=\frac{1}{2}-)$ according to the transition-state theorem,⁵⁰ and the Janak theorem.⁵¹ A rough estimation of the transition-state value follows from the average of the eigenvalues $\frac{1}{2}[\epsilon_{t_2}(q=0) + \epsilon_{t_2}(q=1-)]$ of the partially occupied KS states listed in Table II. For BN, AlN, and GaN the deviations only vary between 3% and 14%. In the case of InN, the trend is still correct, but the absolute value of the activation energy is extremely low. Second, the shallow acceptor levels in BN and GaN can be also described in the framework of the effective-mass theory. One may assume that the supercell edge length $L \approx 3$ nm for the converged results gives an estimate of the Bohr radius of the acceptor r_B of about 1.5 nm. Together with static dielectric constants (ϵ) less than 10, one calculates an effective mass of about $0.3m_0$ ($m = \epsilon\hbar^2/r_B e^2$), i.e., a hole mass with the right order of magnitude. This means that effective-mass states can be described within a supercell approach if the size of the supercell is large enough.

A further indication for the reliability of the calculated defect levels is given by the comparison with experimental data. Both thermal activation energy measurements and PL studies yield to a hole activation energy of the carbon acceptor in c -GaN of about 215 meV.^{8,52} Our calculated value

FIG. 4. Formation energy of the carbon impurities C_N^0 (solid line) and C_N^{-} (dashed line) as a function of the edge length L of the supercell in an XN nitride. The results are presented for simultaneous C-rich and X-rich preparation conditions. A p -type doping ($\varepsilon_F=0$) is assumed for $q=1-$. The results refer to supercells with $(2n)^3$ atoms with $n=2, 4, 5$, and 7 (BN), $n=2, 4$, and 6 (AlN), and $n=2, 4$, and 5 (GaN).

$\varepsilon(0/1-)=182$ meV underestimates slightly the measured one. However, according to Fig. 2 one may expect that in a more converged calculation, the theoretical value will approach better the measured energy. The agreement of the activation energies measured by different methods is somewhat surprising. For the optical hole activation energy, $\varepsilon_E(0/1-)=\varepsilon(0/1-)+\Delta E_{FC}^{thermal}$, measured in a PL experiment, one finds a value that is enlarged by the thermal Franck-Condon shift $\Delta E_{FC}^{thermal}=89$ meV. However, one has to consider the exciton binding energy, which reduces the value of the optical hole activation energy. From free excitons we know that typical binding energies are not much smaller than $\Delta E_{FC}^{thermal}$.⁵³ The resulting compensation may explain why in thermal activation and PL experiments^{8,10,52} nearly the same energies have been observed.

C. Energetics of the acceptor formation

The convergence of the formation energy Ω_f [Eq. (1)] is shown in Fig. 4 with respect to the supercell size for BN, AlN, and GaN and for the most important preparation condition, i.e., simultaneous carbon-rich and cation-rich condition. For $q=1-$ the doping level is fixed at $\varepsilon_F=0$ (p -type doping). Calculations using 32-atom supercells may not give even a quantitative result for single impurities, since one considers in reality an alloy with an impurity concentration equal to 6.25%. Figure 4 indicates that the largest supercells under consideration can be used safely to derive the defect formation energy at least for $q=0$. The only exception could be GaN for which even larger supercells may be needed. The absolute variations of this quantity of about 0.1 eV are similar for the carbon acceptor in the three nitrides considered. In the limit of convergence, one finds that, under the chosen conditions, the formation energy of the neutral impurity is favored in comparison to the negatively-charged one. For BN and GaN with an effective-mass-like acceptor, the treat-

FIG. 5. Formation energies of the C acceptor for the neutral and negatively charged states in BN (solid line), AlN (dotted line), GaN (dashed line), and InN (dot-dashed line) as a function of the electron chemical potential. Results are obtained for 2744-, 1728-, 1000-, and 512-atom supercells, respectively. C-rich preparation conditions are assumed simultaneously with N-rich (left panel) and cation-rich (right panel).

ment within small supercells fails. One obtains similar values for the formation energies in both $q=0$ and $1-$ or even lower formation energies for $q=1-$. Conversely, the formation energies of the deep acceptor in AlN are only slightly sensitive to the supercell size on the energy scale of the formation energies. The formation energy for the carbon impurity increases with respect to the cation atomic number of the host material, reaching about 3.0 eV for InN in 512-atom supercells. For the most converged calculations the formation energy of the negatively-charged defect is always higher than for the neutral state under the chosen preparation conditions. The difference between the two energies is proportional to the hole activation energy.

A study about the influence of the preparation conditions and doping level on the formation energies of C_N^q is presented in Fig. 5 for the largest supercells considered. Again, only the C-rich preparation conditions are considered and the reduced Fermi level ε_F varies between zero and the quasiparticle fundamental gap of the compound XN . The knee points separating the two charged states in Fig. 5 give exactly the ionization levels shown in Table II, and lie at 5%, 18%, 6%, and 4% of the quasiparticle fundamental gap, respectively, for BN, AlN, GaN, and InN. As expected, the cation-rich conditions favor the formation of an isolated carbon impurity substitutional to a nitrogen site and the single negatively charged state is more likely to occur than the neutral carbon under n -type preparation conditions. The negatively charged carbon presents lower formation energies than the neutral one for the majority of the doping levels. Under cation-rich preparation conditions, the formation energies show a clear trend with the atomic number of the cation in the group-III nitride. In this case the higher the atomic number the higher is the formation energy. For N-rich conditions this trend changes and one finds that the formation energy increases along the series BN, GaN, and AlN. The formation

energy of C_N^0 in InN shows a behavior distinct from the other nitrides lying in the range 2.5–3.5 eV, rather independent of doping level or preparation conditions.

Formally the results in Fig. 5 indicate that a C-doped BN crystal would be unstable in the presence of free electrons in the system. The figure shows negative formation energies under high- n -type doping conditions. The excess of electrons in the system stabilizes the carbon impurity in its negatively-charged state and as a result strong C-B bonds are formed around it. The corresponding binding energies are probably overestimated by the DFT-LDA treatment. In addition, the quasiparticle fundamental energy gap, used to limit the variation of ϵ_F , is wider than the DFT-LDA ones, which shifts automatically the formation energies for negatively-charged states to lower values.

In contrast to our results, Orellana and Chacham²¹ calculated negative formation energies for both neutral and negatively charged states of the carbon impurity in c -BN. In comparison with the results reported by Gorczyca *et al.*²⁷ for C_N^0 in the cubic phase, we obtain lower formation energies for BN, higher formation energies for AlN and similar results for GaN. For w -GaN, Bogusławski and co-workers^{23,24} calculated almost the same formation energy of 1.6 eV for $q=1+$, $q=0$, and $q=1-$, a value which is lower than ours. The same authors found that only the positively-charged defect would be stable in w -AlN.

IV. SUMMARY

We have presented *ab initio* calculations of the neutral (C_N^0) and the negatively charged (C_N^{1-}) carbon substitutional impurity in the group-III nitrides. Total-energy calculations within the framework of a plane-wave-pseudopotential code have been performed taking the lattice relaxation and spin polarization into account. Because of the shallow character of the carbon acceptor in BN, GaN, and InN, special care is taken in the supercell approach. The convergence of the de-

fect properties with respect to the edge length of the supercell is studied in detail. As a consequence, extremely large supercells with 2744 (BN), 1728 (AlN), 1000 (GaN), and 512 (InN) atoms have been used to model an isolated defect. Despite the small size of B, C, and N cores as well as of the cores of Ga and In below the d shells, the treatment of so many electrons and so large supercells was possible due to the use of supersoftened non-normconserving pseudopotentials.

Independent of the nitride and the charge state of the defect, a breathing-mode relaxation occurs around the carbon impurity. Substitutionally to the nitrogen site carbon gives rise to an acceptor level. The corresponding hole activation energy $\epsilon(0/1-)$ increases along the series InN, GaN, and AlN. As a consequence, the acceptor level in AlN is shifted by about 0.9 eV toward the middle of the fundamental gap, which characterizes C_N as a deep acceptor in AlN. In BN C_N also forms a shallow acceptor. We trace the resulting non-monotonical chemical trend along InN, GaN, AlN, and BN back to the interplay of opposite effects, the low bond ionicity in BN, and the extremely strong B-C bonds. The formation energies are low in all the nitrides, in such a way that the incorporation of carbon in the N sublattice should be likely, even in presence of a p -type background doping. The calculated values of the hole activation energy are comparable to energies extracted from thermal and optical measurements in c -GaN. The experimental observation of nearly the same activation energies in Hall experiments and photoluminescence is explained by compensation effects due to the different lattice relaxations and electron-hole binding.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of the central project "Group-III nitrides and their heterostructures: Growth, basic properties and applications" (Grant No. Be 1346/8-5) and FAPESP, a Brazilian funding agency.

¹O. Ambacher, J. Phys. D **31**, 2653 (1998).

²S. Fischer, C. Wetzel, E.E. Haller, and B.K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995).

³G.-C. Yi and B.W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **70**, 357 (1997).

⁴X. Tang, F. Hossain, K. Wongchotigul, and M.G. Spencer, Appl. Phys. Lett. **72**, 1501 (1998).

⁵P. Widmayer, H.-G. Boyen, P. Ziemann, P. Reinke, and P. Oelhafen, Phys. Rev. B **59**, 5233 (1999).

⁶M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, and J.N. Hilfiker, J. Appl. Phys. **89**, 3331 (2001).

⁷J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, Adv. Solid State Phys. **35**, 25 (1996).

⁸D.J. As, Phys. Status Solidi B **210**, 445 (1998); D.J. As, T. Simonsmeier, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbes, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, and B.K. Meyer, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.24 (1999).

⁹C.R. Abernathy, J.D. Mackenzie, and S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **66**, 1969 (1995).

¹⁰D.J. As and U. Köhler, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8923 (2001).

¹¹U. Birkle, M. Fehrer, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, S. Strauf, P. Michler, and J. Gutowski, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G5.6 (1999).

¹²*Properties of group-III nitrides*, edited by J.H. Edgar (INSPEC, London, 1994).

¹³H. Okumura, H. Hamaguchi, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, Y. Ishida, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, and S. Yoshida, Mater. Sci. Forum **264**, 1167 (1998).

¹⁴R.H. Wentorf, J. Chem. Phys. **26**, 956 (1957).

¹⁵M. Lu, A. Boussetta, R. Sukach, A. Bensaoula, K. Walters, K. Eipers-Smith, and A. Schultz, Appl. Phys. Lett. **64**, 1514 (1994).

¹⁶I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, Appl. Phys. Lett. **60**, 2491 (1992).

- ¹⁷R.C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- ¹⁸A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, and K. Lischka, *J. Cryst. Growth* **201-202**, 396 (1999); A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- ¹⁹V.A. Gubanov, L.A. Hemstreet, C.Y. Fong, and B.M. Klein, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 227 (1996).
- ²⁰M. Marques, L.E. Ramos, L.M.R. Solfaro, L.K. Teles, and J.R. Leite, in *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Osaka 2000, edited by N. Miura and T. Ando (Springer-Verlag, Berlin, 2001), p. 1411.
- ²¹W. Orellana and H. Chacham, *Phys. Rev. B* **62**, 10 135 (2000).
- ²²D.W. Jenkins and J.D. Dow, *Phys. Rev. B* **39**, 3317 (1989).
- ²³P. Boguslawski, E.L. Briggs, and J. Bernholc, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 233 (1996).
- ²⁴P. Boguslawski and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, 9496 (1997).
- ²⁵I. Gorczyca, A. Svane, and N.E. Christensen, *Solid State Commun.* **101**, 747 (1997).
- ²⁶I. Gorczyca, A. Svane, and N.E. Christensen, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, 18 (1997).
- ²⁷I. Gorczyca, A. Svane, and N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **60**, 8147 (1999).
- ²⁸L.E. Ramos, L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.L.P. Castineira, A.L. Rosa, and J.R. Leite, *Phys. Rev. B* **63**, 165210 (2001).
- ²⁹C. Stampfl, C.G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **61**, 7846 (2000).
- ³⁰G. Makov and M.C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- ³¹L.N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* **60**, 15 476 (1999); L.N. Kantorovich and I.I. Tupitsyn, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6159 (1999).
- ³²P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- ³³W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1139 (1965).
- ³⁴J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- ³⁵U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- ³⁶J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **61**, 4576 (2000).
- ³⁷G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- ³⁸R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- ³⁹H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- ⁴⁰K. Laasonen, R.M. Nieminen, and M.J. Puska, *Phys. Rev. B* **45**, 4122 (1992).
- ⁴¹S.B. Zhang and J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2339 (1991).
- ⁴²M.P. Surh, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **43**, 9126 (1991).
- ⁴³A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 11 810 (1993).
- ⁴⁴V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudriy, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Phys. Status Solidi B* **229**, R1 (2002).
- ⁴⁵C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, and S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **47**, 9425 (1993).
- ⁴⁶U. Grossner, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3851 (1999).
- ⁴⁷J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971).
- ⁴⁸L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite, L.E. Ramos, A. Tabata, J.L.P. Castineira, and D.J. As, *Phys. Status Solidi B* **216**, 541 (1999).
- ⁴⁹U. Grossner, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **58**, R1722 (1998).
- ⁵⁰J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972).
- ⁵¹J.F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- ⁵²U. Köhler, M. Lübbes, J. Mimkes, and D.J. As, *Physica B* **308-310**, 126 (2001).
- ⁵³B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).

Carbon-based defects in GaN: Doping behaviour

L.E. RAMOS (a,b), J. FURTHMÜLLER ¹⁾ (b), J.R. LEITE (a), L.M.R. SCOL-FARO (a), and F. BECHSTEDT (b)

(a) *Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Caixa Postal 66318 CEP 05315-970, São Paulo SP Brazil*

(b) *FSU Jena, Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik, Max-Wien-Platz 1, D - 07743, Jena Germany*

(Received June 30, 2002; accepted)

PACS: 61.72.-y, 61.72.Vv, 67.55.Lf, 74.62.Dh, 76.30.Da, 81.05.Ea

We present first-principle calculations for the substitutional carbon impurity on the nitrogen and gallium sites, and substitutional and split-interstitial dicarbon pairs (2C) in c-GaN. The pseudopotential approach and plane-wave expansion are applied in the framework of density functional theory (DFT) and local density approximation (LDA). The stability of the carbon-based defects with respect to the Fermi level and preparation conditions is analysed. Calculations taking into account several impurities, native defects and their charge states are performed in order to determine the defect which is formed at the highest concentration. The results provide information for carbon doping in c-GaN and tries to elucidate the compensation mechanism observed with the increment of the carbon nominal concentration in recent experiments.

Introduction Recent developments in group-III nitrides have resulted in successful fabrication of optical devices based on GaN. The quality of the devices rely in part on the control of doping properties. Magnesium has been traditionally used to obtain p-type doping in GaN, but it has some disadvantages such as high vapour pressure, tendency to segregation and migration on the growing surface and low ionization ratio at room temperature [1, 2]. However, a high concentration of holes is measured using carbon as dopant in hexagonal GaN (h-GaN) [3] and cubic GaN (c-GaN) [4]. In c-GaN, As and Köhler observed a compensation effect for high nominal concentrations of carbon in GaN, which results in the lowering of the hole concentration. Since the abundance of carbon increases, this compensation effect could be explained by the formation of complexes involving more than one carbon atom such as substitutional and split-interstitial 2C complexes. Defects related to the carbon impurity in h-GaN have been studied by several authors applying different methods [5–7]. Complex defects such as $C_N V_N$ [5] and $C_{Ga} C_N$ [8] have been suggested respectively to explain the mechanism of yellow luminescence in h-GaN and self-compensation effects. The neutral and positively charged N vacancies are relevant defects to be considered in GaN [9]. Theoretical predictions of the single substitutional carbon in c-GaN are recent [10, 11] and the doping effects are not well understood. In the following sections we analyse the stability and doping effects of six 2C complexes in comparison to other native defects and single impurities.

Method The calculations are based on DFT-LDA and planewave expansion for wavefunctions of the valence electrons. The interaction between the core and valence electrons is

¹⁾Corresponding author; Phone: +49 3641 947152, Fax: +49 3641 947165 e-mail: furth@ifo.physik.uni-jena.de

Fig. 1. Substitutional $C_{Ga}CN$, C_NCN , $C_{Ga}C_{Ga}$ and split-interstitial configurations along the directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, and $\langle 110 \rangle$ for the 2C complexes. The atomic positions shown are those in the original crystal of c-GaN. The point P at the center of the tetrahedron corresponds to a gallium site

taken into account by means of the ultrasoft non-normconserving pseudopotentials for N (14.9 Ry), Ga (17.7 Ry), and C (19.4 Ry) implemented in the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [12]. The atomic positions are relaxed in order to reach the energy minimum and atomic forces close to zero. We apply simple cubic 216-atom supercells and Γ -only calculations for all the configurations, defects and charge states q considered. The stability of the defect is given by its formation energy, calculated by $\Omega_f(C^q) = E_{tot}(C^q) - E_{tot}^{bulk} + \sum_X \Delta_X \mu(X) + q(E_V + \varepsilon_F)$, where E_{tot} are the total energies, $\mu(X)$ ($X=N, C$, and Ga) are the chemical potentials under given preparation conditions, Δ_X is the variation in the number of atoms X , E_V is the valence band maximum (VBM), and ε_F is the Fermi level varying in the fundamental gap ($E_g(\text{c-GaN}) = 2.03$ eV). Usually one has to perform an alignment procedure of the eigenvalues for the systems with defect with respect to the bulk in order to determine the VBM and the correct positions of the defect levels. We notice that in particular for the 2C complexes the levels introduced make the valence band width wider, and consequently the VBM cannot be determined accurately by means of this procedure. Therefore, to determine the ionization levels and concentrations which involve defects in different charge states, we adopt the plain eigenvalue from GaN bulk for VBM. The corresponding ionization levels which give the position of the defect levels in the fundamental gap are calculated by $\varepsilon(q + 1/q) = E_{tot}^q(C^q) - E_{tot}^{q+1}(C^{q+1}) - E_V$, where the total energies correspond to different charge states q . The defects are formed mainly on the Ga or N substitutional sites which are available in c-GaN at a concentration of $N_s = 4.51 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. The partial concentrations $C[D^i] = N_s \exp\{[S_f^i - \Omega_f^i/T]/k_B\}$ of the defects are calculated imposing the charge-neutrality condition over all charged defects D^i , hole (p) and electron (n) concentrations in order to determine the ε_F which satisfies $\sum_i q_i C[D^i] + p - n = 0$. We consider the growth temperature $T = 1300$ K and since the entropy of formation of the defects are in general unknown, we fixed $S_f^i = 0$.

Results and discussion We studied the carbon impurity on substitutional sites (C_N and C_{Ga}) the neutral tetrahedral interstitials (i_N and i_{Ga}), the charged nitrogen vacancy (V_N) and 2C complexes. The substitutional ($C_{Ga}CN$, C_NCN , and $C_{Ga}C_{Ga}$) and split-interstitial ($\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, and $\langle 110 \rangle$) configurations of the 2C complexes are shown in Fig. 1. We consider only the split-interstitial configurations on the Ga site (N cage), because the C atoms are displaced to interstitial sites (hexagonal and tetrahedral) for the configurations on the

Fig. 2. Formation energies of the point defects (left column), substitutional 2C (central column) and split-interstitial 2C (right column) in c-GaN for Ga-rich (upper panels), N-rich (lower panels) and C-rich (all panels) preparation conditions. The Fermi level ε_F varies from zero to the DFT-LDA fundamental gap of c-GaN

N site. The single-carbon impurity on both interstitial sites has high formation energy independent of the abundance of Ga or N according to Fig. 2. The formation energies of the split-interstitial configurations are as high as the interstitial ones due to the different coordination of the bonds formed and consequent displacements of the nearest neighbors. Due to the short lattice constant of c-GaN (4.46 Å) and the long displacement of the nearest neighbors, the split-interstitial 2C is not favourable in this compound. Under Ga-rich preparation conditions $C_{Ga}C_N$ is as favoured as $C_N C_N$, though the substitutional 2C configurations have still higher formation energies than the single substitutional carbon defects. According to our calculations the point defects V_N^{1+} , C_N^{1-} , and C_{Ga}^{1+} are the most stable defects in c-GaN for both N-rich and Ga-rich preparation conditions. This suggests the investigation of the stability of $C_{N,Ga}V_N$ and $C_{Ga}C_N$ pairs in c-GaN in accordance to previous studies for h-GaN [5, 8]. However, conversely to what is suggested by Bogusławski et al. [8], we cannot affirm that the substitutional pair $C_{Ga}C_N$ is more favoured energetically than the single substitutional impurities. Taking into account several defects being incorporated or formed at once in the crystal and applying the charge-neutrality condition, one concludes that C_N^{1-} is still the most stable defect independent of preparation conditions. The highest partial concentrations of 48 defects (counting their charge states) as a function of the total C concentration under N-rich and Ga-rich preparation conditions are shown in Fig. 3. Since we applied $S_f^i = 0$ the

Fig. 3. Partial concentration of carbon-based defects versus total C concentration under N-rich and Ga-rich preparation conditions

results for the concentrations must be regarded qualitatively. The highest C concentration is obtained by setting $\mu(C) = \mu(C^{\text{bulk}})$ and the lowest limits by taking arbitrarily lower values than $\mu(C^{\text{bulk}})$. The equilibrium Fermi level must be close to bottom of the conduction band since the concentration of V_N is neglectible. We conclude that the decreasing concentration of free holes with the increasing of nominal concentration of carbon cannot be explained by means of the formation of substitutional and split-interstitial 2C complexes. This effect may be attributed to the formation of defects with several carbon atoms such as embedded clusters or another impurity which in association with carbon works as a compensating center.

Acknowledgements This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant No: Be 1346/8-5) and FAPESP, a Brazilian funding agency.

References

- [1] S. SHIMIZU and S. SONODA, Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductor, IPAP Conf. Series **1**, 740 (2000)
- [2] D.J. AS, phys. stat. sol. (b) **210**, 445 (1998)
- [3] C.R. ABERNATHY, J.D. MACKENZIE, and S.J. PEARTON, Appl. Phys. Lett. **66**, 1969 (1995).
- [4] D.J. AS and U. KÖHLER, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8923 (2001).
- [5] T. OGINO and M. AOKI, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 2395 (1980).
- [6] J. NEUGEBAUER and C.G. VAN DE WALLE, Adv. Solid State Phys. **35**, 25 (1996).
- [7] P. BOGUSŁAWSKI and J. BERNHOLC, Phys. Rev. B **56**, 9496 (1997).
- [8] P. BOGUSŁAWSKI, E.L. BRIGGS, and J. BERNHOLC, Appl. Phys. Lett. **69**, 233 (1996).
- [9] L.E. RAMOS, J. FURTHMÜLLER, F. BECHSTEDT, L.M.R. SCOLFARO, and J.R. LEITE, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 2577 (2002).
- [10] M. MARQUES, L.E. RAMOS, L.M.R. SCOLFARO, L.K. TELES, and J.R. LEITE, Proc. of the 25th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Osaka 2000, edited by N. MIURA and T. ANDO, pp. 1411 Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [11] L.E. RAMOS, J. FURTHMÜLLER, L.M.R. SCOLFARO, J.R. LEITE, and F. BECHSTEDT, Phys. Rev. B (2002), in press.
- [12] G. KRESSE and J. FURTHMÜLLER, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996); Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

Carbon acceptor impurity in cubic BN, AlN, GaN, and in the GaAlN alloy

M. Marques, L.E. Ramos, L.M.R. Solfaro, L.K. Teles, and J.R. Leite

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

Abstract We present a systematic investigation of the electronic structure and stability of the C acceptor impurity in cubic (c) BN, AlN, and GaN by using the *all electron* Full potential Linear Augmented Plane-Wave method and the local density and the large unit cell approximations. We found that C replacing N gives rise to a shallow acceptor level in the band-gap of these nitrides with an increasing activation energy as the cation atomic number decreases. The analysis of the impurity formation energies indicates that the C_N center is favorable, as compared to Mg_{Ga} . Since Ga-rich growth conditions are needed to achieve higher carrier concentrations in the molecular beam epitaxy grown c-phase materials, our results reinforce carbon as a good alternative acceptor dopant in c-nitrides.

1 Introduction

Wide-band gap group-III nitrides and their ternary semiconductor alloys are materials currently under intense investigations from both experimental and theoretical points of view. Most of their applications are in optoelectronic and electronic device technology. Although most of the progress achieved so far is based on the stable wurtzite phase of the GaN-derived materials, the cubic (c) metastable phase arises as an advantageous alternative for similar applications. [1–4] The common used p-type dopant is Mg, although it has been known that high-carrier densities are difficult to achieve since compensation effects occur. Recently, C has arisen as a good alternative acceptor due to its particular features such as to be less volatile than Mg, and being believed to give rise to a shallower impurity level than Mg in the gap of the materials. Particularly for the c-phase nitrides, which have been grown by molecular beam epitaxy, C replacing N seems to be favorable in the Ga-rich growth conditions. Recent investigations performed on C-doped c-GaN samples reveal hole concentrations as high as 10^{18} cm^{-3} . [5] Several theoretical calculations have been performed for the substitutional carbon impurity in BN, AlN, and GaN. [6–9] However, it is still an issue of controversy whether the C_N level is indeed closer to the top of the valence band than the Mg_{Ga} level, and if this trend is also observed along the series GaN-AlN. Moreover, very few attempts have been addressed so far to the understanding of the C impurity in the nitride-derived alloys.

In this work we use the Full potential Linear Augmented Plane-Wave (FLAPW) method, and the local density and the large unit cell approximations [10,11] to study the C acceptor level in c-BN, -AlN, and -GaN. 32-atoms supercells were adopted to calculate the electronic structures and total energies of the systems. The

Fig. 1 Formation energy, E_f , versus μ_N for the neutral C_N impurity in BN, AlN, and GaN. The result for Mg_{Ga} in GaN is also shown for comparison.

Fig. 2 Formation energy, E_f , versus Fermi energy for C_N and Mg_{Ga} in c-GaN in neutral (0) and negative (-) charge states: Ga-rich (left) and N-rich (right).

stability of the impurity in the compounds is investigated through calculated impurity formation energies. As an attempt to investigate the role played by the C acceptor impurity in $Al_xGa_{1-x}N$ alloys we performed electronic structure calculations using 16-atoms cells for some selected x values. The trend in the C impurity level as a function of the Al content in the alloy is analyzed.

2 Results and discussion

The formation energy of an impurity X with charge state q which exchanges Δn_i atoms (electrons) with their corresponding reservoir with chemical potential μ_i (Fermi

level) in the YN compound, with $Y = B, Al, Ga$, can be obtained as [11]

$$E_f(q) = \Delta E_d + \Delta n_Y \mu_Y + \Delta n_X \mu_X + \Delta n_N \mu_N \pm n_e \mu_e, \quad (1)$$

where $\Delta E_d = E_d - E_{YN}$ is the difference in total energies of the supercells with (E_d) and without (E_{YN}) the impurity, respectively.

In Fig.1 we depict the formation energy (E_f) as a function of μ_N for the neutral charge state of C in GaN, AlN, and BN. For comparison, we also have carried out FLAPW-LDA electronic structure calculations for the Mg_{Ga} impurity center in GaN adopting a 32-atoms supercell. [10] We may observe that the values of E_f for the C-impurity in the metal-rich conditions are clearly smaller than in the N-rich conditions. In general, the formation energies for C_N in the three nitrides range between 1 – 1.5 eV, in the limit of metal-rich conditions. In Fig.2 we compare the formation energies versus the Fermi level for the neutral and negative charge states of C_N and Mg_{Ga} in GaN. As expected, Mg replacing Ga in N-rich GaN is favorable when compared to Ga -rich GaN. However, for metal-rich conditions carbon substituting for N corresponds to rather smaller formation energies. In all three nitrides C gives rise to an acceptor level which lies close to the top of the valence band at energies of 0.37, 0.58, and 0.51 eV in GaN, AlN, and BN respectively. It has been found by using *ab initio* pseudopotential calculations [12] that small outward relaxations of the first nearest neighbors are taking place in most cases: 1% (BN), 2.5% (AlN), and less than 0.05% inwards (GaN). The relaxation effects of the second nearest neighbors are $\leq 1\%$ outwards in all cases, except in AlN for which a value of 1.4% was obtained. If we take into account that relaxations around the impurity play a major role only for AlN, an increasing acceptor activation energy can be expected as we move from GaN to BN.

In order to investigate the trend of the C-impurity level along the $AlGa$ N alloy, we adopted 16-atoms supercells and considered only the high-symmetry configurations for certain values of x . In the particular case of $x = 0.5$, five possible configurations including the highly symmetric ones were calculated, and the final C-energy level was obtained by averaging over the configurations. In Fig.3 we show the impurity energy level position as a function of x for $Al_xGa_{1-x}N$. A clear increase of the impurity level energy is observed as x varies from 0 to 1. Despite the small size of the supercells considered for this study, the relative energy dispersions obtained among the different values of x do not exceed 0.05 eV. For the particular case of $x = 0.5$ the impurity level obtained from the various configurations spreads out only about 0.3 eV, still a small dispersion if we consider the large band-gap value.

Fig. 3 Trend in the carbon acceptor level for the $Al_xGa_{1-x}N$ alloy. The straight line was drawn to guide the eyes. The zero of energy is at the top of the valence band.

3 Conclusions

In conclusion, our results show that C_N is a shallow center in cubic BN, AlN, and GaN. Since for the cubic materials the cation-rich growth conditions are required to achieve doping levels as high as 10^{18} cm^{-3} , carbon replacing nitrogen atoms is favorable, reinforcing the center as a good candidate to produce p-type GaN-derived structures. For $Al_xGa_{1-x}N$ alloys our calculations indicate that the C acceptor level becomes deeper in the band-gap as one moves towards higher x values.

References

1. H. Yang, L.X. Zheng, J.B. Li, X.J. Wang, D.P. Xu, Y.T. Wang, X.W. Hu, and P.D. Han, Appl. Phys. Lett. **74**, (1999) 2498.
2. D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, and K. Lischka, Appl. Phys. Lett. **76**, (2000) 13.
3. H. Gamez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romes, A. Philippe, C. Bru-Chevalier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Baudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, phys. stat. sol. (a) **176**, (1999) 131.
4. Y. Taniyasu, K. Suzuki, D.H. Lim, A.W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, phys. stat. sol. (a) **180**, (2000) 241.
5. D.J. As, private communication.
6. C.G. Van de Walle, C. Stampfl, and J. Neugebauer, J. Cryst. Growth **189/190**, (1998) 505.
7. P. Boguslawski and J. Bernholc, Phys. Rev. B **56**, (1997) 9496.
8. C.H. Park and D.J. Chadi, Phys. Rev. B **55**, (1997) 12995.
9. I. Gorczyca, A. Svane, and N.E. Christensen, Solid State Commun. **101**, (1997) 747.
10. L.K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, L. E. Ramos, A. Tabata J. L. P. Castineira, and D. J. As, phys. stat. sol. (b) **216**, (1999) 541.
11. J.L.P. Castineira, J. R. Leite, J. L. F. da Silva, L. M. R. Scolfaro, J. L. A. Alves, and H. W. L. Alves, phys. stat. sol. (b) **210**, (1998) 401.
12. L.K. Teles, J. Furthmüller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and F. Bechstedt, unpublished.

phys. stat. sol. (b) **216**, 541 (1999)

Subject classification: 71.55.Eq; S7.14

Relaxation Effects on the Negatively Charged Mg Impurity in Zincblende GaN

L. K. TELES (a), L. M. R. SCOLFARO¹) (a), J. R. LEITE (a), L. E. RAMOS (a),
A. TABATA (a, b), J. L. P. CASTINEIRA (c), and D. J. AS (d)

(a) Instituto de Física da Universidade de São Paulo, C.P. 66318, 05315-970 São Paulo (SP), Brazil

(b) Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista, C.P. 473, 17033-360 Bauru (SP), Brazil

(c) Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Ciências Físicas, C.P. 593, 38400-902 Uberlândia (MG), Brazil

(d) Universität/GH Paderborn, FB6 Physik, Warburger Str. 100, D-33098 Paderborn, Germany

(Received July 4, 1999)

The electronic structure of Mg impurity in zincblende (c-)GaN is investigated by using the *ab initio* full potential linear-augmented plane-wave method and the local density-functional approximation. Full geometry optimization calculations, including nearest and next-nearest neighbor displacements, are performed for the impurity in the neutral and negatively charged states. A value of 190 ± 10 meV was obtained for the Franck-Condon shift to the thermal energy, which is in good agreement with that observed in recent low temperature photoluminescence and Hall-effect measurements. We conclude that the nearest and next-nearest neighbors of the Mg impurity replacing Ga in c-GaN undergo outward relaxations which play an important role in the determination of the center acceptor energies.

1. Introduction

The group III-nitride semiconductor compounds and their corresponding alloys have successfully been used in the optoelectronic and electronic device technology [1]. Although most of the progress achieved so far is based on the hexagonal (h-) phase of the GaN-derived materials, their cubic (c-) metastable phase counterparts arise as a promising and advantageous alternative for similar applications [2]. For both hexagonal and cubic phases, p-type doping usually performed with Mg impurity is the main challenge facing the device fabrication. While Si doping of GaN leads easily to donor concentrations up to the order of 10^{19} cm^{-3} , Mg doping leads to significantly lower net concentrations, 10^{18} cm^{-3} in h-GaN and 10^{16} cm^{-3} in c-GaN [3,4]. The improvement of the acceptor doping levels in GaN is a crucial task for the device technology, mainly for that involving the cubic phase of the material. To reach this goal, further studies of the basic properties of Mg impurity in GaN are required. In the present work the *ab initio* Full Potential Linear-Augmented Plane-Wave (FLAPW) method, within the framework

¹) Corresponding author; e-mail: scolfaro@macbeth.if.usp.br

of the density-functional theory and Local Density Approximation (LDA), was used to study the electronic structure of Mg impurity in c-GaN [5 to 7]. By adopting 32-atom large unit cells, the neutral and negative charge states of the impurity replacing Ga in the lattice are studied. The aim of the work is to investigate the role played by the atomic relaxation effects on the formation energy of the negatively charged impurity, the final charge state for the optical and thermal (0/−) electronic transitions. These effects have been investigated for h-GaN through pseudopotential LDA calculations [8]. Here, full geometry optimization calculations, including nearest and next-nearest neighbor displacements, are performed for the neutral and negatively charged Mg impurity in c-GaN.

2. Method and Results

The electron gas data for the exchange-correlation potential used in the FLAPW-LDA were taken from Perdew et al. [9], the so-called Generalized Gradient Approximation (GGA). The Ga 3d electrons were treated as part of the valence-band states. The cut-off angular momentum was $l = 10$ for wave functions inside the spheres and $l = 5$ for charge densities and potentials. Equal values were assumed for the muffin-tin sphere radii of Ga, N, and Mg. Supercells of 32 atoms were adopted in all calculations.

The replacement of Ga by a Mg atom in the lattice induces a perturbation on the top of the valence band and introduces a threefold degenerate level, of t_2 symmetry, in the band gap. This impurity level is singly occupied by a hole (acceptor) for the neutral charge state of the impurity (Mg^0) and is fully occupied by six electrons for the negative charge state of the impurity (Mg^-). In order to locate the impurity levels relative to the crystal band edges, a deep core level whose energy is practically unchanged by the presence of the impurity was used as a reference level. From the FLAPW method we access the one-electron energy eigenstates and the cell total energies for each configuration simulating the displacements of the N and Ga atoms surrounding the impurity. We search for the stable atomic configurations of Mg^0 and Mg^- guided by the calculated forces acting on the neighboring atoms.

Table 1 shows the one-electron energy level positions in the gap for Mg^0 and Mg^- in both, unrelaxed (u) and relaxed (r) atomic configurations. It is observed that the outward symmetrical relaxation of the defect neighbors, which drives the impurity

Table 1

Impurity induced acceptor level (ϵ), 32-atom cell total energy (E), and relaxation energy (ΔE) of the Mg impurity in c-GaN. The reference for the values of E is -59890.000 Ry

charge state	configuration ^{a)}	ϵ^b (eV)	$-E$ (Ry)	ΔE (eV)
Mg^0	u	0.10	2.268	0.20
Mg^0	r	0.09	2.283	
Mg^-	u	0.24	1.751	0.19
Mg^-	r	0.11	1.765	

^{a)} u = unrelaxed, r = relaxed. ^{b)} Relative to the top of the valence band.

Fig. 1. Valence charge density contour plot in the (110) plane for the Mg impurity at the Ga site in c-GaN. The interval between adjacent curves corresponds to $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. The maximum charge density at the N atom was used as the cut-off charge density plotted

center to stable configurations, moves the impurity levels towards the top of the valence band making them shallower with respect to the unrelaxed atomic configurations.

Fig. 2. Density of states (DOS) of the bulk GaN and the GaN:Mg_{Ga} system. The inset depicts the DOS of the uppermost part of the valence band

Fig. 3. Schematic representation of the location of defect levels induced by Mg impurity in c-GaN relative to the top of the valence band. The occupancies of the levels are represented by filled circles (electrons) and open circles (holes)

Fig. 1 depicts the valence charge density plot for the bulk c-GaN and for the GaN:Mg_{Ga} system. The valence density of states (DOS) curves for both, the unperturbed GaN crystal and Mg doped system are shown in Fig. 2. The results refer to unrelaxed Mg⁰. It is observed that the Mg impurity remakes the chemical bonds broken by the removal of a Ga atom from the lattice. The main effect of the presence of the impurity is a blue shift of the DOS in the higher energy region of the valence band and a consequent increase of the DOS in the band gap. Fig. 3 depicts schematically the gap t_2 impurity levels relative to the valence band edge for unrelaxed Mg⁰ and Mg⁻.

Recently, Mg doping of c-GaN epitaxial layers grown by RF plasma assisted molecular beam epitaxy on GaAs(001) substrates has been investigated by low temperature photoluminescence (PL) and Hall-effect measurements [4]. Acceptor activation energies $E_A = 230$ and 110 meV for the center were obtained from PL and temperature Hall-effect measurements, respectively. They correspond to the electronic transitions (0/-) whose initial state is the neutral charge state of the impurity (Mg⁰) and the final state is the negatively charged state (Mg⁻). The optical transition involves the relaxed Mg⁰ and the unrelaxed Mg⁻. The final state for the thermal transition involves the relaxed charged impurity. The difference between the optical and thermal activation energies measures the Franck-Condon shift to the thermal energy. According to the mentioned experiments, the value 120 meV is expected for the Franck-Condon shift of Mg in c-GaN. We rely on the ground state total energies (E) of the systems to access the above difference.

In Table 1, E is the total energy of a 32-atom cell, ΔE measures the relaxation energy of each center, i.e., they are the difference between the energies of the systems in the unrelaxed and relaxed configurations. The values of ΔE listed in Table 1 correspond to relaxations of about 3% for the nearest neighbors and less than this value for the next-nearest neighbors of the impurity. The value of ΔE calculated by us for Mg⁻ gives the Franck-Condon shift, 190 meV. The estimated error in our calculations is 10 meV.

3. Conclusion

From our FLAPW calculations of the electronic structure of Mg impurity replacing Ga in a c-GaN lattice, the value (190 ± 10) meV for the Franck-Condon shift to the ther-

mal energy is obtained. This result, which is in fairly good agreement with the measured value, (120 ± 50) meV, allows us to conclude that the nearest and next-nearest neighbors of the Mg impurity undergo outward relaxations which play an important role in the determination of the center acceptor energies. The FLAPW method has shown to be an accurate and practical tool to investigate the properties of defects in semiconductors, particularly for the wide gap materials as GaN.

Acknowledgements This work was performed under partial support of a CAPES/DAAD/PROBRAL project within the Brazil/Germany scientific collaboration program. The authors are also indebted to FAPESP and Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) Project AS 107/1-2 for financial support.

References

- [1] J. I. PANKOVE and T. MOUSTAKAS (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 50, Gallium Nitride I, Academic Press, San Diego (CA), 1998.
- [2] J. W. ORTON and C. T. FOXON, *Rep. Progr. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [3] W. GÖTZ, N. M. JOHNSON, J. WALKER, D. P. BOUR, and R. A. STREET, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996).
- [4] D. J. AS, *phys. stat. sol. (b)* **210**, 445 (1998).
D. J. AS, T. SIMONSMEIER, J. BUSCH, B. SCHÖTTKER, M. LÜBBERS, J. MIMKES, D. SCHIKORA, K. LISCHKA, W. KRIEGSEIS, W. BURKHARDT, and B. K. MEYER, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G 3.24 (1999).
- [5] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. SORANTIN, and S. B. TRICKEY, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990) (WIEN97 code).
- [6] K. SCHWARZ and P. BLAHA, *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [7] J. L. P. CASTINEIRA, J. R. LEITE, L. M. R. SCOLFARO, R. ENDERLEIN, J. L. A. ALVES, and H. W. LEITE ALVES, *Mater. Sci. Eng. B* **51**, 53 (1998).
- [8] V. FIORENTINI, F. BERNARDINI, A. BOSIN, and D. VANDERBILT, *Proc. 23rd ICPS*, Vol. 4, Ed. M. SCHEFFLER and R. ZIMMERMANN, World Scientific Publ. Co., Singapore 1996 (p. 2877).
- [9] J. P. PERDEW, S. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

Lista de Figuras

2.1	Divisão do espaço no método LAPW. A região I corresponde ao interior das esferas centradas nos átomos enquanto que a região II corresponde à região intersticial.	24
2.2	Representação esquemática da geometria de uma supercélula para um defeito de ponto (no caso uma impureza) em um sólido. A supercélula é a região confinada por linhas pontilhadas.	35
2.3	Diagrama esquemático do processo de síntese do composto binário AB à temperatura T e pressão P com uma impureza ou material dopante C.	37
3.1	Principais estruturas cristalinas dos nitretos (a) fase zinblende (b) fase wurtzita (BN, AlN, GaN e InN) e (c) fase grafitica (BN) e zonas de Brillouin com principais pontos e linhas especiais correspondentes às estruturas <i>fcc</i> (d) e hexagonal (e).	44
3.2	Estruturas de bandas e densidade de estados eletrônica (DOS) para os nitretos do grupo III. As linhas contínuas se referem ao cálculo totalmente relativístico e as linhas tracejadas ao cálculo não relativístico. As representações para o caso não relativístico são indicadas.	53
3.3	Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados para o Si na fase zinblende.	54
4.1	Vizinhanças da vacância de nitrogênio (circunferência pontilhada ao centro) para as cinco classes de <i>clusters</i> j consideradas na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Os círculos cheios representam átomos de nitrogênio e os círculos sombreados átomos de Ga e Al.	67
4.2	Excesso das populações dos <i>clusters</i> de $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{N}_4$ ($j = 0, \dots, 4$) para três diferentes temperaturas.	68
4.3	Potencial químico calculado $\mu(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ (linha contínua) e calor de formação $\Delta H_f(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ (linha pontilhada) estimado através de dados experimentais para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ versus composição x	71
4.4	Energias de formação das vacâncias de nitrogênio carregadas na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como função da composição x (fração molar de Al) para condições de preparação (a) tipo p e (b) tipo n . Os painéis superiores (A) mostram os resultados sem a aplicação de correções de dipolo e quadrupolo enquanto que os painéis inferiores (B) incluem as correções sugeridas na referência [6].	78
4.5	Densidade de estados eletrônicos para cinco composições x da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com a vacância de nitrogênio (linhas pontilhadas) e seus respectivos estados de carga (0, 1+, 2+, and 3+) em comparação com as dos materiais <i>bulk</i> (linhas contínuas).	80
4.6	Esquema de níveis de ionização versus a composição das ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (fase cúbica) versus a composição x calculados utilizando a expressão (4.21). Os limites da banda de condução são traçadas de acordo com as correções de quasipartícula ($E_{\text{F},\text{GX}}^{\text{QP}}$) da referência [172], enquanto que o fator de encurvamento dos <i>gaps</i> de energia foram tomados de cálculos DFT-LDA. O <i>gaps</i> fundamentais de energia ($E_{\text{F},\text{GX}}^{\text{Teo}}$) de acordo com a média configuracional são também apresentados.	81

- 4.7 Energias de formação da vacância de nitrogênio carregada para AlN e GaN versus o comprimento da aresta da supercélula L para condições de preparação tipo p e rica em cátions. O número de átomos na supercélula bem como o tipo da rede são indicados em parêntesis. As linhas pontilhadas são traçadas como guia para os olhos. 82
- 4.8 Densidade de estados eletrônica para GaN e AlN com a vacância de nitrogênio nos sistemas com supercélulas de 512 átomos. Os estados de carga da vacância 0, 1+, 2+ e 3+ são mostrados (linhas pontilhadas) em comparação com a DOS correspondente aos materiais *bulk* (linhas contínuas). O máximo da banda de valência é fixado no zero de energia. . . . 83
- 4.9 Linhas de isocarga (20, 50, 80 e 110 e/Å³) para o estado a_1 no ponto Γ e no ponto médio da linha ΓM para a vacância V_N^{1+} em GaN e AlN para três tamanhos de supercélulas. Os quadros mostrados correspondem a distâncias iguais nas diferentes supercélulas. 84
- 4.10 Energias de formação das vacâncias de nitrogênio carregadas versus condições de preparação (variação $\Delta\mu(N)$ do potencial químico de nitrogênio) e nível de dopagem (variação da posição do nível de Fermi ε_F). Os resultados apresentados para GaN (linhas contínuas) e AlN (linhas pontilhadas) correspondem às supercélulas de 512 átomos. 85
- 5.1 Estrutura romboédrica A7. Os vetores primitivos de comprimento a formam um ângulo α entre si e um átomo ocupa a posição ζ ao longo da diagonal. 92
- 5.2 Energias de formação das impurezas Z= C, Si, Ge, P, As ou Sb ocupando o sítio de nitrogênio em AlN e GaN sob condições de preparação ricas em cátions e ricas em nitrogênio como função da energia de Fermi reduzida ε_F . O intervalo de variação de ε_F corresponde ao *gap* fundamental DFT-LDA de AlN (painéis superiores) e GaN (painéis inferiores). . . 109
- 5.3 Concentrações parciais calculadas (eixos das ordenadas) para condições de preparação ricas em Al à temperatura $T = 1300$ K das impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb incorporadas nos sítios substitucionais de AlN nos estados de carga considerados versus concentrações totais das mesmas (eixos das abcissas) em cm⁻³. 110
- 5.4 Concentrações parciais calculadas (eixos das ordenadas) para condições de preparação ricas em Ga à temperatura $T = 1300$ K das impurezas de C, Si, Ge, P, As e Sb incorporadas nos sítios substitucionais de GaN para os estados de carga considerados versus concentrações totais das mesmas (eixos das abcissas) em cm⁻³. 111
- 6.1 Diagrama esquemático das transições entre um estado fundamental e um estado excitado versus o deslocamento em uma coordenada configuracional. Para a ionização da impureza neutra C_N^0 (excitação de buraco) os quatro estados podem ser identificados como: (a) C_N^0 na geometria do sistema C_N^0 relaxado, (b) C_N^{1-} na geometria do sistema C_N^0 relaxado, (c) C_N^{1-} na geometria do sistema C_N^{1-} relaxado e (d) C_N^0 na geometria do sistema C_N^{1-} 121
- 6.2 Diagramas de bandas e níveis para os fenômenos de absorção, emissão e excitação térmica. 122
- 6.3 Energia de relaxação da rede $\Delta E(C_N^q)$ para a impureza neutra (linha contínua) e negativamente carregada (linha pontilhada) e deslocamentos de Franck-Condon $\Delta E_{FC}^{ótico}$ (linha tracejada) e $\Delta E_{FC}^{térmico}$ (linha ponto tracejada) em BN, AlN e GaN como função da aresta da supercélula L 126
- 6.4 Posição do nível de defeito de Kohn-Sham do tipo t_2 versus comprimento da aresta da supercélula L (em Å) para BN, AlN e GaN. Os cálculos incluem relaxação total das posições atômicas e polarização de *spin*. Os painéis superiores correspondem ao ponto $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ (Γ) e os painéis inferiores ao ponto especial $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Os autovalores das componentes *up* e *down* (linhas contínuas) são mostrados para $\varepsilon_{t_2}(C_N^0)$ e $\varepsilon_{t_2}(C_N^{1-})$ (linhas pontilhadas). O zero de energia é fixado no topo da banda de valência $E_V(XN)$ 127

6.5	Linhas de isocarga (20, 50, 80 e 110 e/Å ³) para um nível t_2 no ponto Γ para a impureza de carbono em BN, AlN e GaN no estado neutro e negativamente carregado nas supercélulas de 64 e 512 átomos. Os quadros mostrados correspondem a distâncias iguais nos dois tamanhos de supercélulas.	128
6.6	Nível de ionização (0/1-) da impureza aceitadora de carbono em BN, AlN e GaN versus o comprimento da aresta da supercélula L	129
6.7	Energia de formação da impureza de carbono C_N^0 (linha contínua) e C_N^{1-} (linha pontilhada) como função do comprimento da aresta da supercélula L no nitreto XN. Os resultados são apresentados para condições de preparação ricas em carbono e ricas em cátions. Um nível ($\epsilon_F = 0$) tipo p é considerado para o caso $q = 1-$	130
6.8	Energias de formação da impureza aceitadora de carbono neutra e negativamente carregada em BN (linha contínua), AlN (linha pontilhada), GaN (linha tracejada) e InN (linha ponto-tracejada) como função do potencial químico dos elétrons. Os resultados foram obtidos para supercélulas de 2744, 1728, 1000 e 512 átomos sob condições de preparação ricas em carbono. Somente os estados de carga $q = 0$ e $q = 1-$ são mostrados.	131
6.9	Configurações substitucionais e <i>split</i> -intersticiais para o complexo de dicarbono. O ponto P corresponde ao sítio ocupado normalmente por um cátion ($X=B, Al$ ou Ga).	132
6.10	Densidade de estados eletrônica para as impurezas de carbono substitucionais e intersticiais e complexos de dicarbono substitucionais e <i>split</i> -intersticiais em seu estado de carga neutra. A linha sólida mais grossa representa a densidade de estados do bulk de GaN e o topo da banda de valência foi alinhado de maneira a coincidir com o zero de energia. O <i>gap</i> de energia não apresenta o valor correto pois somente o ponto Γ foi utilizado.	141
6.11	Energias de formação de defeitos de ponto (coluna esquerda), complexos de dicarbono substitucionais (coluna central) e complexos <i>split</i> -intersticiais em GaN cúbico sob condições de preparação ricas em Ga (painéis superiores), ricas em N (painéis inferiores) e ricas em carbono (todos painéis).	142
6.12	Concentrações parciais de carbono para condições de preparação ricas em nitrogênio e ricas em gálio em GaN como função da concentração total de átomos de carbono incorporados. O resultado compreende um total de 48 defeitos contando seus estados de carga a uma temperatura de crescimento de 1300 K.	143

Lista de Tabelas

3.1	Raios atômicos covalentes r_A (em Å) em uma ligação tetraédrica, configurações dos átomos neutros, estruturas mais comuns e energias de coesão E_{coe} (em eV/átomo) para elementos das colunas III A, IV A e V A da tabela periódica de acordo com a referência [83].	46
3.2	Constantes de rede (em Å) de BN, AlN, GaN e InN na fase cúbica.	48
3.3	<i>Bulk moduli</i> B_o (em GPa) e suas derivadas com relação à pressão B'_o para BN, AlN, GaN e InN na fase cúbica.	50
3.4	Energias coesivas (em eV por par de átomos) para BN, AlN, GaN e InN na fase cúbica. Os valores em parêntesis correspondem aos obtidos em cálculos não relativísticos.	51
3.5	Parâmetro de rede, a (em Å), <i>bulk moduli</i> , B_o (em GPa) e energia coesiva por par de átomos, E_{coe} (em eV) para Si.	52
3.6	<i>Gaps</i> fundamentais de energia E_g e larguras das bandas de valência ΔE_v (em eV) obtidos através de cálculos FLAPW não relativísticos e totalmente relativísticos para Si, BN, AlN, GaN e InN. Valores experimentais de E_g são também apresentados para comparação.	55
3.7	<i>Splitting</i> de <i>spin</i> -órbita Δ_{so} (em meV) para Si, BN, AlN, GaN e InN.	56
3.8	Massas efetivas para elétrons (e), buracos pesados (hh), buracos leves (lh) e buracos de <i>spin</i> -órbita (so) (a massa do elétron livre $m = 1$) nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para Si, BN, AlN e GaN na fase cúbica.	58
3.9	Parâmetros de Luttinger γ_1 , γ_2 , and γ_3 para Si na fase cúbica.	58
3.10	Parâmetros de Luttinger γ_1 , γ_2 , and γ_3 para BN, AlN e GaN na fase cúbica.	59
3.11	Constantes de rede (a), <i>bulk moduli</i> B_o , suas derivadas com relação à pressão (B'_o), energias coesivas por par de átomos (E_{coe}), <i>gaps</i> fundamentais (E_g) e larguras das bandas de valência (ΔE_v) para nitretos do grupo III e Si calculadas na LDA e no método de pseudopotencial.	60
4.1	Parâmetros característicos dos <i>clusters</i> de 8 átomos $Al_jGa_{4-j}N_4$ na simulação de uma liga zinblende $Al_xGa_{1-x}N$. São eles a constante de rede de equilíbrio a (em Å), o <i>gap</i> fundamental de energia E_g (em eV), o <i>bulk modulus</i> à temperatura constante B_o (em Mbar), sua derivada com relação à pressão B'_o e a energia total do <i>cluster</i> ϵ_j (em eV/par). Para comparação, as energias $\epsilon_j^* = E_{tot}(j)/N$ obtidas para as supercélulas de 64 átomos, após relaxação das posições atômicas são também apresentadas.	66
4.2	Número possível e simetria dos <i>clusters</i> $Al_8jGa_{8(4-j)}N_{32}$ nas cinco classes $j = 0, 1, 2, 3$ e 4 após a criação da vacância de nitrogênio e deslocamentos dos átomos primeiros vizinhos de acordo com as simetrias T_d , C_{3v} e D_{2d} . O número de <i>clusters</i> é dado entre parêntesis.	69
4.3	Energias totais (em eV) para os 5 <i>clusters</i> base para as simetrias do tipo T_d , C_{3v} e D_{2d} . São indicados também os resultados para as diferentes classes (C1 e/ou C2) dentro de um mesmo tipo de <i>cluster</i> quando é o caso.	74

4.4	Mudança nas posições dos átomos vizinhos à vacância V_N^q nas cinco classes de <i>clusters</i> formando a liga utilizando uma simetria inicial do tipo T_d . Os deslocamentos dos quatro cátions primeiros vizinhos são dados nas direções $\mathbf{b}$, $\mathbf{p}$ e $\mathbf{n}$ em porcentagens do comprimento de ligação $d = a\sqrt{3}/4$ para cada classe j . As energias de formação Ω_f (4.26) correspondem a condições de preparação ricas em cátions e tipo p	75
4.5	Bases ortonormais de vetores utilizadas para a projeção dos vetores deslocamento dos átomos primeiros vizinhos à vacância de nitrogênio.	76
5.1	Bases ortonormais de vetores $(\mathbf{b}_{ij}, \mathbf{p}_{ij}, \mathbf{n}_{ij})$ usadas para projetar os vetores deslocamento nos quatro primeiros vizinhos à impureza de carbono ($j = 0$) e nos doze segundos vizinhos ($j = 1, 2, 3$).	91
5.2	Constantes de rede, <i>bulk moduli</i> e energias coesivas E_{coe} (potenciais químicos) calculadas para elementos do grupo IV na fase do tipo diamante e do grupo V para a estrutura cúbica simples (<i>sc</i>) e romboédrica do tipo A7.	93
5.3	Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $C_{Al,Ga}$ (C_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para C em AlN e GaN.	95
5.4	Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $Si_{Al,Ga}$ (Si_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para Si em AlN e GaN.	97
5.5	Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $Ge_{Al,Ga}$ (Ge_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para Ge em AlN e GaN.	100
5.6	Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $P_{Al,Ga}$ (P_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para P em AlN e GaN.	102
5.7	Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $As_{Al,Ga}$ (As_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para As em AlN e GaN.	104
5.8	Geometria dos primeiros ($\Delta d1$) e segundos vizinhos ($\Delta d2$) em % do comprimento de ligação, energia de relaxação da rede ΔE , energia de formação ótima para o defeito Ω_f (condições de preparação ricas em N (cátions) para $Sb_{Al,Ga}$ (Sb_N) e tipo p (tipo n) para impurezas neutras e positivamente (negativamente) ionizadas), posições dos níveis de defeito de Kohn-Sham ϵ_{KS} e níveis de ionização $\epsilon(q + 1/q)$ para Sb em AlN e GaN.	106
6.1	Valores experimentais e calculados para os potenciais químicos μ dos nitretos do grupo III, XN, bem como para as espécies atômicas X (em eV). Para os compostos binários XN, os comprimentos de ligação d (em Å) e <i>gaps</i> fundamentais de energia (DFT-LDA) E_g (em eV) são também apresentados.	120

6.2	Deslocamentos Δd (em porcentagem do comprimento de ligação d), trabalho realizado pelas forças de HF W_{nn}^{HF} (em meV) para os primeiros (1) e segundos (2) vizinhos e energias de relaxação da rede $\Delta E(C_N^q)$ (em meV).	124
6.3	Deslocamentos de Franck-Condon, autovalores de Kohn-Sham para o nível de defeito do tipo t_2 (incluindo seu <i>splitting</i> de <i>spin</i> para $q = 0$) e energia de ionização (em meV). Os autovalores de Kohn-Sham são dados com relação ao topo da banda de valência.	125
6.4	Coordenadas x , y e z dos 4 átomos primeiros vizinhos com a origem do sistema de coordenadas centrada em cada átomo de carbono (indicados por 1 e 2) para as configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_B$, $C_B C_B$ em BN (conforme figura 6.9) e para vários estados de carga. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} bem como a distância inicial (d_{CC}^{ini}) nos sítios substitucionais é também indicada.	133
6.5	Coordenadas x , y e z dos 4 átomos primeiros vizinhos com a origem do sistema de coordenadas centrada em cada átomo de carbono (indicados por 1 e 2) para as configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_{Al}$, $C_{Al} C_{Al}$ em AlN (conforme figura 6.9) e para vários estados de carga. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} bem como a distância inicial (d_{CC}^{ini}) nos sítios substitucionais é também indicada.	135
6.6	Coordenadas x , y e z dos 4 átomos primeiros vizinhos com a origem do sistema de coordenadas centrada em cada átomo de carbono (indicados por 1 e 2) para as configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_{Ga}$, $C_{Ga} C_{Ga}$ em GaN (conforme figura 6.9) e para vários estados de carga. A distância entre os átomos de carbono d_{CC} bem como a distância inicial (d_{CC}^{ini}) nos sítios substitucionais é também indicada.	136
6.7	Coordenadas das posições atômicas dos 4 primeiros vizinhos e distância entre os átomos de carbono (d_{CC}) com relação ao sítio de B (ponto P na figura 6.9) para os complexos de dicarbono <i>split</i> -intersticiais em BN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ em diferentes estados de carga.	137
6.8	Coordenadas das posições atômicas dos 4 primeiros vizinhos e distância entre os átomos de carbono (d_{CC}) com relação ao sítio de Al (ponto P na figura 6.9) para os complexos de dicarbono <i>split</i> -intersticiais em AlN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ em diferentes estados de carga.	138
6.9	Coordenadas das posições atômicas dos 4 primeiros vizinhos e distância entre os átomos de carbono (d_{CC}) com relação ao sítio de Ga (ponto P na figura 6.9) para os complexos de dicarbono <i>split</i> -intersticiais em GaN nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ em diferentes estados de carga.	139
6.10	Energias de formação ótimas e níveis de ionização para os complexos de dicarbono nos nitretos do grupo III nas configurações substitucionais $C_N C_N$, $C_N C_X$ e $C_X C_X$ ($X=B, Al$ e Ga) e nas <i>split</i> -intersticiais correspondentes ao sítio do cátion mostradas na figura 6.9. . .	140

Bibliografia

- [1] B. Monemar, *Journal of Materials Science* **10**, 227 (1999).
- [2] H. Morkoç, *Nitride Semiconductors and Devices*, Springer, Berlin (1999).
- [3] S. Nakamura e G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin (1997).
- [4] *Properties of Group-III Nitrides*, editado por J.H. Edgar, INSPEC, London (1994).
- [5] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Alan, T.A. Arias e J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [6] VASP - *Vienna Ab initio Simulation Package*, VASP guide. G. Kresse e J. Furthmüller, 9 de novembro de 2000, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz e J. Luitz, WIEN97, *A Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Univ. Wien. Vienna 1999) ISBN 3-9501031-0-4. Versão revisada de P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin e S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [9] J.C. Slater, *The self-consistent field for molecules and solids*, McGrawHill, New York (1974).
- [10] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [11] 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).
- [12] W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1139 (1965).
- [13] D.J. Chadi e M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [14] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [15] P.E. Blöchl, O. Jepsen e O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [16] J.F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [17] G.W. Pratt, *Phys. Rev.* **88**, 1217 (1952).
- [18] D. Singh, H. Krakauer e C.S. Wang, *Phys. Rev. B* **34**, 8391 (1986).
- [19] V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2211 (1986); V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwarz e P. Mohn, *Phys. Rev. B* **34**, 1784 (1986).

- [20] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [21] J.C. Phillips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [22] M. Fuchs e M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999).
- [23] S.G. Louie, S. Froyen e M.L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [24] G.B. Bachelet, D.R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [25] L. Kleinman e D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [26] J.P. Perdew, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh e C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke e Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [28] J.P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [29] D.M. Ceperley e B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [30] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [31] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [32] K. Laasonen, R. Car, C. Lee e D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **43**, 6796 (1991).
- [33] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee e D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [34] W. Dong, Phys. Rev. B **57**, 4304 (1998).
- [35] H.J. Monkhorst e J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [36] M. Methfessel e A.T. Paxton, Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989).
- [37] G. Kresse e J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [38] G. Kresse e J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [39] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [40] W.M.C. Foulkes e R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12520 (1989).
- [41] R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [42] P. Pulay, *Modern Theoretical Chemistry*, editado por H.F. Schaefer, Plenum, New York (1977).
- [43] M. Scheffler, J.P. Vigneron e G.B. Bachelet, Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985).
- [44] R. Enderlein e N.J. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*, World Scientific, Singapore (1997).
- [45] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [46] K. Kurki-Suonio, Israel J. Chem. **16**, 115 (1977).
- [47] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [48] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [49] M. Weinert, E. Wimmer e A.J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).

- [50] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York (1971).
- [51] Ulrike Großner, *Influence of polytypism and surfaces on wide bandgap semiconductors*, tese de doutoramento, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Alemanha (2001).
- [52] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Singapore (1985).
- [53] D.B. Laks, C.G. Van de Walle, G.F. Neumark e S.T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 648 (1991).
- [54] S.B. Zhang e J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2339 (1991).
- [55] R.O. Jones e O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [56] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [57] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972).
- [58] S. Nakamura, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, R27 (1999).
- [59] J.W. Orton e C.T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998); J.I. Pankove e T.D. Moustakas, *Semiconductor and Semimetals* **50** (1998).
- [60] C.-H. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
- [61] S. Okubo, N. Shibata, T. Saito e Y. Ikumura, *J. Cryst. Growth* **190**, 452 (1998).
- [62] M.J. Paisley, Z. Sitar, J.B. Posthill e R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 701 (1989).
- [63] Z. Sitar, M.J. Paisley, J. Ruan, J.W. Choyke e R.F. Davis, *J. Matter. Sci. Lett.* **11**, 261 (1992).
- [64] T.S. Cheng, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, C.T. Foxon, J.W. Orton e D.E. Lacklison, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1509 (1995).
- [65] D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow e F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- [66] A. Tabata, R. Enderlein, J.R. Leite, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt e K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
- [67] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As e K. Lischka, *J. Cryst. Growth* **202**, 396 (1999); A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora e K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [68] A. Tabata, J.R. Leite, A.P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D.J. As, D. Schikora e K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095 (1999); V. Lemos, E. Silveira, J.R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L.M.R. Scolfaro, T. Frey, D.J. As, D. Schikora e K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [69] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille e F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 191 (1999).
- [70] H. Okumura, H. Hamaguchi, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, Y. Ishida, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo e S. Yoshida, *Mat. Sci. Forum* **264**, 1167 (1998).
- [71] W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **38**, 1316 (1988).

- [72] V.K. Gupta, C.C. Wamsley, M.W. Koch e G.W. Wicks, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 17**, 1246 (1999).
- [73] J.M. Luttinger e W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
- [74] S.C.P. Rodrigues, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite e G.M. Sipahi, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1015 (2000).
- [75] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong e J.B. Xia, *J. Appl. Phys.* **79**, 188 (1996).
- [76] Y.C. Yeo, T.C. Chong e M.F. Li, *J. Appl. Phys.* **83**, 1429 (1998).
- [77] M. Suzuki, T. Uenoyama e A. Yanase, *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995).
- [78] J.L.A. Alves, H.W.L. Alves, C. de Oliveira, R.D.S.C. Valadão e J.R. Leite, *Mater. Sci. and Engineer. B* **50**, 57 (1997).
- [79] S.-H. Wei e A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2719 (1996).
- [80] C. Stampfl e C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
- [81] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand e R.A. Abram, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 23 (1999).
- [82] D.J. Dugdale, S. Brand e R.A. Abram, *Phys. Rev. B* **61**, 12933 (2000).
- [83] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1966).
- [84] R.H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957).
- [85] M. Lu, A. Bousetta, R. Sukach, A. Bensaoula, K. Walters, K. Eipers-Smith e A. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1514 (1994).
- [86] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen e P.K. Lam, *Phys. Rev. B* **36**, 6058 (1987).
- [87] P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **5**, 4039 (1972).
- [88] I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, L. Hultman e J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
- [89] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko e J.N. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* **89**, 3331 (2001).
- [90] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren e J.T. Devreese, *Phys. Rev. B* **44**, 9056 (1991).
- [91] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura e K. Takemura, *Phys. Rev. B* **45**, 10123 (1992).
- [92] I. Vurgaftman, J.R. Meyer e L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, (2001).
- [93] A. Muñoz e K. Kunc, *Phys. Rev. B* **44**, 10372 (1991).
- [94] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J.P. Itie, A.S. Miguel, I. Grzegory e A. Polain, *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1992).
- [95] R.C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim e J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- [96] H. Yang, L.X. Zheng, J.B. Li, X.J. Wang, D.P. Xu, Y.T. Wang, X.W. Hu e P.D. Han, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2498 (1999).
- [97] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudriy, J. Aderhold, O. Semchinova e J. Graul, *phys. stat. sol. (b)* **229**, R1-R3 (2002).

- [98] K. Schwarz e P. Blaha, *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [99] D.D. Koelling e B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [100] P. Novák (1997), acompanha o pacote FLAPW WIEN 97.
- [101] F.D. Murnaghan, *Proc. Natn. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [102] José Luís Petriccelli Castineira, *Defeitos nativos e impureza de berílio em nitreto de boro cúbico*, tese de doutoramento, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1998).
- [103] R. Enderlein, G.M. Sipahi, L.M.R. Solfaro e J.R. Leite, *phys. stat. sol. (b)* **206**, 623 (1998).
- [104] D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1994).
- [105] J.P. Desclaux, *Comput. Phys. Commun.* **1**, 216 (1969); *Comput. Phys. Commun.* **9**, 31 (1975).
- [106] V. Fiorentini, M. Methfessel e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **47**, 13353 (1993).
- [107] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He e S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).
- [108] S. Strite, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi e H. Morkoç, *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993).
- [109] K. Kim, W.R.L. Lambrecht e B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [110] Y.-N. Xu e W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **44**, 7787 (1991).
- [111] N.E. Christensen e I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [112] A.F. Wright e J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **50**, 2159 (1994); *Phys. Rev. B* **51**, 7866 (1995).
- [113] M. van Schilfgaarde, A. Sher e A.-B. Chen, *J. Crystal Growth* **178**, 8 (1997).
- [114] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura e K. Takemura, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994).
- [115] B. Paulus, F.-J. Shi e H. Stoll, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 2745 (1997).
- [116] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, Inc., New York (1989).
- [117] M. Palummo, L. Reining, R.W. Godby, C.M. Bertoni e N. Börnsen, *Europhys. Lett.* **26**, 607 (1994).
- [118] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang e M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986).
- [119] G. Harbeke, O. Madelung e U. Rössler em *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, editado por O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [120] R. Miotto, A.C. Ferraz e G.P. Srivastava, *Solid State Commun.* **115**, 67 (2000).
- [121] L.E. Ramos, G.M. Sipahi, L.M.R. Solfaro, R. Enderlein e J.R. Leite, *Superlattices and Microstructures* **22**, 443 (1997).
- [122] L.E. Ramos, L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.L.P. Castineira, A.L. Rosa e J.R. Leite, *Phys. Rev. B* **63**, 165210 (2001).
- [123] C. Persson e E. Janzén, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 10549 (1998).

- [124] M. Städele, M. Moukara, J.A. Majewski, P. Vogl e A. Görling, *Phys. Rev. B* **59**, 10031 (1999).
- [125] C. Raffy, J. Furthmüller e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 075201 (2002).
- [126] D. Vogel, P. Krüger e J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **55**, 12836 (1997).
- [127] M. Städele, J.A. Majewski, P. Vogl e A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2089 (1997).
- [128] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima e A.V. Mudriy, não publicado.
- [129] G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R.C. Powell e J.E. Greene, *Phys. Rev. B* **50**, 8433 (1994).
- [130] M. Suzuki e T. Uenoyama, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3378 (1996).
- [131] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall e M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **56**, 7363 (1997).
- [132] G.M. Sipahi, R. Enderlein, L.M.R. Solfaro e J.R. Leite, *Phys. Rev. B* **53**, 9930 (1996).
- [133] A.L. Rosa, L.M.R. Solfaro, R. Enderlein, G.M. Sipahi e J.R. Leite, *Phys. Rev. B* **58**, 15675 (1998).
- [134] D. Ahn, *J. Appl. Phys.* **79**, 7731 (1996).
- [135] M. Fanciulli, T. Lei e T.D. Moustakas, *Phys. Rev. B* **48**, 15144 (1993).
- [136] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, R.A. Coles, S. Brand e R.A. Abram, *Proceedings of the 24th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Jerusalém (1998).
- [137] R.N. Dexter e B. Lax, *Phys. Rev.* **96**, 223 (1954).
- [138] R.N. Dexter, H.J. Zeiger e B. Lax, *Phys. Rev.* **104**, 637 (1956).
- [139] I. Balslev e P. Lawaetz, *Phys. Lett.* **19**, 6 (1965).
- [140] P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **4**, 3460 (1971).
- [141] C. Persson e U. Lindefelt, *Phys. Rev. B* **54**, 10257 (1996).
- [142] J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **61**, 4576 (2000).
- [143] J.M. Sanchez, F. Ducastelle e D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
- [144] A. Zunger em *Statistics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, editado por P.E.A. Turchi e A. Gonis, Plenum, New York (1994), p. 361.
- [145] S.-H. Wei, L.G. Ferreira e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **41**, 8240 (1990).
- [146] A. Sher, M. van Schilfgaarde, A.-B. Chen e W. Chen, *Phys. Rev. B* **36**, 4279 (1987).
- [147] A.-B. Chen e A. Sher, *Semiconductor Alloys*, Plenum, New York (1995).
- [148] J.W.D. Connolly e A.R. Williams, *Phys. Rev. B* **27**, 5169 (1983).
- [149] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira e J.E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
- [150] L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei e A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1842 (1999).
- [151] J. Bourgoin e M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors*, Volume I capítulo 6, Springer-Verlag, Berlin (1983).

- [152] A. García e J.E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **74**, 1131 (1995).
- [153] C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark e S.T. Pantelides, Phys. Rev. B **47**, 9425 (1993).
- [154] A. Zywietz, J. Furthmüller e F. Bechstedt, Phys. Rev. B **59**, 15166 (1999).
- [155] D.W. Jenkins, J.D. Dow e M.-H. Tsai, J. Appl. Phys. **72**, 4130 (1992).
- [156] C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B **57**, R2033 (1998).
- [157] M.D. McCluskey, N.M. Johnson, C.G. Van de Walle, D.P. Bour, M. Kneissl e W. Walukiewicz, Phys. Rev. Lett. **80**, 4008 (1998).
- [158] C. Stampfl e C.G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **72**, 459 (1998).
- [159] L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Solfaro e J.R. Leite, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 2577 (2002).
- [160] L.K. Teles, J. Furthmüller, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite e F. Bechstedt, Phys. Rev. B **62**, 2475 (2000).
- [161] *Data in Science and Technology: Semiconductors*, editado por O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [162] J. Neugebauer e C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B **50**, 8067 (1994).
- [163] J. Neugebauer e C.G. Van de Walle, Adv. Solid State Phys. **35**, 25 (1996).
- [164] P. Bogusławski, E.L. Briggs e J. Bernholc, Phys. Rev. B **51**, R17255 (1995).
- [165] T. Mattila e R.M. Nieminen, Phys. Rev. B **54**, 16676 (1996); Phys. Rev. B **55**, 9571 (1997).
- [166] J. Neugebauer e C.G. Van de Walle, Proc. Mater. Res. Soc. Symp. **339**, 687 (1994).
- [167] U. von Barth e L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [168] U. Grossner, J. Furthmüller e F. Bechstedt, Phys. Rev. B **58**, R1722 (1998).
- [169] U. Grossner, J. Furthmüller e F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett. **74**, 3851 (1999).
- [170] K. Rapcewicz, M.B. Nardelli e J. Bernholc, Phys. Rev. B **56**, R12725 (1997).
- [171] W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1994).
- [172] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley e S.G. Louie, Phys. Rev. B **48**, 11810 (1993).
- [173] E.A. Albanesi, W.R.L. Lambrecht e B. Segall, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **339**, 607 (1994).
- [174] S.-H. Wei e A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **69**, 2719 (1996).
- [175] K. Laasonen, R.M. Nieminen e M.J. Puska, Phys. Rev. B **45**, 4122 (1992).
- [176] A.R. Denton e N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A **43**, 3161 (1991).
- [177] G. Makov e M.C. Payne, Phys. Rev. B **51**, 4014 (1995).
- [178] L.N. Kantorovich, Phys. Rev. B **60**, 15476 (1999); L.N. Kantorovich e I.I. Tupitsyn, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6159 (1999).

- [179] K. Karch, J.-M. Wagner e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **57**, 7043 (1998).
- [180] K. Karch e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **56**, 7404 (1997).
- [181] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill, J.A. Freitas Jr., M.A. Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia e D.K. Wickenden, *Phys. Rev. B* **51**, 13326 (1995).
- [182] R.A. Youngman e J.H. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2338 (1990).
- [183] F. Bechstedt, A. Zywietz e J. Furthmüller, *Europhys. Lett.* **44**, 309 (1998).
- [184] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T.C. Wang e M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1745 (1995).
- [185] L.B. Rowland, K. Doverspike e D.K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1495 (1995).
- [186] W. Götz, N.M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo e W. Imler, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3144 (1996).
- [187] S.T.B. Goennenwein, R. Zeisel, O. Ambacher, M.S. Brandt, M. Stutzmann e S. Baldovino, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2396 (2001).
- [188] D.J. As, T. Simonsmeier, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbes, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt e B.K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G 3.24 (1999).
- [189] C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie e S.J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1995).
- [190] U. Köhler, M. Lübbes, J. Mimkes e D.J. As, *Physica B* **308-310**, 126 (2001).
- [191] Y. Zhao, C.W. Tu, I.-T. Bae e T.Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3182 (1999).
- [192] L. Zhang, H.F. Tang e T.F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3059 (2001).
- [193] M. Copel, M.C. Reuter, M. Horn von Hoegen e R.M. Tromp, *Phys. Rev. B* **42**, 11682 (1990).
- [194] J.I. Pankove e J.A. Hutchby, *J. Appl. Phys.* **47**, 5387 (1976).
- [195] L.J. Guido, P. Mitev, M. Gherasimova e B. Gaffey, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2005 (1998).
- [196] X. Li, S. Kim, E.E. Reuter, S.G. Bishop e J.J. Coleman, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1990 (1998).
- [197] R. Kuroiwa, H. Asahi, K. Asami, S.-J. Kim, K. Iwata e S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2630 (1998).
- [198] D.W. Jenkins e J.D. Dow, *Phys. Rev. B* **39**, 3317 (1989).
- [199] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, C. Stampfl, M.D. McCluskey e N.M. Johnson, *Acta Physica Polonica A* **96**, 613 (1999).
- [200] P. Bogusławski e J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, 9496 (1997).
- [201] C.H. Park e D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* **55**, 12995 (1997).
- [202] I. Gorczyca, A. Svane e N.E. Christensen, *Solid State Commun.* **101**, 747 (1997).
- [203] T. Mattila e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **58**, 1367 (1998).
- [204] T. Mattila e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **59**, 9943 (1999).

- [205] C.G. Van de Walle e J. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. **76**, 1009 (2000).
- [206] K.J. Chang e M. Cohen, Phys. Rev. B **33**, 6177 (1986); Phys. Rev. B **33**, 7371 (1986).
- [207] T. Kikegawa e H. Iwasaki, Acta Cryst. B **39**, 158 (1983).
- [208] R.J. Needs, R.M. Martin e O.H. Nielsen, Phys. Rev. B **33**, 3778 (1986).
- [209] X. Gonze, J.-P. Michenaud e J.-P. Vigneron, Phys. Rev. B **41**, 11827 (1990).
- [210] D.J. As e U. Köhler, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8923 (2001).
- [211] H. Morkoç, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **12**, 677 (2001).
- [212] B. Heying, R. Averbeck, L.F. Chen, E. Haus, H. Riechert e J.S. Speck, J. Appl. Phys. **88**, 1855 (2000).
- [213] **L.E. Ramos**, J. Furthmüller, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite e F. Bechstedt, Phys. Rev. B **66**, 075209 (2002).
- [214] S. Fischer, C. Wetzel, E.E. Haller e B.K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995).
- [215] G.-C. Yi e B.W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **70**, 357 (1997).
- [216] X. Tang, F. Hossain, K. Wongchotigul e M.G. Spencer, Appl. Phys. Lett. **72**, 1501 (1998).
- [217] P. Widmayer, H.-G. Boyen, P. Ziemann, P. Reinke e P. Oelhafen, Phys. Rev. B **59**, 5233 (1999).
- [218] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998).
- [219] D.J. As, phys. stat. sol. (b) **210**, 445 (1998).
- [220] U. Birkle, M. Fehrer, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, S. Strauf, P. Michler e J. Gutowski, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G5.6 (1999).
- [221] V.A. Gubanov, L.A. Hemstreet, C.Y. Fong e B.M. Klein, Appl. Phys. Lett. **69**, 227 (1996).
- [222] M. Marques, **L.E. Ramos**, L.M.R. Solfaro, L.K. Teles e J.R. Leite, *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Osaka 2000, editado por N. Miura e T. Ando, Springer-Verlag, Berlin (2001), p. 1411.
- [223] W. Orellana e H. Chacham, Phys. Rev. B **62**, 10135 (2000).
- [224] P. Bogusławski, E.L. Briggs e J. Bernholc, Appl. Phys. Lett. **69**, 233 (1996).
- [225] I. Gorczyca, A. Svane e N.E. Christensen, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **2**, 18 (1997).
- [226] I. Gorczyca, A. Svane e N.E. Christensen, Phys. Rev. B **60**, 8147 (1999).
- [227] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger e J. Pollmann, Phys. Rev. B **61**, 7846 (2000).
- [228] M.P. Surh, S.G. Louie e M.L. Cohen, Phys. Rev. B **43**, 9126 (1991).
- [229] L.K. Teles, L.M.R. Solfaro, J.R. Leite, **L.E. Ramos**, A. Tabata, J.L.P. Castineira e D.J. As, phys. stat. sol. (b) **216**, 541 (1999).
- [230] B. Monemar, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974).
- [231] T. Ogino e M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 2395 (1980).

- [232] J. Wagner, R.C. Newman, B.R. Davidson, S.P. Westwater, T.J. Bullough, T.B. Joyce, C.D. Latham, R. Jones e S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 74 (1997).
- [233] B.R. Davidson, R.C. Newman, C.D. Latham, R. Jones, J. Wagner, C.C. Button e P.R. Briddon, *Phys. Rev. B* **60**, 5447 (1999).
- [234] Michael Bockstedte, comunicação pessoal.

Índice

- absorção ótica, 121
- alinhamento
 - do topo da banda de valência, 72, 92
- all-electron method*, 12, 23
- antimônio, 93, 106
- antisítio, 35
- aproximação
 - de cristal virtual (VCA), 64
 - de densidade local (LDA), 5, 60, 63, 90, 117
 - de massa efetiva, 56, 130
 - de pseudopotencial, 10, 60
 - do gradiente generalizado (GGA), 6, 49, 60
 - muffin-tin*, 23
 - quasiquímica generalizada (GQCA), 63
 - relativística escalar, 14, 155
- arsênico, 93, 103
- bcc-body centered cubic*, 65
- bowing factor* ou fator de encurvamento, 68
- bulk modulus* (B_0), 50, 67, 93
 - derivada primeira do, 50, 60, 67, 93
- buracos
 - de *split-off*, 56
 - leves, 56
 - pesados, 56
- carbono, 93, 94
- carga
 - aumentada, 19
 - densidade de, 5, 15, 32
- caroço atômico, 10, 12, 17, 90
- classes
 - de *clusters*, 65
- clusters*
 - expansão de, 65
 - geometria dos, 74
- cluster*, 34
- complexos de dicarbono
 - split-intersticiais*, 134
 - substitucionais, 134
- comprimento de ligação, 81, 94, 119
- concentração, 38, 70
 - de buracos, 39, 109
 - de elétrons, 39, 109
- constante de Boltzman, 37, 69
- constante dielétrica, 77, 130
- construção
 - de Phillips-Kleinman, 19
- correções
 - de Darwin, 45, 154
 - de massa-velocidade, 45, 154
 - de monopolo, dipolo e quadrupolo, 79
 - de quasipartícula, 72, 79, 119, 132
- defeito, 34
- Delta Self-Consistent Field* (Δ SCF), 41, 94, 117, 129
- densidade de estados (DOS), 39, 79, 83, 140
- deslocamento
 - de Franck-Condon ótico, 122
 - de Franck-Condon térmico, 123
- diamante, 93, 119, 137
- distorção de Jahn-Teller, 70, 91, 124
- elétrons
 - do caroço, 10, 16
 - de valência, 10, 12, 16, 54
- emissão ótica, 121
- energia
 - de ativação ótica, 121
 - de coesão ou coesiva, 45, 51, 93, 119
 - de corte, 65, 90, 117
 - de formação, 37, 69, 91, 108, 118, 131, 138, 140
 - de Hubbard, 42, 74, 80, 101, 113
 - de ionização, 41, 118
 - de ligação de buraco, 123
 - de Madelung, 21, 32
 - de relaxação, 94, 123
 - livre, 21
 - livre de Gibbs, 36
 - total, 14, 16, 19, 21, 32

- equação
 - de estado de Murnaghan, 49, 60
 - de Poisson, 28
 - de Schrödinger, 15, 23, 154
- equações
 - de Kohn-Sham, 6
- estados
 - a_1 , 64, 79
 - de caroço, 23
 - de valência, 23
 - t_2 , 64, 79
- estrutura de bandas, 52
- fcc - face centered cubic*, 43
- forças
 - de Hellmann-Feynman, 22, 90, 118, 123
- formação
 - calor de, 38, 72, 119
 - entalpia de, 37
 - entropia de, 37
- fósforo, 93, 101
- frozen-core approximation*, 10, 65, 90, 117
- funcional
 - de Harris-Foulkes, 21
- funções
 - estrela, 26
 - não relativísticas, 23
 - relativísticas, 25
- gap* fundamental, 52, 60, 66, 67
 - com correções de quasipartícula, 72, 79, 119, 132
- germânio, 93, 99
- Hamiltoniano, 8, 30
 - de Dirac, 153
 - de Luttinger-Kohn, 56
- harmônicos
 - de rede, 27
 - esféricos, 13
- hcp - hexagonal close packed*, 43
- impureza
 - intersticial, 35
 - isoeletrônica, 101, 129
 - substitucional, 35, 90
- interação
 - caroço-valência, 10, 14
 - Coulombiana, 6
 - defeito-defeito, 34
 - elétron-elétron, 8
 - impureza-impureza, 117
 - spin*-órbita, 8, 33
 - vacância-vacância, 81
- interstício tetraédrico, 140
- lei
 - de ação de massas, 38, 71, 92, 119
 - de Vegard, 77, 86
- liga
 - pseudobinária, 65
 - ternária, 64
- linhas de isocarga, 83, 128
- massas efetivas, 57
 - de buracos, 110
- matriz de *overlap*, 8, 30
- média
 - configuracional, 66, 70
- método
 - APW, 23
 - BHS, 12
 - da pseudocarga, 29
 - de Connolly-Williams, 63
 - do tetraedro, 20, 49
 - FLAPW, 23
 - $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, 56
- modo respiratório, 76, 124
- molécula de nitrogênio (N_2), 108, 120
- nitreto
 - de alumínio (AlN), 47
 - de boro (BN), 46
 - de gálio (GaN), 47
 - de índio (InN), 48
- níveis
 - a_1 , 79, 82, 94
 - de Kohn-Sham de defeito, 94, 126
 - de ionização, 41, 79, 94
 - de Kohn-Sham, 40
 - de Kohn-Sham de uma partícula, 79, 118
 - t_2 , 79, 82, 94, 127
- nível
 - aceitador, 41, 129
 - anfótero, 41
 - de Fermi, 22, 39, 70, 73, 92, 109, 119, 132, 142
 - de ionização, 73
 - doador, 41
- ondas planas, 8, 69

- orbitais
 - de Kohn-Sham, 7
 - locais, 25
- overbinding*, 94, 120
- parâmetro
 - de corte, 25
 - ou constante de rede, 50, 67
- parâmetros
 - de Luttinger, 57
- polarização
 - de *spin*, 9
- potencial
 - de Coulomb, 5, 7
 - de Hartree, 7
 - de troca e correlação, 7, 32
 - químico, 36, 71, 92, 119
- pseudofunções, 12
- pseudopotenciais
 - blindados, 16
 - com conservação de norma, 12
 - sem conservação de norma, 17
- pseudopotencial
 - iônico, 14
 - suave, 14
 - ultrasuave, 90
- raio
 - atômico covalente, 45
 - de Bohr, 130
 - de corte, 12
 - da esfera de *muffin-tin*, 25, 49
- romboédrica A7
 - estrutura, 93
- sc - simple cubic*, 65
- semicaroço atômico, 10, 54
- silício, 93, 97
- simetria
 - C_{3v} , 70
 - D_{2d} , 70
 - T_d , 70, 91, 118
- smearing*
 - Gaussiano, 21, 91, 140
- spin*-órbita, 33
 - acoplamento de, 154
 - interação de, 45, 54
 - splitting* de, 55
- splitting* de *spin*, 126
- supercélula, 34, 118, 124
 - aresta da, 125
 - método de, 67
- surfactante, 89, 108
- teorema
 - de Bloch, 7, 10
 - de Hohenberg-Kohn, 5, 9
 - de Janak, 129
 - do estado de transição de Slater, 41, 129
- teoria
 - do funcional densidade (DFT), 5, 63, 90, 117
- transformação
 - de Kleinman-Bylander, 13
- unidades atômicas de Hartree, 6, 57, 153
- vacância, 35
 - de nitrogênio, 67
- valência
 - topo da banda de, 39, 41, 73, 92, 109, 120, 141, 142
- VASP, 65
 - Vienna Ab initio Simulation Package*, 21
- vizinhos
 - átomos primeiros, 76, 91, 124, 134
 - átomos segundos, 91, 124
- wurtzita, 43
- zincblende, 43, 64, 118
- zona
 - de Brillouin, 7, 20, 24, 44, 90