

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**Impurezas de Metais de Transição 3d em SiC:  
Cálculos de Primeiros Princípios**

Karina de Oliveira Barbosa

SBI-IFUSP



305M810T3798

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

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP-Orientadora)

Profa. Dra. Ines Pereyra Alvarez (EP-USP)

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz (UFRJ)

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

São Paulo

2003

Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3798 ex-1

def. 12/02/03

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

Barbosa, Karina de Oliveira

Impurezas de metais de transição 3d em SiC: cálculos  
de primeiros princípios. São Paulo, 2003

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

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credídio Assali  
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Carbeto de silício; 2. Defeitos; 3. Metais de  
transição; 4. Impurezas ; 5. Centros profundos.

USP/IF/SBI-013/2003



## Agradecimentos

Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelos sacrifícios que fizeram por mim durante toda vida e por tudo mais que me possibilitou chegar até aqui.

À minha orientadora Lucy V. C. Assali, pela amizade, compreensão e principalmente pela paciência nestes anos todos de trabalho: muito obrigada.

À professora Wanda V. M. Machado, pela amizade, dedicação, perseverança e sabedoria.

Ao professor Armando Corbani pelas discussões sempre valiosas.

Ao professor J. F. Justo Filho, pela colaboração.

À Daniela e à Patrícia, pela amizade e carinho em todos os anos de minha vida.

Ao meu grande amigo Nelson, por tudo que fez por mim, pelo seu carinho e por sua amizade que acredito estar além desta vida.

Às minhas amigas queridas: Marcinha, Andréia, Hilde, Ivana, Thaciana, Cilaine, Dirce, Cláudia, Adriana e Sara, muito obrigada por suas amizades que foram muito importantes.

Ao Luiz Alberto Terrazos, por sua ajuda computacional no início deste trabalho e pela amizade.

Ao Fred Ayres, pela amizade, pela paciência e principalmente pelo seu bom humor na hora de resolver os problemas computacionais.

Ao Jorge Kintopp pelas inúmeras ajudas computacionais.

À Marisa e à Rosana pela eficiência na resolução dos problemas burocráticos.

Ao Marcos por ter me ajudado sempre que precisei.

Aos meus amigos: Eudes, Gustavo, Waldemir, Andrei, Denis, Helio e Jorge.

A todos os funcionários do IFUSP e principalmente aos porteiros do DFMT que sempre me ajudaram.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro que me possibilitou realizar este trabalho.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada da Universidade de São Paulo (LCCA) que permitiu que nossos cálculos fossem realizados.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Modelo Teórico</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	6
2.3 Método FP-LAPW . . . . .	11
2.3.1 Noções Preliminares - Método APW . . . . .	11
2.3.2 Funções de base no Método LAPW . . . . .	14
2.4 Esquema da Supercélula . . . . .	24
2.4.1 Supercélulas para o Politipo Cúbico . . . . .	27
2.4.2 Supercélulas para o Politipo 2H-SiC . . . . .	33
<b>3 Propriedades do Carbeto de Silício</b>	<b>36</b>
3.1 Introdução . . . . .	36

3.2	Politipos . . . . .	38
3.3	Resultados . . . . .	41
3.3.1	Células Primitivas . . . . .	46
3.3.2	Supercélulas . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Impurezas de Metal de Transição 3d em SiC</b>	<b>52</b>
4.1	Introdução . . . . .	52
4.2	Impureza de Titânio em SiC . . . . .	55
4.2.1	Introdução . . . . .	55
4.2.2	Resultados Teóricos . . . . .	61
4.2.3	Sumário dos Resultados da Impureza de Ti em SiC . . . . .	84
4.3	Impureza Substitucional de Vanádio em SiC . . . . .	89
4.3.1	Introdução . . . . .	89
4.3.2	Resultados Teóricos: Impureza Substitucional de Vanádio no Sítio de Si em 3C-SiC . . . . .	92
4.4	Impureza Substitucional de Cr em SiC . . . . .	96
4.4.1	Introdução . . . . .	96
4.4.2	Resultados Teóricos: Impureza Substitucional de Cromo no Sí- tio de Si em 3C-SiC . . . . .	97
4.4.3	Tendência Química das Impurezas Substitucionais de Ti,V e Cr em 3C-SiC no Sítio do Si . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>108</b>

<b>A Energia de Formação e Potenciais Químicos</b>	<b>112</b>
A.1 Limite para as variações dos potenciais químicos . . . . .	115
A.2 Resultados: Cristais Perfeitos . . . . .	120
<b>B Pseudodensidade de Carga no Método LAPW</b>	<b>125</b>
B.1 Potencial na Região Intersticial . . . . .	126
B.1.1 Potencial nas Regiões Atômicas . . . . .	127
B.1.2 Determinação do desenvolvimento de Fourier para a pseudo- densidade de carga dentro da esfera . . . . .	128

## Resumo

A tecnologia dos semicondutores tem exigido materiais alternativos para substituir o silício em aplicações a altas temperaturas, altas potências e altas frequências. O carbeto de silício (SiC) emergiu como um dos sérios candidatos que poderiam operar sob extremas condições. O carbeto de silício é um semicondutor que apresenta uma grande faixa proibida de energia e possui mais de 200 politipos. Dentre esses politipos, a maioria das pesquisas tem sido focada nos politipos hexagonais (4H e 6H) e cúbico (3C). Com o objetivo de desenvolver novos dispositivos baseados em SiC, é importante obter um controle bastante rígido sobre os defeitos nativos e as impurezas no material. Os metais de transição tais como titânio, vanádio e cromo são impurezas residuais comuns que são incorporadas durante o crescimento e podem afetar as propriedades eletrônicas do material. Vanádio e cromo são conhecidos como geradores de centros eletricamente ativos em todos os politipos até agora investigados. Por outro lado, a atividade elétrica das impurezas de titânio dependem do politipo de SiC. Apesar do grande interesse que as impurezas de metais de transição despertam devido a suas aplicações tecnológicas associadas a produção de dispositivos eletrônicos, estudos teóricos, utilizando métodos de energia total, têm sido limitados devido



a complexidade destes sistemas. Neste trabalho, realizamos uma investigação teórica das principais propriedades eletrônicas e estruturais das impurezas de Ti, V e Cr nos politipos 3C e 2H de SiC em vários estados de carga. O método utilizado é o FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*), que é baseado na teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação da supercélula. As geometrias e estruturas atômicas e as energias de transição e formação das impurezas isoladas de Ti, V e Cr assim como suas estabilidades são investigadas. Para cada configuração, os átomos ao redor do sítio da impureza são relaxados de acordo com o esquema de Newton. Este é o primeiro estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de impurezas de metais de transição em um material semiconductor, dentro de um formalismo de primeiros princípios, onde distorções da rede cristalina são consideradas. Nossos resultados são comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura.

# Abstract

Current semiconductor technology has required alternative materials to silicon, for applications at high temperatures, high powers, and high frequencies. Silicon carbide (SiC) has emerged as one of the leading candidates which could be operated under such extreme conditions. Silicon carbide is a wide band gap semiconductor which has more than 200 known polytypes. From all those polytypes, research has been focused on hexagonal (4H and 6H) and cubic (3C) SiC. In order to develop SiC-based new devices, it is important to achieve a strict control over native defects and impurities in the material.

Transition metals, such as titanium, vanadium, and chromium, are common residual impurities which are incorporated during growth, and they may affect the electronic properties of the material. Vanadium and chromium are known to generate electrically active centers in all so far investigated SiC polytypes. On the other hand, the electrical activity of titanium impurities depends on the host SiC polytype.

Although transition metal impurities in semiconductors have attracted a great deal of interest due to their technological application in device production, the theoretical studies using total-energy methods have been limited because of the complexity of

the systems. In this work we carried a theoretical investigation of the main electronic and structural properties of Ti, V and Cr impurities in 3C and 2H SiC in the neutral and charged states of the impurities. As a method we have used the FPLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method) in the supercell approach. The geometries and atomic structures, transitions and formation energies of isolated impurities of Ti, V and Cr were investigated as well their stabilities. For each configuration, the atoms around the impurity site are allowed to relax without any constraints, following the damped Newton scheme. Our results are compared to available experimental data on literature.

# Capítulo 1

## Introdução

A elucidação das propriedades físicas de cristais semicondutores tem sido sujeita a um grande número de investigações teóricas e experimentais, as quais têm crescido exponencialmente desde a invenção do transistor. Isto porque estes materiais apresentam a importante propriedade de poderem ser manufaturados para os mais diversos propósitos dependendo da incorporação de pequenas quantidades de impurezas em regiões selecionadas do material, ou através da utilização de conhecimentos advindos do desenvolvimento na engenharia de materiais.

A grande complexidade na engenharia de fabricação de dispositivos, que pode incluir mais de 500 passos durante seu processamento, tem levado a uma grande demanda no entendimento do papel desempenhado pelas impurezas e defeitos profundos, que podem ser incorporados propositalmente ou aparecer inesperadamente durante o processo de fabricação. A caracterização destes centros torna-se ainda mais importante nos dias de hoje devido à tendência de maior miniaturização e maior integração dos dispositivos eletrônicos.

A identificação de um defeito tem significados diferentes para diferentes propósitos e algumas das questões a serem respondidas são fundamentais do ponto de vista da ciência básica. Outras questões são levantadas por problemas na tecnologia da microeletrônica e da microfotônica e estão, portanto, diretamente relacionadas a aplicações tecnológicas. Entretanto, na maioria dos casos, não é fácil separar o que é um estudo puramente fundamental daquele com propósito tecnológico. Alguns problemas relacionados com defeitos profundos, classificados como fundamentais, os quais foram estudados e entendidos (ou parcialmente entendidos) há vários anos acabaram fornecendo elementos importantes para solucionar problemas tecnológicos que surgiram anos depois. Como exemplo, podemos citar a recente utilização dos resultados de vários anos de estudos sobre defeitos intersticiais e de reações entre defeitos em Si que permitiram controlar os efeitos da implantação iônica na difusão dos dopantes, durante os processamentos de fabricação de dispositivos eletrônicos. Neste caso, a implantação iônica introduz defeitos intersticiais que auxiliam a difusão do dopante.

Dentre os materiais semicondutores, o mais estudado e entendido é o silício por ser abundante na natureza e representar, hoje em dia, uma poderosa indústria. Por outro lado, devido ao aprimoramento de técnicas de crescimento, investigações sobre o carbeto de silício (SiC) têm crescido substancialmente, sendo o semicondutor mais promissor para a confecção de dispositivos que funcionem bem em ambientes extremos, ou seja, a altas frequências, altas voltagens, altas temperaturas, assim como em ambientes que apresentam alta radiação.

Os defeitos e as impurezas em semicondutores causam alterações nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais. Estas alterações podem ser vitais ou fa-

tais, resultando em aplicações tecnológicas revolucionárias e em fenômenos de grande interesse do ponto de vista da ciência básica. É neste contexto que nosso trabalho se insere, pois para entender o papel desempenhado pelas impurezas, o qual depende dos estados eletrônicos a elas associados, investigamos as impurezas de metais de transição 3d (Ti, V, Cr) em carbeto de silício (SiC). Como exposto anteriormente, este é o primeiro estudo, de primeiros princípios, de impurezas de metais de transição em um material semiconductor onde distorções da rede são investigadas. As impurezas de Ti, V e Cr, em vários politipos de carbeto de silício, são impurezas nativas na rede cristalina, as quais são incorporadas no material durante os processos de crescimento, não podendo ser evitadas. Desse modo, o estudo dos estados eletrônicos introduzidos, por estas impurezas, na região da faixa de energia proibida do SiC é muito importante, pois nos permite conhecer as alterações que estas impurezas causam nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas do semiconductor, classificando-as como centros eletricamente ativos ou não. Investigações experimentais têm sido, primordialmente, efetuadas nos politipos hexagonais 4H e 6H, uma vez que são os politipos cristalinos mais estáveis e facilmente crescidos em laboratório. Atualmente, o politipo cúbico tem sido fabricado, mas investigações das impurezas nativas de Ti, V e Cr são ainda escassas. Nosso trabalho investiga os politipos cúbico e 2H apresentando as propriedades destas impurezas e comparando-as com resultados experimentais existentes para os outros politipos hexagonais, assim como prevê algumas propriedades eletrônicas destas impurezas no politipo cúbico as quais são diferentes quando comparadas com os resultados experimentais nos politipos hexagonais.

Nosso estudo é um estudo de primeiros princípios, baseado na teoria do funcional



da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) com aproximação de Perdew *et al.* para o potencial de troca-correlação. Adotamos o método FP-LAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*). A simulação do cristal contendo impurezas é feita usando o esquema da supercélula. No Capítulo 2 apresentamos o modelo teórico utilizado neste estudo. No Capítulo 3, as propriedades do cristal puro de SiC. Nossos resultados das estruturas cristalinas com impurezas são apresentados no Capítulo 4 e um sumário de nossas conclusões está apresentado no Capítulo 5. Por uma questão de completeza, apresentamos no Apêndice A a formulação de como se calcula a energia de formação de impurezas e os valores obtidos para os potenciais químicos dos vários sistemas; no Apêndice B apresentamos a formulação de como se define a pseudodensidade de carga no método LAPW.

# Capítulo 2

## Modelo Teórico

### 2.1 Introdução

Para se investigar as propriedades de sólidos, superfícies e moléculas, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) [1, 2] tem sido utilizada com muito sucesso. A compreensão qualitativa destes sistemas de muitos corpos exige o conhecimento das interações entre as partículas. Um método prático e poderoso para descrever tais efeitos de correlação foi desenvolvido por Kohn e Sham (KS) [2] tomando como base o formalismo do funcional da densidade de Hohenberg e Kohn (HK)[1]. No formalismo do funcional da densidade mostra-se que as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes podem ser expressas como funcionais de sua densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Os fundamentos desta teoria estão nos trabalhos de HK (1964) e de KS (1965).

As teorias de Thomas-Fermi e de Hartree-Fock-Slater podem ser olhadas como precursoras da DFT. Entretanto, enquanto que aquelas teorias são intrinsecamente

aproximadas, a DFT, em princípio, é considerada uma teoria exata. A resolução das equações de KS pode ser efetuada dentro de vários esquemas. Neste trabalho utilizamos o esquema da aproximação FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*)[3], implementado no pacote WIEN97 [4, 5], o qual baseia-se na DFT e constitui, atualmente, uma poderosa ferramenta. Ela consiste, basicamente, em assumir que o espaço cristalino pode ser dividido em duas regiões distintas, uma que é delimitada por esferas não superpostas, centradas nos átomos que constituem o sistema, e uma região intersticial, externa a estas esferas, onde desenvolvimentos em diferentes funções base são usadas em cada região. Neste capítulo apresentamos uma descrição dos métodos e aproximações utilizados neste trabalho para a determinação das propriedades eletrônicas e estruturais do carbeto de silício e de impurezas de metais de transição 3d (Ti, V, Cr) neste cristal, que é efetuada dentro do esquema da supercélula.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT baseia-se em dois lemas contidos no trabalho de HK [1], onde a variável básica para descrever um sistema de elétrons interagentes é sua densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , no lugar da até então tradicional função de onda utilizada nas equações de Schrödinger. Nestes dois lemas, HK afirmam que um sistema estará completamente determinado se conhecermos a sua densidade  $\rho(\vec{r})$  e que a energia total do sistema é um funcional da densidade, possuindo um mínimo quando a densidade  $\rho(\vec{r})$  for a densidade correta  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental do sistema. Com isto, todas as propriedades do

estado fundamental do sistema estarão conhecidas desde que  $\rho(\vec{r})$  o seja.

A energia de um sistema eletrônico, em um potencial externo  $v(\vec{r})$ , pode ser definida como o funcional

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})], \quad (2.1)$$

onde  $F[\rho(\vec{r})]$  é um funcional universal de  $\rho(\vec{r})$ , independente do potencial externo  $v(\vec{r})$ , podendo ser expresso por:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.2)$$

onde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  é o funcional energia cinética para um sistema de elétrons **não interagentes** e  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional energia de troca e correlação.

A essência deste método consiste em formular o problema de muitos corpos dentro de um esquema de partícula única, sendo que a natureza de muitos corpos é introduzida na teoria por meio de um potencial de troca-correlação  $v_{xc}(\vec{r})$  definido como uma derivada funcional do funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

A densidade eletrônica, neste formalismo, é obtida por meio de

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup.} |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.3)$$

onde  $\varphi_i(\vec{r})$  é a solução de equações do tipo de Schrödinger, conhecidas como equações de KS e dadas, em unidades atômicas de Rydberg (Ry), por:

$$[-\nabla^2 + v(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.4)$$

sendo o potencial de Hartree  $V_H$  calculado como

$$V_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.5)$$

e o potencial de troca-correlação  $v_{xc}$  dado pela expressão

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]}. \quad (2.6)$$

O principal problema desta aproximação é a determinação de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Uma vez admitida uma forma para o funcional energia de troca-correlação, as equações (2.3)-(2.6) podem ser resolvidas de uma maneira autoconsistente, fornecendo a densidade do sistema e, por meio da equação (2.1) obtem-se a energia total do sistema.

Apesar de se supor que exista um funcional energia de troca-correlação exato, em muitos casos considera-se que a dependência de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  com a densidade é expressa de uma maneira simples em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$ . O esquema de KS fornece uma base para o potencial  $v_{xc}(\vec{r})$  e para o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , expressando-o como

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$  é a densidade de energia de troca-correlação.

Uma razão para se utilizar em larga escala o esquema de KS é que mesmo uma aproximação simples para o funcional energia de troca-correlação pode fornecer uma boa descrição de uma grande classe de propriedades de uma grande quantidade de sistemas, ou seja, mais especificamente, a aproximação local para o funcional energia de troca-correlação, conhecida como LDA (*Local Density Approximation*) expressa

este funcional como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.8)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca-correlação por elétron de um sistema homogêneo, com densidade  $\rho$ . A aproximação LDA tem sido empregada em muitos casos a despeito do fato da interação de troca e correlação ser notoriamente não local.

A energia total do estado fundamental é dada por

$$E = \sum_i \varepsilon_i + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.9)$$

onde  $\varepsilon_i$  e  $\rho(\vec{r})$  são quantidades obtidas autoconsistentemente.

As funções individuais  $\varphi_i(\vec{r})$  e os autovalores  $\varepsilon_i$  que aparecem nas equações de KS, dadas pela expressão (2.4), não possuem significado físico, mas refletem os efeitos de correlação e são consistentes com o valor da densidade física exata  $\rho(\vec{r})$ . Várias são as aproximações que surgiram na literatura para este termo de troca e correlação. A LDA se torna mais exata quanto maior for a escala dentro da qual  $\rho(\vec{r})$  varia lentamente e pode ser considerada como ponto de partida para todas as aproximações existentes e utilizadas na DFT.

O funcional energia de troca-correlação pode ser escrito em termos de gradientes da densidade como

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \int G_2[\rho(\vec{r})](\nabla \rho(\vec{r}))^2 d\vec{r} + \int G_4[\rho(\vec{r})](\nabla^2 \rho(\vec{r}))^2 d\vec{r} + \dots, \quad (2.10)$$

onde  $G_2[\rho(\vec{r})]$  é um funcional universal de  $\rho(\vec{r})$  [2]. A aplicação destas expressões em



sistemas físicos mostraram resultados desapontadores e em certos casos piores que a LDA.

Um outro nível de aproximação para o funcional energia de troca-correlação é a chamada aproximação do gradiente generalizado GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [6], onde o funcional energia de troca-correlação é escrito como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f^{(1)}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.11)$$

onde  $f^{(1)}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$  é uma função convenientemente escolhida, de duas variáveis: da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e de seu gradiente  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . O termo GGA significa ir além da aproximação da correção de ordem mais baixa no gradiente.

A fim de incluir polarização de *spin*, o método pode ser generalizado escrevendo-se o funcional energia total como dependente das densidades eletrônicas dos elétrons de *spin up* ( $\uparrow$ ) e de *spin down* ( $\downarrow$ ), sendo que

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \\ E[\rho(\vec{r})] &= E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (2.12)$$

O processo de dedução do formalismo se mantém o mesmo já exposto, sendo que os efeitos de polarização de *spin* devem também ser incluídos no termo de energia de troca-correlação, de onde se obtém o potencial de troca e correlação através da derivada funcional

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho^{\alpha}(\vec{r}), \rho^{\beta}(\vec{r})]}{\delta \rho^{\alpha(\beta)}} = v_{xc}^{\alpha(\beta)}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  indicam *spin up* e *down*, respectivamente.

Neste esquema, a energia total do sistema será

$$E = \sum_i \varepsilon_i + E_{xc}[\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r})] - \int \left\{ v_{xc}^\alpha(\vec{r}) \rho^\alpha(\vec{r}) + v_{xc}^\beta(\vec{r}) \rho^\beta(\vec{r}) \right\} d\vec{r} - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.14)$$

e as equações de KS são

$$[-\nabla^2 + v(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + v_{xc}^\nu(\vec{r})] \varphi_i^\nu(\vec{r}) = \varepsilon_i^\nu \varphi_i^\nu(\vec{r}), \quad (2.15)$$

onde  $\nu$  pode ser *spin up* ( $\uparrow$ ) ou *spin down* ( $\downarrow$ ).

## 2.3 Método FP-LAPW

### 2.3.1 Noções Preliminares - Método APW

O método LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) foi construído a partir do método APW (*Augmented Plane Wave*), originalmente proposto por Slater em 1937 [7], o qual foi o primeiro método de cálculo de faixas de energia aplicado a cristais.

A essência do método APW é considerar que perto dos núcleos atômicos as funções de onda e o potencial são similares aos de um átomo ou seja, variam fortemente. Na região entre os átomos, entretanto, tanto a função de onda como o potencial são mais suaves. Assim, neste método, o potencial é do tipo *muffin-tin* e é definido a partir de uma divisão da célula de Wigner-Seitz em duas regiões distintas:

(a) **Região I:** é uma região interior às esferas centradas nos átomos da rede, onde o potencial cristalino é considerado esfericamente simétrico em relação aos centros das esferas. Dessa forma o hamiltoniano de um elétron pode ser escrito em coordenadas esféricas e as auto-funções são da forma

$$\Phi_{\text{I}}(\vec{\rho}_j) = \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^j u_{\ell, E_\ell}(\vec{\rho}_j) Y_{\ell m}(\hat{\rho}_j), \quad (2.16)$$

onde  $j = 1, 2, \dots, N$  identifica os átomos;  $\vec{\rho}_j$  é o vetor radial a partir do centro da esfera;  $\hat{\rho}_j$  identifica as coordenadas angulares  $(\theta_j, \varphi_j)$  dos harmônicos esféricos  $Y_{\ell m}(\theta_j, \varphi_j)$ ;  $u_{\ell, E_\ell}(\vec{\rho}_j)$  é a solução da parte radial da equação de Shrödinger para a energia  $E_\ell$ .

(b) **Região II:** é a região intersticial onde o potencial é constante e, portanto, a solução da equação é da forma

$$\Phi_{\text{II}}(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) = e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \sum_{\ell, m} i^\ell j_\ell(k_n \rho_j) Y_{\ell m}^*(\hat{k}_n) Y_{\ell m}(\hat{\rho}_j), \quad (2.17)$$

onde  $\vec{r} = \vec{\rho}_j + \vec{r}_j$ , com  $\vec{r}_j$  sendo o vetor que localiza o  $j$ -ésimo átomo;  $\vec{k}_n$  o vetor de onda  $\vec{k} + \vec{G}_n$ ,  $\vec{k}$  pertencente à primeira zona de Brillouin e  $\vec{G}_n$  um vetor da rede recíproca;  $j_\ell(x)$  as funções esféricas de Bessel.

Os coeficientes  $A_{\ell m}^j$  na equação (2.16) são escolhidos de tal forma que em  $\vec{\rho}_j = \vec{R}_j$ , onde  $R_j$  é o raio da  $j$ -ésima esfera, a função da região **I** se ajusta de maneira contínua com a onda plana definida na região **II** e dada pela equação (2.17). Desse modo, a expressão para os coeficientes é:

$$A_{\ell m}^j = 4 \pi e^{i \vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} i^\ell \frac{j_\ell(k R_j)}{u_{\ell, E_\ell}(R_j)} Y_{\ell m}^*(\hat{k}). \quad (2.18)$$

Com isto, cada onda plana definida na região **II** é aumentada por funções atômicas dentro de cada esfera.

Em termos desta base APW, uma solução do problema cristalino é construída pela combinação linear  $\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \psi_i^{\text{APW}}(\vec{r})$ , onde os coeficientes  $C_i$  são determinados por um processo variacional, o que nos leva ao sistema de equações  $\sum_j \langle \psi_i | H - \varepsilon | \psi_j \rangle = 0$ , que admite solução não trivial se  $\det [\langle \psi_i | H - \varepsilon | \psi_j \rangle] = 0$ , e procura-se o valor de  $\varepsilon$  que anula o determinante.

Usualmente, o que se faz no método APW é escolher arbitrariamente um valor para  $\varepsilon$ , buscar o conjunto de funções de base e verificar se o determinante se anula para este valor de  $\varepsilon$ . O processo deve ser repetido até se obter o valor correto que anula o determinante (conhecido como método de procura dos zeros do determinante).

Apesar de o método APW permitir a obtenção da solução da estrutura de faixas para uma grande classe de materiais, sofre com a restrição de trabalhar com potenciais *muffin-tin*. Este tipo de potencial descreve muito bem certos casos específicos de materiais, como sistemas de alta coordenação, tais como metais que apresentam estrutura cristalina cúbica de faces centradas ou estrutura cristalina hexagonal empacotada (hcp - *hexagonal close-packed*). É porém uma aproximação ruim para descrever o potencial de sólidos que apresentam ligações com caráter covalente ou que tenham estruturas cristalinas abertas ou em camadas. Neste caso, esquemas chamados *full-potential* (FP), onde a forma do potencial não sofre aproximações, são

altamente convenientes. Este é o caso do método FP-LAPW. Neste esquema, tanto o potencial quanto a densidade de carga são desenvolvidos em funções harmônicas esféricas na região das esferas atômicas (região I) e em série de Fourier na região intersticial (região II).

### 2.3.2 Funções de base no Método LAPW

Nosso objetivo é utilizar um conjunto conveniente de funções de base para resolver de maneira autoconsistente as equações de KS para um elétron em um cristal, a qual é escrita como

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right] \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{n\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.19)$$

onde  $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  é sua função de Bloch, com vetor de onda  $\vec{k}$  e pertencente à faixa de energia  $n$ . Os autovalores  $\varepsilon_{n\vec{k}}$  de KS são auto-energias que pertencem à faixa  $n$ . O potencial  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  é a soma dos potenciais que atuam no elétron: o potencial  $V_N$  devido aos núcleos, o potencial de Hartree  $V_H$  e o potencial de troca-correlação  $v_{\text{xc}}$ . Tanto  $V_H$  como  $v_{\text{xc}}$  dependem da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , onde

$$V_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.20)$$

e  $v_{\text{xc}}$  é a derivada funcional do funcional energia de troca e correlação com relação à densidade eletrônica,

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.21)$$

sendo a densidade  $\rho(\vec{r})$  dada pela soma sobre todos os estados  $n$  ocupados e sobre todos os pontos  $\vec{k}$  da primeira ZB:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n\vec{k}} |\Psi_{n\vec{k}}|^2. \quad (2.22)$$

Desse modo, parte-se de uma densidade de carga, obtida pela superposição de densidades atômicas, com a qual obtem-se os potenciais  $V_H$  e  $v_{xc}$ . Com isso, o conhecimento de  $V_{\text{eff}}$  permite a resolução autoconsistente das equações de KS. O conjunto de funções de base é obtido pelo método LAPW.

O. K. Andersen [8] e Koelling e Arbman [9] estenderam o método APW propondo um método onde as funções de base nas regiões esféricas atômicas (região **I**) dependem tanto das funções radiais  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$  como também de sua derivada parcial com relação à energia  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi) = \frac{\partial u_{\ell, E_\ell}(\xi)}{\partial E_\ell}$ . Com isto surgiu o método APW-linear, ou seja, o método LAPW.

No método LAPW a fragmentação do espaço é a mesma que no APW: regiões esféricas, que no máximo são tocantes, centradas nas posições atômicas (região denominada **I**) e região intersticial (região denominada **II**). A parte radial das funções de base dentro das esferas é formada por uma combinação linear das funções radiais  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$ , soluções da parte radial da equação de Schrödinger para a energia  $E_\ell$ , com as funções  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi)$ , soluções de

$$\left[ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} + V(\xi) - E_\ell \right] \xi \dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi) = \xi u_{\ell, E_\ell}. \quad (2.23)$$

As LAPW's são, então as funções de base dadas por:



$$\psi^{\text{LAPW}}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{\ell m} u_{\ell, E_\ell}(\xi) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi)] Y_{\ell m}(\hat{\xi}) & \vec{\xi} \in \text{I} \\ e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot (\vec{r}_j + \vec{\xi})} & \vec{\xi} \in \text{II} \end{cases} \quad (2.24)$$

onde  $\vec{r} = \vec{\xi} + \vec{r}_j$ ,  $\vec{G}_n$  é um vetor da rede recíproca,  $\vec{k}$  é um vetor da primeira ZB e  $\vec{\xi}$  é um vetor radial a partir do centro da esfera atômica localizada em  $\vec{r}_j$ . Os coeficientes  $A_{\ell m}$  e  $B_{\ell m}$  são determinados de tal maneira que em  $\vec{\xi} = \vec{R}$  (na superfície esférica) a função de dentro se ajuste de maneira contínua com a função de fora, assim como a sua derivada radial. Para efetuar este processo de ajuste, desenvolvemos a onda plana, definida na região intersticial, em harmônicos esféricos, da mesma maneira que no método APW, e os coeficientes  $A_{\ell m}$  e  $B_{\ell m}$  serão solução do sistema de equações

$$\begin{cases} A_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j, R) u_{\ell, E_\ell}(R) + B_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j, R) \dot{u}_{\ell, E_\ell}(R) = F_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j) j_\ell(k_n R) \\ A_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j, R) \left. \frac{\partial u_{\ell, E_\ell}}{\partial \xi} \right|_R + B_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j, R) \left. \frac{\partial \dot{u}_{\ell, E_\ell}}{\partial \xi} \right|_R = F_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j) \left. \frac{j_\ell(k_n \rho)}{\partial \xi} \right|_R, \end{cases} \quad (2.25)$$

sendo que  $F_{\ell m}(\vec{k}_n, \vec{r}_j) = 4 \pi i^\ell Y_{\ell m}(\hat{k}_n) e^{i(\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j)}$ .

### Normalização de $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$ e $\dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi)$

Se  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}^p(\xi)$  for uma solução da equação inhomogênea (2.23), então  $u_{\ell, E_\ell}^p(\xi) + C u_{\ell, E_\ell}(\xi)$ , com  $C$  arbitrário, também o será, pois  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$  é solução da equação homogênea. Na prática, é conveniente normalizar  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$  dentro da esfera e impor a ortogonalidade entre  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$  e  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi)$ . Assim, devemos ter que

$$\begin{aligned} \int_0^R \xi^2 u_{\ell, E_\ell}(\xi) d\xi &= 1 \\ \int_0^R \xi^2 u_{\ell, E_\ell}(\xi) \dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi) d\xi &= 0. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Para que as equações (2.26) sejam válidas basta que o valor de  $C$  seja dado por:

$$C = - \int_0^R \xi^2 u_{\ell, E_\ell}(\xi) \dot{u}_{\ell, E_\ell}^p(\xi) d\xi. \quad (2.27)$$

Devemos também lembrar que  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$  e  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi)$  são ortogonais a qualquer estado de caroço.

### Erros aceitos na linearização

Se a energia  $E_\ell$  diferir pouco da energia  $\varepsilon$  da faixa de energia, uma combinação linear de  $u_{\ell, E_\ell}(\xi)$  e  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi)$  irá reproduzir a função radial APW construída nesta energia  $\varepsilon$ , ou seja,

$$u_{\ell, \varepsilon}(\xi) = u_{\ell, E_\ell}(\xi) + (\varepsilon - E_\ell) \dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi) + \mathcal{O}[(\varepsilon - E_\ell)^2], \quad (2.28)$$

onde  $\mathcal{O}[(\varepsilon - E_\ell)^2]$  é o erro cometido nesta aproximação, que é quadrático na diferença entre a energia de linearização e a energia da faixa. Assim, o método LAPW introduz um erro de  $\mathcal{O}[(\varepsilon - E_\ell)^2]$  na função de onda e, conseqüentemente, um erro de  $\mathcal{O}[(\varepsilon - E_\ell)^4]$  na energia da faixa. A norma de  $u_{\ell, \varepsilon}(\xi)$ , utilizando as equações de ortogonalidade e normalização, dadas pelas expressões (2.26), se escreve:

$$\begin{aligned} |u_{\ell, \varepsilon}|^2 &= \int_0^R u_{\ell, E_\ell}^2(\xi) \xi^2 d\xi + 2(\varepsilon - E_\ell) \int_0^R u_{\ell, E_\ell}(\xi) \dot{u}_{\ell, E_\ell}(\xi) \xi^2 d\xi + \\ &+ (\varepsilon - E_\ell)^2 \int_0^R \dot{u}_{\ell, E_\ell}^2(\xi) \xi^2 d\xi = 1 + (\varepsilon - E_\ell)^2 |\dot{u}_{\ell, E_\ell}|^2. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Com estas escolhas a norma de  $\dot{u}_{\ell, E_\ell}$  nos fornece uma indicação da gama de valores de energia dentro da qual a aproximação linear é bastante razoável. São aceitáveis erros de linearização, na maior parte dos casos, aqueles onde  $|u_{\ell, E_\ell}| |\varepsilon - E_\ell| \leq 1$ .

O conjunto LAPW de funções de base deve ser construído de uma maneira conveniente de tal modo que a energia  $E_\ell$ , considerada no processo de linearização, esteja próxima à energia  $\varepsilon$  da faixa. Na maior parte dos casos é conveniente tomar  $E_\ell$  próximo à energia do centro da faixa e trabalhar somente com um valor para a energia. Entretanto, existem situações nas quais não se consegue uma escolha conveniente para os parâmetros que definem a energia de linearização. Isto ocorre quando se estuda as propriedades eletrônicas de sistemas que contenham átomos de metais de transição. Nestes casos existem estados que, devido ao seu valor de energia, deveriam ser definidos como estados de caroço, mas que, ao mesmo tempo, possuem densidade eletrônica relativamente estendida, apresentando probabilidade diferente de zero fora da região das esferas atômicas. Estes estados são chamados de estados de *semi-caroço*, e suas energias estão entre aquelas dos estados de caroço e as dos de valência. Estes estados não podem ser convenientemente tratados dentro da aproximação esférica utilizada para os estados de caroço e, para eles devemos trabalhar com os chamados "orbitais locais" (*local orbitals* - LO). A idéia é introduzir uma base mista para certos valores do momento angular  $\ell$  relativos a certos valores da energia de linearização. Esta base é denominada LAPW + LO e é formada pela LAPW usual, definida por

$$\psi(\vec{k}_n, \vec{r}) = \sum_{\ell m} [A_{\ell m} u_{\ell, E_1}(r) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell, E_1}(r)] Y_{\ell m}(\hat{r}), \quad (2.30)$$

acrescentada de mais um coeficiente associado ao orbital local, definido para o valor de  $\ell$  do estado de semi-caroço e, portanto, com outro valor  $E_2$  de energia de linearização, tal que

$$\psi_{\ell m}(\vec{r}) = [A_{\ell m} u_{\ell, E_1}(r) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell, E_1}(r) + C_{\ell m} u_{\ell, E_2}(r)] Y_{\ell m}(\hat{r}). \quad (2.31)$$

Os coeficientes  $A_{\ell m}$ ,  $B_{\ell m}$  e  $C_{\ell m}$  são determinados pelas condições de  $\psi_{\ell m}$  ser normalizada, nula e com derivada nula sobre a superfície das esferas atômicas, não sendo dependentes de  $\vec{k}_n$  [10]. Podemos, então, separar os níveis de energia e encontrar as energias de linearização, em três espécies de estados:

**Estados de Caroço:** estados que possuem densidades eletrônicas totalmente confinadas nas esferas atômicas, apresentando, geralmente, energias atômicas abaixo de -6,0 Ry. Os orbitais atômicos destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino usando-se um código computacional atômico totalmente relativístico [11], substituindo-se as equações para a função radial e para sua derivada, expressa pela equação (2.23), pelas correspondentes equações de Dirac.

**Estados de Semi-Caroço:** estados que não possuem as cargas eletrônicas totalmente confinadas na esfera atômica, mas uma pequena percentagem está fora dela. Geralmente possuem valores de energia entre -1,0 e -6,0 Ry. O melhor modo de tratar estes estados é através de orbitais locais (LO), onde uma extensão da base LAPW usual é utilizada. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS dentro do esquema escalar relativístico [12], com a base LAPW + LO.

**Estados de Valência:** estados mais altos ocupados que apresentam uma quantidade significativa de carga eletrônica fora da esfera atômica, possuindo, em geral, valores de energia acima de -1,0 Ry. Os orbitais destes estados são calculados autoconsis-

tentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS dentro do esquema escalar relativístico [12], com a base LAPW.

### Construção da Matriz Secular

As funções LAPW  $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r})$  são tomadas como um conjunto de funções de base para desenvolver os orbitais de KS, que são expressos, em termos destas, por:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n C_n \phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \sum_n C_n |\vec{k}_n\rangle \quad (2.32)$$

onde  $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{G}_n$ ,  $\vec{G}_n$  é um vetor da rede recíproca e  $\vec{k}$  um vetor na primeira ZB. Apesar de terem uma representação dual, as funções de base devem ser contínuas, com derivada contínua sobre a superfície das esferas atômicas. Os coeficientes  $C_n$  devem ser obtidos variacionalmente e uma minimização de  $\langle \varphi | H | \varphi \rangle$ , sujeita ao vínculo  $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ , leva à equação secular

$$\sum_n [ \langle \vec{k}_{n'} | H | \vec{k}_n \rangle - \lambda \langle \vec{k}_{n'} | \vec{k}_n \rangle ] C_n = 0. \quad (2.33)$$

A convergência do conjunto de funções de base é controlada pelo parâmetro  $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}}$  onde  $R_{\text{MT}}$  é o menor dos raios das esferas atômicas do sistema e  $K_{\text{máx}}$  é o maior módulo tomado para  $\vec{G}_n$ . As condições de contorno fornecem uma receita prática a qual permite determinar a relação entre o valor máximo do momento angular  $\ell_{\text{máx}}$  na representação esférica e o valor máximo  $K_{\text{máx}}$  para a representação da onda plana. O ajuste entre estes dois valores máximos, associados nos desenvolvimentos das funções de base nas duas regiões do espaço, pode ser realizado se notarmos que fixando  $\ell = \ell_{\text{máx}}$  teremos  $2\ell_{\text{máx}}$  nodos sobre a esfera atômica, cuja circunferência

tem raio  $R = R_{\text{MT}}$ , ou seja, em uma curva de comprimento  $2\pi R_{\text{MT}}$  temos  $\frac{\ell_{\text{máx}}}{\pi R_{\text{MT}}}$  nodos, em unidades atômicas. Por outro lado,  $K_{\text{máx}}$  corresponde a uma onda plana com  $\frac{K_{\text{máx}}}{\pi}$  nodos, também em unidades atômicas. Igualando estas duas razões temos o critério  $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = \ell_{\text{máx}}$ , que é uma relação que, na prática, funciona razoavelmente bem quando  $6 \leq R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} \leq 9$ . Para calcular os elementos de matriz que aparecem em (2.33) podemos decompô-los em componentes provenientes das regiões **I** e **II**. Além disso, podemos separar o termo correspondente a  $\ell = 0$  (parte esférica) dos termos onde  $\ell \neq 0$  (parte não esférica) e assim temos

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k} + \vec{G}' | \vec{k} + \vec{G} \rangle = S_{G'G} = \sum_i S_{G'G}^i + \int_{\text{célula-esfera}} \frac{e^{i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}}}{\Omega} d\vec{r}, \quad (2.34)$$

onde  $\vec{k}' = \vec{G}' + \vec{k}$  e  $\vec{k} = \vec{G} + \vec{k}$ ,  $\Omega$  é o volume da célula e  $S_{G'G}^i$  a integral dentro da  $i$ -ésima esfera atômica

$$S_{G'G}^i = \int_{\text{esfera}} \varphi_{\vec{k}+\vec{G}'}^*(\vec{\xi}_i) \varphi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{\xi}_i) d\xi_i. \quad (2.35)$$

Da mesma forma, podemos escrever o elemento de matriz  $\langle \vec{k}' | H | \vec{k} \rangle$ , representado pela notação  $H_{G'G} = \langle G' | H | G \rangle$  da seguinte forma:

$$H_{G'G} = \int_{\text{célula}} \varphi_{\vec{k}+\vec{G}'}^*(\vec{r}) [-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})] \varphi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Para a resolução desta parcela é necessário buscar um desenvolvimento para o potencial coulombiano  $V_c(\vec{r})$  assim como para a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  que seja conveniente para ser utilizado no método LAPW. Desse modo, na região **I**, ou seja, dentro das esferas atômicas, eles serão desenvolvidos em harmônicos esféricos

$$\begin{cases} V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}), \end{cases} \quad (2.37)$$

e, na região intersticial (região II), em série de Fourier:

$$\begin{cases} V(\vec{r}) = \sum_n V_{\vec{K}_n} e^{i \vec{K}_n \cdot \vec{r}} \\ \rho(\vec{r}) = \sum_n \rho_{\vec{K}_n} e^{i \vec{K}_n \cdot \vec{r}}. \end{cases} \quad (2.38)$$

Com a finalidade de otimizar os valores  $(\ell, m)$ , que devem ser tomados na expansão harmônica, pode-se definir, se desejável, sistemas de coordenadas locais, para cada esfera atômica, de acordo com a simetria do grupo pontual a que pertence o sistema.

Para a determinação do potencial coulombiano, partimos da equação de Poisson

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = -8\pi\rho(\vec{r}), \quad (2.39)$$

que, no espaço recíproco, se reduz a

$$V_c(K) = \frac{8\pi\rho(K)}{K^2}. \quad (2.40)$$

Acontece, porém, que dentro da região atômica a função  $\rho(\vec{r})$  varia muito rapidamente e contém, ainda, funções do tipo delta na descrição das densidades nucleares. Este comportamento da função densidade dentro da região atômica faz com que as transformadas de Fourier  $\rho(K)$  não sejam convergentes. Para contornar esta situação, M. Weinert [13] desenvolveu um método, conhecido como método da pseudocarga,

onde: (i) a densidade de carga na região intersticial se ajusta suavemente com a componente confinada na esfera atômica, componente esta que varia rapidamente; (ii) o potencial coulombiano fora da esfera depende somente da carga fora da esfera e dos multipolos das cargas existentes dentro da esfera; (iii) na região intersticial as ondas planas fornecem uma descrição completa para a densidade de carga e, portanto, podemos adicionar qualquer função que esteja confinada somente na esfera, que sua transformada de Fourier será nula na região intersticial. Um desenvolvimento sucinto do método da pseudocarga está apresentado no apêndice B.

### Energia Total

A energia total do sistema é uma grandeza de suma importância nos cálculos. É a partir dela que se calcula a configuração mais estável para o sistema, as energias de formação de defeitos e impurezas e as energias de transição entre diferentes estados de carga da impureza presente no material.

Na aproximação LAPW a expressão para a energia total proveniente do método DFT é reescrita de tal modo que sejam cancelados os termos presentes nas interações íon-íon e no termo de Hartree. Para que isto seja efetuado, substitui-se o termo que contém o potencial de Hartree ( $\frac{1}{2} \int V_H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ , com  $V_H$  dado pela expressão (2.20)), pelo potencial coulombiano total

$$V_C = \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.41)$$

e, o que sobra do termo de interação íon-íon é o termo de Madelung com a parcela divergente cancelada. Assim, a energia total do sistema será



$$\begin{aligned}
E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} V_M(\alpha) + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + \\
- \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.42)
\end{aligned}$$

onde a soma é sobre os orbitais ocupados, incluindo os estados de caroço,  $\rho(\vec{r})$  é a densidade total (estados de valência e de caroço),  $\varepsilon_{xc}$  é a densidade de energia de troca e correlação,  $Z_{\alpha}$  é a carga nuclear do átomo  $\alpha$  e  $V_M(\alpha)$ , no termo de Madelung, é o potencial coulombiano no núcleo menos a auto-contribuição  $\frac{Z_{\alpha}}{r}$ . Isto é determinado tomando-se a componente  $\ell = 0$  do potencial coulombiano sobre a superfície das esferas e, utilizando-se a aproximação de função de Green, calcula-se o potencial dentro das esferas (região I), sem a inclusão da densidade de carga nuclear.

## 2.4 Esquema da Supercélula

No estudo teórico de estruturas de faixas convencional, todas as informações sobre um sistema periódico podem ser obtidas realizando-se cálculos dentro de uma célula primitiva que, por definição, contém o menor número de átomos necessários para reproduzir o cristal como um todo por meio de translações da rede. A classificação dos estados cristalinos é feita através do vetor de onda  $\vec{k}$  que varia dentro da primeira Zona de Brillouin desta célula primitiva (ZBP). Em sistemas aperiódicos não podemos definir uma célula unitária periódica. No entanto, podemos ainda usar métodos de cálculos de estrutura de faixas utilizando o tratamento de supercélulas, selecionando uma região de interesse e que é repetida periodicamente no espaço. Em princípio, somente no limite de uma supercélula infinitamente grande é que os resultados obtidos

com este processo de cálculo convergiriam para as propriedades do sistema aperiódico. Quando a aperiodicidade for local, como no caso de impurezas profundas em semicondutores, o método da supercélula é conveniente, e amplamente utilizado, para se determinar as posições dos níveis de energia das impurezas relativamente aos extremos da faixa de energia proibida do cristal puro. Com o propósito de evitar, neste tipo de simulação, uma grande dispersão nos níveis de energia da impureza, indicando interação entre impurezas em supercélulas vizinhas, é essencial a inclusão de um número suficientemente grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada. As relaxações iônicas também podem ser restringidas no caso de uma escolha inadequada do tamanho da supercélula.

O método da supercélula foi proposta em 1972 por Debrovorskii *et al.* [14] e analisada em detalhes por R. A. Evarestov *et al.* [15]. Neste esquema, as supercélulas são obtidas por meio de uma transformação linear e simétrica dos vetores de base da rede hospedeira e contém um número inteiro  $L$  de células primitivas. Consequentemente, o vetor de onda  $\vec{k}$  varia dentro da primeira Zona de Brillouin da supercélula (ZBSC), que é menor que ZBP, e seu volume é  $L^{-1}$  do volume da ZBP. Quer utilizemos uma célula primitiva, quer uma supercélula, o número de estados cristalinos será mantido o mesmo, apesar de suas classificações serem diferentes e dependerem da supercélula adotada. Assim, qualquer que seja o tipo de supercélula considerada, os estados cristalinos estarão diretamente relacionados com aqueles da célula primitiva pois, um único ponto  $\vec{k}$  na ZBSC deve ser equivalente a  $L$  pontos  $\vec{k}$  na ZBP. O espectro de níveis de energia da supercélula, determinado em um único ponto da ZBSC, por exemplo, no ponto  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ), será equivalente a se considerar  $L$  pontos na ZBP.

Um estudo sistemático das propriedades de um cristal com impureza profunda, realizado utilizando-se supercélulas de diferentes tamanhos, pode nos fornecer uma estimativa das incertezas computacionais provenientes das interações artificiais entre impurezas localizadas em supercélulas adjacentes. Se atingíssemos o limite de uma supercélula infinitamente grande, as bandas seriam planas e todos os pontos do espaço recíproco seriam equivalentes. Caso contrário, devemos procurar, nestes sistemas aperiódicos, simulados periodicamente, um conjunto de pontos  $\vec{k}$  que minimize as interações espúrias entre a impureza e sua imagem [16].

No estudo dos efeitos causados pelas impurezas em estruturas cristalinas, a supercélula do cristal perfeito deve ser escolhida de tal modo que se possa simular os estados do cristal perfeito nos pontos de alta simetria da ZBP, em sua estrutura de faixas ou, pelo menos, que se possa estabelecer uma relação entre estes pontos e suas novas posições na ZBSC. É de grande interesse portanto, determinar as relações entre os vetores primitivos da célula primitiva e os das supercélulas, bem como entre os vetores de suas redes recíprocas.

Para o estudo das impurezas em 3C-SiC, utilizamos supercélulas com redes cúbicas de corpo centrado (BCC) e de faces centradas (FCC), que contêm um número inteiro da células primitivas cúbicas FCC que descreve o cristal puro. A supercélula BCC compreende 16 células primitivas (32 átomos) e a supercélula FCC compreende 27 células primitivas (54 átomos).

### 2.4.1 Supercélulas para o Politipo Cúbico

Sejam  $\vec{a}_i(R_1)$  ( $i = 1, 2, 3$ ) os vetores de translação básicos da rede primitiva, de tipo  $R_1$ , e  $\vec{A}_j(R_2)$  ( $j = 1, 2, 3$ ) os vetores básicos de uma supercélula, de tipo  $R_2$ , de mesma simetria pontual. A relação entre estes vetores será dada por:

$$\vec{A}_j(R_2) = \sum_i \ell_{ji}(R_2R_1)\vec{a}_i(R_1), \quad (2.43)$$

onde os coeficientes  $\ell_{ji}$  são todos inteiros e formam uma matriz  $\ell$  com determinante  $|\det \ell| = L$ , definindo a transformação da rede  $R_1$  na rede  $R_2$ .

Os novos vetores  $\vec{A}_j(R_1)$  possuem orientações bem definidas com relação aos elementos de simetria pontual das redes, expressos pela transformação simétrica (2.43).

Na forma matricial temos:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_1 \\ \vec{A}_2 \\ \vec{A}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell_{11} & \ell_{12} & \ell_{13} \\ \ell_{21} & \ell_{22} & \ell_{23} \\ \ell_{31} & \ell_{32} & \ell_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

A forma particular da matriz  $\ell$  irá definir tanto o volume da supercélula quanto o tipo da rede de Bravais. O volume  $V = \vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2 \times \vec{A}_3$  da supercélula pode ser desenvolvido em termos dos vetores  $\vec{a}_i$  da célula primitiva

$$V = \vec{A}_1 \cdot \sum_i \ell_{2i}\vec{a}_i \times \sum_j \ell_{3j}\vec{a}_j = \vec{A}_1 \cdot \sum_{ij} \ell_{2i}\ell_{3j}\vec{a}_i \times \vec{a}_j, \quad (2.45)$$

ou ainda, desenvolvendo  $\vec{A}_1$

$$V = \det \ell (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = |\det \ell| V_0, \quad (2.46)$$

onde  $V_0$  é o volume da célula primitiva.

A transformação descrita na equação (2.43) gera também as transformações para os vetores básicos de translação da rede recíproca da supercélula, representados por  $\vec{g}_i$  e definidos por :

$$\vec{g}_i = \frac{2\pi}{V} \vec{A}_j \times \vec{A}_k = \frac{2\pi}{V} \sum_{i,j} \ell_{2i} \ell_{3j} \vec{a}_i \times \vec{a}_j. \quad (2.47)$$

Para o vetor  $\vec{g}_1$ , por exemplo, podemos escrever, na forma matricial, que:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{V} \begin{pmatrix} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 & \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 & \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \\ \ell_{21} & \ell_{22} & \ell_{23} \\ \ell_{31} & \ell_{32} & \ell_{33} \end{pmatrix}, \quad (2.48)$$

ou, em termos dos vetores recíprocos  $\vec{G}_i$  da célula primitiva, onde  $\vec{G}_i = \frac{2\pi}{V_0} \vec{a}_j \times \vec{a}_k$ , encontramos a seguinte relação:

$$\vec{g}_1 = \frac{1}{\det \ell} \begin{pmatrix} \vec{G}_1 & \vec{G}_2 & \vec{G}_3 \\ \ell_{21} & \ell_{22} & \ell_{23} \\ \ell_{31} & \ell_{32} & \ell_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

Assim, se uma supercélula contém  $L$  células primitivas, o vetor de onda  $\vec{k}$  irá variar em uma zona de Brillouin que possui um volume equivalente a  $1/L$  da zona de Brillouin primitiva. A transformação direta (2.43) da rede direta é acompanhada pela transformação

$$g_j(\tilde{\Gamma}_2) = \sum_i (\ell^{-1}(\tilde{\Gamma}_2 \tilde{\Gamma}_1))_{ij} \vec{G}_i(\tilde{\Gamma}_1) \quad (2.50)$$

da rede recíproca. Se a transformação (2.43) for simétrica, então (2.50) também o será. Os vetores  $g_j(\tilde{\Gamma}_2)$  que definem a nova ZBSC são muito importantes na geração de pontos especiais [15].

Ilustraremos agora, alguns casos que serão de nosso interesse no cálculo das propriedades de impurezas em carbeto de silício (SiC). Neste caso, partindo da célula primitiva, que caracteriza o cristal em estudo, podemos construir supercélulas de formas diversas, dependendo do politipo estudado e do número de átomos necessários para descrever corretamente as propriedades a serem estudadas.

Mostraremos, a seguir, como geramos os dois tipos de supercélulas para o politipo 3C-SiC, cuja estrutura cristalina é FCC com uma base de dois átomos (estrutura cristalina zinc-blende). Neste caso, podemos montar inúmeros tipos de supercélulas partindo dos parâmetros de rede  $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Em particular, estamos interessados, neste trabalho, na supercélula contendo 54 átomos que corresponde a uma supercélula FCC e na supercélula contendo 32 átomos que corresponde a uma supercélula BCC.

### **Supercélulas de 3C-SiC com 54 átomos**

A construção da supercélula contendo 54 átomos exige a transformação dos vetores de uma rede FCC, cúbica de faces centradas, com dois átomos por célula primitiva, nos vetores de uma supercélula ainda cúbica de faces centradas. Neste caso, os vetores de translação básicos para a rede inicial são:

$$\begin{aligned}
\vec{a}_1(R_1) &= \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}); \\
\vec{a}_2(R_1) &= \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}); \\
\vec{a}_3(R_1) &= \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k});
\end{aligned}
\tag{2.51}$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede para o cristal puro.

Os vetores de translação básicos para a nova rede composta por supercélulas estarão relacionados com os da primitiva por meio de

$$\vec{A}_i(R_2) = 3 \vec{a}_i, \quad i = 1, 2, 3
\tag{2.52}$$

ou, na forma matricial

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_1 \\ \vec{A}_2 \\ \vec{A}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix}
\tag{2.53}$$

cujo determinante é  $L = 27$ . Assim, o volume da supercélula e o número de átomos nela contido será 27 vezes o da célula primitiva. Os vetores da rede recíproca serão dados então por:

$$\begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \vec{g}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{G}_1 \\ \vec{G}_2 \\ \vec{G}_3 \end{pmatrix},
\tag{2.54}$$

e o volume da ZBSC será agora  $\frac{1}{27}$  do volume da ZBP.

### Supercélula de 3C-SiC com 32 Átomos

Para a construção da supercélula de 32 átomos, que é uma rede cúbica de corpo centrado, de parâmetro de rede  $2a$ , é necessário transformar os vetores de uma rede primitiva cúbica de faces centradas, com dois átomos por célula, em vetores de uma supercélula cúbica, de corpo centrado, de vetores primitivos dados por:

$$\begin{aligned}\vec{B}_1 &= \vec{A}_1(R_2) = \frac{2a}{2}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) = 3\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3; \\ \vec{B}_2 &= \vec{A}_2(R_2) = \frac{2a}{2}(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) = -\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2 - \vec{a}_3; \\ \vec{B}_3 &= \vec{A}_3(R_2) = \frac{2a}{2}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) = -\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + 3\vec{a}_3;\end{aligned}\tag{2.55}$$

ou, na forma matricial

$$\begin{pmatrix} \vec{B}_1 \\ \vec{B}_2 \\ \vec{B}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix},\tag{2.56}$$

cujos determinantes da matriz de transformação é 16. Os vetores recíprocos da supercélula serão, então:

$$\begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \vec{g}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{G}_1 \\ \vec{G}_2 \\ \vec{G}_3 \end{pmatrix}.\tag{2.57}$$

O volume da supercélula, assim como o número de átomos nela contidos, será 16 vezes o da célula primitiva e o volume da ZBSC será  $\frac{1}{16}$  do volume da ZBP.



Com as relações entre os vetores recíprocos das supercélulas e os da célula primitiva, podemos determinar quais os pontos da Zona de Brillouin primitiva que são equivalentes ao ponto  $\Gamma$  da Zona de Brillouin da supercélula. A tabela 2.4.1 mostra os pontos equivalentes da célula primitiva da rede de Bravais zinc-blende com o ponto  $\Gamma$  das supercélulas de 16, 32 e 54 átomos.

Tabela 2.1: Pontos equivalentes da célula primitiva da rede de Bravais zinc-blende com o ponto  $\Gamma$  das supercélulas de 16, 32 e 54 átomos, onde  $V_0 = \frac{2a^3}{8}$  e os vetores da rede primitiva são  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j})$ ;  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k})$ ;  $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k})$ .

Tipo de rede de Bravais	Vetores da célula	átomos por célula	Volume da BZ	Pontos Equivalentes ao ponto $\Gamma$
FCC	$\vec{a}_1; \vec{a}_2; \vec{a}_3$	2	$V_0$	$\Gamma$
FCC	$2\vec{a}_1; 2\vec{a}_2; 2\vec{a}_3$	16	$8V_0$	$\Gamma, 3X, 4L$
BCC	$\vec{b}_1 = 3\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3$ $\vec{b}_2 = -\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2 - \vec{a}_3$ $\vec{b}_3 = -\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + 3\vec{a}_3$	32	$16V_0$	$\Gamma, 3X, 12\Sigma$
FCC	$3\vec{a}_1; 3\vec{a}_2; 3\vec{a}_3$	54	$27V_0$	$\Gamma, 6\Delta, 12\Sigma, 8\Lambda$

Estudos de impurezas de metal de transição 3d em carbeto de silício no politipo cúbico, dentro do modelo da supercélula foram efetuados utilizando-se supercélulas com 32 e 54 átomos.

## 2.4.2 Supercélulas para o Politipo 2H-SiC

Para o politipo hexagonal 2H-SiC a rede de Bravais é hexagonal, definida pelos parâmetros  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ , onde a estrutura cristalina é hcp com uma base de dois átomos. Neste caso, os vetores básicos de translação da supercélula podem se orientar de diferentes maneiras em relação aos vetores básicos de translação da rede inicial: tanto paralelo a eles como rotacionados de certos ângulos  $\theta$  ao redor do eixo  $z$ . Transformações simétricas podem levar os vetores primitivos de sistemas hexagonais em uma supercélula também hexagonal. A célula convencional é descrita pelos vetores:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1(R_1) &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{i} - \hat{j}) \\ \vec{a}_2(R_1) &= a\hat{j} \\ \vec{a}_3(R_1) &= c\hat{k}.\end{aligned}\tag{2.58}$$

Seu volume é  $V_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ . A supercélula hexagonal terá vetores:

$$\begin{aligned}\vec{A}_1(R_2) &= n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \\ \vec{A}_2(R_2) &= -n_2\vec{a}_1 + (n_1 - n_2)\vec{a}_2 \\ \vec{A}_3(R_2) &= n_3\vec{a}_3,\end{aligned}\tag{2.59}$$

onde  $n_1, n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. Os vetores  $\vec{A}_1(R_2)$  e  $\vec{A}_2(R_2)$  formam um ângulo de  $120^\circ$  entre si e têm módulos iguais, enquanto o vetor  $\vec{A}_3(R_2)$  é paralelo ao vetor  $\vec{a}_3(R_1)$ . A relação matricial entre os vetores primitivos definidos em (2.58) e os vetores

definidos em (2.59) é então descrita por:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_1(R_2) \\ \vec{A}_2(R_2) \\ \vec{A}_3(R_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & 0 \\ -n_2 & (n_1 - n_2) & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

O módulo dos vetores  $\vec{A}_1(R_2)$  e  $\vec{A}_2(R_2)$  é  $A^2 = n_1(n_1 - n_2) + n_2^2$  e o volume da supercélula é  $V = A^2 n_3 V_0$ .

Os vetores da rede recíproca da supercélula estão relacionados com os da célula convencional por meio de:

$$\begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \vec{g}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{A^2} \begin{pmatrix} (n_1 - n_2) & n_2 & 0 \\ -n_2 & n_1 & 0 \\ 0 & 0 & A^2/n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{G}_1 \\ \vec{G}_2 \\ \vec{G}_3 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

Da mesma forma que para a estrutura cúbica, podemos encontrar, para o politipo 2H, os vários vetores unitários, o número total de átomos na supercélula e o número de pontos  $k$  da Zona de Brillouin da célula convencional que é equivalente ao ponto  $\Gamma$  da Zona de Brillouin da supercélula, todas tendo rede de Bravais uma célula hexagonal. Apresentamos na tabela 2.4.2 os pontos equivalentes da célula primitiva da rede de Bravais da estrutura wurtzita com o ponto  $\Gamma$  das supercélulas de 12, 16, 28, 36 e 56 átomos.

Estudos de impurezas de Ti em carbeto de silício no politipo 2H, dentro do modelo da supercélula, foram efetuados utilizando-se a supercélula com os parâmetros de rede  $A=B=\sqrt{7}a$  e  $C=2c$ , que corresponde a uma supercélula com 56 átomos.

Tabela 2.2: Pontos equivalentes da célula primitiva da rede de Bravais hexagonal convencional com o ponto  $\Gamma$  das supercélulas, onde  $V_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ , os vetores da célula primitiva são  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{i}-\hat{j})$ ,  $\vec{a}_2 = a\hat{j}$  e  $\vec{a}_3 = c\hat{k}$ , e os números inteiros  $n_1 n_2 n_3$  estão definidos na equação (2.59).

# de átomos 2H	Parâmetro de rede	# inteiros $n_1 n_2 n_3$	Volume da BZ	Pontos Equivalentes ao ponto $\Gamma$
4	$a$	1 1 1	$V_0$	$\Gamma$
12	$\sqrt{3}a$	2 1 1	$3V_0$	$\Gamma, 3K$
16	$2a$	2 2 1	$4V_0$	$\Gamma, 3M$
28	$\sqrt{7}a$	3 1 1	$7V_0$	$\Gamma, 6(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}, 0)$
36	$3a$	3 3 1	$9V_0$	$\Gamma, 2K, 6(\frac{1}{3}, 0, 0)$
56	$\sqrt{7}a$	3 1 2	$14V_0$	$\Gamma, A, 6(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}, 0), 6(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}, \frac{1}{2})$

## Capítulo 3

# Propriedades do Carbeto de Silício

### 3.1 Introdução

O primeiro diodo emissor de luz (Light Emitting Diode - LED) manufaturado utilizando-se o carbeto de silício (SiC), foi apresentado ao mundo em 1907 [17]. Em 1955, J. A. Lely [18] desenvolveu um novo conceito em crescimento de cristais de SiC de alta qualidade, o que propiciou uma intensificação nas pesquisas deste material, levando a realização de uma primeira conferência dedicada a este material, a qual teve lugar em Boston, em 1959. No entanto, o rápido crescimento e o sucesso do desenvolvimento da tecnologia baseada em Si, devido a sua grande abundância na natureza e baixo custo, fez com que o interesse neste novo material diminuísse. Entretanto, em 1978, Tairov e Tvestkov [19] desenvolveram uma técnica de produção de substratos mais eficiente e barata, o que fez com que as pesquisas relacionadas ao SiC fossem retomadas de maneira bem mais intensa. Em 1987, nos EUA, o laboratório Cree [20] foi fundado, tornando-se o primeiro e, até hoje, um dos únicos centros de pesquisas a vender

substratos de SiC.

O grande progresso apresentado nas técnicas de crescimento de cristais de SiC [21] tem permitido um grande avanço no desenvolvimento de dispositivos para aplicações tecnológicas. Este material é muito atrativo para a confecção de dispositivos eletrônicos, tais como transistores, capacitores e detectores de ultravioleta, devido a sua alta condutividade térmica, a grande largura da faixa de energia proibida e a sua grande dureza, que somente é menor do que a do diamante e a do nitreto de boro. Por ser grande a largura de sua faixa de energia proibida, os dispositivos baseados em SiC podem trabalhar em condições que exijam altas temperaturas, em torno de 600°C, e sob campos elétricos intensos, da ordem de dez vezes maiores do que aqueles suportados por dispositivos manufaturados com Si.

Uma das aplicações importantes que podemos destacar é a produção de microondas de alta potência, úteis para a retransmissão de imagens via satélites. Estas microondas são geralmente produzidas por Klystron, um tubo de vácuo em que elétrons acelerados emitem microondas. No entanto, a produção de microondas por meio destes tubos é um processo ineficiente e caro, pois metade da energia produzida é dissipada sob a forma de calor. Uma alternativa para aumentar a eficiência e reduzir o custo da produção destas microondas é a substituição destes tubos por dispositivos que possam ser fabricados em grande escala e que, ao mesmo tempo, possam ser produzidos de uma forma mais econômica. Semicondutores como Si e GaAs não são indicados para a confecção destes dispositivos uma vez que não funcionam bem nas altas temperaturas envolvidas no processo, sendo o SiC o mais indicado para a produção destas microondas.

Uma outra área importante onde os dispositivos baseados em SiC são úteis é a do monitoramento e controle de máquinas de combustão interna, pois poderiam melhorar a eficiência dos combustíveis utilizados, contribuindo para a redução da emissão de poluentes. Este controle é feito, em geral, com dispositivos de Si, que podem trabalhar a temperaturas de, no máximo 125°C. Porém, se os dispositivos fossem de SiC, estes poderiam ser colocados em contato direto com cilindros quentes, reduzindo o número de fios e conectores envolvidos no sistema, propiciando medidas e controles mais precisos e confiáveis da emissão de poluentes. O funcionamento de aeronaves espaciais e comerciais poderia também ser modificado drasticamente se os sensores responsáveis por seu rendimento pudessem também trabalhar a temperaturas elevadas. Estes dispositivos baseados em SiC permitiriam, assim, a substituição dos dispendiosos sistemas de refrigeração que são atualmente necessários para evitar o super aquecimento da parte eletrônica do sistema.

Desse modo, devido às limitações em se trabalhar com dispositivos baseados em Si em ambientes extremos, tais como altas temperaturas, altas voltagens, altas frequências e campos elétricos intensos, o crescimento do interesse em novas pesquisas envolvendo SiC está aumentando rapidamente devido às amplas perspectivas de novas e interessantes aplicações.

## 3.2 Politipos

Um dos aspectos que torna o carbeto de silício um material tão fascinante é a sua ocorrência em várias estruturas cristalinas estáveis, com a mesma composição química,

denominadas politipos. Estas estruturas apresentam propriedades físicas distintas que influenciam suas principais propriedades eletrônicas, tais como, localização do mínimo da banda de condução na Zona de Brillouin, massa efetiva dos elétrons, degenerescência das bandas e largura da faixa de energia proibida. São conhecidos mais de 200 politipos de carbeto de silício que se cristalizam em estruturas binárias Si-C, construídas de camadas idênticas que diferem, quanto ao seu posicionamento, em camadas cúbicas ou hexagonais, com número diferente de camadas por célula unitária. Assim, os vários politipos de SiC são distinguidos, entre si, pela maneira na qual os planos de átomos são empilhados em uma certa direção. Eles têm sido designados pela notação proposta por Ramsdell [22], que consiste em designar um certo politipo por um número natural  $n$ , que designa o número de camadas por célula primitiva na direção perpendicular ao plano basal, e um símbolo alfabético em letra maiúscula, que caracteriza o tipo de célula de Bravais, tal que C designa uma célula cúbica, H uma célula hexagonal e R uma célula romboédrica. O politipo 3C-SiC possui um empilhamento cúbico puro de bicamadas de Si-C na direção [111] do cristal, o qual é conhecido como estrutura cristalina zinc-blende, e o politipo 2H-SiC possui um empilhamento hexagonal puro na direção [0001] do cristal, o qual é conhecido como estrutura cristalina do tipo wurtzita. Os outros politipos possuem combinações hexagonais (H) ou romboédricas (R) destas sequências de empilhamento, com  $n$  camadas de Si-C na célula primitiva. Desse modo, o politipo 3C corresponde ao empilhamento ABCABC, o politipo 2H ao empilhamento ABAB, o politipo 4H ao empilhamento ABCBA, o politipo 6H ao empilhamento ABCACBA, etc. Na figura (3.1) apresentamos as estruturas correspondentes aos politipos 3C, 2H e 4H.



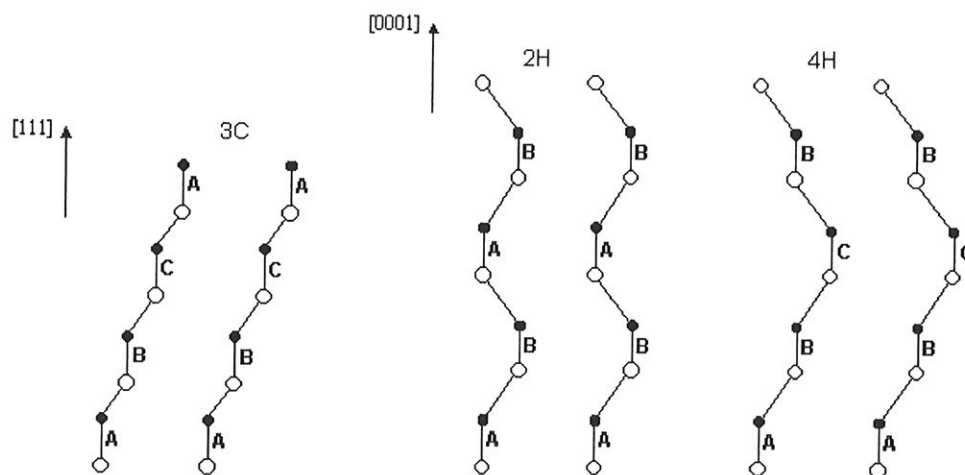


Figura 3.1: Arranjo dos átomos para os politipos 3C, 2H e 4H, onde os círculos vazios e cheios representam os átomos de C e Si, respectivamente.

Uma outra importante característica destes politipos é o número de sítios não equivalentes na célula primitiva. Os politipos  $nH$  apresentam  $(n-2)$  sítios hexagonais (h) e dois sítios quase-cúbicos (k). O politipo 3C apresenta somente sítios cúbicos (k). Existem algumas teorias para explicar porque o SiC se cristaliza nestes vários politipos e também quais os fatores que privilegiam a formação de um ou outro politipo, mas, até o presente momento, nenhuma é completamente satisfatória.

Para todos os politipos, a distância entre átomos de Si ou C é de aproximadamente  $3,1 \text{ \AA}$  [23], enquanto que a distância Si-C é em torno de  $1,9 \text{ \AA}$ . A altura de uma célula unitária não cúbica varia de acordo com as diferentes estruturas cristalinas e, portanto, a proporção  $c/a$  varia de um politipo ao outro. A distância entre dois planos de Si ou C, na direção perpendicular ao plano basal, para os politipos não cúbicos, é aproximadamente igual a  $2,5 \text{ \AA}$ . Taylor e Jones [24] utilizaram a técnica de difração de raios X para determinar os parâmetros de rede dos politipos 3C, 4H e 6H

# **C.C.I.F.U.S.P.**

**Name:** karina  
**Host:** mestre.if.usp.br  
**Printer:** hp4si\_singlex  
**Date:** Wed Feb 26 14:38:48 2003

como uma função da temperatura.

A partir de medidas ópticas [23], é conhecido que todos os politipos apresentam o máximo de suas bandas de valência no centro da Zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ). Entretanto, a localização do mínimo da banda de condução, no espaço  $k$ , depende do politipo. Para o politipo 3C o mínimo da banda está localizado no ponto X. Para os politipos hexagonais este mínimo se localiza no ponto K para o politipo 2H e no ponto M para os politipos 4H e 6H. Todos os politipos apresentam faixas proibidas de energia indiretas cujas larguras aumentam monotonicamente com a hexagonalidade dos politipos. Apresentamos na tabela 3.1 algumas características eletrônicas dos politipos cúbicos e hexagonais de SiC, assim como seus *bulk moduli* (módulos de compressibilidade volumétrica - B), hexagonalidade, energia de coesão e entalpia de formação.

### 3.3 Resultados

O estudo teórico das propriedades físicas de impurezas em materiais semicondutores, através de simulações computacionais utilizando o modelo da supercélula, exige que os sistemas a serem estudados, em suas estruturas cristalinas perfeitas, estejam bem descritos em termos de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Neste contexto, torna-se importante e fundamental um estudo detalhado destas propriedades as quais são obtidas com a simulação do material através de sua célula primitiva e da supercélula perfeita, que será utilizada posteriormente para o estudo das impurezas. Neste capítulo mostraremos estes resultados.

Tabela 3.1: Valores experimentais do parâmetro de rede (a), hexagonalidade (h), relação c/a, energia da faixa proibida indireta ( $E_g$ ), *Bulk modulus* (módulo de compressibilidade volumétrica - B), ponto  $\vec{k}$  onde se localiza o mínimo de energia da banda de condução (CBM), energia de coesão ( $E_c$ ) e entalpia de formação ( $\Delta_f H$ ) para os politipos 3C, 2H, 4H e 6H de SiC.

Politipo	a(Å) <sup>(a)</sup>	h	c/a <sup>(a)</sup>	B(Mbar) <sup>(b)</sup>	$E_g$ (eV) <sup>(a)</sup>	CBM <sup>(a)</sup>	$E_c$ (eV) <sup>(c)</sup>	$-\Delta_f H$ (eV) <sup>(c)</sup>
3C	4,360	0,0	1,000	2,24	2,42	X	-12,67	0,677
2H	3,076	1,0	1,637	—	3,33	K	—	0,651
4H	3,073	0,5	3,265	—	3,27	M	—	0,651
6H	3,081	0,33	4,907	—	3,02	M	—	0,651

(<sup>a</sup>) Ref. [23]; (<sup>b</sup>) Ref. [25]; (<sup>c</sup>) Ref. [26]

Escolhemos, para os átomos de Si e C, esferas atômicas não superpostas e não tocantes, cujos raios são  $r_{Si} = 1,5$  u.a. e  $r_C = 1,2$  u.a.. As funções 1s do átomo de C e 1s e 2s do átomo de Si foram consideradas como estados de caroço. O estado 2p do átomo de Si foi tratado como estado de semi-caroço e todos os outros estados de energias mais altas foram tratados como estados de valência. Nas regiões atômicas utilizamos um conjunto de funções de base harmônicas esféricas com número azimutal máximo  $\ell = 10$  e contribuições não esféricas foram incluídas com número azimutal máximo  $\ell_{ne} = 4$ .

As iterações autoconsistentes foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, estavam estabilizadas em valores menores do que  $10^{-4}$  eV por célula primitiva e  $10^{-5}$  cargas eletrônicas por átomo,

respectivamente.

Nos cálculos autoconsistentes da matriz hamiltoniana, utilizamos um conjunto de funções de base de ondas planas para a região intersticial onde vetores de onda menores que  $n/R_{MT}$  foram utilizados, onde  $R_{MT}$  é o menor dos raios das esferas que constituem as regiões atômicas e  $n$  é um número. Desse modo, o parâmetro  $n/R_{MT}$  nos fornece o valor máximo do vetor de onda  $\vec{k}$  utilizado no cálculo da energia cinética do sistema, ou seja, a energia de corte, o qual está diretamente relacionado com o tamanho da matriz a ser resolvida.

Como estamos interessados no posterior estudo de impurezas de metais de transição 3d em SiC, todas as simulações computacionais foram efetuadas dentro do esquema relativístico, para os estados de caroço, e quase-relativístico para os estados de semi-caroço e valência e com aproximação GGA de Perdew *et al.* para o termo de troca-correlação [27], pois estas correções são importantes para o tratamento destes átomos. Além disso, vale a pena ressaltar que os valores escolhidos para os raios das esferas atômicas nos permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina de até aproximadamente 0,5 Å, as quais podem ser importantes no estudo destas impurezas.

Para o politipo cúbico, cuja estrutura cristalina é zinc-blende, a determinação da geometria de equilíbrio teórica é simples de ser obtida, uma vez que a rede de Bravais é cúbica de faces centradas (FCC), e existe somente uma constante de rede  $a$  a ser determinada, com dois átomos por célula primitiva, um em  $(0, 0, 0)$  e outro em  $(1/4, 1/4, 1/4) a$ , com vetores primitivos  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j})$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k})$  e  $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k})$ .

Para o caso dos politipos hexagonais, onde a rede de Bravais é hexagonal, os vetores primitivos da rede são  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{i} - \hat{j})$ ,  $\vec{a}_2 = a\hat{j}$  e  $\vec{a}_3 = c\hat{k}$ . O politipo 2H

tem estrutura cristalina wurtzita onde existem quatro átomos por célula primitiva hexagonal, cujas posições, em unidades de  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , são  $(0, 0, 0)$  e  $(2/3, 1/3, 1/2)$  para o átomo do primeiro tipo, e  $(0, 0, u)$  e  $(2/3, 1/3, u + 1/2)$  para o átomo do segundo tipo. O parâmetro  $u$  é denominado parâmetro interno e para o caso da estrutura wurtzita ideal temos que  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$  e  $u = \frac{3}{8}$ . A determinação teórica da geometria de equilíbrio para a estrutura hexagonal é um pouco mais complicada. Neste caso existem três parâmetros que devem ser determinados: as constantes de rede  $a$  e  $c$  e o parâmetro interno  $u$ . Em um primeiro passo, fixa-se o volume da célula e varia-se a relação  $c/a$  para um valor de  $u$  pré-fixado. Para cada relação  $c/a$ , o parâmetro interno  $u$  é obtido utilizando-se o processo de otimização de geometria de acordo com o esquema de Newton com amortecimento (*damped Newton scheme*). Esta minimização de geometria é efetuada até que as forças nos átomos atinjam valores menores que 0,1 mRy/u.a.. Depois, mantendo-se a relação  $c/a$  fixa, varia-se o volume da célula e em cada caso obtem-se o valor do parâmetro interno  $u$ , novamente através da otimização da geometria. Obtido o valor otimizado para o volume, a relação  $c/a$  é novamente variada, assim como o respectivo valor do parâmetro interno  $u$ , chegando-se à geometria de equilíbrio do politipo 2H.

Foi realizado um estudo da convergência dos resultados da estrutura eletrônica dos sistemas em relação ao conjunto de funções de base de ondas planas para a região intersticial, para o politipo cúbico. Para isso, foram utilizados vetores de onda, na expansão, menores que  $n/R_{MT}$ , com  $n$  variando entre 5 e 8, onde o tamanho da matriz a ser resolvida variou entre 173 e 873. Mostramos na figura 3.2 os resultados da variação da energia total em função do parâmetro  $n$ , para a célula FCC com dois

átor.

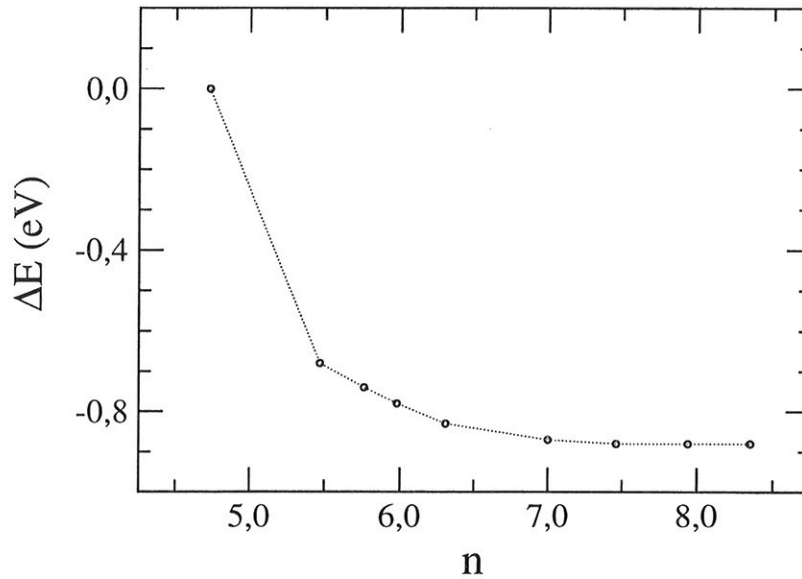


Figura 3.2: Variação da energia total da estrutura cristalina do cristal de 3C-SiC em função de  $n$ , onde  $n$  define o conjunto base de ondas planas para a região intersticial.

Podemos concluir, desta curva, que para valores de  $n \geq 7,0$  a energia total do sistema está totalmente convergida em relação às LAPW utilizadas. Entretanto, devido a limitações computacionais nos cálculos utilizando as supercélulas, escolhemos o valor  $n = 5,75$ . Para este valor, os resultados já podem ser considerados convergidos dentro de um erro de 0,1 eV na energia total do sistema. Assim, este menor valor do parâmetro  $n$  é necessário para que a energia de corte seja a mínima suficiente para descrever o sistema e foi utilizado para a obtenção dos resultados das propriedades eletrônicas e estruturais dos politipos 3C e 2H de SiC tanto para a obtenção das propriedades dos cristais perfeitos usando-se células primitivas e supercélulas, como para as supercélulas com impureza.

A integração sobre os pontos  $\vec{k}$ , na primeira Zona de Brillouin das células primiti-

vas (BZP), foi efetuada utilizando-se uma rede de  $6 \times 6 \times 6$  pontos de Monkhorst-Pack [28], os quais se reduzem, na primeira Zona de Brillouin irreduzível (IBZP), a 16 pontos na célula cúbica e a 24 pontos na célula hexagonal. Para o caso das supercélulas, a integração sobre os pontos  $\vec{k}$ , na primeira Zona de Brillouin das supercélulas (BZS), foi efetuada utilizando-se uma rede de  $2 \times 2 \times 2$  pontos de Monkhorst-Pack [28], os quais se reduzem, na primeira Zona de Brillouin irreduzível (IBZS), a 1 ponto nas células cúbica e hexagonal.

### 3.3.1 Células Primitivas

A determinação dos *bulk moduli* foi efetuada através do ajuste das curvas de energia total em função do volume da célula primitiva pela equação de Murnaghan [29]. Com isso, os resultados obtidos para os valores das constantes de rede, das entalpias de formação e das energias de coesão dos dois politipos de SiC estão apresentados na tabela 3.2, juntamente com outras propriedades físicas obtidas para estes materiais.

Comparando os resultados teóricos apresentados na tabela 3.2 com os valores experimentais listados na tabela 3.1, podemos concluir que o modelo teórico utilizado descreve de modo excelente as principais propriedades dos dois politipos estudados de SiC. A única exceção é o valor obtido para a faixa proibida indireta de energia, o qual é menor que o valor experimental. Contudo, esta discordância está de acordo com o que se espera de um cálculo baseado na teoria DFT. Entretanto, devemos ressaltar que o mínimo de energia da banda de condução (CBM) é encontrado no ponto  $\vec{k}$  correto da ZB.

Apresentamos na figura 3.3 a estrutura de bandas, ao longo das principais direções



Tabela 3.2: Valores teóricos dos parâmetro de rede ( $a$ ), hexagonalidade ( $h$ ), relação  $c/a$ , energia da faixa proibida indireta ( $E_g$ ), *Bulk modulus* ( $B$ ), largura da faixa de valência (LFV), ponto  $\vec{k}$  onde se localiza o mínimo de energia da banda de condução (CBM), energia de coesão ( $E_c$ ) e entalpia de formação ( $\Delta_f H$ ) para os politipos 3C e 2H de SiC.

Politipo	$a(\text{Å})$	$h$	$c/a$	$B(\text{Mbar})$	$E_g(\text{eV})$	LFV (eV)	CBM <sup>(a)</sup>	$E_c(\text{eV})$	$-\Delta_f H(\text{eV})$
3C	4,38	0,0	1,000	2,13	1,36	15,30	X	-12,94	0,55
2H	3,09	1,0	1,633	2,10	2,34	15,49	K	-12,95	0,55

de alta simetria da primeira ZB, dos cristais 2H-SiC e 3C-SiC. A banda de valência é constituída por duas subbandas. A banda mais profunda é dominada pelos estados atômicos 3s e 3p do átomo de Si, sendo que os estados 2p do C dominam a subbanda superior.

De acordo com a estrutura de faixas do politipo 3C-SiC, mostrada na figura 3.3 (b), classificamos as energias e as simetrias das bandas ao redor da faixa de energia proibida, para pontos de alta simetria, e calculamos as principais transições eletrônicas, comparando-as com valores experimentais [25] e resultados teóricos de Persson *et al.* [30] realizados com o mesmo método FP-LAPW e diferente aproximação para o termo de troca-correlação. Estes dados estão apresentados na tabela 3.3.

Obtivemos para o politipo 2H, de acordo com a figura 3.3 (a), as transições de energia entre o topo da faixa de valência e os mínimos da faixa de condução nos pontos  $\Gamma$ , M e K, cujos valores são:  $E_g(\Gamma K) = 2,34$  eV,  $E_g(\Gamma M) = 2,70$  eV e  $E_g(\Gamma \Gamma) = 4,58$

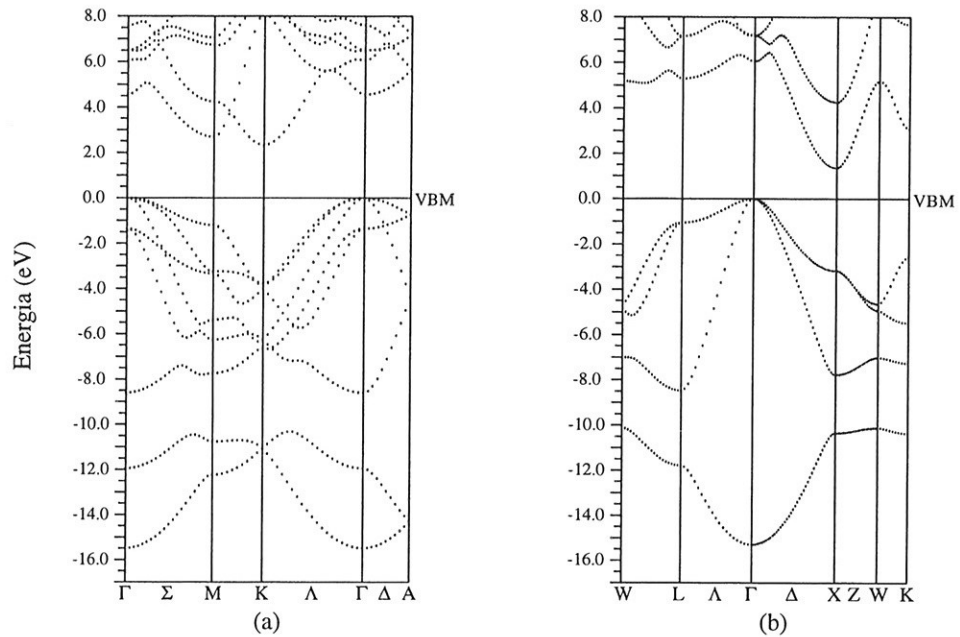


Figura 3.3: Estrutura de faixas do cristal de carbeto de silício (a) politipo 2H; (b) politipo 3C.

VBM designa o topo da faixa de valência.

eV. Os valores obtidos por Persson *et al.* [30] são, respectivamente, 2,10 eV, 2,71 eV e 4,88 eV. O desdobramento devido ao campo cristalino  $C_{6v}$  (desdobramento do estado tipo p em  $p_z$  e  $p_x + p_y$ ), no topo da banda de valência, no ponto  $\Gamma$ , é de 30 meV.

Apresentamos na figura 3.4 as densidades eletrônicas das cargas de valência dos politipos 3C e 2H de carbeto de silício (semicondutor do tipo IV-IV), onde está evidenciada a hibridização  $sp^3$  da ligação entre C e Si, estando as cargas localizadas preferencialmente em torno dos átomos de carbono. Esta assimetria é proveniente da ionicidade das ligações no material, a qual pode ser interpretada em função da grande diferença de eletronegatividade entre estes dois tipos de átomos.

Tabela 3.3: Principais transições eletrônicas ( $\Delta$ ), em unidades de eV, para o 3C-SiC.

3C-SiC			
$\Delta$ (eV)	este trabalho	experiência <sup>(a)</sup>	Persson <i>et al.</i> <sup>(b)</sup>
$E(\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v})$	6,05	6,0	6,39
$E(\Gamma_{15c} - \Gamma_{15v})$	7,19	7,75	7,22
$E(X_{1c} - \Gamma_{15v}) = E_g$	1,36	2,39	1,30
$E(X_{1c} - L_{3v})$	2,41	3,55	2,36
$E(X_{1c} - X_{5v})$	4,52	6,0	4,52
$E(X_{3c} - X_{1c})$	2,90	3,10	2,92
$E(X_{3c} - X_{5v})$	7,42	8,3	7,44
$E(L_{1c} - \Gamma_{15v})$	5,29	4,20	5,47
$E(L_{3c} - L_{3v})$	8,21	9,7	8,25
$E(L_{3c} - \Gamma_{15v})$	7,16	8,5	7,17
$E(\Lambda_{1c} - \Lambda_{3v})$	6,46	7,1	—

<sup>(a)</sup> Ref. [25]; <sup>(b)</sup> Ref. [30]

### 3.3.2 Supercélulas

As supercélulas que utilizamos para o cálculo da estrutura eletrônica do cristal perfeito de SiC, que tomamos como referência para o estudo das impurezas, são, para o caso do politipo 3C, as de 32 e 54 átomos e para o caso do politipo 2H a de 56 átomos. Utilizamos o valor  $n=6,85$  (limite do conjunto de funções de base de ondas planas para a região intersticial) para a supercélula cúbica de 32 átomos e o valor  $n=5,75$  para as supercélulas cúbica de 54 átomos e hexagonal de 56 átomos, onde o tamanho

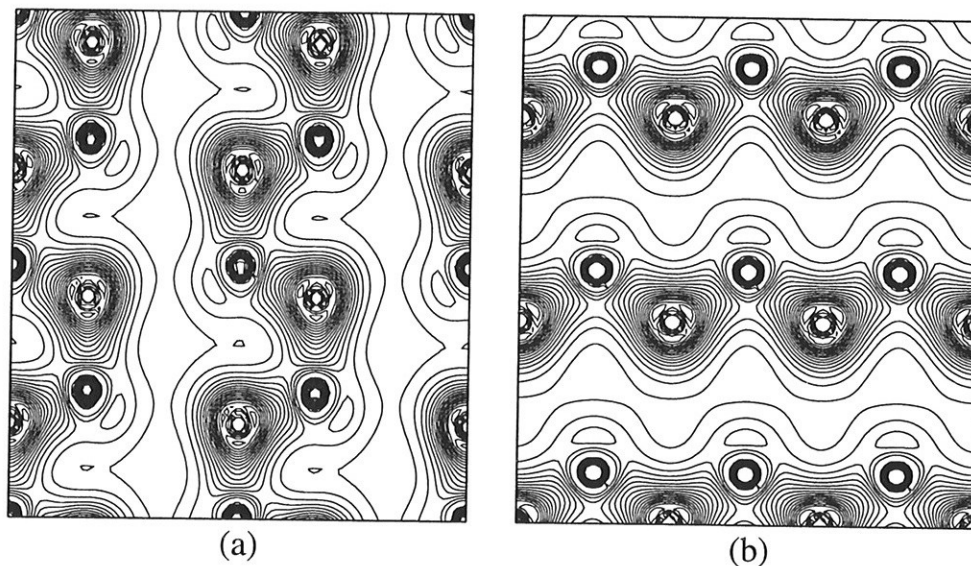


Figura 3.4: Densidade eletrônica do cristal de carbeto de silício (a) politipo 2H na direção  $[11\bar{2}0]$ ; (b) politipo 3C na direção  $[110]$ . O espaçamento entre as linhas é de  $0,1 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

da matriz a ser resolvida é de aproximadamente 7300. Na figura 3.5 apresentamos a estrutura de faixas destas supercélulas.

De acordo com as características das supercélulas cúbicas, apresentadas na tabela 3.1 do capítulo anterior, a estrutura de faixas da supercélula BCC de 32 átomos, mostrada na figura 3.5 (a), apresenta uma faixa de energia proibida com transição direta, uma vez que o ponto X da ZBP de SiC é equivalente ao ponto  $\Gamma$  da ZBSC. Por outro lado, a estrutura de faixas da supercélula cúbica FCC de 54 átomos, mostrada na figura 3.5 (b), apresenta uma faixa de energia proibida com transição indireta, uma vez que o ponto X da ZBP de SiC não é equivalente ao ponto  $\Gamma$  e é equivalente ao ponto X da ZBSC. A estrutura de faixas da supercélula hexagonal de 56 átomos, mostrada na figura 3.5 (c), apresenta uma faixa de energia proibida de transição indireta, uma

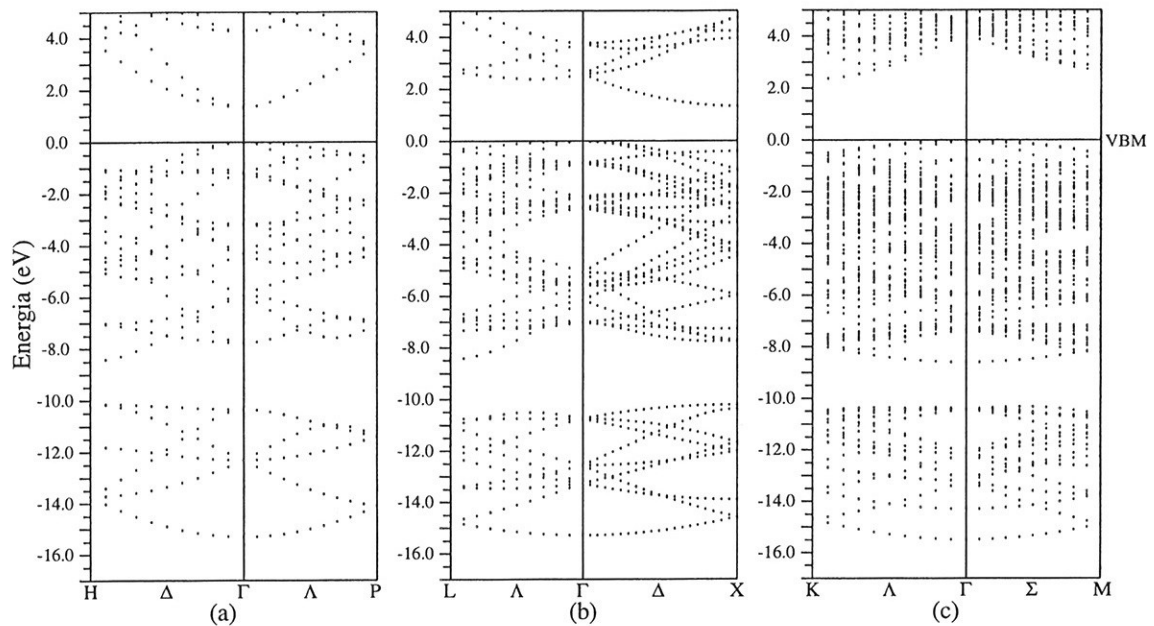


Figura 3.5: Estrutura de faixas do cristal de carbeto de silício (a) politipo 3C - supercélula BCC com 32 átomos; (b) politipo 3C - supercélula FCC com 54 átomos; (c) politipo 2H - supercélula hexagonal com 56 átomos. VBM designa o topo da faixa de valência. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas.

vez que o ponto K da ZBP de SiC não é equivalente ao ponto  $\Gamma$  e é equivalente ao ponto K da ZBSC, de acordo com as características das supercélulas hexagonais apresentadas na tabela 3.2 do capítulo anterior. Comparando a estrutura de faixas das supercélulas (figura 3.5) obtidas da estrutura de faixas das células primitivas (figura 3.3) após o rebatimento dos pontos da ZBP, podemos verificar que as larguras das faixas de energia de valência e proibida são iguais, levando à conclusão que estas supercélulas representam muito bem o cristal e podem ser utilizadas, a princípio, para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de impurezas em SiC.

## Capítulo 4

# Impurezas de Metal de Transição 3d em SiC

### 4.1 Introdução

Os defeitos e as impurezas em semicondutores causam alterações nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais, resultando em revolucionárias aplicações tecnológicas e em fenômenos de grande interesse do ponto de vista da ciência básica. Por outro lado, estas imperfeições podem ser indesejadas. O papel desempenhado pelas impurezas depende dos estados eletrônicos a elas associados, de sua concentração e da natureza de outras impurezas e/ou defeitos presentes na amostra.

Os centros de impurezas chamados rasos, influem diretamente na condutividade do material, podem ser introduzidos em concentrações adequadamente altas e são, em geral, impurezas substitucionais que possuem um elétron de valência a mais ou a menos do que o átomo hospedeiro substituído. Estes centros apresentam uma

função de onda bastante delocalizada e introduzem níveis de energia na faixa proibida do material, os quais se situam próximos (alguns meV) dos extremos das faixas de condução e de valência, sendo razoavelmente bem descritos pela teoria da massa efetiva.

Os centros de impurezas chamados profundos envolvem os defeitos pontuais, impurezas substitucionais e intersticiais e os complexos formados pela combinação destes. Alguns tipos de centros profundos são benéficos e outros não e , em geral, apresentam baixa concentração. Eles possuem uma função de onda localizada e introduzem, em geral, níveis de energia na faixa proibida, distantes de suas fronteiras. Estes centros podem ser introduzidos no material, acidentalmente ou não, durante o crescimento da amostra, durante a fabricação dos dispositivos nos processos de tratamentos térmicos e ataques químicos, assim como por implantação iônica, difusão de impurezas, bombardeamento com partículas altamente energéticas, etc. Tais centros apresentam baixa concentração e influem diretamente no tempo de vida médio dos portadores de corrente do semiconductor, atuando como centros de recombinação ou como armadilhas, tendo, portanto, que ser judiciosamente incorporados ou evitados (neutralizados).

Teoricamente, as propriedades físicas de impurezas profundas em semicondutores devem ser descritas e determinadas pela natureza da interação entre a impureza e sua cercania. Quando uma impureza é introduzida em um cristal a simetria translacional deste não pode mais ser evocada e o problema a ser solucionado estaria relacionado com a impureza em um cristal infinito, sendo este muito complexo para ser tratado exatamente. Em geral, a simulação computacional de impurezas profundas em semicondutores é efetuada utilizando-se aproximações para descrever o material como um

todo e a cercania da impureza. Uma classe de aproximação muito utilizada atualmente é a da supercélula. Cálculos utilizando o tratamento de supercélulas permitem tratar as configurações não periódicas do arranjo cristalino com a presença da impureza, dentro de um esquema com condições periódicas, permitindo o uso de métodos de cálculos de estrutura de faixas. Isso significa que uma grande célula unitária, contendo a configuração, cristal + impureza, é construída e é periodicamente repetida no espaço cristalino. Com o propósito de evitar que a simulação resulte em uma dispersão nos níveis de energia da impureza, indicando interação entre impurezas em células vizinhas, é essencial a inclusão de um número grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada. O critério do tamanho ideal da supercélula é obtido através de um estudo criterioso e depende da complexidade do sistema que se quer estudar, do método teórico a ser utilizado para obter as propriedades físicas que se quer investigar e dos recursos computacionais disponíveis. Além disso, no campo dos estudos teóricos de centros profundos em semicondutores podemos obter informações que servem para complementar ou guiar os correspondentes estudos experimentais, no intuito de obter uma melhor caracterização destes centros. Esse tipo de compromisso entre estudos teóricos e observações experimentais tem se mostrado, ao longo dos anos, ser essencial para se entender as impurezas profundas em semicondutores.

Muitos tipos de impurezas profundas em SiC têm sido estudadas, mas poucas têm sido identificadas de modo definitivo. Recentes publicações de revisão devidas a Dalibor *et al.* [31] e a Lebedev [32] tratam muito bem este assunto.

Neste trabalho apresentamos resultados de cálculos teóricos de primeiros princí-



pios de várias propriedades físicas de impurezas dos metais de transição Ti, V e Cr em SiC. As impurezas de metais de transição 3d em semicondutores são conhecidas como contaminantes onipresentes e praticamente inevitáveis. Em SiC, as impurezas de Ti, V e Cr têm sido largamente investigadas experimentalmente pois são impurezas profundas residuais, causando grande mudança nas propriedades elétricas das amostras. A impureza de V em SiC tem sido largamente investigada pois sabe-se que sua incorporação intencional no cristal pode produzir materiais semi-isolantes.

## 4.2 Impureza de Titânio em SiC

### 4.2.1 Introdução

A impureza de Ti é uma das impurezas mais comuns e proeminentes nos espectros de luminescência em vários polítipos de SiC, sendo classificada como uma impureza substitucional isoeletrônica no sítio de Si, e sendo detectada, mesmo em baixa concentração ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), em várias amostras de SiC, por análises químicas. Entretanto, a identificação da impureza de Ti como um centro luminescente em SiC tem uma história controversa.

Durante muito tempo os espectros de luminescência em SiC, rotulados por espectros *ABC*, foram atribuídos a impurezas de nitrogênio ionizadas, pois eram encontrados em amostras relativamente puras nas quais a principal impureza era o nitrogênio. As primeiras interpretações que levaram à caracterização dos espectros *ABC* como relacionados à impureza de Ti foram reportadas em meados da década de 70 [33, 34]. Patrick e Choyke[34] deduziram, a partir de um modelo para impureza de Ti isoele-

trônica, que o elétron associado a recombinação elétron-buraco era um elétron 3d do Ti, explicando o fato de as energias dos fótons, nos espectros de fotoluminescência, poderem ser independentes da posição do mínimo da banda de condução, sendo, portanto, independente do politipo, apesar das energias das faixas proibidas serem muito diferentes para os diferentes politipos. Utilizando seus resultados e uma compilação de resultados existentes na literatura [34], o modelo isoeletrônico proposto baseia-se na teoria do campo cristalino ligante, onde o átomo de Ti, que possui a configuração de valência  $3d^24s^2$ , é isoeletrônico ao Si ( $3s^23p^2$ ) e ao C ( $2s^22p^2$ ), átomos que compõem o semicondutor SiC. Em um campo cristalino com simetria pontual tetraédrica os elétrons de caráter atômico 3d do Ti se desdobram em estados com representações irreduzíveis  $e$  e  $t_2$ . Quando o átomo de Ti ocupa um sítio substitucional na rede cristalina ( $\text{SiC}:\text{Ti}_s$ ), os elétrons ocupando os estados com representação  $t_2$  podem se misturar com os elétrons de valência de caráter  $sp^3$  dos quatro orbitais flutuantes dos átomos primeiros vizinhos, que são representados por estados com simetria  $t_2$  e  $a_1$ . A teoria do campo cristalino prediz que os estados do Ti, quando este átomo ocupa um sítio substitucional no SiC, se combinam com os estados ligantes  $\sigma$  dos quatro átomos primeiros vizinhos, formando estados que podem ser classificados como estados ligantes ( $t_2^b$  e  $a_1^b$ ), estados anti-ligantes ( $t_2^*$  e  $a_1^*$ ) ou estados não-ligantes ( $e$ ), como mostra a figura 4.1, sendo que as pequenas distorções na simetria tetraédrica para os politipos hexagonais são negligenciadas. O estado fundamental do centro  $\text{SiC}:\text{Ti}_s$ , mostrado na figura 4.1(c), apresenta os estados ligantes totalmente ocupados. As posições dos estados eletrônicos do centro  $\text{SiC}:\text{Ti}_s$ , em relação aos extremos da faixa de energia proibida do cristal de SiC, dependem das posições dos estados associados aos

orbitais flutuantes da vacância, em relação a estes mesmos extremos. As posições dos estados de vacância são diferentes quando se considera uma vacância de carbono ou de silício. A primeira apresenta um caráter doador enquanto que a segunda apresenta um caráter aceitador.

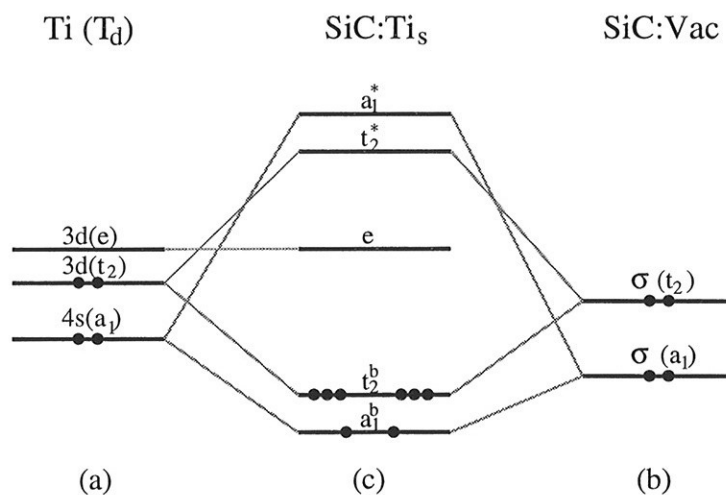


Figura 4.1: Representação esquemática da teoria do campo cristalino para a impureza de Ti em SiC em um campo cristalino tetraédrico. O símbolo b designa estados ligantes e o símbolo \* designa estados anti-ligantes. (a) estados atômicos 3d e 4s do átomo de Ti em um campo cristalino tetraédrico; (b) estados associados à vacância em SiC; (c) ligação covalente do Ti em um sítio substitucional em SiC cúbico (politipo 3C).

Diferentes técnicas experimentais têm sido utilizadas para a caracterização do centro de Ti em diversos politipos de SiC, em particular nos politipos 4H e 6H, tais como técnicas de fotoluminescência a baixas temperaturas, de ressonância magnética detectada opticamente (ODMR - *Optically Detected Magnetic Resonance*), de ressonância paramagnética de *spin* (ESR - *Electron Spin Resonance*) e espectroscopia transiente

de nível profundo (DLTS - *Deep-level Transient Spectroscopy*).

Schneider e Maier [35] estudaram o centro de Ti no politipo 4H utilizando experimentos envolvendo técnicas de luminescência e ressonância magnética e observaram a existência de um estado aceitador localizado próximo da banda de condução. Atchziger *et al.* [36], através de um experimento envolvendo medidas de DLTS, identificaram os níveis de energia de transição aceitadora  $[(0/-) \rightarrow \text{Ti}_{\text{Si}}^{4+}(3d^0)/\text{Ti}_{\text{Si}}^{3+}(3d^1)]$  do Ti no politipo 4H, indentificando-os nas posições  $E_c - 0,13$  eV e  $E_c - 0,17$  eV, onde  $E_c$  designa o fundo da faixa de condução. Estes resultados confirmaram os resultados obtidos por Maier *et al.* [35, 37]. De acordo com os autores, no politipo 4H existem dois níveis de energia associados a transição (0/-) devidos à possibilidade de a impureza de Ti poder ocupar os diferentes sítios substitucionais não equivalentes cúbico e hexagonal das subredes tanto do silício como do carbono.

Patrick *et al.* [34, 38] verificaram que a impureza de Ti no politipo 6H leva ao aparecimento de linhas estreitas de energia, no espectro de fotoluminescência, que variam de 2,79 eV a 2,89 eV. Estas linhas também foram observadas no politipo 4H, sendo o número delas correspondente ao número de sítios não equivalentes na rede. A partir destas observações, eles propuseram um modelo de campo ligante em que o átomo de Ti, no politipo 4H, substitui isoeletronicamente um átomo de Si nas duas posições não equivalentes da rede e apresentam éxcitons ligados às impurezas isoeletrônicas neutras de Ti. Antes da formação destes éxcitons, o elétron é capturado no orbital 3d da impureza de Ti, formando um estado localizado relacionado ao estado  $3d^1$  da impureza de Ti (centro de impureza em estado de carga negativo). Estudos mais detalhados utilizando a técnica ODMR e realizados por Lee *et al.* [39] foram

interpretados em termos deste modelo e permitiram correlacionar as linhas excitônicas ligadas aos diferentes sítios substitucionais não equivalentes da rede, confirmando assim a relação do espectro de fotoluminescência observado com a presença de átomos de Ti. Além disso, eles sugeriram que o estado luminescente da impureza de Ti nos politipos 4H e 6H deveria apresentar um estado tripleto com *spin* total  $S=1$ , enquanto que o estado fundamental seria diamagnético possuindo *spin* total  $S=0$ . Entretanto, nenhuma evidência experimental foi detectada afirmando que o estado aceitador ionizado do Ti ( $3d^1$ ) esteja realmente localizado na faixa de energia proibida do SiC.

Estudos baseados na técnica ESR revelaram, por sua vez, a existência dos centros associados ao Ti somente no politipo 4H. Maier *et al.* [37] encontraram que o estado aceitador associado ao Ti,  $Ti^{+3}$  ( $3d^1$ ), é observado no politipo 4H mas não no politipo 6H, embora ambos centros apresentem as linhas de fotoluminescência associadas ao Ti, levando estes autores a propor que o estado ionizado negativamente do centro do Ti deve ser energeticamente ressonante na banda de condução do politipo 6H. Resultados similares foram obtidos através de estudos envolvendo medidas DLTS a partir de amostras de SiC dopadas com Ti [31, 40]. Dois níveis profundos, localizados em  $E_c - 0,12$  eV e  $E_c - 0,16$  eV, foram observados no politipo 4H, que correspondem a impureza de Ti localizadas respectivamente nos sítios cúbico e hexagonal do Si. No politipo 6H dopado com Ti, tais centros não foram observados. Entretanto, ainda hoje, apesar dos vários resultados experimentais reportados na literatura, a determinação precisa da posição energética do nível de transição da impureza de Ti em SiC ainda permanece em aberto.

Uma interessante análise para a compreensão do comportamento das impurezas de Ti em SiC foi feita por Dalibor *et al.* [31] em um trabalho que determinou experimentalmente os níveis associados ao estado fundamental da transição aceitadora da impureza de Ti nos politipos 4H e 6H. Através de medidas usando a técnica DLTS, dois níveis aceitadores da impureza de Ti foram observados no politipo 4H. Estes centros são atribuídos aos aceitadores ionizados de Ti residindo nas posições substitucionais cúbica e hexagonal da subrede cristalina de Si, em concordância com resultados obtidos por Maier *et al.* [37] e Lee *et al.* [39]. No politipo 6H entretanto, nenhum nível associado ao Ti foi observado. Para explicar o aparecimento do estado aceitador do  $Ti^{+3}$  ( $3d^1$ ) no politipo 4H obtido por Maier *et al.*[37] e e sua ausência no politipo 6H, Dalibor *et al.* [31] sugeriram que o estado fundamental da transição aceitadora da impureza de Ti corresponderia a um nível de energia localizado na faixa de energia proibida do politipo 4H, muito próximo à banda de condução enquanto que seu estado fundamental, no politipo 6H, é energeticamente ressonante na banda de condução. Esta sugestão teve como base a regra empírica de Langer-Heinrich [41], elaborada para os semicondutores do tipo III-V e II-VI, segundo a qual os níveis de energia relacionados às impurezas de metais de transição estão alinhados com respeito a um nível de referência de modo que a localização dos níveis de energia associados as impurezas destes metais, nos diferentes politipos do cristal de SiC, permanece fixa com respeito a um nível de energia de referência e independe dos parâmetros estruturais do politipo considerado. Simultaneamente, a possibilidade de se observar estes níveis de energia, por diferentes técnicas, é determinada pela magnitude da faixa de energia proibida de um dado politipo. Assim, o estado fundamental da transição aceitadora

da impureza de Ti, observado através de medidas DLTS no politipo 4H, não deve ser observado através desta mesma técnica em outros politipos de SiC, uma vez que se localiza muito além dos limites da faixa de energia proibida. Entretanto, a energia de um éxciton ligado a um átomo de Ti é mais baixa. Portanto, a fotoluminescência, que se origina devido a recombinação deste éxciton, tem sido observada nos politipos de SiC que apresentam uma largura da faixa proibida menor. Assim, Dalibor *et al.* [31] concluíram que os resultados experimentais poderiam ser explicados em termos de um modelo que fosse capaz de explicar todos os detalhes destes resultados, o qual está apresentado em um diagrama ilustrativo na figura 4.2, sugerindo que o nível aceitador do Ti é ressonante na banda de condução para o politipo 6H e em todos os outros politipos onde a largura da faixa de energia proibida é menor do que aquela referente ao politipo 6H. Desse modo, em contraste com os centros de Ti em Si, onde o átomo de Ti causa uma forte recombinação dos portadores de carga dando origem a três níveis de transição profundos localizados na faixa de energia proibida, as impurezas de Ti incorporadas em SiC não levam a uma forte degradação das propriedades elétricas do material, pois apenas no politipo 4H centros eletricamente ativos são gerados.

## 4.2.2 Resultados Teóricos

### Impureza substitucional de Ti no sítio de Si

Ao substituírmos um átomo de Si por um de Ti, simulando o centro  $\text{SiC}:\text{Ti}_s^{\text{Si}}$ , um conjunto de átomos do cristal hospedeiro, próximo à impureza, sofre um processo de relaxação buscando novas posições de equilíbrio. Estas relaxações acontecem essen-

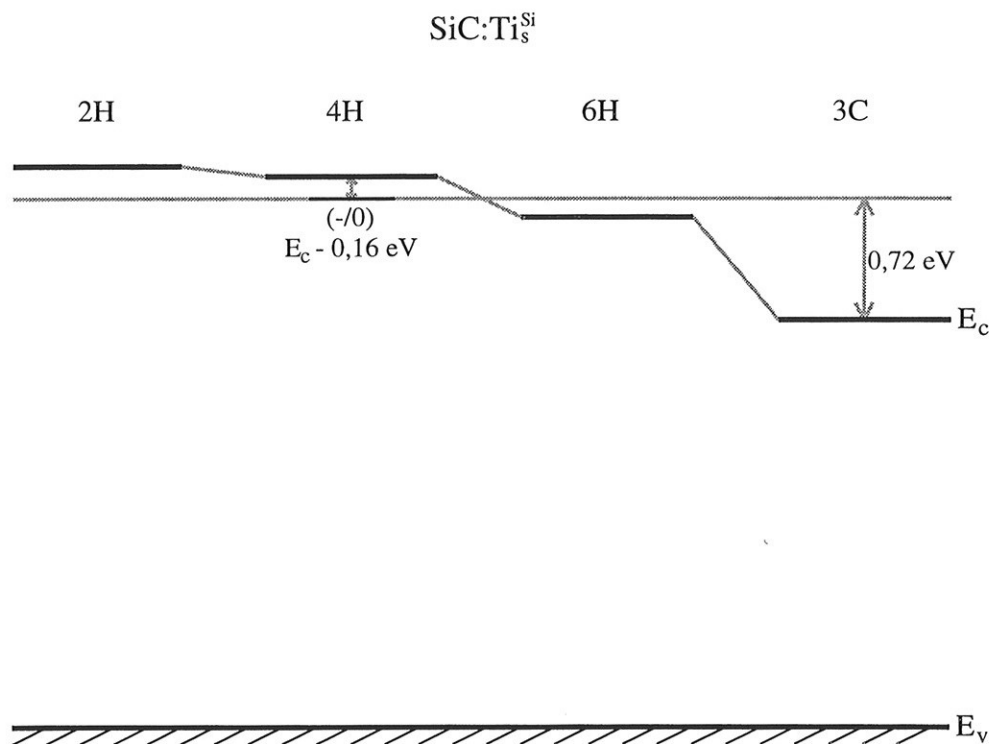


Figura 4.2: Diagrama ilustrativo da aplicação da regra de Langer-Heinrich [41] para o centro de impureza substitucional de Ti no sítio cúbico do silício em SiC.

cialmente nos átomos de carbono primeiros vizinhos que se deslocam para fora da ordem de  $0,1 \text{ \AA}$ , em um modo respiratório, mantendo a simetria original do sistema, tanto no politipo 3C como no politipo 2H. A energia de relaxação é da ordem de  $0,7 \text{ eV}$  para o politipo 3C e de  $0,6 \text{ eV}$  para o politipo 2H, onde definimos como energia de relaxação a diferença entre a energia total da supercélula, contendo a impureza, com os átomos na posição com relaxação iônica e a energia total da supercélula, contendo a impureza, com todos os átomos na posição cristalina.

Nas figuras 4.3(a), 4.3(b) e 4.3(c) mostramos as estruturas de bandas de energia



do centro neutro de  $\text{SiC}:\text{Ti}_s^{\text{Si}}$  nos politipos 3C e 2H, onde estão ressaltados os estados eletrônicos desocupados introduzidos pela impureza de Ti e com projeções das funções de onda com simetrias  $e$ ,  $t_2$  e  $a_1$ . A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ti, para os níveis de energia relacionados com o orbital atômico 3d, desocupados, é da ordem de 20% nos politipos 3C e de 40% no politipo 2H. Todos os centros, no estado fundamental, apresentam *spin* total  $S=0$ .

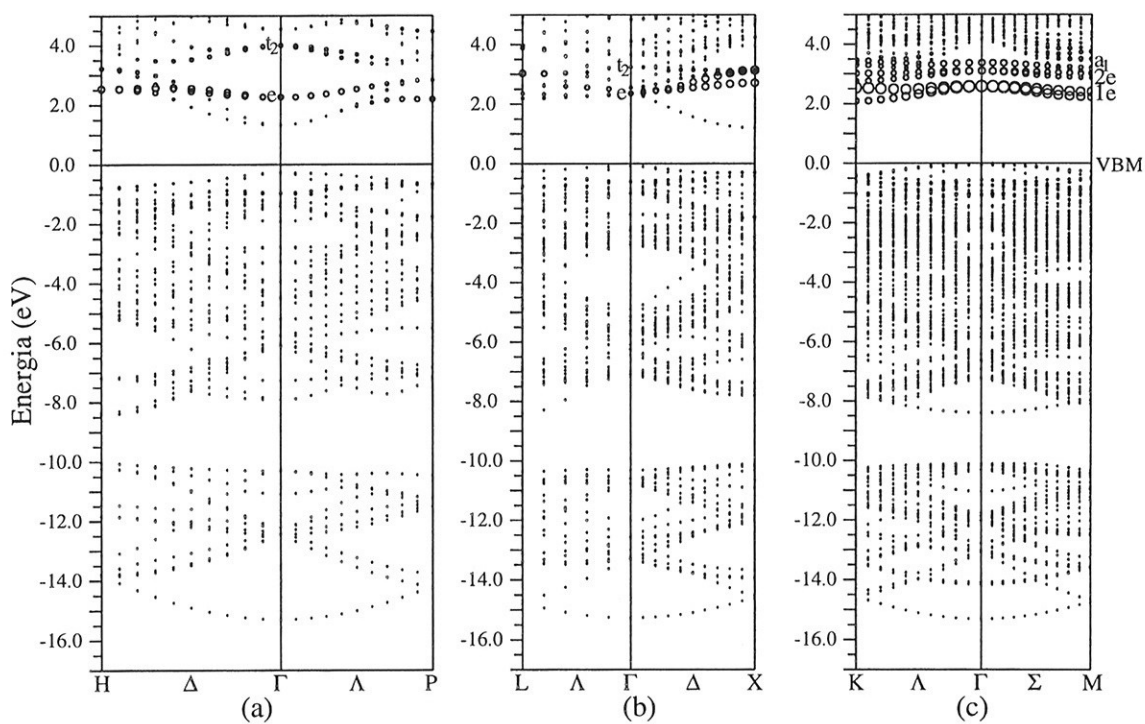


Figura 4.3: Estrutura de faixas do centro  $\text{SiC}:\text{Ti}_s^{\text{Si}}$  em estado de carga neutro. (a) politipo 3C - supercélula BCC com 32 átomos; (b) politipo 3C - supercélula FCC com 54 átomos; (c) politipo 2H - supercélula hexagonal com 56 átomos. VBM designa o topo da faixa de valência dos respectivos cristais hospedeiros. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do Ti.

Na estrutura de faixas de energia para o centro  $3\text{C-SiC:Ti}_s^{\text{Si}}$ , simulado pela supercélula BCC de 32 átomos, mostrada na figura 4.3(a), o ponto  $\vec{k}$  onde ocorre o mínimo da banda de condução do cristal hospedeiro é equivalente ao ponto  $\Gamma$  da ZBSC. Os estados  $e$  e  $t_2$  originários do desdobramento do orbital atômico 3d do átomo de Ti na presença do campo cristalino tetraédrico localizam-se, na região ao redor do ponto  $\Gamma$ , em um “estômago” da banda de condução na estrutura de bandas do cristal puro, interagindo pouco com as funções de onda dos estados do hospedeiro. Desse modo, não há possibilidade de simularmos, na supercélula BCC de 32 átomos, esta impureza em estado de carga negativo, para o cálculo da energia de transição (0/-), uma vez que nossos cálculos da estrutura eletrônica dos centros de impureza, com polarização de *spin*, populam os níveis em ordem crescente de energia. Neste caso, o elétron acrescentado ao centro seria acomodado em um estado da banda de condução do material ao invés de em um nível de energia relacionado com a impureza.

Na estrutura de faixas de energia para o centro  $3\text{C-SiC:Ti}_s^{\text{Si}}$ , simulado pela supercélula FCC de 54 átomos, mostrada na figura 4.3(b), os estados  $e$  e  $t_2$  relacionados com o orbital 3d do átomo de Ti, rotulados de acordo com a simetria do ponto  $\Gamma$ , hibridizam com os estados que definem o fundo da banda de condução na região ao redor do ponto  $\Gamma$ , mas ainda podem ser identificados como originados da impureza. O desdobramento devido ao campo cristalino ( $\Delta_{\text{CF}}$ ) definido como  $\varepsilon(t_2) - \varepsilon(e)$  é  $\Delta_{\text{CF}} = 0,9$  eV. Ao simularmos o estado de carga negativo, esta hibridização decresce e os estados relacionados com o orbital atômico 3d do átomo de Ti passam a ter maior caráter 3d e posicionam-se acima de estados da banda de condução, que são os que acomodam o elétron extra. Nossos resultados mostram que o centro  $\text{Ti}_s^{\text{Si}}$ , em estado

de carga neutro, no politipo cúbico de SiC, não introduz níveis de energia na região da faixa de energia proibida do material e que a energia de transição (0/-) não existe neste politipo, caracterizando este centro como elétrica e opticamente inativo.

Na estrutura de faixas de energia para o centro 2H-SiC:Ti<sub>s</sub><sup>Si</sup>, em estado de carga neutro, simulado pela supercélula hexagonal de 56 átomos, mostrada na figura 4.3(c), os orbitais com simetrias 1e, 2e e a<sub>1</sub>, rotulados de acordo com a simetria do ponto  $\Gamma$ , originários do orbital 3d do átomo de Ti e desdobrados devido ao campo cristalino C<sub>3</sub>, se localizam na região da faixa proibida de energia do material e se destacam dos níveis de energia do cristal hospedeiro, apresentando desdobramento de campo cristalino  $\Delta_{CF}(\varepsilon_{2e} - \varepsilon_{1e}) = 0,8 \text{ eV}$  e  $\Delta_{CF}(\varepsilon_{a_1} - \varepsilon_{2e}) = 0,5 \text{ eV}$ .

Podemos observar, também, comparando as várias faixas de valência das estruturas de faixas de energia, quer das supercélulas cúbicas de 32 e de 54 átomos como da hexagonal de 56 átomos, que o nível de energia de simetria e derivado do orbital atômico 3d da impureza de Ti localiza-se praticamente a uma mesma distância do topo da faixa de valência do cristal hospedeiro nos dois politipos, ou seja, em  $E_v + 2,4 \text{ eV}$ . Este resultado corrobora a idéia que o orbital atômico 3d de uma impureza de metal de transição fica energeticamente fixo em relação a um nível de referência. Apesar de Dalibor *et al.* [31] terem aplicado a regra empírica de Langer-Heinrich [41] para a energia de transição (0/-) da impureza de Ti em SiC e não para o nível de energia associado a um certo estado de carga da impureza, nossos resultados mostram que ela é aplicável para os auto-estados de Kohn-Sham. Além disso, nas três simulações, podemos perceber que o topo da faixa de valência, preenchido com 6 elétrons, é inteiramente reconstruído quando um átomo de Ti substitui um de Si do cristal de

SiC.

Na figura 4.4(a) apresentamos a densidade eletrônica total do centro  $3C\text{-SiC}:\text{Ti}_s^{\text{Si}}$ , simulado pela supercélula FCC de 54 átomos. Ela mostra uma forte ligação entre o átomo de Ti com seus primeiros vizinhos de C. Na figura 4.4(b) apresentamos a densidade eletrônica do estado mais alto ocupado na faixa de valência do centro  $3C\text{-SiC}:\text{Ti}_s^{\text{Si}}$ , que descreve claramente a ligação entre a impureza de Ti e os seus primeiros vizinhos de C como sendo uma ligação do tipo pd. Comparando a densidade eletrônica deste estado com a densidade eletrônica do estado do topo da faixa de valência do cristal puro  $3C\text{-SiC}$ , apresentada na figura 4.4(c), podemos perceber que a hibridização da impureza de Ti com seus primeiros vizinhos é bastante localizada, perturbando muito pouco a distribuição de carga nos outros átomos do cristal, e corrobora a conclusão que o topo da faixa de valência é reconstruído quando um átomo de Ti substitui um de Si no cristal de SiC.

As densidades eletrônicas total e do estado mais alto ocupado na faixa de valência do centro  $2H\text{-SiC}:(\text{Ti}_s^{\text{Si}})^0$  são mostradas nas figuras 4.5(a) e 4.5(b), respectivamente. Uma análise destas densidades permite dizer que este centro pode ser descrito de maneira semelhante àquela efetuada para o politipo cúbico. Entretanto, as ligações da impureza de Ti com os átomos vizinhos de C são diferentes quando com o átomo de carbono na direção  $\langle 0001 \rangle$  ou com os átomos de C localizados nas outras direções devido a simetria hexagonal do cristal. Comparando a densidade eletrônica do estado mais alto ocupado na faixa de valência do centro  $2H\text{-SiC}:(\text{Ti}_s^{\text{Si}})^0$ , mostrada na figura 4.5(b), com a densidade eletrônica do estado do topo da faixa de valência do cristal puro de  $2H\text{-SiC}$ , apresentada na figura 4.5(c), podemos perceber que a hibridização da

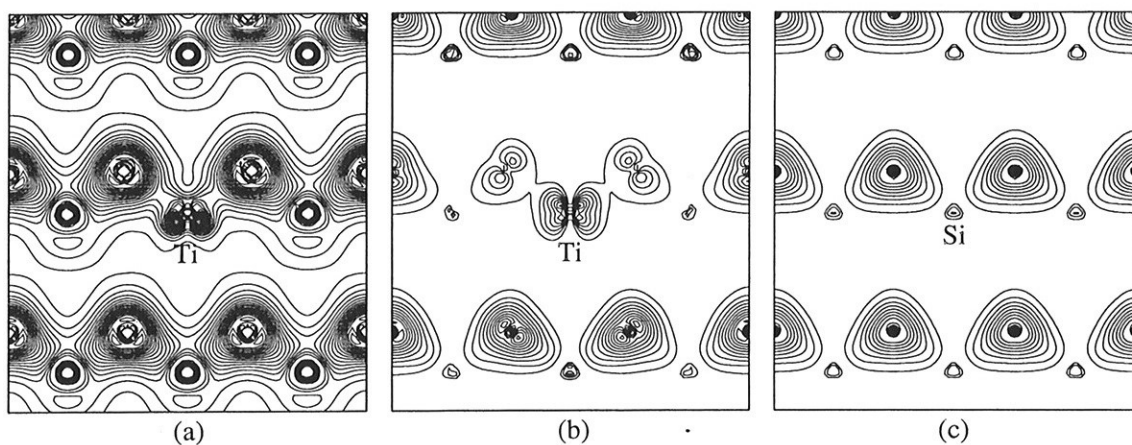


Figura 4.4: Densidade eletrônica no plano [110]. (a) densidade total do centro 3C-SiC:Ti<sub>s</sub><sup>Si</sup>; (b) densidade do estado mais alto ocupado na faixa de valência do centro 3C-SiC:Ti<sub>s</sub><sup>Si</sup>; (c) densidade do estado do topo da faixa de valência do cristal puro de 3C-SiC. O espaçamento entre as linhas é de 0,1 e/Å<sup>3</sup>.

impureza de Ti com seus primeiros vizinhos é bastante localizada, perturbando muito pouco a distribuição de carga no resto do cristal.

Para analisarmos estes resultados podemos recorrer à teoria do campo cristalino ligante entre os orbitais flutuantes da vacância de Si em SiC e a impureza, que tem sido largamente utilizada na interpretação da formação de níveis eletrônicos introduzidos por impurezas de metais de transição em semicondutores e foi utilizada por Patrick e Choyke [34] para caracterizar a impureza de Ti em SiC e está representada esquematicamente na figura 4.1. Como o átomo de Ti é isoeletrônico ao átomo de Si, o qual substitui na rede cristalina, e como sua eletronegatividade é de 1,5 na escala de Pauling, portanto um valor muito próximo do valor de 1,8 do átomo de Si, os elétrons de valência  $4s^2$  e  $3d^2$  do átomo de Ti sofrem uma hibridização  $pd$  e reconstruem

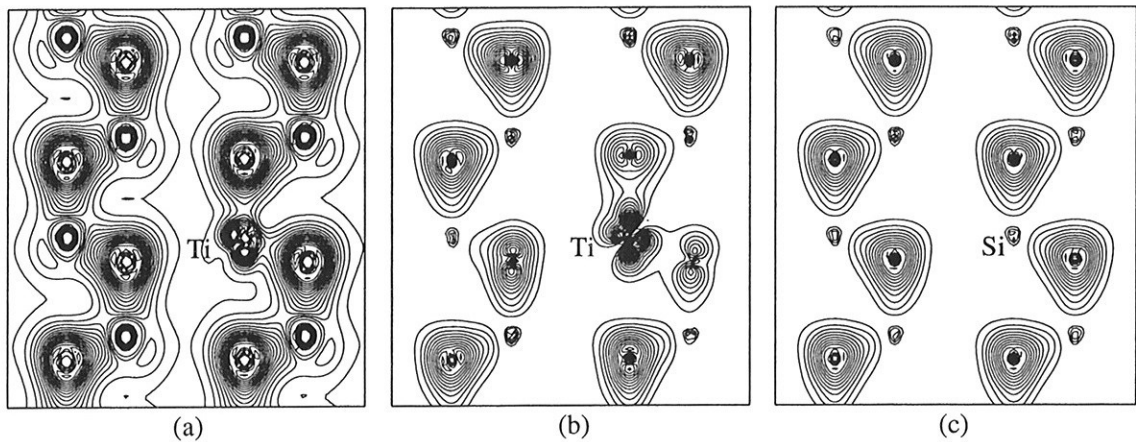


Figura 4.5: Densidade eletrônica no plano  $[11\bar{2}0]$ . (a) densidade total do centro  $2\text{H-SiC:Ti}_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  em estado de carga neutro; (b) densidade do estado mais alto ocupado na faixa de valência do centro  $2\text{H-SiC:Ti}_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  em estado de carga neutro; (c) densidade do estado do topo da faixa de valência do cristal puro de  $2\text{H-SiC}$ . O espaçamento entre as linhas é de  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

quase que perfeitamente as ligações com os átomos de carbono, ligações estas que antes existiam entre os elétrons de valência  $3s^2$  e  $3p^2$  do átomo de Si com os elétrons de valência  $2s^2$  e  $2p^2$  do átomo de C. A dispersão em  $\vec{k}$  deste estado de valência é a mesma que a do topo da faixa de valência do cristal puro de SiC, ligeiramente perturbada pela impureza. Como a vacância ideal de silício em SiC apresenta um caráter aceitador, introduzindo um nível de energia de simetria  $t_2$ , ocupado com 2 elétrons, na região da faixa proibida do material e próximo ao topo da faixa de valência, assim como apresenta um nível de energia de simetria  $a_1$  ressonante na faixa de valência, próximo de seu topo, a introdução de um átomo de Ti no sítio vacante de Si, origina hibridizações dos estados de valência que formam ligações com os orbitais flutuantes deixados pela vacância nos átomos de carbono, preenchendo o nível de energia de

simetria  $t_2$  da vacância, localizado anteriormente na faixa de energia proibida, originando um estado ligante ressonante na banda de valência. Este orbital  $t_2$  é o que está mostrado nas figuras 4.4(b) e 4.5(b). Além disso, a ligação entre a impureza de Ti e os átomos de C desloca o nível de energia de simetria  $a_1$  da vacância de Si para energias mais baixas na faixa de valência. Um orbital anti-ligante de simetria  $t_2$  e um orbital não-ligante de simetria  $e$  localizam-se ressonante na faixa de condução, para o caso do politipo 3C, e na faixa proibida de energia para o caso do politipo 2H.

Pelos resultados obtidos e apresentados para o centro  $Ti_s^{Si}$  em estado de carga neutro, podemos concluir que os níveis de energia relacionados com o estado atômico 3d introduzidos pela impureza de Ti no politipo 3C localizam-se ressonantes na banda de condução do cristal hospedeiro, impedindo a existência do centro em estado de carga negativo. Por outro lado, no politipo 2H estes estados posicionam-se na faixa de energia proibida do cristal, possibilitando a existência do estado de carga negativo. Calculamos, então, a estrutura eletrônica do centro  $2H-SiC:(Ti_s^{Si})^-$ . Este centro apresenta um estado fundamental duplete ( $S=1/2$ ). Relaxações iônicas acontecem essencialmente nos átomos de carbono primeiros vizinhos. O átomo de C sobre o eixo  $C_3$  se desloca para fora de  $0,2 \text{ \AA}$  em um modo respiratório, e os outros primeiros vizinhos de C de  $0,1 \text{ \AA}$ , mantendo a simetria original do sistema.

Na figura 4.6 apresentamos as densidades eletrônicas do centro  $2H-SiC:(Ti_s^{Si})^-$ . Comparando estes resultados com aqueles obtidos para o centro em estado de carga neutro, figura 4.5, percebemos mudanças na concentração e na orientação das cargas eletrônicas nos dois tipos de átomos de C primeiros vizinhos do Ti, mostrando uma mudança na polarização das cargas. No estado de carga negativo os orbitais p do C



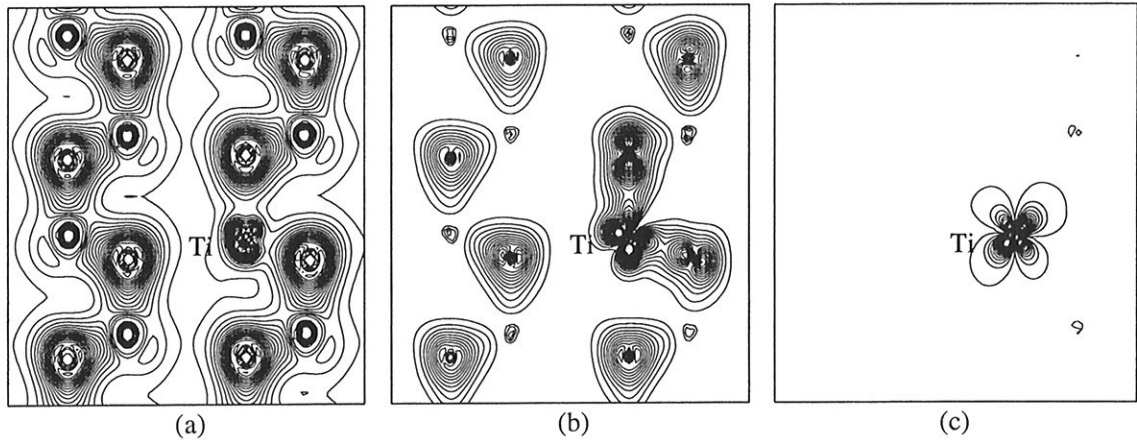


Figura 4.6: Densidade eletrônica no plano  $[11\bar{2}0]$  do centro  $2\text{H-SiC}:(\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{Si}})^-$ . (a) densidade total; (b) densidade do estado mais alto ocupado na faixa de valência; (c) densidade do estado de simetria  $e$ , ocupado com um elétron, na região da faixa de energia proibida. O espaçamento entre as linhas é de  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

estão dirigidos para o Ti. A densidade eletrônica do estado de simetria  $1e_{\uparrow}$  ocupado com um elétron na faixa de energia proibida, apresentada na figura 4.6(c), se mostra como um estado bastante localizado na impureza de Ti. O auto-valor de Kohn-Sham de partícula única deste nível de energia se localiza em  $\varepsilon(1e_{\uparrow}) = E_v + 2,76 \text{ eV}$ . Os níveis de energia desocupados relacionados com o orbital atômico 3d do Ti localizam-se em:  $\varepsilon(a_{1\uparrow}) = E_v + 3,30 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon(1e_{\downarrow}) = E_v + 3,40 \text{ eV}$ ;  $\varepsilon(2e_{\uparrow}) = E_v + 3,54 \text{ eV}$ ;  $\varepsilon(a_{1\downarrow}) = E_v + 3,57 \text{ eV}$ ;  $\varepsilon(2e_{\downarrow}) = E_v + 3,70 \text{ eV}$ ;

Calculamos, utilizando a equação (A.22) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, a energia de transição (0/-) para o centro  $2\text{H-SiC}:\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  e obtivemos o valor  $E_v + 2,7 \text{ eV}$ . Admitindo que o valor experimental da faixa de energia proibida para o cristal de SiC no politipo 2H é de 3,3



eV, esta transição apresentaria o valor  $E_c - 0,6$  eV. Assumindo que a regra empírica de Langer-Heinrich seja válida, este valor está em razoável acordo com o valor experimental observado no politipo 4H, que é de  $E_c - 0,2$  eV.

### Impureza substitucional de Ti no sítio de C

A simulação da impureza substitucional de Ti no sítio de C,  $Ti_s^C$ , foi efetuada na supercélula cúbica de 54 átomos. O centro  $(Ti_s^C)^0$  apresenta relaxação iônica em um modo respiratório, mantendo a simetria original do sistema, onde os átomos de Si primeiros vizinhos se deslocam para fora de  $0,5$  Å e os átomos de C segundos vizinhos de  $0,1$  Å. A energia de relaxação é da ordem de  $0,8$  eV. Utilizando a equação (A.24) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos a energia de formação deste centro com relação à do centro  $3C-SiC:Ti_s^{Si}$ , e seu valor é de  $7,18$  eV no caso em que o meio seja rico em Si e  $8,28$  eV quando rico em C.

A estrutura de faixas de energia para o centro neutro de  $3C-SiC:Ti_s^C$  é mostrada na figura 4.7, onde os estados relacionados com o orbital atômico  $3d$  da impureza de Ti, localizados na faixa de energia proibida do material, estão ressaltados. A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ti e ao redor do ponto  $\Gamma$ , é de  $11\%$  para o estado  $t_2$ , totalmente ocupado, e de  $13\%$  para o estado  $e$  vazio. O centro, em estado de carga neutro, apresenta estado fundamental singlete com *spin* total  $S=0$ .

O nível de energia de simetria  $e$  não-ligante aparece na faixa de energia proibida, acima do orbital  $t_2$  do tipo vacância, localizado em  $E_v + 2,0$  eV. O valor do

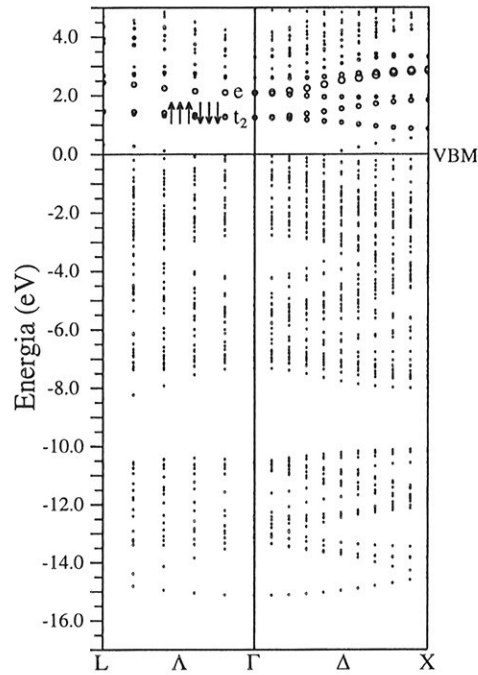


Figura 4.7: Estrutura de faixas do centro 3C-SiC:Ti<sub>5</sub>C. VBM designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de SiC. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do Ti e a ocupação do nível de energia na região da faixa proibida é indicada pelo número de setas, onde *spin up* (↑) e *spin down* (↓).

desdobramento devido ao campo cristalino é  $\Delta_{CF} = 0,9$  eV.

O nível de energia de simetria  $a_1$ , ressonante na faixa de valência, que pode ser associado como derivado da vacância de carbono, apresenta uma grande dispersão em  $\vec{k}$ , passando a posicionar-se na região da faixa proibida do material nas direções  $\Gamma X$  e  $\Gamma L$ , a partir dos pontos  $\vec{k}$  denominados por  $\Delta$  e  $\Lambda$ , como se pode observar na figura 4.7.

Na figura 4.8(a) apresentamos a densidade eletrônica total do centro 3C-SiC:Ti<sub>5</sub>C.

Ela mostra uma perturbação localizada na região da impureza e uma fraca ligação entre o átomo de Ti com seus primeiros vizinhos de Si. Na figura 4.8(b) apresentamos a densidade eletrônica do estado mais alto ocupado na faixa de valência do centro  $3C\text{-SiC:Ti}_s^C$ , que mostra claramente que existe uma fraca ligação entre a impureza de Ti e os seus primeiros vizinhos de Si, mostrando também a grande relaxação destes átomos de Si. A densidade eletrônica do estado  $t_2$ , totalmente ocupado, localizado na faixa proibida do material é mostrada na figura 4.8(c), onde o caracter não-ligante dos orbitais da impureza de Ti com os átomos de Si vizinhos pode ser observada.

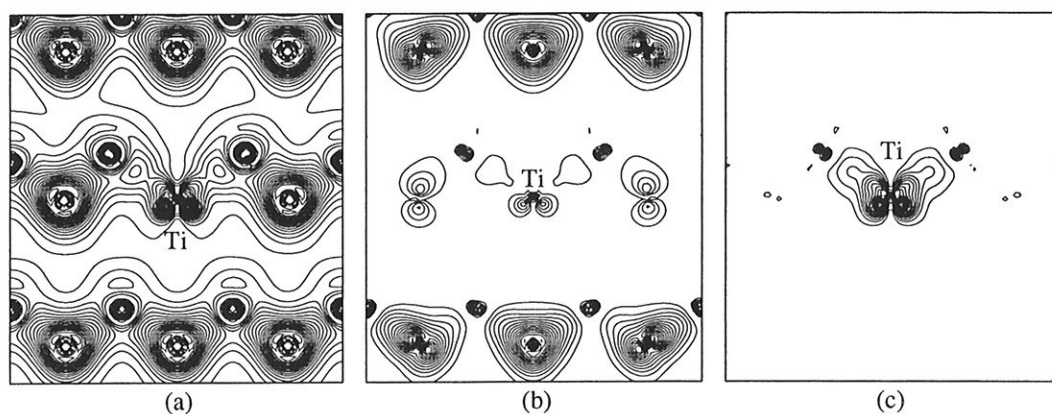


Figura 4.8: Densidade eletrônica do centro  $3C\text{-SiC:Ti}_s^C$  no plano  $[110]$ . O espaçamento entre as linhas é de  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . (a) densidade total; (b) densidade do estado mais alto ocupado na faixa de valência; (c) densidade do estado de simetria  $t_2$ , totalmente ocupado, na região da faixa de energia proibida.

Para analisarmos estes resultados podemos recorrer, de novo, à teoria do campo cristalino ligante, só que agora a interação é entre os orbitais flutuantes da vacância de C em SiC e a impureza. Apesar de o átomo de Ti ser isoeletrônico ao átomo de C, o qual substitue na rede cristalina, o valor de 1,5 de sua eletronegatividade

é muito diferente do valor de 2,5 do átomo de C. A vacância ideal de carbono em SiC apresenta um caráter doador, introduzindo um nível de energia de simetria  $t_2$ , ocupado com 2 elétrons, na metade superior da faixa proibida do material, assim como apresenta um nível de energia de simetria  $a_1$  ressonante na faixa de valência, não muito próximo de seu topo. A introdução de um átomo de Ti no sítio vacante de C reconstrói fracamente os orbitais flutuantes da vacância, mostrando uma pequena interação com seus vizinhos. Os elétrons do átomo do titânio são acomodados no nível  $t_2$  da vacância, completando sua ocupação, mas devido à fraca interação entre a impureza de Ti e os átomos de Si, este nível permanece na faixa de energia proibida do material, apresentando pequeno caráter 3d, podendo ser interpretado como um orbital do tipo vacância.

Comparando este resultado com aquele obtido para o centro  $\text{SiC:Ti}_s^{\text{Si}}$ , podemos perceber que a impureza substitucional de Ti em SiC apresenta características totalmente diferentes quando substitui um átomo de silício ou um átomo de carbono na rede.

Simulamos o centro  $\text{SiC:Ti}_s^{\text{C}}$  nos estados de carga positivo e negativo e em nenhum dos casos o centro apresenta distorções iônicas, mantendo-se com simetria pontual tetraédrica, apesar da grande relaxação dos átomos de Si e C vizinhos. Ambos os centros têm *spin* total  $S=1/2$ . Utilizando a equação (A.24) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos as energias de transição doadora e aceitadora, obtendo para a transição aceitadora o valor  $E_v + 2,02$  eV e para a doadora o valor  $E_v + 1,11$  eV. Desse modo, o potencial de Mott-Hubbard, definido como a diferença entre os valores das energias de transição (0/-)

e (0/+), é de  $U = 0,91$  eV. Este grande valor pode ser explicado tendo-se em mente que a simulação destes estados de carga está associada com diferentes autovalores de Kohn-Sham, ou seja, no caso do estado de carga positivo um elétron é removido do estado  $t_2$  do tipo vacância, enquanto que no caso do estado de carga negativo um elétron é adicionado ao estado  $e$  não-ligante (3d).

### **Impureza de Ti no interstício de Si**

A simulação da impureza intersticial de Ti no sítio tetraédrico de Si (3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>Si</sup>) foi efetuada na supercélula cúbica de 54 átomos. Apesar do deslocamento do átomo de Ti na direção de um dos átomos de C segundos vizinhos ser somente de  $0,05$  Å, portanto muito pequena, o centro de (Ti<sub>i</sub><sup>Si</sup>)<sup>0</sup> apresenta relaxação iônica abaixando a simetria original  $T_d$  para uma simetria pontual  $C_{2v}$ , onde os primeiros vizinhos de Si relaxam para fora de aproximadamente  $0,23$  Å e os quartos vizinhos de C, ligados aos primeiros vizinhos, relaxam para fora de aproximadamente  $0,09$  Å. A energia de relaxação é da ordem de  $5,3$  eV. Utilizando a equação (A.26) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos a energia de formação deste centro, com relação a do centro Ti<sub>3</sub><sup>Si</sup>, e seu valor é  $8,08$  eV no caso de um meio rico em Si e  $8,63$  eV quando rico em C.

A estrutura de faixas de energia para o centro neutro de 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>Si</sup> é mostrada na figura 4.9, onde os estados relacionados com o orbital atômico 3d da impureza de Ti, localizados na faixa de energia proibida do material, estão ressaltados. A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ti e no ponto  $\Gamma$ , é de 12% para os estados localizados na faixa proibida de energia, os quais apresentam as simetrias

$b_2$ ,  $b_1$  e  $a_1$ , que resultam do desdobramento do campo cristalino do orbital  $t_2$  devido ao abaixamento da simetria de  $T_d$  para  $C_{2v}$  de acordo com as relaxações iônicas. O valor do desdobramento devido ao campo cristalino é  $\Delta_{CF} \approx 4,5$  eV, com  $t_2$  abaixo de  $e$ . O orbital de simetria  $e$  desocupado, não-ligante, se desdobra nos estados de simetria  $a_1$  e  $a_2$  que continuam praticamente degenerados no campo  $C_{2v}$  e, portanto, estão mostrados na figura 4.9 rotulados por  $e$ . Estes estados apresentam uma porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ti e no ponto  $\Gamma$ , de 17%.

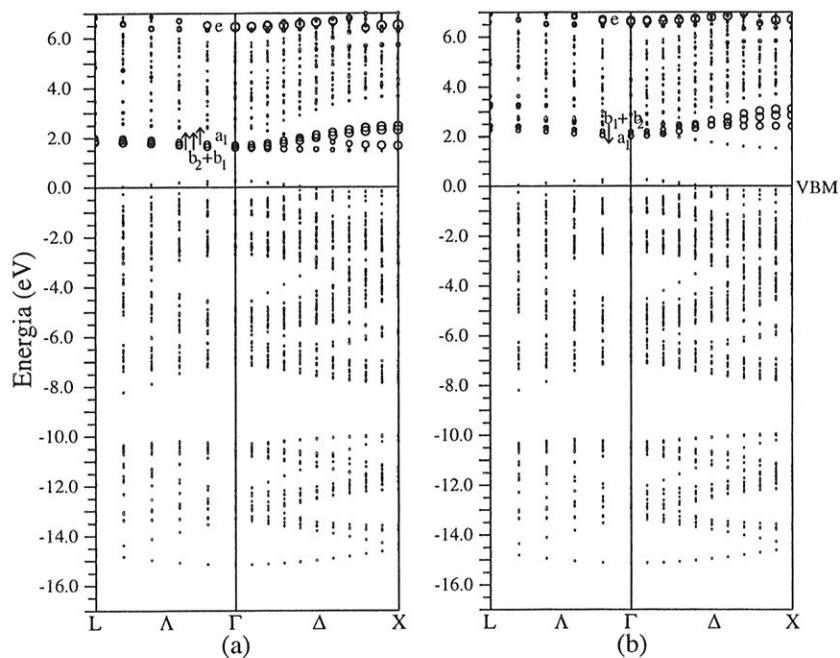


Figura 4.9: Estrutura de faixas do centro 3C-SiC:Ti<sup>Si</sup> com distorção pontual  $C_{2v}$ . VBM designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de SiC. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do Ti e a ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida está indicada pelo número de setas, onde (a) *spin up* ( $\uparrow$ ) e (b) *spin down* ( $\downarrow$ ).

Neste sítio intersticial, a gaiola, formada pelos 10 vizinhos mais próximos ao redor da impureza, é menor que para o interstício tetraédrico de carbono. O campo cristalino devido às cargas nucleares positivas, não completamente blindadas, dos 4 átomos de Si primeiros vizinhos é bem menor que o causado pelos seis núcleos de C segundos vizinhos, causando o grande desdobramento apresentado entre os estados relacionados com o orbital atômico 3d do Ti, levando o centro, como conseqüência, a apresentar o estado  $t_2$  abaixo do  $e$ . Para entendermos este comportamento apresentamos na figura 4.10 um esquema dos níveis de energia derivados do orbital atômico 3d do Ti no ponto  $\Gamma$ . Nas figuras 4.10(a) e 4.10(d) mostramos os níveis de energia do centro 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>Si</sup> obtidos na simulação vinculada à simetria  $T_d$ , onde em (a) estão os orbitais com *spin up* e em (d) aqueles com *spin down*. O desdobramento do campo cristalino é bastante grande e o centro apresenta baixo *spin* ( $S=1$ ). Ao removermos o vínculo de simetria, o centro distorce para uma simetria pontual  $C_{2v}$ , e o desdobramento dos níveis de energia devido ao abaixamento da simetria estão mostrados nas figuras 4.10(b) e 4.10(c). A quebra do nível de energia  $t_{2\uparrow}$  apresenta os orbitais  $b_{1\uparrow}$  e  $b_{2\uparrow}$  abaixo do orbital  $a_{1\uparrow}$ , enquanto que a do  $t_{2\downarrow}$  apresenta os orbitais  $b_{1\downarrow}$  e  $b_{2\downarrow}$  acima do orbital  $a_{1\uparrow}$ . Os desdobramentos devido à energia de troca no campo  $C_{2v}$  são  $\Delta_{ex}(a_1) = 0,3 \text{ eV}$  e  $\Delta_{ex}[(b_1 + b_2)] = 0,6 \text{ eV}$ .

Como o estado mais alto ocupado tem simetria não degenerada  $a_1$ , o centro apresenta um estado de multipletto não degenerado com momento angular  $L=0$  e *spin*  $S=1$  ( $^3A$ ).

Na figura 4.11(a) apresentamos a densidade eletrônica total do centro 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>Si</sup>. Ela mostra a aproximação da impureza de Ti na direção de um dos átomos de C

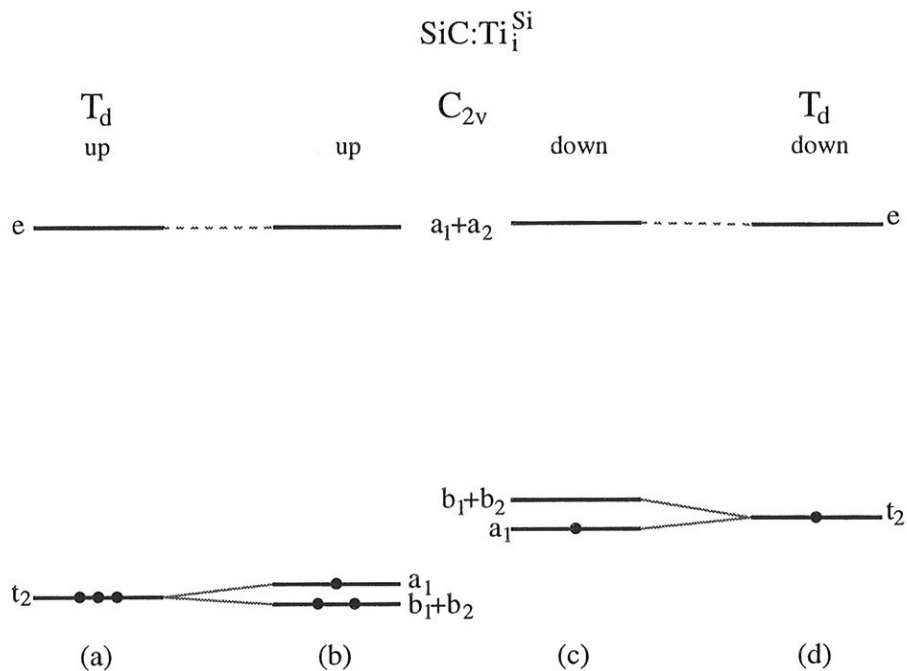


Figura 4.10: Representação esquemática dos autovalores de Kohn-Sham do centro 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>Si</sup>, em estado de carga neutro e no ponto  $\Gamma$ . Em (a) e (d) a simetria pontual é T<sub>d</sub>, onde em (a) *spin up* e (d) *spin down*. Em (b) e (c) a simetria pontual é C<sub>2v</sub> e (b) *spin up* e (c) *spin down*. Os pontos designam a ocupação dos níveis de energia.

segundos vizinhos e uma forte perturbação localizada na região da impureza e uma fraca ligação entre o átomo de Ti com seus primeiros vizinhos de Si. Na figura 4.11(b) apresentamos a densidade eletrônica total dos estados situados na região da faixa de energia proibida do material e na 4.11(c) a densidade do estado a<sub>1↓</sub>, que é o estado mais alto ocupado na faixa de energia proibida. A impureza de Ti introduzida em uma posição intersticial da rede, tendo como vizinhos mais próximos os átomos de Si, praticamente não sofre hibridização pd, mantendo seu caráter de orbital atômico 3d apesar de os estados da impureza não apresentarem grande localização de carga.



eletrônica de orbitais de Kohn-Sham que são delocalizados.

### **Impureza de Ti no interstício de C**

A simulação da impureza intersticial de Ti no interstício tetraédrico de C foi efetuada na supercélula cúbica de 54 átomos. O centro  $(\text{Ti}_i^{\text{C}})^0$  apresenta relaxação iônica abaixando a simetria original  $T_d$  para uma simetria pontual  $C_{3v}$ . A impureza de Ti move-se de 0,11 Å na direção de um dos primeiros vizinhos de carbono, no eixo  $C_{3v}$ , empurrando este átomo de C de 0,07 Å na mesma direção. Os outros três átomos de carbono relaxam para fora, em relação ao átomo de Ti, de 0,14 Å. Os quartos vizinhos de Si, ligados aos primeiros vizinhos de C, apresentam relaxações da ordem de 0,07 Å. A energia de relaxação é da ordem de 3,3 eV.

Utilizando a equação (A.26) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos a energia de formação deste centro, com relação à do centro  $\text{Ti}_i^{\text{Si}}$ , e seu valor é de 6,10 eV para o caso em que o meio é rico em Si e de 6,65 eV quando rico em C.

A estrutura de faixas de energia para o centro neutro de 3C-SiC: $\text{Ti}_i^{\text{C}}$  é mostrada na figura 4.12, onde os estados relacionados com o orbital atômico 3d da impureza de Ti, localizados na faixa de energia proibida do material, estão ressaltados. A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Ti e no ponto  $\Gamma$ , é de 5% para os estados localizados na faixa proibida de energia, os quais apresentam as simetrias  $e$  e  $a_1$ , que resultam do desdobramento do campo cristalino dos orbitais  $t_2$  e  $e$  devido ao abaixamento da simetria de  $T_d$  para  $C_{3v}$ , de acordo com as relaxações iônicas.

Neste sítio intersticial, a gaiola, formada pelos 10 vizinhos mais próximos ao redor

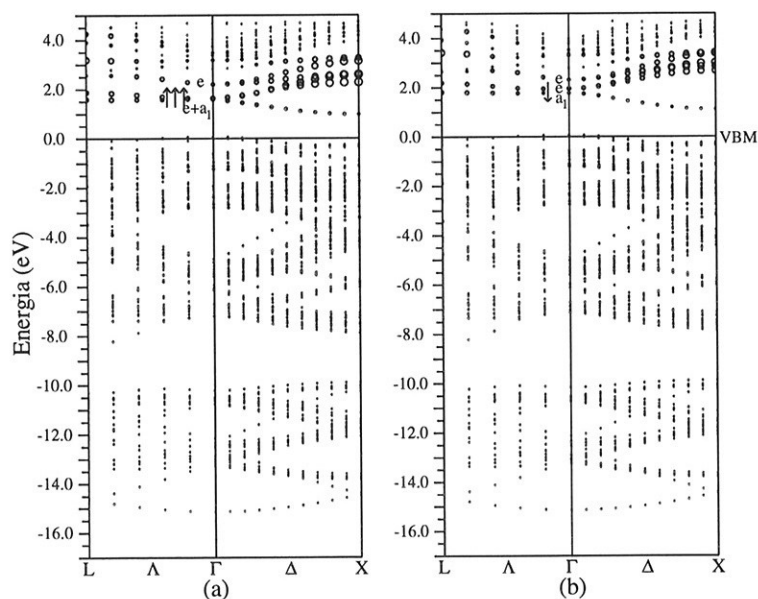


Figura 4.12: Estrutura de faixas do centro 3C-SiC:Ti<sub>1</sub><sup>C</sup> com distorção pontual C<sub>3v</sub>. VBM designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de SiC. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do Ti e a ocupação dos níveis de energia na região da faixa proibida está indicada pelo número de setas, onde (a) *spin up* (↑) e (b) *spin down* (↓).

da impureza, é maior que para o interstício tetraédrico de silício. O campo cristalino devido às cargas nucleares positivas, não completamente blindadas, dos 6 átomos de Si segundos vizinhos é menor que o causado pelos quatro núcleos de C primeiros vizinhos, causando o pequeno desdobramento de campo cristalino apresentado entre os estados relacionados com o orbital atômico 3d do Ti, levando o centro, como consequência, a apresentar o estado *e* abaixo do *t*<sub>2</sub>. Para entendermos este comportamento apresentamos na figura 4.13 um esquema dos níveis de energia derivados

do orbital atômico 3d do Ti no ponto  $\Gamma$ . Nas figuras 4.13(a) e 4.13(d) mostramos os níveis de energia do centro 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>C</sup> obtidos na simulação vinculada à simetria  $T_d$ , onde em (a) estão os orbitais com *spin up* e em (d) aqueles com *spin down*. O desdobramento do campo cristalino é muito pequeno ( $\approx 0,05$  eV) e o desdobramento devido à energia troca é da ordem de 0,5 eV para ambos os níveis de energia. Desse modo o centro apresenta alto *spin* ( $S=2$ ).

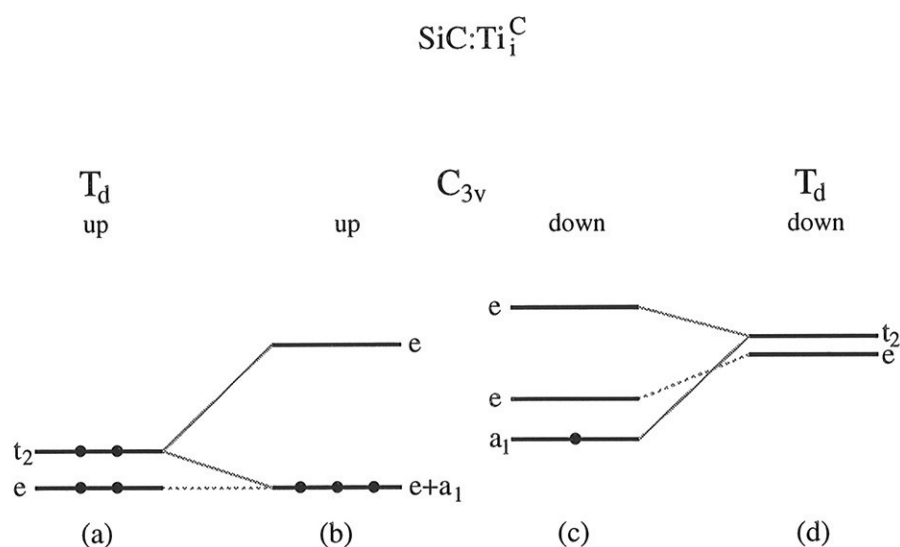


Figura 4.13: Autovalores de Kohn-Sham do centro 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>C</sup>, em estado de carga neutro e no ponto  $\Gamma$ . Em (a) e (d) a simetria pontual é  $T_d$ , onde em (a) *spin up* e (d) *spin down*. Em (b) e (c) a simetria pontual é  $C_{3v}$  e (b) *spin up* e (c) *spin down*. Os pontos designam a ocupação dos níveis de energia.

Ao removermos o vínculo de simetria, o centro distorce para uma simetria pontual  $C_{3v}$  e o desdobramento dos níveis de energia devido ao abaixamento da simetria estão mostrados nas figuras 4.13(b) e 4.13(c). O desdobramento do nível de energia  $t_{2\uparrow}$  devido ao abaixamento da simetria para  $C_{3v}$  é  $\Delta_{CF}(t_{2\uparrow}) = 0,5$  eV, com  $a_{1\uparrow}$  abaixo de

$e_{\uparrow}$ . O orbital  $a_{1\uparrow}$  fica degenerado com o orbital  $e_{\uparrow}$ , derivado daquele de simetria  $e$  na simetria  $T_d$ , que se mantém inalterado energeticamente com a quebra de simetria. O desdobramento do nível de energia  $t_{2\downarrow}$  devido ao abaixamento da simetria para  $C_{3v}$  é, também,  $\Delta_{CF}(t_{2\downarrow}) = 0,5$  eV, com  $a_{1\downarrow}$  abaixo de  $e_{\downarrow}$ . Os desdobramentos devido à energia de troca no campo  $C_{3v}$  são, para o orbital derivado do orbital  $e$  de  $T_d$ ,  $\Delta_{ex}(e) = 0,3$  eV, para os orbitais  $a_1$  e  $e$  derivados do orbital  $t_2$  de  $T_d$ ,  $\Delta_{ex}(e) = 0,2$  eV e  $\Delta_{ex}(a_1) = 0,1$  eV. Como o estado mais alto ocupado tem simetria não degenerada  $a_1$ , o centro apresenta um estado de multipletto não degenerado com momento angular  $L=0$  e *spin*  $S=1$  ( $^3A$ ).

Na figura 4.14(a) apresentamos a densidade eletrônica total do centro  $3C\text{-SiC:Ti}_1^C$ . Ela mostra a aproximação da impureza de Ti na direção de um dos átomos de C primeiro vizinho no eixo  $C_{3v}$  e uma forte perturbação localizada na região da impureza. Na figura 4.14(b) apresentamos a densidade eletrônica total dos estados situados na região da faixa de energia proibida do material e na 4.14(c) a densidade do estado  $a_{1\downarrow}$ , que é o estado mais alto ocupado na faixa de energia proibida. Podemos perceber que existe polarização do orbital atômico p do Si segundo vizinho mais próximo do Ti e que o estado de energia mais alta na faixa de energia proibida do cristal apresenta características de um orbital  $dz^2$  com o eixo z dirigido ao longo do eixo  $C_{3v}$ .

Simulamos o centro  $\text{SiC:Ti}_1^C$  nos estados de carga positivo e negativo. Nos dois casos o centro sofre distorções iônicas, apresentando simetria pontual  $C_{3v}$ , igual à do estado de carga neutro. No estado de carga positivo o centro têm *spin* total  $S=3/2$  e no estado de carga negativo ele têm *spin* total  $S=1/2$ .

Utilizando a equação (A.26) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas

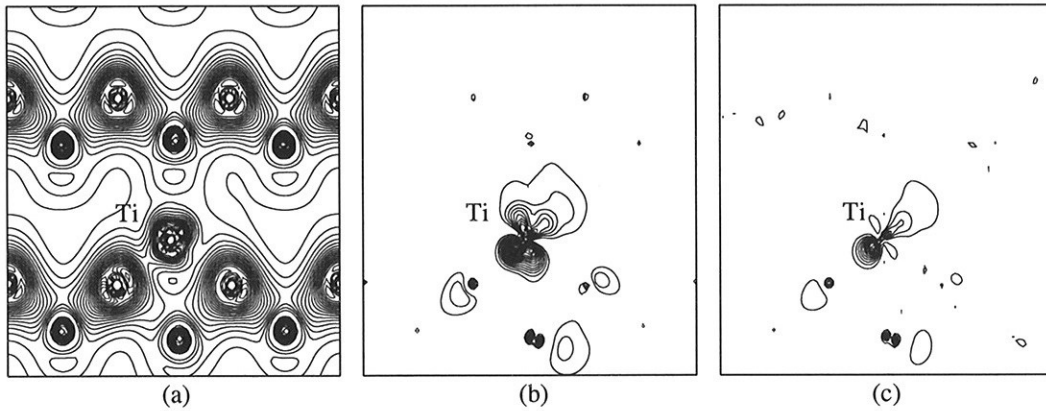


Figura 4.14: Densidade eletrônica do centro 3C-SiC:Ti<sub>i</sub><sup>C</sup>, simetria pontual C<sub>3v</sub>, no plano [110]. (a) densidade total, com espaçamento entre as linhas de 0,1 e/Å<sup>3</sup>; (b) densidade eletrônica dos estados situados na região da faixa de energia proibida com espaçamento entre as linhas de 0,03 e/Å<sup>3</sup>; (c) densidade do estado a<sub>1↓</sub>, que é o estado mais alto ocupado na faixa de energia proibida, com espaçamento entre as linhas de 0,03 e/Å<sup>3</sup>.

tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos as energias de transição doadora e aceitadora, obtendo para a transição aceitadora o valor  $E_v + 1,80$  eV e para a doadora o valor  $E_v + 1,84$  eV. O pequeno valor do potencial de Mott-Hubard de  $U = 0,04$  eV explica-se pelo fato de estas transições ocorrem pela população de orbitais de Kohn-Sham bastante delocalizados.

### 4.2.3 Sumário dos Resultados da Impureza de Ti em SiC

Sumarizando, estudamos a impureza de Ti em 3C-SiC em 4 diferentes posições da rede cristalina. Em estado de carga neutro, a impureza substitucional isolada de Ti, tanto no sítio de carbono como no sítio de silício, é diamagnética. Por outro lado, a introdução da impureza de Ti em um sítio intersticial tetraédrico da rede

apresenta distorções levando os centros a uma simetria pontual mais baixa que a do cristal. Os dois centros intersticiais estudados são paramagnéticos. Observamos que as relaxações da rede são importantes para uma boa descrição dos centros estudados.

Apresentamos na figura 4.15 os autovalores de Kohn-Sham de partícula única, no ponto  $\Gamma$  da ZBSC, relacionados com os orbitais atômicos 3d induzidos pela impureza neutra de Ti localizada em diferentes sítios no cristal 3C-SiC. No campo cristalino do material, os estados relacionados com o orbital atômico 3d do Ti desdobram-se de acordo com a simetria pontual do centro, a qual está mostrada na figura 4.15.

Para complementar a análise, na tabela 4.1 apresentamos os valores das energias de relaxação para os centros isolados de Ti em SiC, em todos estados de carga estudados, das energias de formação relativas a do centro  $(\text{Ti}_s^{\text{Si}})^0$ , das energias de transição eletrônicas relativas ao topo da faixa de valência e o *spin* total dos centros.

O centro neutro de  $\text{Ti}_s^{\text{Si}}$  (figura 4.15(a)) apresenta os estados  $e$  e  $t_2$  ressonantes na banda de condução, com  $e$  abaixo de  $t_2$ , onde  $\Delta_{\text{CF}} = 0,9$  eV. O centro tem configuração de camada fechada ( $S=0$ ) para o estado fundamental e simetria pontual tetraédrica, onde os primeiros vizinhos sofrem uma relaxação para fora de 6,6% com relação à distância interatômica cristalina. A impureza de  $\text{Ti}_s^{\text{Si}}$  reconstrói os orbitais flutuantes da vacância de Si, afetando muito pouco a estrutura cristalina do cristal e é eletricamente inativa.

O centro de  $\text{Ti}_s^{\text{C}}$  (figura 4.15(b)) apresenta uma configuração de camada fechada ( $S=0$ ) para o estado fundamental, em uma simetria pontual  $T_d$ . Os quatro átomos de Si primeiros vizinhos sofrem uma relaxação para fora de 23%. Esta impureza introduz um nível de energia  $t_2$ , totalmente ocupado, na faixa de energia proibida e um nível

$Ti_S^{Si}$ $S = 0$ $T_d$	$Ti_S^C$ $S = 0$ $T_d$	$Ti_i^{Si}$ $S = 1$ $C_{2v}$	$Ti_i^C$ $S = 1$ $C_{3v}$
			CB
			VB
(a)	(b)	(c)	(d)

Figura 4.15: Autovalores de Kohn-Sham de partícula única relacionados com os orbitais atômicos 3d induzidos pela impureza de Ti localizada em diferentes sítios, no cristal 3C-SiC. (a) Ti substitucional no sítio de Si; (b) Ti substitucional no sítio de C; (c) Ti intersticial cercado por quatro átomos de Si; (d) Ti intersticial cercado por quatro átomos de C. As setas indicam os estados com *spin up* ( $\uparrow$ ) e *spin down* ( $\downarrow$ ) e o número delas indica a população dos estados.

de energia  $e$ , desocupado, próximo do fundo da banda de condução, com  $t_2$  abaixo de  $e$ , sendo  $\Delta_{CF} = 0,9$  eV. A impureza de  $Ti_S^C$  não reconstrói os orbitais flutuantes da vacância de C, introduzindo um orbital do tipo vacância, totalmente ocupado, na faixa de energia proibida do cristal.

O centro de  $Ti_i^{Si}$  (figura 4.15(c)) apresenta distorções com relação ao centro de simetria  $T_d$ , mostrando uma simetria pontual  $C_{2v}$ . A impureza de Ti se desloca de  $0,05 \text{ \AA}$ , sobre o eixo de simetria, aproximando-se de um segundo vizinho de carbono

Tabela 4.1: Valores das energias de relaxação ( $E_R$ ) para os centros em estado de carga neutro, das energias de formação ( $\Delta E_f$ ) relativas a do centro  $(Ti_s^{Si})^0$  e das energias de transição ( $E_t$ ) relativas ao topo da faixa de valência. S indica o *spin* total do centro.  $0 \leq \gamma \leq 1$ ;  $\gamma = 0$  se meio rico em Si,  $\gamma = 1$  se meio rico em C e  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi (definição no Apêndice A).

Centro	Simetria	S	$E_R$ (eV)	$\Delta E_f$ (eV)	$E_t$ (eV)
3C-SiC:( $Ti_s^{Si}$ ) <sup>0</sup>	$T_d$	0	0,67	0,00	—
3C-SiC:( $Ti_s^C$ ) <sup>+</sup>	$T_d$	1/2	—	$6,07 + 1,10 \gamma + \varepsilon_F$	(0/+) 1,11
3C-SiC:( $Ti_s^C$ ) <sup>0</sup>	$T_d$	0	0,76	$7,18 + 1,10 \gamma$	—
3C-SiC:( $Ti_s^C$ ) <sup>-</sup>	$T_d$	1/2	—	$9,20 + 1,10 \gamma - \varepsilon_F$	(0/-) 2,02
3C-SiC:( $Ti_i^{Si}$ ) <sup>+</sup>	$T_d$	3/2	—	$6,11 + 0,55 \gamma + \varepsilon_F$	(0/+) 1,97
3C-SiC:( $Ti_i^{Si}$ ) <sup>0</sup>	$C_{2v}$	1	5,30	$8,08 + 0,55 \gamma$	—
3C-SiC:( $Ti_i^{Si}$ ) <sup>-</sup>	$C_{2v}$	1/2	—	$10,13 + 0,55 \gamma - \varepsilon_F$	(0/-) 2,05
3C-SiC:( $Ti_i^C$ ) <sup>+</sup>	$C_{3v}$	3/2	—	$4,30 + 0,55 \gamma + \varepsilon_F$	(0/+) 1,80
3C-SiC:( $Ti_i^C$ ) <sup>0</sup>	$C_{3v}$	1	3,30	$6,10 + 0,55 \gamma$	—
3C-SiC:( $Ti_i^C$ ) <sup>-</sup>	$C_{3v}$	1/2	—	$7,94 + 0,55 \gamma - \varepsilon_F$	(0/-) 1,84
2H-SiC:( $Ti_s^{Si}$ ) <sup>0</sup>	$C_3$	0	0,56	0,00	—
2H-SiC:( $Ti_s^{Si}$ ) <sup>-</sup>	$C_3$	1/2	—	$2,69 - \varepsilon_F$	(0/-) 2,69

pertencente ao mesmo eixo. Os átomos de Si primeiros vizinhos relaxam para fora de aproximadamente 12% e naqueles átomos quartos vizinhos de C, ligados aos primeiros vizinhos de Si, há uma relaxação para fora, também, de aproximadamente 5% com relação a distância interatômica cristalina. O estado fundamental deste centro é de baixo *spin* com  $S=1$  e o desdobramento devido ao campo cristalino é muito grande ( $\Delta_{CF} \approx 4,5$  eV), com  $t_2$  abaixo de  $e$ .



O centro de  $\text{Ti}_i^{\text{C}}$  (figura 4.15(d)) apresenta, no estado fundamental, uma configuração de baixo *spin* com  $S=1$  e mostra distorções que abaixam a simetria pontual para  $C_{3v}$ . O átomo de Ti se desloca de  $0,11 \text{ \AA}$  da posição intersticial tetraédrica ideal, aproximando-se do átomo de carbono primeiro vizinho localizado no eixo  $C_{3v}$ , sendo que os dois átomos se aproximam de 2% da distância interatômica cristalina. Os outros átomos de carbono primeiros vizinhos se afastam de 4%, enquanto que os átomos de Si segundos vizinhos se afastam do Ti de 12% e os átomos de Si quartos vizinhos de 2%. O valor do desdobramento devido ao campo cristalino é tal que localiza o orbital  $e$  abaixo do orbital  $t_2$ , onde seu valor é  $\Delta_{\text{CF}} \approx 0,5 \text{ eV}$ , portanto muito pequeno quando comparado com o valor obtido para o centro  $\text{Ti}_i^{\text{Si}}$ . Este desdobramento é maior que o desdobramento devido à energia de troca, levando o centro a uma configuração de baixo *spin*.

Comparando as energias de formação relacionadas na tabela 4.1 podemos concluir que no politipo 3C a impureza isolada de Ti é mais estável substituindo um átomo de Si da rede.

Para a impureza substitucional de Ti em um sítio de Si, no cristal 2H-SiC, em estado de carga neutro, os estados desocupados relacionados com o orbital atômico 3d do Ti encontram-se na faixa de energia proibida do material, com  $e$  abaixo de  $t_2$ , onde  $\Delta_{\text{CF}} \approx 1,3 \text{ eV}$ . No estado fundamental, o centro tem configuração de camada fechada ( $S=0$ ) e simetria pontual  $C_3$ , onde os primeiros vizinhos de C sofrem uma relaxação para fora de aproximadamente 5% com relação à distância interatômica cristalina. O centro de 2H-SiC: $\text{Ti}_s^{\text{Si}}$  reconstrói os orbitais flutuantes da vacância de Si, afetando muito pouco a estrutura cristalina do cristal e é eletricamente inativa. A energia de

transição aceitadora (0/-), para este centro, é  $E_v + 2,7$  eV, que é comparável ao valor  $E_v + 3,1$  eV encontrado para o politipo 4H, admitindo-se que a regra empírica de Langer-Heinrich seja válida. Este resultado corrobora a hipótese que regra é aplicável na comparação das posições das transições aceitadoras entre politipos hexagonais.

## 4.3 Impureza Substitucional de Vanádio em SiC

### 4.3.1 Introdução

O vanádio, assim como o Ti, constitui-se em uma impureza residual comum em SiC. Em contraste com a impureza de Ti, a impureza de vanádio é eletricamente ativa, ocorrendo geralmente em múltiplos estados de carga. Estes níveis de energia profundos são conhecidos por influenciarem o desempenho de dispositivos opto-eletrônicos uma vez que podem reduzir drasticamente o tempo de vida dos portadores. Amostras semi-isolantes de SiC são necessárias para uma grande variedade de aplicações, principalmente dispositivos para aplicações a altas temperaturas e potências. A compensação de aceitadores e doadores residuais pode ser obtida pela dopagem de vanádio nas amostras, tornando-as praticamente isolantes a temperatura ambiente. A impureza de V ocupa os diferentes tipos de sítios substitucionais de Si em um dado politipo do cristal de SiC. Ela atua como uma impureza anfótera, produzindo transições doadora  $[(0/+ ) \rightarrow V_{Si}^{4+}(3d^1)/V_{Si}^{5+}(3d^0)]$  e aceitadora  $[(0/-) \rightarrow V_{Si}^{4+}(3d^1)/V_{Si}^{3+}(3d^2)]$ , dependendo da posição do nível de Fermi na região da faixa de energia proibida. A transição aceitadora, no entanto, localiza-se muito perto da faixa de condução [42].

Mitchel *et al.* [43, 44] estudaram, através de medidas Hall a altas temperaturas

e resistividades, juntamente com técnicas óticas, a impureza de V dopando, intencionalmente, amostras dos politipos 4H e 6H de SiC. As amostras associadas ao politipo 6H apresentaram três energias térmicas de ativação com valores 0,35 eV, 0,7 eV e outra na metade da faixa de energia proibida. Eles atribuíram o nível 0,35 a uma ionização térmica dos átomos de B residuais não compensados, o nível na metade da faixa de energia proibida a uma ionização térmica do nível doador de V e o nível 0,7 eV devido a transferência de elétrons do nível aceitador do V para a banda de condução. Os resultados destes autores sugerem que os níveis doador e aceitador do V estão localizados em  $E_c - 1,42$  eV e em  $E_v + 2,4$  eV, respectivamente. No politipo 4H somente a transição doadora foi observada em  $E_v + 1,6$  eV.

Achtziger e Witthuhn [36] verificaram que, no politipo 4H, a impureza de V introduz estados na faixa de energia proibida localizados em  $E_c - 0,97$  eV, sendo este estado idêntico ao estado aceitador do V que é responsável pela ação compensante do V em SiC tipo-*p*. Uddin *et al.* [45] também detectaram um nível localizado em  $E_c - 0,72$  eV neste politipo.

Reinke *et al.* [46], através de medidas EPR, estudaram o centro de V em 6H-SiC para os estados de carga  $V^{+4}(S=\frac{1}{2})$  e  $V^{+3}(S=1)$  da impureza. De acordo com os autores, o átomo de V ocupa um sítio de Si na rede cristalina. O estado de carga  $V^{+5}(3d^0)$  corresponde a um estado doador ionizado e é estável em amostras de SiC do tipo-*p*, sendo diamagnético e portanto, não podendo ser observado através de medidas EPR. Por sua vez, o estado tetravalente  $V^{+4}(3d^1)$  que apresenta  $S=\frac{1}{2}$  é observado em materiais fortemente compensados, sendo as transições intra-3d observadas nos politipos 4H e 6H. Para a impureza de V situada nos sítios cúbicos, no politipo 6H,

observa-se um nível de energia localizado em  $E_v + 1,6$  eV [37]. Nos politipos 4H e 6H, como a impureza de V ocupa os sítios do átomo de Si, ela é observada por EPR em seu estado trivalente,  $V^{+3}(3d^2)$  [47, 48]. Conseqüentemente, o caráter anfótero da impureza de V se faz presente, sendo o que o centro  $V^{+3}(3d^2)$  está associado a um estado tripleto com *spin*  $S=1$ .

No politipo 3C-SiC os espectros de luminescência e absorção são muito mais simples do que aqueles associados aos politipos 6H e 4H. No entanto, poucos experimentos envolvendo o politipo cúbico tem sido reportados por causa da dificuldade de se obter amostras grandes de boa qualidade. Dombrovskii *et al.* [49], através de estudos de ESR, dicroísmo circular magnético e técnicas de absorção, investigaram a presença de impurezas de V que poderiam ser introduzidas, no material cúbico de SiC, durante o crescimento por sublimação. Eles observaram que a impureza, em seu estado de carga neutro, cria espectros ópticos relacionados com o átomo de V em um sítio de Si, sendo este estado caracterizado por um orbital duplamente degenerado com *spin* total  $S=1/2$ . Eles verificaram também que o nível doador profundo associado à impureza de V estaria localizado em  $E_v + 1,7$  eV. Utilizando a posição deste nível doador como referência comum nos politipos 3C e 6H-SiC, pode-se prever que a descontinuidade no topo da banda de valência na interface entre estes dois materiais é  $\Delta E_v = 0,1$  eV, sendo que o topo da banda de valência do politipo 3C deve se localizar em uma energia mais baixa.

Resumindo, a impureza profunda de V substitucional no sítio de Si em SiC é uma impureza eletricamente anfótera nos politipos 4H e 6H, formando ambas transições, uma doadora  $[(0/+)\rightarrow V_{Si}^{4+}(3d^1)/V_{Si}^{5+}(3d^0)]$ , localizada no intervalo de energia  $E_c -$

(1,3-1,6) eV e uma aceitadora  $[(0/-) \rightarrow V_{Si}^{4+}(3d^1)/V_{Si}^{3+}(3d^2)]$ , localizada no intervalo de energia  $E_c - (0,6 - 1,0)$  eV. No politipo 3C somente a transição doadora foi experimentalmente detectada e se localiza em  $E_v + 1,7$  eV.

### 4.3.2 Resultados Teóricos: Impureza Substitucional de Vanádio no Sítio de Si em 3C-SiC

A simulação da impureza substitucional de V no sítio do Si foi efetuada na supercélula cúbica de 54 átomos. Ao substituímos um átomo de Si por um de V, simulando o centro SiC: $V_s^{Si}$ , acontece um processo de relaxação que essencialmente envolve os átomos de carbono primeiros vizinhos que se deslocam da ordem de 0,03 Å, em um modo respiratório, mantendo a simetria tetraédrica do sistema. A energia de relaxação é de 0,13 eV, onde definimos como energia de relaxação a diferença entre a energia total da supercélula, contendo a impureza, com os átomos na posição de equilíbrio com relaxação iônica e a energia total da supercélula, contendo a impureza, com todos os átomos na posição cristalina.

Nas figuras 4.16(a) e 4.16(b) mostramos a estrutura de bandas de energia do centro neutro de 3C-SiC: $V_s^{Si}$ , onde estão ressaltados os estados eletrônicos introduzidos pela impureza de V e com projeções das funções de onda com simetrias  $e$  e  $t_2$ . O centro apresenta uma configuração de baixo *spin*, onde os autovalores de Kohn-Sham destes estados são  $E_v(e_{\uparrow}^1) + 1,40$  eV,  $E_v(e_{\downarrow}^0) + 2,22$  eV,  $E_v(t_{2\uparrow}^0) + 3,01$  eV e  $E_v(t_{2\downarrow}^0) + 3,10$  eV. O desdobramento do campo cristalino é  $\Delta_{CF} \approx 1,0$  eV com o orbital  $e$  abaixo do  $t_2$  e os devidos a energias de troca são  $\Delta_{ex}(e) = 0,82$  eV e  $\Delta_{ex}(t_2) = 0,09$  eV.

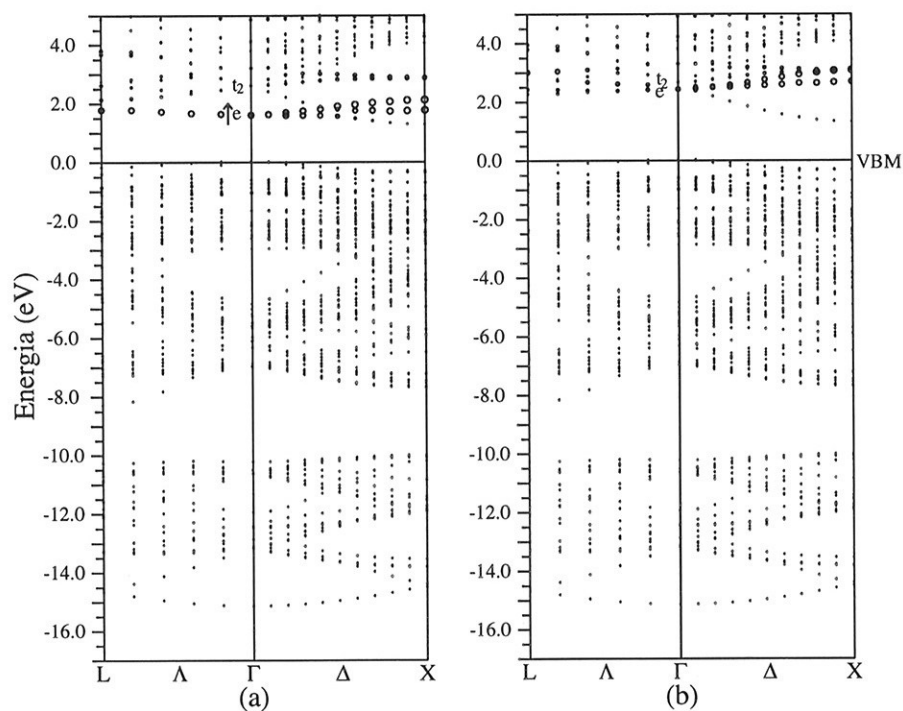


Figura 4.16: Estrutura de faixas do centro  $3C\text{-SiC:V}_s^{\text{Si}}$  em estado de carga neutro. VBM designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de SiC. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do V e a ocupação do nível de energia na região da faixa proibida é indicada pelo número de setas onde (a) *spin up* ( $\uparrow$ ) e (b) *spin down* ( $\downarrow$ ).

O estado mais alto ocupado tem simetria duplamente degenerada e o centro neutro de  $V_s^{\text{Si}}$  [ $V^{+4}$  ( $3d^1$ )] apresenta um estado fundamental de multipletto degenerado com momento angular não nulo e *spin*  $S=1/2$  ( $^2E$ ), de acordo com dados experimentais obtidos para os politipos hexagonais. A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, na esfera de V, para os níveis de energia relacionados com o orbital atômico 3d do V, é da ordem de 30% para o orbital de simetria  $e$  e de 7% para o orbital de simetria  $t_2$ .

Utilizando a equação (A.22) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos a energia de formação deste centro e ela é 3,6 eV mais alta que para o centro 3C-SiC:(Ti<sub>s</sub><sup>Si</sup>)<sup>0</sup>.

Na figura 4.17(a) apresentamos a densidade eletrônica total do centro 3C-SiC:V<sub>s</sub><sup>Si</sup>. A impureza de V introduz uma perturbação local que atinge essencialmente os primeiros vizinhos de C. Na figura 4.17(b) apresentamos a densidade eletrônica do estado ligante t<sub>2</sub> ressonante na banda de valência, mostrando a hibridização pd do átomo de V com os átomos primeiros vizinhos. A densidade do estado e<sub>↑</sub><sup>1</sup>, que é o estado ocupado na faixa de energia proibida, está mostrada na figura 4.17(c). Este orbital é altamente localizado em torno da impureza e não possui hibridização alguma. Esta localização explica porque, apesar de o estado e na faixa de energia proibida do material estar parcialmente ocupado e ser duplamente degenerado, o centro não apresenta distorções, mantendo a simetria pontual tetraédrica do cristal.

Simulamos os estados de carga positivo e negativo para o centro V<sub>s</sub><sup>Si</sup> e em ambos os casos o centro mantém-se com simetria pontual tetraédrica. O centro em estado de carga positivo (V<sub>s</sub><sup>Si</sup>)<sup>+</sup> [V<sup>+5</sup> (3d<sup>0</sup>)] é diamagnético e o centro em estado de carga negativo (V<sub>s</sub><sup>Si</sup>)<sup>-</sup> [V<sup>+3</sup> (3d<sup>2</sup>)] têm *spin* total S=1, de acordo com sugestões experimentais encontradas na literatura para os politipos hexagonais.

Utilizando a equação (A.22) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos as energias de transição para a impureza de V. A transição aceitadora foi obtida em E<sub>v</sub>+1,7 eV. Como não existe nenhuma observação experimental desta energia de transição no politipo 3C, podemos tentar compará-lo com valores experimentais observados para os politipos 4H e 6H. Para o

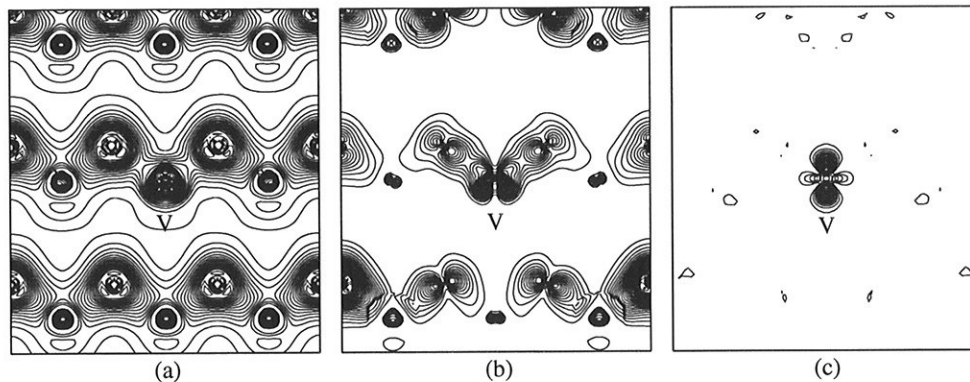


Figura 4.17: Densidade eletrônica do centro 3C-SiC:V<sub>S</sub><sup>Si</sup> no plano [110]. (a) densidade total, com espaçamento entre as linhas de 0,1 e/Å<sup>3</sup>; (b) densidade do nível de energia de simetria t<sub>2</sub> ligante ressonante na faixa de valência (0,01 e/Å<sup>3</sup>); (c) densidade do nível de energia e<sub>g</sub><sup>+</sup> na região da faixa proibida (0,05 e/Å<sup>3</sup>).

politipo 6H existe uma única observação experimental localizando a energia de transição aceitadora da impureza de V em  $E_v + 2,4$  eV. Para o politipo 4H existem vários resultados experimentais localizando a energia de transição aceitadora da impureza de V no intervalo  $E_v + (2,3 - 2,6)$  eV. Como podemos observar, existe uma pobre concordância entre nosso resultado, para esta transição, e os valores experimentais.

Obtivemos, para a energia de transição doadora o valor  $E_v + 1,4$  eV que concorda com o valor obtido experimentalmente para o politipo 3C em  $E_v + 1,7$  eV [49].

O valor do potencial de Mott-Hubard, definido como a diferença entre os valores das energias de transição (0/-) e (0/+) é de  $U = 0,3$  eV.



## 4.4 Impureza Substitucional de Cr em SiC

### 4.4.1 Introdução

Investigações baseadas em medidas de EPR envolvendo impurezas de Cr introduzidas em SiC no politipo 6H revelaram sinais devido aos íons de Cr nos estados de carga negativo  $\text{Cr}^{+3}$  ( $3d^3$ ) com *spin* efetivo  $S=3/2$ , no estado de carga neutro  $\text{Cr}^{+4}$  ( $3d^2$ ) com *spin* efetivo  $S=1$  e no estado de carga positivo  $\text{Cr}^{+5}$  ( $3d^1$ ) com *spin* efetivo  $S=1/2$  [50]. Uma vez que a rede cristalina constituída pelo politipo 6H apresenta três sítios substitucionais de Si não equivalentes, um hexagonal e dois cúbicos, os sinais obtidos a partir do centro de  $\text{Cr}^{+3}$  são originados devido ao Cr se posicionar nestes vários sítios não equivalentes. Além disso, através de uma análise detalhada do espectro de EPR, é sugerido que o estado associado ao centro de Cr em estado de carga negativo ( $\text{Cr}^{+3}$ ) seja caracterizado por uma posição levemente deslocada do centro de simetria [50]. O estado de carga duplamente negativo  $\text{Cr}^{+2}$  ( $3d^4$ ) com *spin* efetivo  $S=2$  também foi detectado por medidas de EPR no politipo 6H [48, 51].

Pasold *et al.* [52], através de medidas de DLTS, investigaram os estados introduzidos pela impureza de Cr, na metade inferior da faixa de energia proibida do politipo 4H de SiC, encontrando duas energias de transição doadoras, em  $E_v + 0,53$  eV e em  $E_v + 0,63$  eV, associadas aos diferentes sítios substitucionais na rede.

Achtziger *et al.* [36, 53], também utilizando a técnica DLTS, verificaram que a impureza de Cr introduz níveis profundos quando incorporada no cristal de SiC nos politipos 4H e 6H, sendo que a maioria das posições dos níveis de energia apresentam pequenos desdobramentos em seus valores devido a localização da impureza em sítios

não equivalentes relacionados a estrutura hexagonal característica do politipo. No politipo 4H eles observaram uma energia de transição aceitadora em  $E_c - 0,74$  eV e duas energias de transição duplamente aceitadoras, muito próximas, em  $E_c - 0,14$  eV e  $E_c - 0,18$  eV. No politipo 6H, eles reportaram uma transição aceitadora em  $E_c - 0,54$  eV.

#### 4.4.2 Resultados Teóricos: Impureza Substitucional de Cromo no Sítio de Si em 3C-SiC

A simulação da impureza substitucional de Cr no sítio do Si foi efetuada na supercélula cúbica de 54 átomos. Ao substituímos um átomo de Si por um de Cr, simulando o centro  $\text{SiC:Cr}_s^{\text{Si}}$ , acontece um processo de relaxação que envolve, essencialmente, os átomos de carbono primeiros vizinhos que se deslocam de  $0,02$  Å, em um modo respiratório, mantendo a simetria tetraédrica do sistema. A energia de relaxação é de  $0,05$  eV, onde definimos como energia de relaxação a diferença entre a energia total da supercélula, contendo a impureza, com os átomos na posição de equilíbrio com relaxação iônica e a energia total da supercélula, contendo a impureza, com todos os átomos na posição cristalina.

Nas figuras 4.18(a) e 4.18(b) mostramos a estrutura de bandas de energia do centro neutro de  $3\text{C-SiC:Cr}_s^{\text{Si}}$ , onde estão ressaltados os estados eletrônicos introduzidos pela impureza de Cr e com projeções das funções de onda com simetrias  $e$  e  $t_2$ . O centro apresenta uma configuração de alto *spin*, onde os autovalores de Kohn-Sham destes estados são  $E_v(e_{\uparrow}^2) + 0,55$  eV,  $E_v(e_{\downarrow}^0) + 2,29$  eV,  $E_v(t_{2\uparrow}^0) + 2,23$  eV e  $E_v(t_{2\downarrow}^0) + 3,02$

eV. O desdobramento do campo cristalino é  $\Delta_{CF} \approx 1,0$  eV com o orbital  $e$  abaixo do  $t_2$  e os devidos a energia de troca são  $\Delta_{ex}(e) = 1,74$  eV e  $\Delta_{ex}(t_2) = 0,79$  eV.

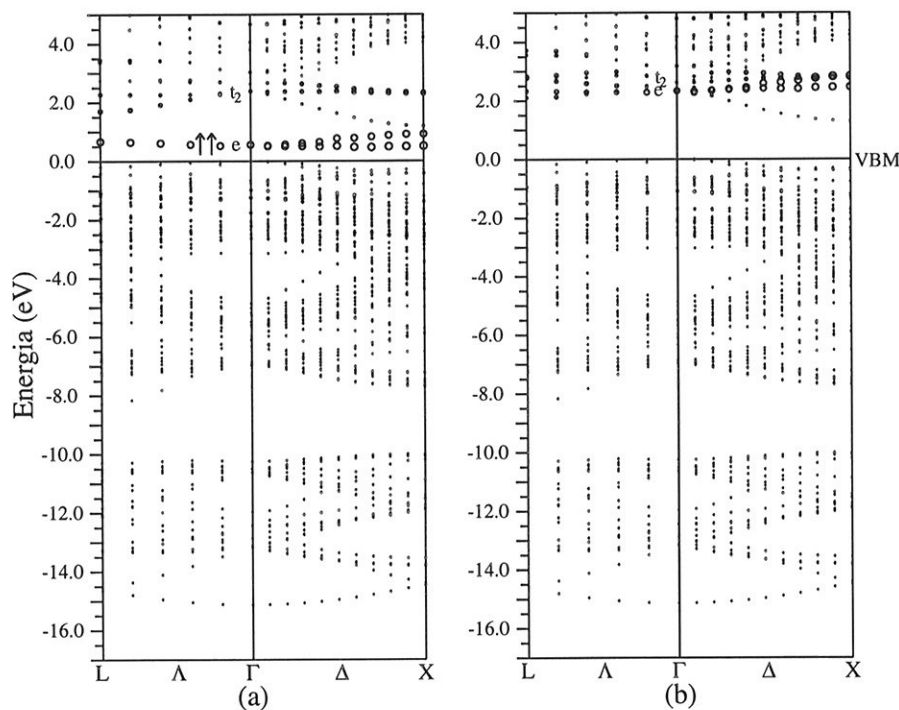


Figura 4.18: Estrutura de faixas do centro  $3C\text{-SiC:Cr}_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  VBM designa o topo da faixa de valência do cristal perfeito de SiC. A nomenclatura dos pontos de alta simetria está relacionada com as novas Zonas de Brillouin das supercélulas. As faixas de energia representadas pelo círculos maiores mostram aquelas com caráter 3d do Cr e a ocupação do nível de energia na região da faixa proibida é indicada pelo número de setas onde (a) *spin up* ( $\uparrow$ ) e (b) *spin down* ( $\downarrow$ ).

A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera de Cr, para os níveis de energia relacionados com o orbital atômico 3d, na esfera de Cr, é da ordem de 33% para o orbital de simetria  $e$  e de 9% para o orbital de simetria  $t_2$ . O centro de  $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}(3d^2)$  apresenta *spin* total  $S=1$ , de acordo com os resultados experimentais de EPR. O estado mais alto ocupado tem simetria duplamente degenerada e está

totalmente preenchido, levando o centro a apresentar um estado de multipletto não degenerado com momento angular nulo e momento de *spin* tripleto ( ${}^3A_2$ ).

Utilizando a equação (A.22) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos a energia de formação deste centro e ela é 6,5 eV mais alta que para o centro  $3C-SiC:(Ti_s^{Si})^0$ .

Na figura 4.19(a) apresentamos a densidade eletrônica total do centro  $3C-SiC:Cr_s^{Si}$ . A impureza de Cr introduz uma perturbação local que atinge essencialmente os primeiros vizinhos de C. Na figura 4.19(b) apresentamos a densidade eletrônica do estado ligante  $t_2$  ressonante na banda de valência, mostrando a hibridização *pd* do átomo de Cr com os átomos primeiros vizinhos. A densidade eletrônica do estado  $e_{\uparrow}^2$ , localizado na faixa de energia proibida, está mostrada na figura 4.19(c). Este orbital é altamente localizado em torno da impureza e mantém o seu caráter atômico, caracterizando-o como um estado não-ligante.

Simulamos os estados de carga positivo, negativo e duplamente negativo para o centro  $3C-SiC:Cr_s^{Si}$ . Para o estado de carga positivo o centro se mantém na simetria pontual tetraédrica. Os centros em estados de carga negativo e duplamente negativo apresentam distorções e a simetria pontual passa a ser  $C_{3v}$ .

A simulação do centro em estado de carga positivo é efetuada removendo-se um elétron do orbital  $e_{\uparrow}$  que apresenta uma grande localização de carga na impureza de Cr. Como no caso da impureza neutra de V, este centro, apesar de possuir o estado duplamente degenerado de simetria  $e$  na faixa de energia proibida do material, parcialmente ocupado, não apresenta distorções, mantendo a simetria pontual do cristal, como no caso do centro  $3C-SiC:(V_s^{Si})^0$ .

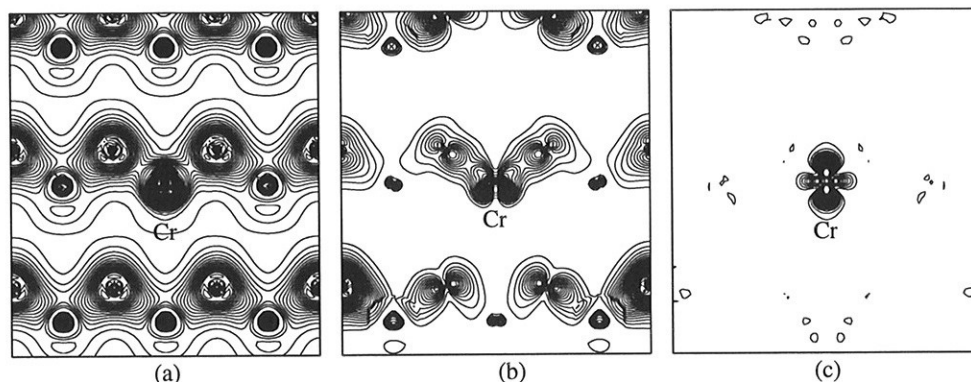


Figura 4.19: Densidade eletrônica do centro 3C-SiC:Cr<sub>S</sub><sup>Si</sup> no plano [110]. (a) densidade total, com espaçamento entre as linhas de 0,1 e/Å<sup>3</sup>; (b) densidade do nível de energia de simetria  $t_2$  ligante ressonante na faixa de valência (0,01 e/Å<sup>3</sup>); (c) densidade do nível de energia  $e_g^2$  na região da faixa proibida (0,05 e/Å<sup>3</sup>).

A simulação do centro em estado de carga negativo é efetuada adicionando-se um elétron no orbital de simetria  $t_{2\uparrow}$ , que apresenta uma concentração de carga não muito elevada de 9% no átomo de Cr. Mantendo o vínculo que restringe o centro a uma simetria  $T_d$ , o *spin* do centro é  $S=3/2$  e o estado mais alto populado é triplamente degenerado e ocupado somente com um elétron. Desse modo, o estado fundamental de multipletto seria degenerado. Retirando o vínculo de simetria, o centro distorce para uma simetria pontual  $C_{3v}$ , onde o desdobramento do orbital  $t_{2\uparrow}$ , devido ao abaixamento da simetria de  $T_d$  para  $C_{3v}$ , em dois níveis de simetrias  $e$  e  $a_1$ , é tal que o orbital de simetria  $a_1$  fica abaixo do orbital  $e$ . Definindo a nomenclatura  $e(T_d) = 1e(C_{3v})$  e  $t_2(T_d) = (a_1 + 2e)(C_{3v})$ , a configuração eletrônica final dos estados relacionados com o orbital atômico 3d do Cr é:  $1e_{\uparrow}^2 a_{1\uparrow}^1 2e_{\uparrow}^0 1e_{\downarrow}^0 2e_{\downarrow}^0 a_{1\downarrow}^0$ . Desse modo, o centro apresenta um estado fundamental de multipletto de momento angular nulo e

*spin* total  $S=3/2$  ( $^4A$ ).

A simulação do centro em estado de carga duplamente negativo é efetuada adicionando-se um elétron no centro  $3C-SiC:(Cr_s^{Si})^-$  em simetria pontual  $C_{3v}$ . O elétron adicional deveria, inicialmente acomodar-se no orbital  $2e_{\uparrow}$  originário do orbital  $t_2$  do centro em simetria  $T_d$ , já que o orbital  $a_{1\uparrow}$  estaria ocupado. A relaxação eletrônica faz com que o estado  $1e_{\downarrow}$  apresente energia mais baixa do que o estado  $2e_{\uparrow}$ , fazendo com que o estado  $1e$  fique totalmete ocupado com 4 elétrons. Este centro apresenta estado fundamental de multipletto não degenerado com  $S=0$ , em simetria  $C_{3v}$  ( $^1A_1$ ), sendo diamagnético e não detectável por EPR, em desacordo com dados experimentais de medidas de EPR efetuadas no politipo 6H.

Utilizando a equação (A.22) e os valores dos potenciais químicos apresentados nas tabelas (A.2) e (A.3) do apêndice A, calculamos as energias de transição doadora ( $0/+$ ), aceitadora ( $0/-$ ) e duplamente aceitadora ( $-/-$ ). A transição ( $0/+$ ) se localiza em  $E_v + 0,5$  eV, a transição ( $0/-$ ) em  $E_v + 2,2$  eV e a transição ( $-/-$ ) em  $E_v + 2,4$  eV. Nosso resultado para a transição doadora está em excelente acordo com aquele obtido no politipo 4H [52] em  $E_v + 0,53$  eV e em  $E_v + 0,63$ .

Resultados experimentais da transição aceitadora nos politipos 4H e 6H localizam-na em  $E_v + 2,56$  eV e em  $E_v + 2,46$ , respectivamente. Se aplicarmos a regra empírica de Langer-Heinrich, estas transições não deveriam ser observadas no politipo 3C. Nosso valor, encontrado em  $E_v + 2,2$  eV, prevê a existência desta transição no politipo 3C, apesar de sua posição ser muito próxima do fundo da banda de condução.

Resultados experimentais da transição dupla aceitadora no politipo 4H localizam-na em, aproximadamente,  $E_v + 3,2$  eV. Novamente, se aplicarmos a regra empírica

de Langer-Heinrich, esta transição não deveria ser observada no politipo 3C. Nosso valor encontrado em  $E_v + 2,4$  eV prevê que esta transição não deve ser observada no politipo 3C, mas sua posição energética seria muito mais baixa do que a prevista pela aplicação da regra.

#### 4.4.3 Tendência Química das Impurezas Substitucionais de Ti, V e Cr em 3C-SiC no Sítio do Si

Para entender a tendência química nas propriedades eletrônicas apresentadas pelos sistemas, apresentamos na figura 4.20 os autovalores de Kohn-Sham de partícula única para os níveis de energia com simetrias  $e$  e  $t_2$ , derivados do orbital atômico 3d da impureza, induzidos pelas impurezas de MT (MT = Ti, V, Cr) localizadas substitucionalmente no sítio de Si, no cristal 3C-SiC, em vários estados de carga. A ocupação dos níveis de energia está indicada por números entre parênteses e as ressonâncias na faixa de valência estão totalmente ocupadas. As setas indicam os estados com *spin up* ( $\uparrow$ ) e *spin down* ( $\downarrow$ ). Apesar de os centros de  $\text{Cr}^-$  e  $\text{Cr}^{--}$  apresentarem uma pequena distorção trigonal, os estados de partícula única estão rotulados de acordo com a simetria  $T_d$ .

Iniciaremos analisando os resultados obtidos para as impurezas em estado de carga neutro. Indo-se do Ti para o Cr, o *spin* dos centros varia de  $S=0$  a  $S=1$ . O desdobramento devido ao campo cristalino ( $\Delta_{\text{CF}}$ ), definido como  $\varepsilon(t_2) - \varepsilon(e)$ , é da ordem de 1,0 eV. Os orbitais relacionados com o orbital atômico 3d da impureza de Ti são ressonantes na banda de condução, com configuração de camada fechada e *spin total*

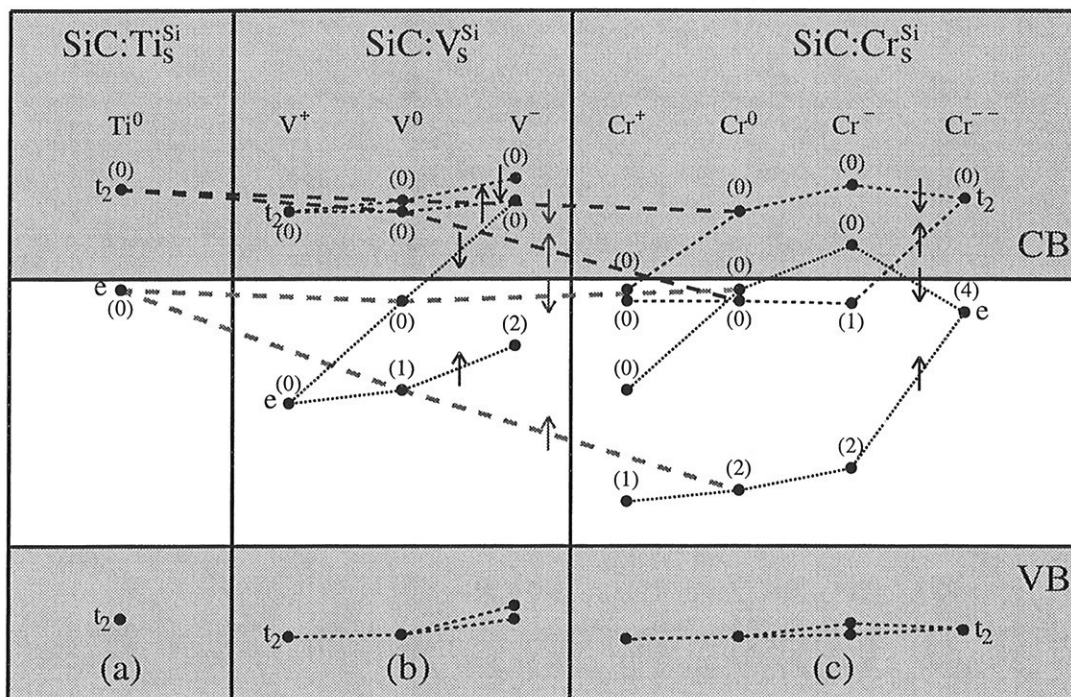


Figura 4.20: Autovalores de Kohn-Sham de partícula única para os estados  $e$  e  $t_2$  induzidos pelas impurezas de MT (MT = Ti, V, Cr) localizadas substitucionalmente no sítio de Si, no cristal 3C-SiC. Os números entre parênteses indicam as ocupações dos estados para os diferentes estados de carga dos centros e os níveis de energia ressonantes na banda de valência estão totalmente ocupados. As setas indicam os estados com *spin up* ( $\uparrow$ ) e *spin down* ( $\downarrow$ ).

$S=0$ . Os centros de  $V^0$  e  $Cr^0$  são eletricamente ativos, apresentando *spin* total  $S=1/2$  e  $S=1$ , respectivamente.

A primeira característica interessante que podemos destacar, nesta tendência apresentada pelos centros em estado de carga neutro, é o aprofundamento do estado  $e_{\uparrow}$  com o aumento do número atômico da impureza ( $Z$ ). Esta tendência pode ser observada pela linha cinza tracejada que une os estados de simetria  $e$  não-ligantes. Com o aumento do número atômico da impureza, estes níveis de energia, relacionados com



o orbital atômico 3d da impureza, sofrem um deslocamento para valores mais baixos de energia, fazendo com que este estado se posicione cada vez mais próximo do topo da banda de valência. O desdobramento devido à energia de troca, neste nível de energia, varia de nulo a 1,74 eV.

O estado de impureza  $t_2$  ligante, posicionado ressonante na banda de valência, praticamente não sofre influência com a variação do número atômico da impureza, enquanto que existe uma variação brusca nos valores energéticos do estado  $t_2$  anti-ligante quando passamos da impureza de V para a de Cr, o que pode ser verificado pela linha preta com tracejado mais espaçado que une os estados de simetria  $t_2$  anti-ligantes.

Outro aspecto a ser notado nesta tendência é o aumento do desdobramento devida à energia de troca ( $\Delta_{ex}$ ), dos estados  $e$  e  $t_2$  relacionados com o orbital atômico 3d da impureza, com o aumento de sua população eletrônica. Para o centro neutro de  $Ti_s^{Si}$  ele é nulo, já que estes estados estão desocupados. Para o centro neutro de  $V_s^{Si}$  temos que  $\Delta_{ex}(e) = 0,82$  eV e  $\Delta_{ex}(t_2) = 0,09$  eV, enquanto que para a o centro neutro de  $Cr_s^{Si}$  os valores são  $\Delta_{ex}(e) = 1,74$  eV e  $\Delta_{ex}(t_2) = 0,78$  eV. Deste modo, a impureza de  $(V_s^{Si})^0$  apresenta uma configuração de baixo *spin*, com momento angular orbital total não nulo e *spin* total  $S=1/2$  e a impureza de  $(Cr_s^{Si})^0$  apresenta uma configuração de alto *spin*, com momento angular orbital total nulo *spin* total  $S=1$ .

Vamos agora analisar o comportamento dos centros substitucionais em seus diversos estados de carga. Para melhor caracterizá-los, apresentamos na tabela 4.2 algumas características eletrônicas apresentadas pelas impurezas de  $Ti_s^{Si}$ ,  $V_s^{Si}$  e  $Cr_s^{Si}$  em seus vários estados de carga, tais como, a população dos estados  $e$  e  $t_2$  e o estado

de multipletto associado a cada centro.

Tabela 4.2: Estados de carga das impurezas substitucionais de metal de transição (MT), no sítio de Si, em 3C-SiC, na configuração  $d^{n-4}$  ( $n = 4, 5, 6$ ). Nas várias colunas estão indicados o tipo de metal de transição no seu estado de carga  $q$ , a ocupação dos estados  $e$  e  $t_2$ , a simetria  $\Gamma$  e a multiplicidade de *spin* ( $2S + 1$ ).

Estado de oxidação	+4	+3	+2	+1	0
$d^{n-4}$	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$
MT <sup>q</sup>	Ti <sup>0</sup> V <sup>+</sup>	V <sup>0</sup> Cr <sup>+</sup>	V <sup>-</sup> Cr <sup>0</sup>	Cr <sup>-</sup>	Cr <sup>--</sup>
Simetria	$T_d$	$T_d$	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{3v}$
$t_2$				↑	
$e$		↑	↑↑	↑↑	↑↑↓↓
$2S+1\Gamma$	$^1A_1$	$^2E$	$^3A_2$	$^4A$	$^1A_1$

A impureza de Ti<sub>s</sub><sup>Si</sup> só é estável em estado de carga neutro. Por outro lado, as impurezas de V<sub>s</sub><sup>Si</sup> e Cr<sub>s</sub><sup>Si</sup> apresentam diversos estados de carga. Tanto para o centro de V como para o centro de Cr, percebemos que o desdobramento devido à energia de troca dos estados  $e$  não-ligante e  $t_2$  anti-ligante, derivados do orbital atômico 3d da impureza, aumenta com o aumento de suas populações. Entretanto, para o caso da impureza de Cr<sup>--</sup> o valor de  $\Delta_{ex}$  é nulo devido ao efeito da distorção trigonal apresentada por este centro, o que o torna um centro diamagnético. Este comportamento é uma consequência do aumento da concentração de carga eletrônica do tipo 3d nos orbitais  $e$  e  $t_2$  das impurezas, tornando-os mais localizados. Esta

evidência só vem confirmar que quanto mais do tipo atômico é o orbital, mais as impurezas se comportam como o átomo isolado e a regra de Hund é seguida no preenchimento eletrônico dos níveis de energia.

Na tabela 4.3 apresentamos os valores das das energias de relaxação, onde  $E_R$  é definida como a diferença entre a energia total da supercélula, contendo a impureza, com os átomos na posição de equilíbrio com relaxação iônica e a energia total da supercélula, contendo a impureza, com todos os átomos na posição cristalina, as energias de formação ( $\Delta E_f$ ), os valores dos *spins* totais e as energias de transição ( $E_t$ ) relativas ao topo da faixa de valência.

Tabela 4.3: Valores das energias de relaxação ( $E_R$ ) para os centros em estado de carga neutro, das energias de formação ( $\Delta E_f$ ) relativas a do centro  $(\text{Ti}_s^{\text{Si}})^0$  e das energias de transição ( $E_t$ ) relativas ao topo da faixa de valência. S indica o *spin* total do centro.  $0 \leq \gamma \leq 1$ ;  $\gamma = 0$  se meio rico em Si,  $\gamma = 1$  se meio rico em C.

Centro	Simetria	S	$E_R$ (eV)	$\Delta E_f$ (eV)	$E_t$ (eV)
3C-SiC:( $\text{Ti}_s^{\text{Si}})^0$	$T_d$	0	0,67	0,00	—
3C-SiC:( $\text{V}_s^{\text{Si}})^+$	$T_d$	0	—	$2,16 + \varepsilon_F$	(0/+) 1,39
3C-SiC:( $\text{V}_s^{\text{Si}})^0$	$T_d$	1/2	0,13	3,55	—
3C-SiC:( $\text{V}_s^{\text{Si}})^-$	$T_d$	1	—	$5,22 - \varepsilon_F$	(0/-) 1,67
3C-SiC:( $\text{Cr}_s^{\text{Si}})^+$	$T_d$	1/2	—	$5,94 + \varepsilon_F$	(0/+) 0,51
3C-SiC:( $\text{Cr}_s^{\text{Si}})^0$	$T_d$	1	0,05	6,45	—
3C-SiC:( $\text{Cr}_s^{\text{Si}})^-$	$C_{3v}$	3/2	—	$8,64 - \varepsilon_F$	(0/-) 2,19
3C-SiC:( $\text{Cr}_s^{\text{Si}})^{--}$	$C_{3v}$	0	—	$11,06 - 2\varepsilon_F$	(-/-) 2,42

Analisando os valores apresentados na tabela 4.3, percebemos que quanto maior o número atômico  $Z$  da impureza substitucional em um sítio de Si, menor a energia de relaxação e maior a energia de formação.

Os resultados para as energias de transição evidenciam que no politipo 3C a impureza de  $Ti_s^{Si}$  é óptica e eletricamente inativa, que a impureza de  $V_s^{Si}$  é eletricamente anfótera, introduzindo, portanto, dois níveis de energia de transição, (0/+) e (0/-), próximos à metade da região da faixa de energia proibida do material, e que a impureza de  $Cr_s^{Si}$  introduz, no politipo 3C, somente dois níveis de energia de transição (0/+) e (0/-) na região da faixa de energia proibida do material, mas perto de seus extremos, devendo ser judiciosamente evitada como contaminante.

# Capítulo 5

## Conclusões

Realizamos um estudo das impurezas isoladas de titânio, vanádio e cromo em carbetos de silício cúbico (*zinc-blend*) e hexagonal (*wurtzita*), utilizando o método *ab initio* FP-LAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*), baseado na teoria do funcional da densidade, dentro do esquema de supercélulas.

A investigação teórica destes centros foi precedida da determinação das propriedades eletrônicas e estruturais dos polítipos cúbico e *wurtzita* de SiC, além das de outros cristais necessários para a determinação de várias propriedades associadas às impurezas. Obtivemos as constantes de rede, os *bulk moduli*, as energias de coesão, as entalpias de formação, os potenciais químicos e as estruturas de faixa dos semicondutores 3C-SiC, 2H-SiC, Si e diamante; dos semi-metais TiC, VC e CrC; dos metais Ti, V e Cr. Os valores obtidos estão em ótima concordância com valores experimentais disponíveis na literatura. Como era esperado através de um cálculo baseado na teoria DFT, os valores das faixas de energia proibidas dos semicondutores são menores que os valores experimentais.

Os estudos das estruturas de faixas das supercélulas perfeitas mostraram que elas representam muito bem o cristal, podendo ser utilizadas no estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das impurezas.

Os resultados dos estudos da impureza isolada de Ti em 3C-SiC em 4 diferentes posições da rede cristalina, no estado de carga neutro, mostram que a impureza substitucional de Ti, tanto no sítio de carbono como no sítio de silício, é diamagnética e apresenta uma simetria pontual  $T_d$ . Por outro lado, a impureza de Ti em um sítio intersticial tetraédrico da rede apresenta distorções levando os centros a uma simetria pontual mais baixa que a do cristal, mostrando que, mesmo no estudo de impurezas de metais de transição, relaxações e distorções da rede são importantes para uma boa descrição dos centros. Os dois centros intersticiais estudados são paramagnéticos, sendo que no interstício de silício o centro apresenta simetria pontual  $C_{2v}$  e no de carbono  $C_{3v}$ . Comparando as energias de formação dos quatro centros concluímos que no politipo 3C a impureza isolada de Ti é mais estável substituindo um átomo de Si na rede de SiC e, neste caso, é eletricamente inativa. Mesmo que os centros intersticiais estudados sejam energeticamente menos estáveis, nossos estudos mostram que a impureza de Ti em um material do tipo IV-IV apresenta comportamento bastante diverso daquele apresentado por esta mesma impureza em Si ou em GaAs.

Para o centro  $Ti_s^{Si}$  em estado de carga neutro encontramos que os níveis de energia relacionados com o estado atômico 3d introduzidos pela impureza de Ti no politipo 3C localizam-se ressonantes na banda de condução do cristal hospedeiro, impedindo a existência do centro em estado de carga negativo. Por outro lado, no politipo 2H estes estados posicionam-se na faixa de energia proibida do cristal, possibilitando a

existência do estado de carga negativo, que apresenta um estado fundamental com spin total  $S=1/2$ . A energia de transição aceitadora para o centro  $2\text{H-SiC:Ti}_s^{\text{Si}}$ , localizada em  $E_v + 2,7$  eV, pode ser comparada com o resultado experimental descrito na literatura considerando-se o politipo 4H, localizada em  $E_v + 3,1$  eV.

Nosso estudo da impureza substitucional de V no sítio do Si, no politipo 3C, mostra que ela é eletricamente anfótera neste politipo, introduzindo, dois níveis de energia de transição, um doador ( $0/+$ ) e um aceitador ( $0/-$ ), próximos à metade da região da faixa de energia proibida do material, localizados em  $E_v + 1,39$  eV e  $E_v + 1,67$  eV, respectivamente, podendo ser utilizada para a produção de material semi-isolante de SiC no politipo cúbico. A impureza em estado de carga neutro é paramagnética com spin total  $S=1/2$ . No estado de carga positivo ela é diamagnética ( $S=0$ ) e no estado de carga negativo é paramagnética com spin total  $S=1$ . A simetria pontual do sistema, em seus três estados de carga, é mantida na configuração tetraédrica. Estes valores do spin total dos centros concordam com os resultados experimentais obtidos para os politipos 4H e 6H.

Nosso estudo da impureza substitucional de Cr no sítio do Si, no politipo 3C, mostra que ela introduz dois níveis de energia de transição, um doador ( $0/+$ ) e um aceitador ( $0/-$ ), localizados em  $E_v + 0,5$  eV e  $E_v + 2,2$  eV respectivamente, na região da faixa de energia proibida do material, em boa concordância com resultados experimentais descritos na literatura para os politipos 4H e 6H. A posição destas energias de transição próxima dos extremos da região da faixa de energia proibida mostra que a impureza de Cr deve ser judiciosamente evitada como contaminante, pois se comporta como um centro de armadilhamento dos portadores de carga do

material. Nossos resultados mostram que não existe, no politopo 3C, energia de transição duplamente aceitadora (-/-), pois localiza-se ressonante na faixa de condução. Nos estados de carga positivo e neutro, o centro  $\text{Cr}_s^{\text{Si}}$  apresenta simetria pontual tetraédrica, apresentando spins totais  $S=1/2$  e  $S=1$ , respectivamente, em concordância com resultados obtidos para os politipos 4H e 6H. Nos estados de carga negativo e duplamente negativo o centro apresenta distorção pontual  $C_{3v}$ . O spin total do centro para o estado de carga negativo é  $S=3/2$ , de acordo com resultados de EPR para os politipos 4H e 6H. O spin total do centro em estado de carga duplamente negativo é  $S=0$ , diferente das interpretações experimentais deste centro no politipo 6H, que apresenta spin total  $S=2$ .



## Apêndice A

# Energia de Formação e Potenciais

## Químicos

O cálculo da energia de formação de um sistema cristalino contendo defeitos e/ou impurezas permite estimar quais são as condições mais favoráveis para a incorporação destes no material. A energia de formação pode ser determinada através da abundância relativa dos átomos que constituem o meio onde o material é crescido. Tal abundância está relacionada à concentração de equilíbrio  $[D_i]$  de uma impureza ou defeito em um composto cristalino e é dada por :

$$[D_i] = N_{\text{sítios}} e^{-\frac{\Delta G_f}{k_B T}}, \quad (\text{A.1})$$

onde  $N_{\text{sítios}}$  é o número de sítios do composto cristalino onde ocorre o defeito ou impureza, por unidade de volume,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\Delta G_f$  é a energia livre de formação, que é expressa por:

$$\Delta G_f = \Delta E_f + T\Delta S_f + p\Delta V_f. \quad (\text{A.2})$$

Na expressão A.2,  $\Delta E_f$  é a variação da energia total, incluindo termos do potencial químico,  $T$  é a temperatura,  $\Delta S_f$  é a variação da entropia,  $p$  é a pressão e  $\Delta V_f$  é a variação do volume quando a impureza é introduzida no composto cristalino. Vamos nos concentrar somente na variação da energia total, uma vez que a variação do volume é praticamente nula na fase sólida e, a da entropia, além de ser muito pequena [54], cancela-se quando comparamos diferentes impurezas [55, 56].

A energia de formação de um defeito pode, em muitos casos, ser definida como a diferença entre as energias totais do sistema que contém a impureza e do sistema perfeito, ambos com o mesmo número total de átomos. No nosso caso, porém, por estarmos considerando impurezas que mudam a composição do material, a energia de formação da impureza é expressa, também, em termos dos potenciais químicos dos átomos que constituem o composto cristalino e dos átomos de impurezas (Ti, V e Cr em SiC). Se o centro estiver ionizado, a energia de formação do defeito depende tanto de sua carga líquida  $q$  como da energia de Fermi  $\varepsilon_F$ .

A energia de formação de uma impureza é calculada por:

$$\Delta E_f = E^q(n_{\text{Si}}, n_{\text{C}}, n_{\text{X}}) - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}} - n_{\text{X}}\mu_{\text{X}} + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta), \quad (\text{A.3})$$

onde  $E^q(n_{\text{Si}}, n_{\text{C}}, n_{\text{X}})$  é a energia total da supercélula, no estado de carga  $q$ , que contém  $n_{\text{Si}}$  átomos de Si,  $n_{\text{C}}$  átomos de C e  $n_{\text{X}}$  átomos de impureza, sendo  $\mu_{\text{Si}}$ ,  $\mu_{\text{C}}$  e  $\mu_{\text{X}}$  seus respectivos potenciais químicos;  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi, tomada como a energia do reservatório do qual são transferidas ou retiradas as  $q$  cargas eletrônicas. Convenci-

onalmente, toma-se  $\varepsilon_F$  como sendo zero no topo da faixa de valência ( $\varepsilon_v$ ), atingindo seu valor máximo no fundo da faixa de condução. Portanto,  $\varepsilon_F$  varia entre  $0 \leq \varepsilon_F \leq E_g$ , onde  $E_g$  é a largura da faixa de energia proibida do material semiconductor. Devido a esta escolha de uma referência, devemos incluir explicitamente o valor máximo da energia da banda de valência  $\varepsilon_v$ , assim como um fator ( $\delta$ ) que alinha o potencial de referência na supercélula com a impureza, com o potencial da supercélula que descreve o cristal perfeito.

Fixemos nossa atenção nos casos de impurezas em SiC onde, na supercélula referente ao material puro, o número de átomos de Si é igual ao número de átomos de C, e designemos este número por  $n$ . Com isto temos que

$$n_{\text{Si}} = n + \Delta n_{\text{Si}} , \quad (\text{A.4})$$

$$n_{\text{C}} = n + \Delta n_{\text{C}} , \quad (\text{A.5})$$

$\Delta n_i$  indicando o excesso de átomos ( $\Delta n_i > 0$ ) ou a falta de átomos ( $\Delta n_i < 0$ ) no composto cristalino com impureza relativamente ao composto perfeito. Deste modo, a energia de formação é expressa por:

$$\begin{aligned} \Delta E_f = & E^q(n + \Delta n_{\text{Si}}, n + \Delta n_{\text{C}}, n_X) - n(\mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}}) + \\ & - \Delta n_{\text{Si}} \mu_{\text{Si}} - \Delta n_{\text{C}} \mu_{\text{C}} - n_X \mu_X + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Os potenciais químicos do silício e do carbono dependem das condições de crescimento e pode-se ter um meio rico em Si ou em C. Os potenciais químicos do Si e do C não são independentes entre si no semiconductor SiC, mas sua soma é fixa, devendo ser igual à energia total  $E_T(\text{SiC})$  da célula primitiva de SiC, calculada para a estrutura otimizada, designada por  $\mu_{\text{SiC}}^*$ , tal que:

$$\mu_{\text{SiC}}^* = \mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}}. \quad (\text{A.7})$$

Uma vez fixado o valor do potencial químico de um dos átomos do SiC, digamos do silício, o valor do potencial químico do carbono estará automaticamente determinado. A energia de formação das impurezas pode então ser dada como função do potencial químico,  $\mu_{\text{Si}}$  do Si, tomado como variável independente, e da energia de Fermi  $\varepsilon_{\text{F}}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{f}} = E^{\text{q}}(n + \Delta n_{\text{Si}}, n + \Delta n_{\text{C}}, n_{\text{X}}) - n\mu_{\text{SiC}}^* - \Delta n_{\text{C}}\mu_{\text{SiC}}^* + \\ - \mu_{\text{Si}} (\Delta n_{\text{Si}} - \Delta n_{\text{C}}) - n_{\text{X}}\mu_{\text{X}} + q(\varepsilon_{\text{v}} + \varepsilon_{\text{F}} + \delta). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Podemos identificar  $n\mu_{\text{SiC}}^*$  como sendo a energia total da supercélula de SiC com  $2n$  átomos, ou seja,  $n\mu_{\text{SiC}}^* = E_{2n}(\text{SiC})$ .

## A.1 Limite para as variações dos potenciais químicos

Os potenciais químicos evidenciam a perda de estequiometria de um sistema e dependem de diferentes parâmetros, tais como pressões parciais e condições de crescimento do material. Os potenciais químicos do Si e do C no SiC possuem um intervalo de variação bem definido. Seus valores máximos estão definidos por meio das várias fases que estes átomos podem formar. O valor máximo do potencial químico do Si está limitado pelo seu valor  $\mu_{\text{Si}}^*$  no cristal semiconductor puro de Si, que é sua fase mais estável, e portanto, dado por:

$$\mu_{\text{Si}}^* = \frac{E_{\text{T}}(\text{Si})}{2}, \quad (\text{A.9})$$

onde  $E_T(\text{Si})$  é a energia total da célula primitiva do Si (dois átomos por célula primitiva). O limite é, então, expresso por:

$$\mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si}}^*. \quad (\text{A.10})$$

Da mesma maneira, o valor máximo do potencial químico do C está limitado pelo seu valor na fase de referência, a qual tomamos como sendo a do cristal de diamante (dois átomos por célula primitiva), uma vez que a diferença entre os valores da entalpia de formação do diamante e do grafite (estado de referência) é muito pequena [26]. Desse modo temos que:

$$\mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C}}^*, \quad (\text{A.11})$$

onde  $\mu_{\text{C}}^* = \frac{E_T(\text{C})}{2}$ .

A entalpia de formação  $\Delta_f H^{\text{SiC}}$  do SiC, definida como a variação da entalpia na reação para a formação do composto, a partir dos elementos em seu estado de referência, é dada por :

$$\Delta_f H^{\text{SiC}} = \mu_{\text{SiC}}^* - \mu_{\text{Si}}^* - \mu_{\text{C}}^*, \quad (\text{A.12})$$

a qual é negativa para sistemas estáveis.

Se combinarmos as expressões das equações (A.10), (A.11) e (A.12) temos a seguinte variação para o potencial químico do átomo de Si no SiC, em termos da entalpia de formação do SiC:

$$\mu_{\text{Si}}^* + \Delta_f H^{\text{SiC}} \leq \mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si}}^*, \quad (\text{A.13})$$

ou ainda,

$$\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^* + \gamma \Delta_f H^{\text{SiC}}, \quad \text{onde } 0 \leq \gamma \leq 1. \quad (\text{A.14})$$

Desse modo, o desvio  $\Delta\mu_{\text{Si}}$  do potencial químico do átomo de silício no SiC, relativamente ao seu valor na fase de referência, é :

$$\Delta\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{Si}}^* = \gamma\Delta_f H^{\text{SiC}}, \quad \text{onde } 0 \leq \gamma \leq 1. \quad (\text{A.15})$$

Analogamente, temos para o potencial químico do átomo de carbono no SiC:

$$\mu_{\text{C}}^* + \Delta_f H^{\text{SiC}} \leq \mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C}}^* \quad (\text{A.16})$$

e

$$\Delta\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}} - \mu_{\text{C}}^* = (1 - \gamma)\Delta_f H^{\text{SiC}}, \quad \text{onde } 0 \leq \gamma \leq 1. \quad (\text{A.17})$$

No caso em que  $\gamma = 0$  dizemos que a vizinhança é rica em silício e quando  $\gamma = 1$  ela é rica em carbono.

Para determinarmos os limites de variação para os potenciais químicos das impurezas em SiC, temos que analisar os vários compostos que as impurezas podem formar com os átomos que constituem o sistema. No caso das impurezas de metais de transição X (X = Ti, V, Cr) em SiC, estudadas em nosso trabalho, seus potenciais químicos estão limitados pelo seu valor máximo  $\mu_{\text{X}}^*$ , os quais são atingidos em suas fases metálicas, e devem estar relacionados, ainda, com o potencial químico do carbono através do potencial químico  $\mu_{\text{XC}}^*$  do par XC nos cristais semimetálicos dos carbetos de metal de transição X correspondentes, tal que:

$$\mu_{\text{X}} + \mu_{\text{C}} = \mu_{\text{XC}}^*. \quad (\text{A.18})$$

Podemos, assim, expressar  $\mu_{\text{X}}$  em termos de  $\mu_{\text{C}}$  e este, por sua vez, em termos de  $\mu_{\text{Si}}$ , uma vez que eles são dependentes em SiC e estão relacionados. Desse modo,

utilizando as equações (A.7) e (A.18), escrevemos o potencial químico da impureza X em SiC por:

$$\mu_X^{\text{SiC}} = \mu_{\text{XC}}^* - \mu_{\text{SiC}}^* + \mu_{\text{Si}}, \quad (\text{A.19})$$

onde, tomando os limites para  $\mu_{\text{Si}}$  definidos na equação (A.16), encontramos que:

$$\mu_X^{\text{SiC}} = \mu_{\text{XC}}^* - \mu_{\text{SiC}}^* + \mu_{\text{Si}}^* + \gamma \Delta_f H^{\text{SiC}}, \quad \text{onde } 0 \leq \gamma \leq 1, \quad (\text{A.20})$$

desde que a entalpia de formação  $\Delta_f H^{\text{XC}}$  do carbetto metálico XC seja menor que a entalpia de formação  $\Delta_f H^{\text{SiC}}$  do SiC.

Impostas as limitações para os vários potenciais químicos envolvidos nos processos de dopagem do SiC, passaremos à dedução das expressões para o cálculo das energias de formação das impurezas estudadas neste trabalho.

### **Impureza substitucional de metal de transição X na sub-rede de Si em SiC (SiC: X<sub>S</sub><sup>Si</sup>)**

No estudo dos sistemas de impurezas substitucionais de metal de transição X na sub-rede de Si em SiC (SiC: X<sub>S</sub><sup>Si</sup>) temos que  $\Delta n_{\text{Si}} = -1$ ,  $\Delta n_{\text{C}} = 0$  e  $\Delta n_{\text{X}} = 1$ , de modo que a energia de formação das impurezas X<sub>S</sub><sup>Si</sup> é:

$$\Delta E_f = E^q(\text{SiC} : X_S^{\text{Si}}) - E_{2n}(\text{SiC}) + \mu_{\text{Si}} - \mu_X^{\text{SiC}} + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta). \quad (\text{A.21})$$

Combinando esta equação com a equação (A.19), temos que, para qualquer valor de  $\gamma$ , a energia de formação do sistema SiC: X<sub>S</sub><sup>Si</sup>, é:

$$\Delta E_f = E^q(\text{SiC} : X_S^{\text{Si}}) - E_{2n}(\text{SiC}) + \mu_{\text{SiC}}^* - \mu_{\text{XC}}^* + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta). \quad (\text{A.22})$$

**Impureza substitucional de metal de transição X na sub-rede de C em SiC  
(SiC: X<sub>S</sub><sup>C</sup>)**

No estudo dos sistemas de impurezas substitucionais de metal de transição X na sub-rede de C em SiC (SiC: X<sub>S</sub><sup>C</sup>) temos que  $\Delta n_{Si} = 0$ ,  $\Delta n_C = -1$  e  $\Delta n_X = 1$ , levando à seguinte expressão para suas energias de formação:

$$\Delta E_f = E^q(\text{SiC} : X_S^C) - E_{2n}(\text{SiC}) + \mu_C - \mu_X^{\text{SiC}} + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta). \quad (\text{A.23})$$

Combinando esta equação com as equações (A.8) e (A.19) temos que a energia de formação do sistema SiC:X<sub>S</sub><sup>C</sup> é:

$$\begin{aligned} \Delta E_f = E^q(\text{SiC} : X_S^{\text{Si}}) - E_{2n}(\text{SiC}) + 2\mu_{\text{SiC}}^* - \mu_{\text{XC}}^* - 2\mu_{\text{Si}}^* \\ - 2\gamma\Delta_f H^{\text{SiC}} + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta), \quad \text{onde } 0 \leq \gamma \leq 1. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

**Impureza intersticial de metal de transição X em SiC nas sub-redes de Si  
(SiC: X<sub>i</sub><sup>Si</sup>) e de C (SiC: X<sub>i</sub><sup>C</sup>)**

No estudo dos sistemas de impurezas intersticiais tetraédricas de metal de transição X em SiC tanto na sub-rede de Si (SiC: X<sub>i</sub><sup>Si</sup>) quanto na sub-rede de C (SiC: X<sub>i</sub><sup>C</sup>) temos que  $\Delta n_{Si} = 0$ ,  $\Delta n_C = 0$  e  $\Delta n_X = 1$  de modo que a energia de formação de uma impureza intersticial X<sub>i</sub><sup>C</sup> será dada por:

$$\Delta E_f = E^q(\text{SiC} : X_i) - E_{2n}(\text{SiC}) - \mu_X^{\text{SiC}} + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta). \quad (\text{A.25})$$

Com o auxílio da equação (A.20) escrevemos, então, que a energia de formação do sistema SiC:X<sub>i</sub> é:



$$\begin{aligned} \Delta E_f = E^q(\text{SiC} : X_i) - E_{2n}(\text{SiC}) + \mu_{\text{SiC}}^* - \mu_{\text{XC}}^* + \mu_{\text{Si}}^* + \\ + \gamma \Delta_f H^{\text{SiC}} + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta), \quad \text{onde } 0 \leq \gamma \leq 1. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

## A.2 Resultados: Cristais Perfeitos

Para determinarmos os parâmetros de rede teóricos, estudamos o comportamento da energia total do sistema em função da variação do volume da célula primitiva, procurando o valor do volume que correspondesse ao valor mínimo da energia total. Os valores dos *bulk moduli* são determinados a partir da fórmula de Murnaghan [29]. Os parâmetros utilizados para os cálculos estão apresentados na tabela A.1.

A energia de coesão,  $E_{\text{coesão}}(\text{AB})$ , dos sistemas binários AB, contendo 2 átomos por célula primitiva é definida como:

$$E_{\text{coesão}}(\text{AB}) = E_{\text{T}}(\text{AB}) - E_{\text{átomo}}(\text{A}) - E_{\text{átomo}}(\text{B}), \quad (\text{A.27})$$

onde  $E_{\text{T}}(\text{AB})$  é a energia total da célula primitiva de dois átomos e  $E_{\text{átomo}}(\text{A})$  e  $E_{\text{átomo}}(\text{B})$  são as energias atômicas dos átomos A e B, respectivamente. Para os sistemas onde a base de átomos é da mesma espécie temos:

$$E_{\text{coesão}}(\text{A}) = \frac{E_{\text{T}}(\text{A})}{n} - E_{\text{átomo}}(\text{A}), \quad (\text{A.28})$$

onde  $n$  é o número de átomos por célula primitiva.

Os valores das energias atômicas, utilizados para os cálculos das energias de coesão,

foram obtidos através do modelo do átomo na caixa, onde uma célula primitiva cúbica simples, de aresta  $a = 12,0$  u.a., contendo o átomo como base é utilizada.

Os valores dos potenciais químicos, das entalpias de formação e das energias de coesão dos materiais semicondutores Si, diamante e 3C-SiC, dos carbetos semimetálicos TiC, VC e CrC e dos metais de Ti, V e Cr, estudados neste trabalho, estão apresentados nas tabelas A.2 e A.3, juntamente com outras propriedades físicas obtidas para estes materiais.

Tabela A.1: Parâmetros utilizados para obtenção das propriedades físicas dos vários materiais, onde  $R_{MT}$  é o raio utilizado para definir a região esférica em torno do átomo, a qual é chamada de esfera *muffin-tin*,  $R_{MT}K_{max}$  é um parâmetro que define o corte na expansão das ondas planas consideradas na região intersticial (ver definição no capítulo ....) e IBZ significa primeira zona de Brillouin irredutível.

Cristal	$R_{MT}$ (u.a.)	$R_{MT}K_{max}$	# pontos k (IBZ)	estrutura cristalina	átoms/célula primitiva
Si	1,8	8	16	diamante	2
C	1,2	8	16	diamante	2
SiC	1,5 ; 1,2	8	16	zinc-blende	2
SiC	1,5 ; 1,2	8	24	wurtzita	4
TiC	2,0 ; 1,8	10	47	cloreto de sódio	2
VC	1,9 ; 1,8	10	47	cloreto de sódio	2
CrC	1,9 ; 1,8	10	47	cloreto de sódio	2
Ti	2,2	10	135	hcp	2
V	1,9	10	44	BCC	1
Cr	1,9	10	44	BCC	1

Tabela A.2: Parâmetro de rede  $a$ , *bulk modulus*  $B$ , energia da faixa proibida indireta  $E_g$  ( $\Gamma K$  para o 2H-SiC e  $\Gamma X$  para Si, diamante e 3C-SiC), energia de coesão, entalpia de formação  $\Delta_f H$  e potencial químico  $\mu^*$  para os semicondutores Si, diamante SiC.

Cristal		$a$ (Å)	$B$ (Mbar)	$E_g$ (eV)	$E_{coesão}$ (eV)	$-\Delta_f H$ (eV)	$\mu^*$ (Ry)
Si	teoria	5,47	0,90	0,61	-4,55	0,0	-580,066
	experiência <sup>(a)</sup>	5,430	0,988	1,17	-4,63	0,0	—
C	teoria	3,57	4,31	4,12	-7,73	0,0	-76,198
	experiência <sup>(a)</sup>	3,567	4,43	5,4	-7,37	-0,0197 <sup>(b)</sup>	—
SiC	teoria	4,38	2,13	1,36	-12,94	0,55	-656,303
	3C	experiência <sup>(a)</sup>	4,36	2,24	2,42	-12,67	0,677 <sup>(b)</sup>
SiC	teoria	3,09	2,10	2,34	-12,95	0,55	-656,304
	2H	experiência <sup>(a)</sup>	3,076	—	3,33	—	0,651 <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Ref. [25]; <sup>(b)</sup> Ref. [26]

Tabela A.3: Parâmetro de rede  $a$ , *bulk modulus* (B), energia de coesão, entalpia de formação ( $\Delta_f H$ ) e potencial químico ( $\mu^*$ ) para os carbetos semimetálicos TiC, VC e CrC e para os metais de Ti, V e Cr.

Cristal		$a$ (Å)	B (Mbar)	$E_{coesão}$ (eV)	$-\Delta_f H$ (eV)	$\mu^*$ (Ry)
TiC	teoria	4,34	2,47	-14,90	1,82	-1783,967
	experiência	4,33 <sup>(b)</sup>	2,42 <sup>(c)</sup>	-14,31 <sup>(b)</sup>	1,908 <sup>(d)</sup>	—
VC	teoria	4,17	3,03	-14,17	0,98	-1974,918
	experiência	4,17 <sup>(b)</sup>	—	-13,88 <sup>(b)</sup>	1,04 <sup>(d)</sup>	—
CrC	teoria	4,08	3,14	-12,49	-0,22	-2177,964
	experiência <sup>¶</sup>	4,12 <sup>(b)</sup>	—	-11,59 <sup>(b)</sup>	-0,012 <sup>(d)</sup>	—
Ti	teoria	a = 2,94	1,09	-5,26	0,0	-1707,637
		c = 4,66				
	experiência <sup>(a)</sup>	a = 2,95	1,051	-4,85	0,0	—
		c = 4,68				
V	teoria	3,00	1,62	-5,34	0,0	-1898,649
	experiência <sup>(a)</sup>	3,03	1,619	-5,31	0,0	—
Cr	teoria	2,85	2,44 <sup>♠</sup>	-4,87	0,0	-2101,783
	experiência <sup>(a)</sup>	2,88	1,901 <sup>♠</sup>	-4,10	0,0	—

(<sup>a</sup>) Ref. [57]; (<sup>b</sup>) Ref. [58]; (<sup>c</sup>) Ref. [59]; (<sup>d</sup>) Ref. [60]

¶ Valores estimados, pois o material CrC não é estável.

♠ Diferença entre teoria e experiência: simulamos o material não magnético e a experiência é feita para um material anti-ferromagnético [61].

## Apêndice B

### Pseudodensidade de Carga no

### Método LAPW

A densidade de carga cristalina, no método LAPW, pode ser escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{I_{\alpha}}(\vec{r})\Theta(\vec{r} \in I_{\alpha}) + \rho_{II}(\vec{r})\Theta(\vec{r} \in II), \quad (\text{B.1})$$

onde  $\Theta(\vec{r} \in I_{\alpha})$  é a função degrau e  $\rho_{I_{\alpha}}(\vec{r})$  e  $\rho_{II}(\vec{r})$  são as densidades de carga nas regiões esféricas atômicas  $I_{\alpha}$  e na região intersticial II, respectivamente.

No processo de cálculo do potencial na região cristalina, pelo método LAPW, leva-se em conta que o potencial na região intersticial depende da distribuição de carga na região intersticial assim como dos momentos multipolares das cargas localizadas nas regiões atômicas. Por causa disto, a densidade de carga cristalina pode ser substituída pela pseudodensidade de carga

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \tilde{\rho}_{I_{\alpha}}(\vec{r}) \Theta(\vec{r} \in I_{\alpha}) + \rho_{II}(\vec{r}), \quad (\text{B.2})$$

onde a densidade de carga  $\rho_{II}(\vec{r})$ , inicialmente definida somente na região intersticial, é agora estendida para toda a região cristalina, e as pseudodensidades de carga  $\tilde{\rho}_{I_{\alpha}}(\vec{r})$ , das regiões atômicas, produzem os mesmos momentos multipolares que os das densidades reais  $\rho_{I_{\alpha}}(\vec{r})$ . As pseudodensidades de carga nas regiões atômicas serão então dadas por:

$$\tilde{\rho}_{I_{\alpha}}(\vec{r}) = [\rho_{I_{\alpha}}(\vec{r}) - \rho_{II}(\vec{r})] \Theta(\vec{r} \in I_{\alpha}). \quad (\text{B.3})$$

## B.1 Potencial na Região Intersticial

A pseudodensidade de carga definida na equação (B.2) deve poder ser desenvolvida em série de Fourier, que seja rapidamente convergente, dada por:

$$\tilde{\rho}_{I_{\alpha}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{\rho}_{I_{\alpha}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (\text{B.4})$$

onde  $\vec{G}$  é um vetor da rede recíproca. Dada esta pseudodensidade de carga, podemos calcular o potencial na região intersticial por meio da expressão

$$V_{II}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \left\{ \frac{8\pi\tilde{\rho}(\vec{G})}{G^2} \right\} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (\text{B.5})$$

### B.1.1 Potencial nas Regiões Atômicas

O potencial coulombiano  $V_{II}(\vec{r})$  na região intersticial, calculado através da equação (B.5), fornece o valor correto para o potencial na superfície das esferas atômicas e, com isto, o potencial dentro das regiões I podem ser determinadas pela técnica da função de Green [62], obtendo-se

$$V_{I\alpha}(\vec{\xi}) = \int_{\text{esfera}} \rho_{I\alpha}(\vec{\xi}') \mathcal{G}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') d\vec{\xi}' - \left[ \frac{R_\alpha^2}{4\pi} \right] \oint V_{II}(\vec{R}'_\alpha) \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n'} d\Omega', \quad (\text{B.6})$$

onde  $\vec{\xi}$  é um vetor de posição relativo ao centro da esfera  $\alpha$ ,  $\vec{R}'_\alpha$  é um ponto na superfície da esfera e  $\mathcal{G}(\vec{\xi}, \vec{\xi}')$  é a função de Green, nula nas superfícies atômicas e  $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n'}$  sua derivada normal:

$$\mathcal{G}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') = 4\pi \sum_{\ell m} \left[ \frac{\xi_{<}^\ell}{\xi_{>}^{\ell+1}} \right] \left[ 1 - \left( \frac{\xi_{>}}{R_\alpha} \right)^\ell \right] Y_{\ell m}^*(\hat{\xi}) Y_{\ell m}(\hat{\xi}'), \quad (\text{B.7})$$

onde  $\xi_{<}$  ( $\xi_{>}$ ) é a coordenada que possui o maior (menor) valor entre  $\xi$  e  $\xi'$  e a derivada normal da função de Green é :

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n'} \equiv \left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi'} \right)_{\xi'=R_\alpha} = -\frac{4\pi}{R_\alpha^2} \sum_{\ell m} \left[ \frac{\xi}{R_\alpha} \right]^\ell Y_{\ell m}^*(\hat{\xi}) Y_{\ell m}(\hat{\xi}'). \quad (\text{B.8})$$

Substituindo as expressões (B.7) e (B.8) na equação para o potencial dentro das regiões atômicas (equação (B.6)), obtem-se suas componentes harmônicas, as quais são dadas por:

$$V_{\ell m}^I(\xi) = V_{\ell m}^{II}(R) \left( \frac{\xi}{R_\alpha} \right)^\ell - \left( \frac{4\pi}{2\ell+1} \right) \left\{ \left( \frac{\xi^\ell}{R_\alpha^{2\ell+1}} \right) q_{\ell m}^I(R) + \right.$$



$$+ \left( \frac{1}{\xi^{\ell+1}} \right) q_{\ell m}^I(\xi) + \xi^\ell \int_\xi^R (\xi')^{1-\ell} \rho_{\ell m}^I(\xi') d\xi' \left. \right\}, \quad (\text{B.9})$$

onde  $q_{\ell m}^I(\xi)$  é o momento de multipolo das cargas dentro da região atômica esférica, com raio  $\xi$ :

$$q_{\ell m}^I(\xi) = \int_0^\xi (\xi')^{\ell+2} \rho_{\ell m}^I(\xi') d\xi'. \quad (\text{B.10})$$

O potencial descrito na equação (B.9) é contínuo nas superfícies que separam as esferas da região intersticial. Entretanto, o potencial correto na região esférica depende da densidade de carga real dentro das esferas e as equações (B.4)-(B.6) fornecem uma solução completa para a equação de Poisson.

### B.1.2 Determinação do desenvolvimento de Fourier para a pseudodensidade de carga dentro da esfera

Antes de determinar as pseudodensidades de carga dentro das esferas, deve-se obter os momentos multipolares das cargas intersticiais  $\rho_{\text{II}}(\vec{r})\Theta(\vec{r} \in I_\alpha)$  que foram expandidas para dentro da região esférica, para compor as pseudodensidades de carga. Neste caso, tomando  $\vec{r} = \vec{r}_\alpha + \vec{\xi}_\alpha$  ( $\vec{r}_\alpha$  localizando a  $\alpha$ -ésima esfera), temos

$$\rho_{\text{II}}(\vec{r})\Theta(\vec{r} \in I_\alpha) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\text{II}}(\vec{G})\Theta(\vec{r} \in I_\alpha) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{\xi}_\alpha} \quad (\text{B.11})$$

O momento multipolar pode ser calculado após o desenvolvimento da onda plana em harmônicos esféricos, obtendo-se:

$$q_{\ell m}^{\text{II,I}\alpha} = \frac{4\pi}{3} R_\alpha^3 \rho_{G=0}^{\text{II}} \delta_{\ell 0} + \sum_{G \neq 0} 4\pi i^\ell R_\alpha^{\ell+3} \rho_G^{\text{II}} \frac{j_{\ell+1}(GR_\alpha)}{GR_\alpha} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_\alpha} Y_{\ell m}^*(\hat{G}), \quad (\text{B.12})$$

onde  $R_\alpha$  é o raio da  $\alpha$ -ésima esfera atômica. Finalmente, os momentos multipolares das pseudocargas dentro das esferas, cujas pseudodensidades estão definidas em (B.3), são dadas por:

$$\tilde{q}_{\ell m}^{\text{I}} = q_{\ell m}^{\text{I}} - q_{\ell m}^{\text{II,I}} \quad (\text{B.13})$$

e são estes momentos multipolares que devem ser considerados para se expressar a pseudodensidade de carga dentro das regiões esféricas atômicas por meio de uma expansão em série de Fourier. As pseudodensidades de carga em termos de um desenvolvimento em harmônicos esféricos, são

$$\tilde{\rho}_{\text{I}\alpha}(\vec{\xi}) = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} f_{\ell, N}(\xi) Y_{\ell m}(\hat{\xi}), \quad (\text{B.14})$$

onde a parte radial é o produto de um polinômio  $f_{\ell, N}(\xi)$ , de ordem  $(2N + \ell)$ , pelos fatores constantes  $Q_{\ell m}$ , os quais são ajustados de tal modo que as pseudocargas possuam os momentos multipolares corretos e  $N$  é um parâmetro de corte. Uma forma conveniente para a função radial, ou para o polinômio  $f_{\ell, N}(\xi)$ , proposta por Weinert [13], é:

$$f_{\ell, N}(\xi) = \frac{1}{R^{\ell+3}} \left( \frac{\xi}{R} \right)^\ell \left( 1 - \frac{\xi^2}{R^2} \right)^N, \quad \text{onde } \xi \leq R, \quad (\text{B.15})$$

que é uma função nula, com  $(N - 1)$  derivadas nulas na superfície das esferas. Os momentos multipolares criados por (B.15) são

$$\tilde{q}_{\ell m}^I = Q_{\ell m}^I \int_0^1 x^{2\ell+1} (1-x^2)^N dx, \quad \text{onde } x = \frac{\xi}{R} \quad (\text{B.16})$$

e, portanto, após o processo de integração

$$\tilde{q}_{\ell m}^I = \frac{Q_{\ell m}^I}{2} \frac{\Gamma(\ell + 3/2) \Gamma(N + 1)}{\Gamma(\ell + N + 5/2)} = Q_{\ell m}^I \frac{2^N N! (2\ell + 1)!!}{(2\ell + 2N + 3)!!}. \quad (\text{B.17})$$

A componente de Fourier da pseudodensidade de carga definida em (B.14) é nula dentro das esferas atômicas e fora delas, na região intersticial, é dada por:

$$\tilde{\rho}_I(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \sum_{\alpha} \tilde{\rho}_I(\vec{\xi}_{\alpha}) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r}_{\alpha} + \vec{\xi}_{\alpha})} d\vec{\xi}_{\alpha} \quad (\text{B.18})$$

e, portanto

$$\tilde{\rho}_I(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\ell m, \alpha} Q_{\ell m}^I e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \int e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\xi}_{\alpha}} f_{\ell, N}(\xi) Y_{\ell m}(\hat{\xi}) d\vec{\xi}, \quad (\text{B.19})$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula unitária e  $\vec{r} = \vec{r}_{\alpha} + \vec{\xi}_{\alpha}$ . Substituindo as equações (B.15) e (B.17) na expressão (B.19), desenvolvendo a onda plana e efetuando a integração teremos:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\ell m, \alpha} Q_{\ell m}^I \frac{e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha}}}{R^{\ell+3}} 4\pi (-i)^{\ell} Y_{\ell m}^*(\hat{G}) \\ &\quad \int_0^R \left(\frac{\xi}{R}\right)^{\ell} \left(1 - \frac{\xi^2}{R^2}\right)^N j_{\ell}(G\xi) \xi^2 d\xi. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

A convergência desta componente de Fourier como função de  $N$  foi estudada por Weinert [13]. Na prática, na maioria dos casos, o valor conveniente para  $N$  é tal que

$N \sim \frac{1}{2}R_{MT}K_{m\acute{a}x}$ , onde  $K_{m\acute{a}x}$  é o maior vetor de onda na representação intersticial e  $R_{MT}$  é o menor dos raios das esferas atômicas do sistema.

Finalmente, a expressão para a expansão de Fourier da pseudodensidade de carga total, para se obter o potencial coulombiano na região intersticial, ou região **II** é:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} [\rho_{II}(\vec{G}) + \tilde{\rho}_I(\vec{G})] e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (\text{B.21})$$

## Referências Bibliográficas

- [1] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer Academic, Norwell, 1994).
- [4] P. Plaha, K. Schwarz, P. Sorantin e S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz e J. Luitz, **WIEN97**, *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitatat Wien, Austria), 1999. ISBN 3-9501031-0-4.
- [6] W.Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 5 (1999).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937); Adv. Quant. Chem. **1**, 35 (1964).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [9] D. D. Koelling e G. O. Arbman, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 2041 (1975).
- [10] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).

- [11] J. P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun.* **1**, 216 (1969); **9**, 31 (1975).
- [12] D. D. Koelling e B. N. Harmon, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [13] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [14] A. M. Debrotvorskii e R. A. Evarestov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **66**, 83 (1974).
- [15] R. A. Evarestov, M. I. Petrashen e E. M. Levedoskaya, *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 453 (1975).
- [16] G. Markov, R. Shah e M. C. Paine, *Phys. Rev. B* **53**, 15513 (1996).
- [17] H. J. Round, *Electr. World* **19**, 309 (1907).
- [18] J. A. Lely, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **32**, 229 (1955).
- [19] Yu. M. Tairov e V. F. Tvestkov, *J. Crys. Growth* **43**, 209 (1978).
- [20] Cree Research, Inc, 2810, Meridian Parkway, suite 176, Durham NC, 27713, USA.
- [21] J. A. Powell, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1442 (1990).
- [22] J. Schlichting, G. Czack, E. Koch-Bienemann, P. Kuhn e F. Schroder em *Gmelin Hands of Inorganic Chemistry*, editado por G. Kirschstein (Springer-Verlag, Berlim 1980).
- [23] *Properties of Silicon Carbide*, editor: Gary L. Harris (INSPEC, Londres, Inglaterra, 1995).

- [24] A. Taylor e R. M. Jones em *Silicon Carbide - A High Temperature Semiconductor*, editores: J. R. O'Connor e J. Smiltens (Pergamon Press, 1960), pag. 147.
- [25] *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, editores: O. Madelung, M. Schulz e H. Weiss (Springer-Verlag, New York, 1982).
- [26] *Handbook of Chemistry and Physics*, editor: David R. Lide, 73<sup>a</sup> edição, 1992-1993.
- [27] J .P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996), **78**, 1396 (1997); **80**, 891 (1998).
- [28] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev B* **13**, 5188 (1975).
- [29] F. D. Murnaghan, *Proc. Natn. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [30] C. Persson e U. Lindefelt, *J. Appl. Phys.* **82**, 5496 (1997).
- [31] T. Dalibor, G. Pensl, H. Matsunami, T. Kimoto, W. J. Choyke, A. Schoner e N. Nordell, *Phys. Status Solidi (a)* **162**, 199 (1997).
- [32] A. A. Lebedev, *Semiconductors* **33**, 107 (1999).
- [33] A. W. C. van Kemenade e S. H. Hagen, *Solid State Commun.* **14**, 1331 (1974)
- [34] L. Patrick e W. J. Choyke, *Phys. Rev. B* **10**, 5091 (1974).
- [35] J. Schneider e K. Maier, *Physica B* **185**, 199 (1983).

- [36] A. Achtziger e W. Witthuhn, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 110 (1997); *Phys. Rev. B* **57**, 12181 (1998).
- [37] K. Maier, J. Schneider, W. Wilkening, S. Leibenzeder e R. Steine, *Mater. Sci. Eng. B* **11**, 27 (1992).
- [38] A. W. C. Kimenade e S. H. Hagen, *Solid State Commum.* **14**, 1331 (1974).
- [39] K. M. Lee, Le. Si. Dang, G. B. Watkins e W. J. Choyke, *Phys. Rev. B* **32**, 2273 (1988).
- [40] T. Dalibor, G. Pensl, N. Nordell, A. Schoner e W. J. Choyke, *Abstracts Int. Conf. on SiC, III-Nitrides and Related Materials* (Estocolmo, Suécia, 1997).
- [41] J. M. Langer e H. Heinrich, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1414 (1985).
- [42] J. R. Jenny, J. Skowronski, W. C. Mitchel, H. M. Hobgood, R. C. Glass, G. Augustine e R. H. Hopkins, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1963 (1996).
- [43] W. C. Mitchel, R. Perrin, J. Goldstein, A. Saxler, M. Roth, S. R. Smith, J. S. Solomon e A. O. Evwaraye, *J. App. Phys.* **86**, 5040 (1999).
- [44] W. C. Mitchel, R. Perrin, J. Goldstein, M. Roth, M. Ahoujja, S. R. Smith, A. O. Evwaraye, J. S. Solomon, G. Landis, J. Jenny, H. M. Hobgood, G. Augustine e V. Balakrishna, *Mater. Sci Forum* **264-2**, 545 (1998).
- [45] A. Uddin, H. Mitsuhashi e Tsutomu Uemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L908 (1994).



- [46] J. Reinke, H. Wehrich, S. Greulich-Weber e J. M. Spaeth, *Mater. Sci. Forum* **143**, 75 (1994).
- [47] J. Schneider, H. D. Muller, K. Maier, W. Wilkenin, F. Fucks, A. Dornen, S. Leibenzeder e R. Stein, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1185 (1990).
- [48] J. Baur, M. Kunzer e J. Schneider, *Phys. Status Solidi (a)* **162**, 153 (1997).
- [49] K. F. Dombrowskii, U. Kauffmann, M. Kunzer, K. Maier, J. Schneider, V. B. Shields e M. G. Spencer, *Phys. Rev. B* **50**, 18034 (1994); *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1811 (1994).
- [50] P. G. Baranov, V. A. Kramtsov e E. N. Mokhov, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1340 (1994).
- [51] P. G. Baranov, I. V. Il'in, E. N. Mokhov e V. A. Kramtsov, *Phys. Solid State* **41**, 783 (1999).
- [52] G. Pasold, N. Achtziger, J. Grillenberger e W. Witthuhn, *Mater. Sci. Forum* **353**, 471 (2000).
- [53] A. Achtziger, J. Grillenberger e W. Witthuhn, *Appl. Phys. A* **65**, 329 (1997).
- [54] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, F.G. Neumark e S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 648 (1991).
- [55] G. X. Qian, R. M. Martin e D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **38**, 7649 (1993).
- [56] N. Chetty e R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **45**, 6089 (1992).

- [57] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1996.
- [58] J. Häglund, G. Grivall, T. Jarlborg e A. F. Guillermet, *Phys. Rev. B* **43**, 14400 (1991).
- [59] R. Chang e L. J. Graham, *J. Appl. Phys.* **37**, 3778 (1966).
- [60] A. F. Guillermet e G. Grimvall, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 105 (1992).
- [61] G. Y. Guo e H. H. Wang, *Phys. Rev. B* **62**, 5136 (2000).
- [62] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica* (Editora Guanabara Dois S.A., RJ, Brasil, 1983).

# Atividades Científicas

## Publicações de Divulgação Internacional com árbitro

— “First Principles Studies of Ti impurities in SiC”

K. O. Barbosa, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali

Physica B **308-310**, 726 (2001)

— “Structural and Electronic Properties of Ti Impurities in SiC: An Ab Initio Investigation”

K. O. Barbosa, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali e J. F. Justo

Comput. Mater. Sci., aceito para publicação (2003)

— “Chemical Trends on Transition Metal Impurities in SiC”

K. O. Barbosa, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali

Appl. Phys. Lett., a ser submetido

## Trabalhos Apresentados em Reuniões Científicas

- 9<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics

Belo Horizonte, MG, Brasil (Fevereiro de 1999)

Trabalho apresentado por K. O. Barbosa: “Physical Properties of Semiconductors

Using the FP-LAPW Method”

K. O. Barbosa e L. V. C. Assali

— School on Computational Physics

Brasília, DF, Brasil (Agosto de 2001)

Trabalho apresentado por K. O. Barbosa: “First Principles Studies of Ti Impurities in SiC”

K. O. Barbosa, W. V. M. Machado e L. V. C. Assali

— XII Workshop on Computational Materials Science

Cagliari, Sardenha, Itália (Setembro de 2002)

Trabalho apresentado por J. F. Justo: “Structural and Electronic Properties of Ti Impurities in SiC: An Ab Initio Investigation”

K. O. Barbosa, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali e J. F. Justo

### **Participação em Conferências**

— VI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica

Santa Maria, RS, Brasil (Julho de 1998)

— 9<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics

Belo Horizonte, MG, Brasil (Fevereiro de 1999)

— School on Computational Physics

Brasília, DF, Brasil (Agosto de 2001)