

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA



PROPRIEDADES ELETRONICAS DAS LIGAS $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e
 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ E DA IMPUREZA ACEITADORA DE CARBONO

Marcelo Marques

Orientadora : Prof^a Dr^a Luísa M. R. Scolfaro



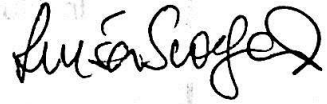
Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Banca Examinadora

Prof^a Dr^a. Luísa M. R. Scolfaro (IFUSP)

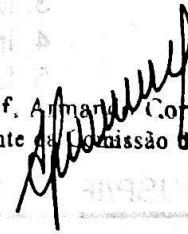
Prof. Dr. Américo Tabata (UNESP)

Prof^a Dr^a Lucy Vitória C. Assaly (IFUSP)



Trabalho financiado
pela FAPESP

Prof. Armando Corbani Ferraz
residente da Comissão de Pós Graduação



São Paulo
-2001-

apresentado em 22/02/2001

537.521
M357p
M

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Marques, Marcelo

Propriedades Eletrônicas das Ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e
 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e da Impureza Aceitadora de Carbono.
São Paulo, 2001.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro
Área de Concentração: Estrutura Eletrônica

Unitermos: 1. Estrutura Eletrônica;
2. Nitretos do Grupo III;
3. Método FLAPW;
4. Impureza de Carbono;
5. Ligas AlGaN e InGaN .

USP/IF/SBI-013/2001

À minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Diversas pessoas contribuíram de maneira direta ou indireta, mas essencialmente, na conclusão desta minha etapa profissional. Expresso meus sinceros agradecimentos:

-À minha família, que sempre me apoiou irrestritamente, mesmo na escolha de uma carreira tão difícil quanto esta;

-À Prof^a Luísa M. R. Scolfaro, pela oportunidade de trabalhar no LNMS, pela orientação segura e competente que sempre guiou o trabalho de maneira correta;

-Ao Prof^o José Roberto Leite, pelo apoio, sugestões e discussões principalmente na etapa final do trabalho;

-À Lara, pela ajuda inicial na minha introdução ao método de cálculo;

-Ao Luís Eugênio, pela ajuda constante na solução dos problemas e às inúmeras discussões sempre muito úteis;

-A todos os meus professores da graduação e da pós-graduação, em especial ao Prof^o Kazunori Watari pelas discussões muito proveitosas a respeito do método de cálculo;

-Aos meus amigos Adriano e Maurício, pela ótima convivência durante este período e pela ajuda diária em todos os aspectos;

-Aos amigos do grupo do LNMS Sara, Odille, Raphael, Ademir e Guilherme, e do Departamento de Física dos Materiais em geral pelo apoio e pela amizade;

-E aos meus amigos da graduação Alex, Carlos, Cleiton, Leandro, Lucimara, Marcelo e Washington, com os quais convivi diretamente durante quatro anos, que foram realmente especiais para mim.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vii
<i>Abstract</i>	ix
Capítulo 1. Introdução Geral.....	1
1.1 Referências do Capítulo 1.....	5
Capítulo 2. Método de Cálculo.....	7
2.1 Teoria do Funcional da Densidade utilizando a Aproximação de Densidade Local para o termo de Troca-Correlação.....	7
2.2 Método <i>FLAPW</i> (<i>Full Potential Linear Augmented Plane-Wave Method</i>).....	11
2.3 Representação da Densidade de Carga no Método <i>FLAPW</i>	14
2.4 Cálculo do Potencial Coulombiano	15
2.4.1 Cálculo do potencial Coulombiano na região intersticial... 16	
2.4.2 Cálculo do potencial Coulombiano na região interna às esferas.....	19
2.5 Cálculo do Potencial de Troca-Correlação.....	20
2.6 Resolução da Equação Matricial.....	21
2.6.1 Cálculo dos elementos de matriz na região intersticial.....	22
2.6.2 Cálculo dos elementos de matriz na região interna às esferas.....	23
2.7 Interações no Espaço Recíproco.....	25
2.8 Processo de Autoconsistência.....	27
2.9 Referências do Capítulo 2.....	30

Capítulo 3. Estudo dos Nitretos Binários: AlN, GaN e InN.....	31
3.1 Introdução.....	31
3.2 Simulação dos nitretos binários AlN, GaN e InN na fase cúbica..	32
3.3 Estudo da convergência dos parâmetros do cálculo.....	34
3.4 Estrutura eletrônica dos nitretos binários AlN, GaN e InN: Resultados.....	37
3.5 Referências do Capítulo 3.....	49
Capítulo 4. Estudo das ligas $Al_xGa_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$	51
4.1 Introdução.....	51
4.2 Simulação das ligas.....	54
4.3 Estudo da convergência dos parâmetros do cálculo.....	55
4.4 Estrutura eletrônica das ligas $Al_xGa_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$	56
4.5 Referências do Capítulo 4.....	65
Capítulo 5. Estudo da impureza aceitadora de C no GaN, no AlN e na liga $Al_xGa_{1-x}N$	67
5.1 Introdução.....	67
5.2 Como simular a impureza.....	70
5.3 Convergência do cálculo.....	73
5.4 Obtenção do nível aceitador para o GaN: C_N e o AlN: C_N	74
5.5 Obtenção do nível aceitador para o sistema $Al_xGa_{1-x}N:C_N$	81
5.6 Cálculo da energia de formação.....	85
5.7 Referências do Capítulo 5.....	95
Capítulo 6. Conclusões.....	97
Apêndices.....	99
A. Teorema do Funcional da Densidade.....	99
B. Obtenção das equações de Kohn-Sham.....	101
C. Obtenção do coeficiente A_{lm} no método APW.....	103
D. Obtenção dos coeficientes A_{lm} e B_{lm} no método LAPW.....	104
E. Parâmetros para o cálculo da energia de formação.....	106

LISTA DE FIGURAS

1. Representação da divisão do espaço do cristal proposta pelo método *APW*.....11
2. Fluxograma do método *FLAPW*.....29
3. Esquematização da simulação dos nitretos binários puros. (a) base de dois átomos utilizada com respectivas posições em unidades do parâmetro de rede “a” e (b) esquema da célula unitária definida em verde com seus vetores unitários $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 , que é mostrada com a referência da célula convencional definida pelo cubo em preto.....33
4. Primeira zona de Brillouin para a rede *fcc*.....33
5. Resultados do estudo para convergência dos parâmetros l_{\max} , $l_{n\max}$, $R_{k\max}$, G_{\max} e o número de pontos k 's para o GaN.....36
6. Energia total em função do número de funções de base para o AlN, GaN e InN. Da esquerda para direita o parâmetro $R_{k\max}$ varia de 7 à 1036
7. Minimização da energia total por célula unitária em função da constante de rede para o AlN.....37
8. Densidade de estados para o AlN. São apresentadas as densidades total e relativa aos orbitais \mathbf{p} do N, \mathbf{p} do Al, \mathbf{s} do N e \mathbf{s} do Al. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência (TBV).....41
9. Densidade de estados para o GaN. São apresentadas as densidades total e relativa aos orbitais \mathbf{d} do Ga, \mathbf{s} do N, e \mathbf{p} do N. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência (TBV). É detalhada a região do topo da banda de valência.....42
10. Densidade de estados para o InN. São apresentadas as densidades total e relativa aos orbitais \mathbf{d} do In, \mathbf{s} do N, e \mathbf{p} do N. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência (TBV). É detalhada a região do fundo da banda de valência.....43

11. Estrutura de bandas nas direções de mais alta simetria da primeira zona de Brillouin para o AlN(a), GaN(b) e InN(c).....45
12. Bandas com caráter dos orbitais **d** do Ga na região próxima ao ponto Γ para o GaN.....46
13. Densidade de carga num plano (110) do cristal para (a) $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ e (b) $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$. As linhas de carga estão separadas por $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 52
14. Representação da supercélula de 8 átomos. (a) representação da base de átomos, com as posições dos cátions indicadas em unidades do parâmetro de rede "a".(b) representação da célula primitiva, com os respectivos vetores da rede \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . As ligações químicas entre os átomos são indicadas pelas linhas tracejadas.....55
15. Densidade de estados para as ligas (a) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e (b) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. O TBV é assumido como o zero de energia.....58
16. (a) Descrição da primeira zona de Brillouin para a rede cúbica simples em unidades de $2\pi/a$ e (b) estrutura de bandas nos pontos de mais alta simetria para a liga $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, onde são indicados os pontos Γ e X correspondentes a simetria da rede *fcc*.....59
17. Variação dos *gaps* direto e indireto das ligas (a) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e (b) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$61
18. Variação dos autovalores do TBV (Γ^V) e dos mínimos da banda de condução no ponto Γ (Γ^C) e no ponto X (X^C) para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$..64
19. Tendência dos autovalores dos extremos das bandas para os nitretos extraída da referência [2]. As linhas cheias representam a estrutura *zincblend* e as linhas pontilhadas a estrutura *wurtzita*. Está indicada em vermelho a região que estudamos e os autovalores são indicados com a notação adotada no Capítulo.....64
20. Bases de 16 (a), 32 (b) e 64 (c) átomos, as quais constituem as supercélulas de 16, 32,e 64 átomos, respectivamente.....64

21. Estudo da convergência para os cálculos com 16, 32 e 64 átomos por célula unitária para o GaN. É apresentada a energia total por par de átomos em função do parâmetro R_{kmax} . Ainda são mostrados como referência os casos de 2 e 8 átomos por célula unitária.....73
22. Representação esquemática do nível de energia aceitador induzido pelo átomo de C substitucional ao N. Os círculos preenchidos representam os elétrons, o círculo não preenchido representa um buraco e E_v denota o topo da banda de valência, BV.....74
23. Densidade de carga num plano (110) do cálculo do GaN:C_N. As linhas de carga estão separadas por $0.1 e/\text{Å}^3$75
24. Densidade de estados para o GaN:C_N relativa apenas aos orbitais do C. O zero em energia corresponde ao TBV do cálculo do cristal puro.....77
25. Comportamento da banda relativa ao TBV para o AlN e para o AlN:C_N, apenas na região próxima ao ponto Γ77
26. Configurações calculadas para a liga Al_{0.5}Ga_{0.5}N. São apresentados o *gap* associado ao *bulk* em cada caso e a energia do nível aceitador induzido pelo C, relativa ao TBV.....83
27. Posição do nível aceitador com relação ao TBV para a liga Al_xGa_{1-x}N em função de sua concentração x . O nível aceitador para $x=0.5$ corresponde a uma média simples das respectivas configurações e é traçada uma reta para guiar os olhos. É apresentado também, para efeito de comparação, o resultado experimental para a impureza de Mg da referência [23].....84
28. Variação da energia de formação do estado neutro com as condições de crescimento para os sistemas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga} e AlN:Mg_{Ga}.....90
29. Energia de formação para os estados de carga negativo e neutro das impurezas de C e Mg no GaN (a) e AlN (b), cada uma para condições de crescimento de excesso do cátion e excesso de N, como função do nível de Fermi μ_e 94

21. Efeito da temperatura para os efeitos com 10, 22 e 64 horas por célula única para o GIN. É apresentada a seguir uma tabela com os dados do teste de parâmetro K₁. Ainda são mostrados como referência os casos de 2 e 8 horas por célula única..... 73

22. Representação matemática do nível de energia acústica induzido pelo ruído de C subsonico no M. Os circuitos propostos representam os efeitos de ruído para a estimativa de danos e são dados a seguir de forma resumida..... 77

23. Descrição de cada uma das 110 células do GIN C. A tabela de teste de ruído é dada por (1) a (11)..... 78

24. Descrição de cada uma das 110 células do GIN C. A tabela de teste de ruído é dada por (1) a (11)..... 79

25. Apresentação de dados relativos ao TIV para o AIV e para o AIVC. Algumas das células próximas ao ponto 1..... 79

26. Cálculo matemático das células para a sig. A. GIN. São apresentados a seguir os dados para AIV e para AIVC em função do ruído acústico induzido por C..... 83

27. Posição do nível acústico para TIV para a sig. A. GIN em função de um coeficiente γ . O nível acústico para $\gamma = 0$ corresponde a uma média simples das respectivas configurações e a tabela para cada uma das células é apresentada também para efeito de comparação e resultado experimental para a interpretação de AIV de referência [1]..... 84

28. Verificação da validade de fórmulas de ruído acústico com as condições de crescimento para os ruídos GIN, GIN, GIN, GIN e AIV, GIN..... 90

29. Fórmulas de ruído para os casos de carga negativa e ruído em temperaturas de C e AIV (1) e AIV (2) para cada uma das células de crescimento de excesso de célula e excesso de N, como função do nível de ruído..... 94

LISTA DE TABELAS

I. Valores dos parâmetros iniciais do cálculo para estudo da convergência.....	35
II. Valores dos parâmetros que foram utilizados nos cálculos dos nitretos binários.....	35
III. Comparação dos resultados obtidos para a constante de rede, com os resultados experimentais e teóricos da literatura.....	38
IV. Distinção entre os orbitais atômicos de caroço e de valência.....	39
V. Comparação entre as energias dos orbitais atômicos e os equivalentes orbitais de caroço do cristal.....	39
VI. Comparação dos resultados obtidos com valores para GaN e InN cúbicos da literatura para o gap E_g , posição da banda d E_d e largura da banda de valência	48
VII. Resultados obtidos comparados a outros da literatura para o gap (direto e indireto) e a LBV para o AlN. Os resultados experimentais em itálico são para a fase <i>wurtzita</i> do AlN.....	48
VIII. Configurações dos átomos na super-célula para cada valor de x , de acordo com as posições da Figura 14a.....	54
IX. Estudo para a convergência da energia total por átomo, para a super-célula de 8 átomos, com a referência da super-célula de 2 átomos.....	56
X. Coeficientes de <i>bowing</i> (b) da literatura para as ligas $Al_xGa_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$. Os resultados obtidos neste trabalho estão em negrito.....	62
XI. Raios covalentes para os átomos de Ga, Al, Mg, N e C.....	69

XII. Energia do nível aceitador neutro (estado de carga negativa entre parênteses) com relação ao TBV e respectivas relaxações em % do comprimento de ligação para os casos das impurezas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga} e AlN:Mg_{Ga}. Ressaltamos que nosso cálculo está em **negrito** e apenas os cálculos das referências 6 e 15 são para a fase *wurtzita*..... 78

XIII. Resultados experimentais para a energia de ativação do Mg e do C em GaN-c (cúbico) e GaN-w (*wurtzita*)80

XIV. Energias de formação E_f juntamente com os respectivos intervalos de variação da energia de coesão, para os casos dos sistemas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga} e AlN:Mg_{Ga} 89

XV. Resultados da literatura para energia de formação dos sistemas estudados, para as condições de excesso do cátion e excesso de N. O nosso resultado é apresentado em **negrito**.....91

XVI. Energia de formação do estado de carga negativo para os sistemas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga}, e AlN:Mg_{Ga}.....93

RESUMO

Neste trabalho utilizamos o método de cálculo *ab initio* FLAPW (*Full Potential Linear Augmented Plane-Wave Method*) dentro da aproximação da célula unitária grande, para estudar nitretos na fase cúbica. Obtivemos inicialmente a estrutura eletrônica dos materiais na forma de densidades de estados e estrutura de bandas para os nitretos binários AlN, GaN e o InN. Com base neste estudo, simulamos as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tomando supercélulas de 8 átomos. Como principal resultado obtivemos o coeficiente *bowing* para estes sistemas, o qual indica o tipo de variação que existe entre o *gap* da liga e sua concentração x . Os resultados foram comparados com outros cálculos e também experiências da literatura, podendo ser considerados satisfatórios. A última etapa do trabalho consistiu em se simular a impureza aceitadora de C para o GaN e AlN com supercélulas de 16, 32 e 64 átomos, e também para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com supercélulas de 16 átomos. O objetivo foi verificar a viabilidade do C como impureza aceitadora em comparação com a impureza normalmente utilizada para este fim que é o Mg. Com esta finalidade calculamos basicamente dois parâmetros, a profundidade do nível aceitador com relação ao topo da banda de valência e a respectiva energia de formação da impureza. Concluimos que o C pode ser uma alternativa para o Mg, no GaN e principalmente no AlN, para as condições de crescimento com excesso do cátion (Ga ou Al). Consideramos ainda que, estas condições coincidem com as condições estequiométricas em que os nitretos cúbicos são crescidos, o que reforça o C como impureza aceitadora nestes sistemas. Para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ foi obtida a tendência da posição do nível aceitador com relação à concentração x , que é no sentido de se aprofundar à medida que se aumenta a concentração de Al.

ABSTRACT

In this work we used the ab initio method of calculation FLAPW (Full Potential Linear Augmented Plane-Wave) within the large unit cell approach to study nitrides in the cubic phase. The electronic structure in the form of density of states and band structures was obtained for the binary nitrides AlN, GaN, and InN. Based on this study, the alloys $Al_xGa_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$ were simulated adopting 8 atoms supercells. The main result of this part of the work was the bowing coefficient for the systems, which indicates the kind of variation that exists between the gap energy and the alloy concentration x . The results, compared with other calculations and with experimental data of the literature, can be considered satisfactory. The last step of this work was the calculation of C as an acceptor impurity in GaN and AlN which has been performed with 16, 32, and 64 atoms supercells, and also in the alloy $Al_xGa_{1-x}N$ using 16 atoms supercells. Our goal was to check the possibility of C replacing Mg as the acceptor impurity to produce p-type doped nitrides. To do this, we calculated two parameters, the position of the acceptor level in the band gap and the formation energy of the impurity. We conclude that C can be a good alternative for obtaining p-type material, as compared to Mg, in GaN and mainly in AlN, in the cation-rich (Ga or Al) growth conditions. Another aspect which reinforces this conclusion is that the cation-rich condition is also necessary in order to grow the nitrides in the cubic phase. For the alloy $Al_xGa_{1-x}N$, the obtained trend in the acceptor level position versus x shows that this level becomes deeper in the gap with the increase of the alloy composition.

Capítulo 1

Introdução Geral

Os diodos emissores de luz (LED's) e lasers diodos (LD's) semicondutores, que emitem na região visível do espectro eletromagnético correspondente a cor vermelha, foram fabricados pela primeira vez no início da década de 60 [1-3]. Pouco tempo depois, também foi conseguida a emissão de luz até a região do amarelo. Estes dispositivos já apresentavam grande eficiência na emissão de luz, e portanto faltava somente a região de baixos comprimentos de onda (verde-azul-ultravioleta) para que fosse coberto todo o espectro visível por meio desta tecnologia. Porém, nesta faixa específica de frequências, demorou-se aproximadamente mais três décadas para que se conseguisse produzir dispositivos óptico-eletrônicos eficientes.

Esta demora ocorreu devido às dificuldades técnicas para se conseguir fabricar dispositivos a partir dos possíveis materiais candidatos à emissão de luz na região do azul. A principal característica que os semicondutores têm que apresentar para emitir nesta região é possuir um *gap* largo. Dentre os possíveis materiais que foram amplamente pesquisados estão principalmente o carbeto de silício (SiC); os semicondutores do grupo II-VI, com destaque para o seleneto de zinco (ZnSe) e semicondutores do grupo III-V com o nitrogênio (N) como ânion, que são os chamados nitretos (BN, AlN, GaN e InN). As tentativas com o SiC falharam pois os dispositivos fabricados com este material inicialmente tinham baixa eficiência de emissão e um alto custo de fabricação. Já o ZnSe mostrou-se a princípio muito promissor, mas a energia química de ligação entre o Se e o Zn é fraca o que torna os seus dispositivos rapidamente degradáveis quando expostos às condições de funcionamento como correntes elétricas e alta intensidade de iluminação.

Neste quadro de aparente falta de alternativas, a pesquisa dos nitretos teve um desenvolvimento espetacular nos últimos seis anos, que culminou na fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos que atuam na região do azul e que absolutamente não existiam anteriormente [4-10]. Só como exemplo, podemos citar como aplicações resultantes o armazenamento de dados em alta densidade, a impressão de alta resolução, e os chamados painéis eletrônicos construídos totalmente com LED's. Só deste aspecto já notamos a grande importância do estudo dos nitretos.

Apesar do recente desenvolvimento, os nitretos já são conhecidos a muito tempo. O nitreto de alumínio (AlN) foi sintetizado pela primeira vez em 1907 e o nitreto de gálio (GaN), que é o mais estudado dos nitretos, teve sua estrutura cristalina descoberta em 1937 com seus primeiros filmes fabricados em 1969 [11]. O que acontecia anteriormente e que inviabilizava o uso dos nitretos eram as imensas dificuldades técnicas em se crescer estes materiais. Os primeiros filmes eram extremamente rugosos e cheios de irregularidades como defeitos e discordâncias. Por consequência destes obstáculos até então insuperáveis, esta classe de materiais ficou um longo tempo ignorada. Apenas na década de 90 foi alcançada a técnica para crescê-los de forma adequada.

As principais características que os nitretos apresentam são, uma grande variação do *gap* entre eles (*gap* direto de 1.9 eV para o InN, 3.4 eV para o GaN e 6.2 eV para o AlN) [12] que é a característica que possibilita não apenas a emissão na região do azul mas também uma cobertura completa de todo o espectro eletromagnético, e o fato de possuírem uma forte ligação química. Esta última propriedade torna o material muito estável e resistente, o que possibilita o uso dos nitretos para fabricação de transistores que operam em alta temperatura e alta potência, e faz com que o tempo de vida destes dispositivos seja bastante longo.

Os nitretos têm ainda a propriedade de se apresentar em principalmente duas possíveis fases: a fase hexagonal (estrutura *wurtzita*) e a fase cúbica (estrutura *zincblend*). A primeira é a mais estável na forma natural do cristal e portanto mais comum, sendo que a grande maioria de estudos e aplicações tecnológicas, inclusive as já comercializadas, trata desta fase. A fase cúbica é metaestável e exige condições específicas de crescimento para ser obtida, sendo portanto mais difícil de ser sintetizada. Além disso, é bastante comum a presença da fase hexagonal de uma forma "parasita" nos filmes de nitretos cúbicos. Este problema pode degradar a qualidade do cristal e conseqüentemente alterar as propriedades do material de uma forma negativa.

Apesar da maior dificuldade de se obter os nitretos na fase cúbica, esta apresenta várias vantagens de ordem tecnológica. A principal vantagem é a maior flexibilidade na escolha dos possíveis substratos em que o material é crescido. Na fase hexagonal temos como alternativas o SiC e a safira (α -Al₂O₃) que se trata de um material isolante e é a opção mais largamente utilizada. Devido a larga diferença de constante de rede (*lattice mismatch*) entre este último substrato e os nitretos em geral, temos a geração de filmes de qualidade não muito boa os quais apresentam uma quantidade de defeitos da ordem de seis vezes maior que a usual em outros semicondutores, como por exemplo na classe dos III-V mais comuns como o arseneto de gálio (GaAs). A grande diferença que possibilita a construção de dispositivos no caso de

nitretos é que, diferentemente dos outros tipos de semicondutores, a emissão de luz é extremamente insensível a esta grande quantidade de defeitos na rede e por isso os dispositivos ainda apresentam boa eficiência.

Já a fase cúbica apresenta uma gama maior de possíveis substratos, que se apresentam na estrutura *zincblend* e possuem uma diferença de parâmetro de rede com os nitretos realmente menor. O mais importante dos substratos é outro semiconductor: o GaAs. O crescimento de GaN em um substrato de GaAs possibilita um fácil processamento do dispositivo, o que reduz de maneira significativa os custos de produção com os materiais cúbicos. Este fator é sem dúvida a mais atrativa vantagem que esta fase apresenta.

Outras vantagens significativas que os materiais na fase cúbica ainda apresentam são a alta mobilidade dos portadores [13]; a mais fácil dopagem tipo-p [14] e, devido ao *gap* ser um pouco menor que na fase hexagonal [15], é mais fácil de se atingir as emissões azul e verde*. Portanto, podemos considerar que os filmes de nitretos cúbicos são uma boa alternativa para se produzir dispositivos como LED's e LD's de baixo custo e boa qualidade.

A partir do conhecimento básico adquirido dos nitretos binários, o estudo das ligas destes materiais é um próximo passo muito interessante. Utilizando-as, podemos obter propriedades mistas de diferentes materiais. Conseguimos propriedades intermediárias do GaN e AlN através da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ou do GaN e InN com a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Por exemplo, ao se alterar a concentração da liga podemos variar o seu *gap* e conseqüentemente o comprimento de onda da radiação eletromagnética emitida. Por esta razão, ligas são elementos essenciais na construção de dispositivos. Um caso interessante e ilustrativo que podemos citar é o do LED proposto e construído recentemente por Taniyasu e colaboradores [16]. O mesmo é formado pela sucessão de várias camadas de diferentes tipos de nitretos cúbicos crescidos em um substrato de GaAs, mas que efetivamente a camada que é diretamente responsável pela emissão é uma liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Basicamente, para uma emissão na região azul do espectro a liga é crescida com $x=0.13$, e na região violeta a emissão é obtida com $x=0.07$ ** . Portanto, é de grande importância sabermos o tipo de dependência que existe entre as propriedades da liga e a respectiva concentração dos elementos que a compõe, o que geralmente não é uma relação linear. É sabido na literatura, por exemplo, que a relação entre o *gap* e a concentração na liga InGaN apresenta uma forte dependência quadrática [17]. Um estudo teórico possibilita conhecer esta dependência e, se a

* A emissão da luz azul-verde é obtida variando a concentração de In na liga InGaN. Na fase cúbica em razão do *gap* ser menor precisamos de uma menor variação da concentração de In na liga.

** Outras modificações técnicas também são feitas de um caso para o outro.

soubermos, seremos capazes de realizar previsões de propriedades e construir materiais exatamente com as características físicas e químicas desejadas.

Outro problema de grande importância no estudo de nitretos é a obtenção da dopagem do tipo-p. Desde os primeiros filmes de nitretos sintetizados, a característica de apresentarem uma condutividade não intencional do tipo-n já foi verificada. As explicações para este fato até hoje provocam controvérsia, sendo que existem duas hipóteses mais prováveis: 1) a condutividade tipo-n não intencional é causada pela vacância de N, sendo este um defeito que aparece durante o crescimento e 2) a incorporação não intencional de oxigênio (O) e silício (Si) é a responsável. De qualquer forma, para se obter um material dopado tipo-p temos que compensar este caráter tipo-n não intencional que os nitretos já possuem. A impureza mais intensamente utilizada é a de magnésio (Mg), sendo a que mais se mostrou adequada para se dopar tipo-p os nitretos. Apesar disto, são necessárias altíssimas concentrações de Mg para que níveis razoáveis de portadores livres no material sejam alcançados. Esta dopagem se torna ainda mais crítica nos nitretos cúbicos já que as condições necessárias para o crescimento deste material são as de excesso de cátion [18], exatamente as condições em que a energia de formação da impureza de Mg é, em princípio, maior*. A impureza de carbono (C) é aceitadora quando substitui o N, sendo uma das alternativas mais promissoras propostas para obtenção de nitretos dopados tipo-p. Diversos estudos realizados, mostram que esta impureza dá origem a um nível de energia raso [19-21], ou seja muito próximo ao topo da banda de valência. Outro fator positivo é que sua energia de formação é mais baixa justamente nas condições estequiométricas em que a fase cúbica dos nitretos é crescida [18].

Dentro deste contexto já exposto, o nosso grupo (Laboratório de Novos Materiais Semicondutores-LNMS) tem realizado diversos trabalhos, tanto teóricos [22-24] quanto experimentais [25,26] no estudo da fase cúbica dos nitretos. Como continuação desta linha de pesquisa propomos com este trabalho o estudo teórico dos nitretos AlN, GaN e InN na fase cúbica unicamente, dando ênfase ao estudo das ligas AlGaN e InGaN e ao estudo do carbono (C) substitucional ao N como impureza aceitadora (material tipo-p) nestes nitretos binários e também na liga AlGaN.

Para realização deste estudo utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) [27] com a aproximação da densidade local para o termo de troca e correlação. Utilizamos para resolver as equações propostas pela TFD o

* Isto ocorre pois o Mg é uma impureza aceitadora que substitui o cátion, e por consequência compete com este na ocupação do mesmo sítio. Portanto, em condições de crescimento com excesso do cátion, o Mg é desfavorecido.

método *Full Potential Linear Augmented Plane-Wave (FLAPW)* [28], com o código WIEN-97 [29]. Este tipo de abordagem teórica é o que se chama cálculo de “Primeiros Princípios”. Nele as únicas informações necessárias são aquelas que definem o sistema em questão, não se utilizando nenhum parâmetro externo teórico ou experimental. O cálculo é feito apenas com a informação da rede e base de átomos, ou seja, a estrutura do cristal, e a indicação dos átomos do sistema apenas com os respectivos números atômicos. Ainda no caso específico do método *FLAPW*, são tratados todos os elétrons do sistema e não é feita nenhuma aproximação mais drástica para o potencial cristalino.

No Capítulo 2 apresentamos o método de cálculo, onde descrevemos a teoria do funcional da densidade e o método de resolução *FLAPW*, mostrando também as principais passagens do ciclo autoconsistente. No Capítulo 3 iniciamos efetivamente o estudo dos nitretos, calculando com células de 2 átomos o AlN, GaN e InN. Obtemos as propriedades eletrônicas destes nitretos calculando suas estruturas de bandas nas direções de mais alta simetria e obtendo suas respectivas densidades de estados. Este cálculo inicial é de fundamental importância para aumentarmos depois a complexidade dos sistemas estudados. No Capítulo 4 apresentamos os estudos realizados com as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, enfatizando o comportamento do *gap* do material com relação à concentração da liga. Nesta etapa utilizamos supercélulas com 8 átomos. No Capítulo 5 apresentamos o estudo da impureza de C substitucional ao N no AlN, GaN e também ao longo da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Nesta etapa utilizamos supercélulas com 16, 32 e 64 átomos. Determinamos os níveis de energia da impureza e as energias de formação da impureza de C nos vários sistemas estudados. As conclusões são resumidas no Capítulo 6.

1.1 Referências do Capítulo 1

- [1] J. Black, H. Lowckwood, and S. Mayburg, *J. Appl. Phys.* **34**, 178 (1963).
- [2] H. Holonyack Jr and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- [3] R. D. Dupuis, *J. Quant. Electr.* **QE-23**, 651 (1987).
- [4] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 8189 (1994).
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L797 (1995).
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1332 (1995).
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyaku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).

- [9] K. Itaya, M. Onomura, J. Nishio, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. Y. Nunoue, M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubun, Y. Ohba, G. Hatakoshi, and M. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1315 (1996).
- [10] S. Nakamura, *Mater. Res. Soc. Proc.* **449**, 1135 (1996).
- [11] F. A. Ponce and D. P. Bour, *Nature* **386**, 351 (1997).
- [12] Para uma revisão, ver *Semiconductors and Semimetals* **50** (1998).
- [13] P. Dar and D. K. Ferry, *Solid-State Electron.* **19**, 851 (1976).
- [14] J. I. Pankove, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 515 (1990).
- [15] *Properties of Group-III Nitrides*, ed. by J. H. Edgar, *Datareviews Series (INSPEC)*, (1994), e referências nele contidas; J. W. Orton and C. F. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [16] T. Taniyasu, K. Suzuki, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *phys. stat. sol. (a)* **180**, 241 (2000).
- [17] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3051 (1995).
- [18] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, 12, R8381 (1996).
- [19] P. Boguslawski and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, 9496 (1997).
- [20] I. Gorczyca, A. Svane, and N. E. Christensen, *J. Nitride Semicond. Res.* **vol. 2**, article 18 (1997).
- [21] F. Mireles and S. E. Ulloa, *Phys. Rev. B* **58** (7), 3879 (1998).
- [22] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- [23] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, J. R. Leite, and A. L. Rosa, *Phys. Rev. B*, submetido.
- [24] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, L. E. Ramos, A. Tabata, J. L. P. Castineira, and D. J. As, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 541 (1999).
- [25] V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [26] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [27] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253 (1998).
- [28] D. J. Singh—“*Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method*”, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).

Capítulo 2

Método de Cálculo

2.1 Teoria do Funcional da Densidade utilizando a Aproximação de Densidade Local para o termo de Troca-Correlação.

A grande vantagem da Teoria do Funcional da Densidade (TFD) é conseguir reduzir a solução do problema de um sistema de muitos corpos interagentes, que é muito complexo pois é extremamente difícil de se calcular a respectiva função de onda, para a solução de um problema virtual de partículas não interagentes sujeitas a um dado potencial médio que é determinado realizando-se apenas algumas aproximações.

Toda a teoria é baseada no teorema de Pierre Hohenberg e Walter Kohn de 1964 [1], que estabelece que dado um sistema de muitas partículas que interagem mutualmente, o potencial externo bem como todas as outras propriedades são determinados univocamente pela de densidade de carga do estado fundamental. Ou seja, a energia total do sistema E é um funcional da densidade:

$$E = E[\rho]. \quad (1)$$

Sabemos que na teoria de Schroedinger o inverso é válido, ou seja, a densidade de carga e todas as outras propriedades são funções do potencial externo e portanto podem ser determinados a partir deste, pela equação de Schroedinger de muitos corpos (método de Hartree-Fock, por exemplo). A princípio, a obtenção do teorema de Hohenberg-Kohn a partir da teoria de Schroedinger não é óbvia*.

Um grande problema inicial é que a TFD estabelece que a energia total do sistema é um funcional da densidade, mas não fornece uma expressão para esta energia. Para resolver este empecilho inicial, o funcional $E[\rho]$ é aproximado como a soma de vários funcionais que se originam da chamada energia total de Hartree e de um termo presumivelmente menor chamado de funcional de troca-correlação:

* Demonstração do TFD no Apêndice A

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{NN}[\rho] + E_{TC}[\rho], \quad (2)$$

sendo T tomado como a energia cinética de um sistema não interagente, E_{ee} a energia de Hartree que é a aproximação eletrostática para a interação entre elétrons, E_{eN} a energia de interação dos elétrons com o potencial externo (que no nosso caso é devido à interação dos núcleos), e E_{NN} a energia de interação entre núcleos que é uma constante pois utilizamos a aproximação adiabática [2]. Podemos escrever estas energias explicitamente a partir da densidade de carga:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3)$$

$$E_{NN} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (4)$$

$$E_{eN}[\rho] = -e^2 \sum_\alpha \int d\vec{r} \frac{Z_\alpha \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|}, \quad (5)$$

sendo $Z_\alpha (\vec{R}_\alpha)$ o número de prótons (posição) do α -ésimo núcleo, e a soma feita sobre todos os núcleos da célula primitiva.

O funcional E_{TC} (energia de troca-correlação) representa a parte não clássica da energia de interação, sendo à princípio desconhecido. A escolha deste último funcional é a parte crítica da utilização da TFD, existindo inúmeras possíveis aproximações para se obter este termo. A mais comum é a aproximação da densidade local, em que expressamos este termo da seguinte forma:

$$E_{TC}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{TC}(\rho(\vec{r})). \quad (6)$$

A dificuldade em se tratar o potencial de troca é que se trata de um termo não local. Nesta aproximação $\varepsilon_{TC}(\rho)$ é uma função da densidade local, que reproduz a energia conhecida de um gás de elétrons livres. Com o passar do tempo foram obtidas melhores aproximações para este termo, como a que utilizamos nos nossos cálculos, chamada de Aproximação de Gradiente

Generalizado (*Generalized Gradient Approximation-GGA*) [3]. Nesta aproximação o termo $\varepsilon_{TC}(\rho)$ não depende apenas da densidade, mas também do módulo do gradiente da densidade :

$$\varepsilon_{TC}(\rho) \Rightarrow \varepsilon_{TC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|), \quad (7)$$

e este termo será discutido com mais detalhes na seção 2.5.

A grande questão agora é como obter a densidade do estado fundamental. Em 1965 W. Kohn e L. J. Sham [4] escreveram a densidade como um produto de orbitais φ_i de uma partícula :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}), \quad (8)$$

sendo a soma feita sobre todos os elétrons do sistema. Utilizamos estes orbitais então para reescrever a equação (2), e para obter a real densidade de carga do sistema levamos em conta o fato de que esta minimiza sua energia total. Aplicamos então o princípio variacional à expressão (2), e obtemos as chamadas equações de Kohn-Sham* :

$$H\varphi_i(\vec{r}) = [T + V_{eN}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{TC}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}). \quad (9)$$

Através deste conjunto de equações conseguimos a “receita” para obter a densidade de carga e por conseqüência, a energia do estado fundamental. Resolve-se esta equação iterativamente com o requerimento da autoconsistência. No caso de um sólido, por exemplo, temos que como a densidade deve ter a periodicidade da rede e por conseqüência também os orbitais de Kohn-Sham, logo os números quânticos que identificam o estado (índice i) serão o vetor de onda \vec{k} do chamado espaço recíproco e o número da banda n . Escrevemos explicitamente então os termos da equação (9):

$$V_{ee}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (10)$$

* Demonstração no Apêndice B

$$V_{TC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{TC}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (11)$$

$$V_{eN}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|}. \quad (12)$$

O método usual de se resolver as equações de Kohn-Sham é a expansão dos orbitais em uma determinada base (outro método possível seria a resolução direta numericamente da equação). Temos então:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j. \quad (13)$$

Uma vez escolhida a base, os coeficientes serão as únicas variáveis do problema. Usando esta expansão chegamos na equação matricial que tem que ser resolvida:

$$(H - \epsilon S)c_i = 0, \quad (14)$$

sendo $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$, $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ e c_i o vetor coluna de componentes c_{ij} . Esta equação matricial tem que ser à princípio resolvida para cada ponto da primeira zona de Brillouin da estrutura do material estudado*. Vale ressaltar que H e S são matrizes quadradas $N \times N$. Como as funções de base formam um conjunto completo, N à princípio é infinito. Mas, para se realizar o cálculo, obviamente temos que limitá-lo a um certo número que torne o problema factível e ao mesmo tempo não comprometa o resultado.

O cálculo da energia total é fundamental para obtenção de muitas propriedades do sistema. Podemos escrevê-la sem utilizar o funcional $T[\rho]$, eliminando-o da equação (2) pela utilização das equações de Kohn-Sham, obtendo uma forma final para $E[\rho]$:

$$E[\rho] = E_{ee}[\rho] + \sum_i \epsilon_i + E_{TC}[\rho] - \int d^3r \rho(\vec{r}) (V_{TC}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_{ee}(\vec{r})). \quad (15)$$

* Na prática, o que se faz é realizar o cálculo para um número limitado de pontos k 's, fazendo uma interpolação simples para os demais (ver seção 2.7).

2.2 Método *FLAPW* (*Full Potential Linear Augmented Plane-Wave Method*)

O método *FLAPW* é um procedimento para resolução das equações de Kohn-Sham com objetivo de se obter a densidade de carga do estado fundamental, energia total, autovalores dos orbitais de Kohn-Sham e bandas de energia para um sistema de muitos elétrons com periodicidade. Ele utiliza uma base de funções especialmente adaptadas ao problema.

Sendo essencialmente uma evolução do método *APW* (*Augmented Plane Wave*) [5] desenvolvido por Slater em 1937, inicialmente estudaremos este último método. A sua principal idéia é a de que as funções de onda* e o potencial devem se comportar de maneira semelhante às funções e ao potencial atômico nas regiões próximas aos núcleos dos átomos do cristal, e em regiões afastadas dos núcleos (regiões intersticiais do cristal) tanto o potencial quanto a função devem variar muito pouco. Levando em conta estes fatores o espaço é dividido em duas regiões (representação dual), onde são utilizadas duas expansões diferentes para os orbitais de Kohn-Sham :

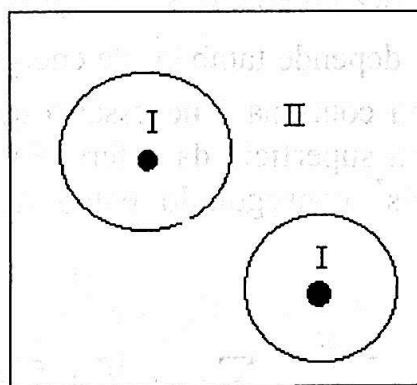


Figura 1. Representação da divisão do espaço do cristal proposta pelo método *APW*.

Vemos que ao redor dos núcleos é tomada uma esfera. No interior da mesma a base utilizada é de harmônicas esféricas Y_{lm} multiplicada por uma função radial, que são as típicas funções atômicas, e no exterior das esferas a base utilizada é a de ondas planas, que é a solução da equação de Schrodinger para um potencial constante:

* A partir de agora quando nos referirmos à função de onda estamos falando à respeito dos orbitais de Kohn-Sham.

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) u_l(r), \quad \text{região I} \quad (16)$$

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad \text{região II} \quad (17)$$

com os ângulos convencionais θ e ϕ , que são as variáveis do harmônico esférico, sendo representados indiretamente pelo vetor \vec{r} . Temos ainda que R é o raio da esfera, \vec{K} um vetor de translação da rede recíproca e Ω o volume da célula unitária. A função $u_l(r)$ é a solução regular na origem da seguinte

equação (dada em unidades atômicas de Rydberg: $\hbar = 1$, $m = \frac{1}{2}$ e $e^2 = 2$):

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{l=0}(r) - \varepsilon\right) r u_l(r) = 0, \quad (18)$$

sendo $V_{l=0}(r)$ a parte esférica do potencial na região interna às esferas.

Portanto a função radial depende também da energia ε : $u_l = u_l(\varepsilon, r)$. Para que a função de onda seja contínua é necessário que as duas representações tenham o mesmo valor na superfície da esfera. Expandimos então as ondas planas em ondas parciais* conseguindo então determinar os coeficientes A_{lm} com este vínculo:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R)} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}), \quad (19)$$

sendo j_l a função de Bessel de ordem l . Portanto os coeficientes A_{lm} são totalmente determinados a partir de $c_{\vec{k}}$ e ε que podem ser considerados como coeficientes variacionais. Se fixarmos ε , as APW vão formar simplesmente uma base para expansão dos orbitais Kohn-Sham, resolvendo a equação secular (14) para esta energia. Para que esta equação matricial tenha solução é preciso que a seguinte condição seja satisfeita:

* Demonstração no Apêndice C

$$\det(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}) = 0. \quad (20)$$

Os autovalores são portanto todos os valores de ε que satisfazem (20). Não podemos portanto fazer uma única diagonalização e obter todos os autovalores pois a base é dependente da mesma energia ε de maneira não linear, e o procedimento neste caso é procurar autovalor por autovalor. Este tipo de abordagem é extremamente custosa computacionalmente.

A solução encontrada para agilizar este processo foi a chamada linearização do método *APW* [6,7], que remove a dependência que a base tem da energia. Para a expansão interna às esferas é somado ao termo convencional radial do método *APW*, sua derivada com relação à energia e estas duas funções são calculadas para energias fixas ε_l :

$$\varphi_i(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) [A_{lm} u_l(\varepsilon_l, r) + B_{lm} \dot{u}_l(\varepsilon_l, r)]. \quad (21)$$

Esta escolha basicamente corresponde à linearização da dependência da energia da função $u_l(\varepsilon, r)$ ao redor de ε_l . Os coeficientes A_{lm} e B_{lm} são determinados igualando-se as funções de onda e sua derivada radial na superfície da esfera nas duas representações seguindo um procedimento análogo ao método *APW*^{*}. A função radial $u_l(\varepsilon_l, r)$ e sua derivada com relação a energia, \dot{u}_l , são obtidas a partir da seguinte equação:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{l=0}(r) - \varepsilon_l\right) r u_l(\varepsilon_l, r) = r u_l(\varepsilon_l, r). \quad (22)$$

Através deste procedimento podemos então realizar a diagonalização da matriz expressa na equação (14) e obter os autovalores e respectivas funções de onda. É importante ressaltar que ao contrário do método *APW* estamos agora fazendo uma aproximação. É cometido, portanto, um erro devido à expansão em torno de ε_l da ordem de $(\varepsilon - \varepsilon_l)^2$ nas funções de onda e $(\varepsilon - \varepsilon_l)^4$ nos autovalores. Por causa da alta ordem dos erros, podemos considerar que o método *FLAPW* fornece uma boa base para a solução dos problemas, considerando ainda que conseguimos cobrir uma região bastante

* Demonstração no apêndice D

larga em energia. Tipicamente conseguimos calcular todas as bandas de valência do material com um simples conjunto de valores para ε_l .

Resumindo, obtemos através do método *FLAPW* todos os autovalores da equação de Kohn-Sham ε_i para um determinado ponto \vec{k} da primeira zona de Brillouin, realizando uma única diagonalização.

2.3 Representação da Densidade de Carga no Método *FLAPW*

Como já foi exposto, no método *FLAPW* temos a chamada representação dual para a função de onda, em que o espaço da célula primitiva é subdividido por esferas centradas nos núcleos dos átomos. Nas regiões internas às esferas, conseqüentemente mais próximas aos núcleos atômicos, utilizamos para descrever a função de onda uma expansão em harmônicos esféricos em razão desta apresentar oscilações bruscas e não muito bem comportadas. Já na região externa às esferas, chamada de região intersticial, devido ao distanciamento do núcleo pode-se dizer que a função de onda apresenta oscilações suaves podendo ser bem descrita por uma base de ondas planas.

Esperamos por conseqüência que a densidade de carga tenha um comportamento análogo ao descrito anteriormente e seria razoável portanto utilizar o mesmo tipo de expansão para descrevê-la. Mas temos um problema de ordem técnico para implementar uma descrição da densidade de carga nesta linha. O parâmetro de corte para a expansão da densidade de carga é no mínimo duas vezes maior do que o parâmetro da expansão da função de onda. Isto torna este tipo de abordagem extremamente custoso computacionalmente. A solução para este problema é utilizar a simetria do sistema, de modo a construir bases de funções que levem a parâmetros de corte menores e conseqüentemente a um custo computacional menor.

Continuamos utilizando a representação dual, mas agora com as seguintes expansões :

- Na região intersticial utilizamos o grupo espacial de simetria para definir as funções estrela ϕ_e :

$$\phi_e = \frac{1}{N_{op}} \sum_{\mathfrak{R}} e^{i\mathfrak{R}\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_R)}, \quad (23)$$

sendo \mathfrak{R} os componentes rotacionais do grupo espacial $\{\mathfrak{R} | \vec{t}\}$ do sistema, que possui N_{op} operações de simetria no total e vetores de translação \vec{t} , e \vec{G}

um vetor de translação da rede recíproca, análogo a \vec{K} . A característica mais importante é que qualquer função que tenha a simetria da rede pode ser expandida nestas funções.

- Para a região interna às esferas, utilizamos a simetria do sítio onde se encontra o átomo para construir os chamados harmônicos da rede:

$$L_l^\alpha(\vec{r} - \vec{R}_\alpha) = \sum_m c_{l,m}^\alpha Y_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (24)$$

sendo a soma feita apenas sobre a projeção m do momento angular, já que as rotações não alteram o momento angular l do harmônico esférico. Os coeficientes $c_{l,m}^\alpha$ são obtidos com a imposição de que L seja real e também invariante quando submetido às rotações do grupo de simetria do sítio [8].

Podemos então, expandir a densidade de carga nestas funções adequadamente construídas :

$$\rho^I(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho^I(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_e a_e \phi_e, \quad p/ \vec{r} \in \text{região intersticial}, \quad (25)$$

$$\rho^\alpha(\vec{r}) = \sum_l \rho_l^\alpha(r) L_l(\vec{r}), \quad p/ \vec{r} \in \text{à esfera } \alpha^*. \quad (26)$$

2.4 Cálculo do Potencial Coulombiano

Para começar a resolver as equações de Kohn-Sham precisamos da densidade de carga inicial. Ela é obtida através de uma superposição de densidades atômicas, sendo representada de acordo com as expressões (23) e (24). Para a obtenção do potencial Coulombiano temos então que resolver a equação de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 8\pi\rho(\vec{r}), \quad (27)$$

sendo que $\rho(\vec{r})$ leva em conta também a densidade de carga nuclear. A solução deste problema não é direta. Dadas as devidas condições de contorno

* Para facilitar a notação, será adotada nas expressões relativas a região interna às esferas a origem do sistema de coordenadas no centro da esfera em questão.

podemos resolver a equação (27) integrando-a, mas isto se constitui numa tarefa nada fácil dada a complexidade do problema. Mas temos a facilidade que no espaço recíproco a equação de Poisson é diagonal:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{8\pi\rho(\vec{G})}{G^2}, \quad (28)$$

sendo a correspondência entre os dois espaços dada pela transformada de Fourier :

$$\rho(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (29)$$

ou seja, dada a densidade de carga fazemos simplesmente a transformada de Fourier (29) e obtemos diretamente o potencial sem nenhuma dificuldade.

Mas infelizmente o problema não é tão direto assim. A densidade de carga dentro das esferas apresenta variações bruscas devido as grandes oscilações da própria densidade eletrônica próxima aos núcleos e às funções delta de densidade que representam a carga nuclear. A conseqüência disto é a impossibilidade de se tratar o problema com uma expansão de Fourier .

A solução deste problema é um engenhoso método proposto por Hamann em 1979 [9] e complementado por Weinert em 1981 [10]. Nele calculamos o potencial de maneira diferente nas duas regiões da célula primitiva.

2.4.1 Cálculo do potencial Coulombiano na região intersticial (I)

Notamos inicialmente que o potencial nesta região é devido apenas à própria carga no interstício e aos multipolos de carga nas esferas. O que se faz então é substituir a densidade do sistema por uma pseudo-densidade :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \rho'(\vec{r}) = \rho^I(\vec{r})\theta(\vec{r} \in I) + \sum_{\alpha} \rho'^{\alpha}(\vec{r})\theta(\vec{r} \in \alpha), \quad (30)$$

sendo θ nula se a condição entre parênteses não é obedecida e valendo 1 no caso contrário. A idéia é então construir uma pseudo-densidade ρ'^{α} , que possua as seguintes características :

- Tenha os mesmos momentos de multipolos da densidade real;
- Apresente uma transformada de Fourier analítica.

Desta forma conseguimos calcular o potencial Coulombiano na região intersticial diretamente utilizando a expressão (28). Para calcular a pseudo-densidade ρ'^{α} , reescrevemos a densidade de carga total de uma maneira que é mais conveniente :

$$\rho(\vec{r}) = \rho^I(\vec{r}) + \sum_{\alpha} [\rho^{\alpha}(\vec{r}) - \rho^I(\vec{r})](\vec{r} \in \alpha). \quad (31)$$

Assumindo esta nova expressão, os momentos de multipolos da pseudo-densidade de carga nas esferas têm que ser iguais aos da diferença de densidades expressa entre colchetes na relação (31). Utilizamos então o fato de que um potencial ξ relativo a uma dada densidade de carga pode ser expresso em termos de uma expansão em multipolos desta mesma densidade pela seguinte expressão [11] :

$$\xi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{(2l+1)} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\vec{r})}{r^{l+1}}, \quad (32)$$

sendo o momento de multipolo q_{lm} dado por :

$$q_{lm} = \int Y_{lm}^*(\vec{r}) r^l \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (33)$$

Portanto dada uma esfera qualquer α da célula primitiva, com densidade de carga representada de acordo com a expansão (26), calculamos seus momentos de multipolo pela expressão (33) sem maiores complicações :

$$q_{lm}^{\alpha} = \sum_{l'} c_{l'm}^{\alpha} \int_0^{R_{\alpha}} r^{l'+2} \rho_{l'}^{\alpha}(r) \delta_{l,l'} dr. \quad (34)$$

Já a densidade intersticial ρ^I é dada de acordo com a expressão (27) por uma expansão em ondas planas. Para o cálculo dos seus momentos de multipolo fazemos uso da expansão das ondas planas em ondas parciais, que já foi utilizada anteriormente (apêndice C) mas que explicitamos agora :

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_{lm} 4\pi i^l j_l(Gr) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r}). \quad (35)$$

Supondo para simplificação que a esfera esta na origem das coordenadas obtemos :

$$q_{lm}^I = \frac{\sqrt{4\pi}}{3} R_\alpha^3 \rho^I(0) \delta_{l,0} + \sum_{\vec{G} \neq 0} 4\pi i^l \rho^I(\vec{G}) R_\alpha^{l+3} \frac{j_{l+1}(GR_\alpha)}{GR_\alpha} Y_{lm}^*(\vec{G}). \quad (36)$$

Portanto os momentos de multipolo que serão impostos a pseudo-densidade são dados pela diferença entre as expressões (34) e (36) de acordo com a expressão (31) :

$$q_{lm}' = q_{lm}^\alpha - q_{lm}^I. \quad (37)$$

Escolhemos então uma forma conveniente para a pseudo-densidade nas esferas :

$$\rho'^\alpha(\vec{r}) = \sum_{lm} Q_{lm} \left(\frac{r}{R_\alpha} \right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right)^N Y_{lm}(\vec{r}), \quad (38)$$

que possui N-1 derivadas e transformada de Fourier analítica. Weinert em 1982 [12] discutiu a convergência da transformada de Fourier da expressão (38) como função de N e chegou à relação $N \approx 1/2 \cdot (R_\alpha \cdot K_{\max})$ para a escolha do valor de N mais adequado, sendo K_{\max} o módulo do maior vetor da expansão da densidade de carga intersticial. Os coeficientes Q_{lm} são escolhidos de forma que a pseudo-densidade tenha momentos de dipolo q_{lm}' [8]. O potencial na região intersticial será finalmente dado por :

$$V_c^I(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} 8\pi \frac{\rho^I(\vec{G})}{G^2} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (39)$$

sendo a transformada de Fourier da pseudo-densidade de carga dada por :

$$\rho^I(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \left[\int_{\Omega} \rho^I(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} + \sum_{\alpha} \int_{\alpha} \rho'^\alpha(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right]. \quad (40)$$

2.4.2 Cálculo do potencial Coulombiano na região interna às esferas

Neste caso o uso da pseudo-densidade levará a um potencial não correto, já que foi imposta uma densidade de carga que é diferente da verdadeira, embora tenha a mesma expansão em multipolos.

Utilizando novamente a expressão (35), podemos expandir a expressão (39) em termos de harmônicos esféricos para que possamos avaliar o valor do potencial na superfície das esferas :

$$V_C^I(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}^I(r) Y_{lm}(\vec{r}), \quad (41)$$

sendo a parte radial do potencial dada por :

$$V_{lm}^I(r) = \sum_{\vec{G}} 32\pi^2 i^l j_l(Gr) Y_{lm}^*(\vec{G}) \frac{\rho'(\vec{G})}{G^2}. \quad (42)$$

Podemos passar o potencial diretamente para a representação de harmônicos da rede, analogamente a densidade de carga :

$$V_C^I(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}^I(r) Y_{lm}(\vec{r}) = \sum_l V_l^I(r) L_l(\vec{r}), \quad (43)$$

$$\text{com } V_l^I(r) = \sum_m c_{l,m} V_{lm}^I(r).$$

Dada a expressão (43) podemos calcular o valor do potencial na superfície das esferas diretamente, assumindo simplesmente $r = R_\alpha$. Somada a esta condição de contorno, temos a real densidade de carga no interior das esferas dada pela expressão (26). Logo, o problema da obtenção do potencial dentro da esfera pode ser resolvido pelo método padrão da função de Green [11]. A parte angular é totalmente integrável e obtemos a seguinte solução para a parte radial da expansão em harmônicas da rede do potencial :

$$V_l^\alpha(r) = V_{lm}^l(R_\alpha) \left(\frac{r}{R_\alpha} \right)^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r r'^{l+2} \rho_l^\alpha(r') dr' + r^l \int_r^{R_\alpha} r'^{l-1} \rho_l^\alpha(r') dr' - \frac{r^l}{R_\alpha^{l+2}} \int_0^{R_\alpha} r'^{l+2} \rho_l^\alpha(r') dr' \right\}. \quad (44)$$

Finalmente o potencial interno às esferas será dado pela seguinte expansão :

$$V_c^\alpha(\vec{r}) = \sum_l V_l^\alpha(r) L_l^\alpha(\vec{r}). \quad (45)$$

2.5 Cálculo do Potencial de Troca-Correlação

De acordo com a teoria do funcional da densidade na formulação de Kohn-Sham, o potencial de troca-correlação é dado por :

$$V_{TC}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} E_{TC}[\rho(\vec{r})], \quad (46)$$

sendo E_{TC} o funcional de troca-correlação. Este é um termo difícil de se calcular devido ao seu caráter não local. O que é feito então é utilizar uma aproximação, sendo que as mais comuns são:

- a aproximação de densidade de *spin* local *LSD* :

$$E_{TC}^{LSD}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{TC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d\vec{r}. \quad (47)$$

A densidade total eletrônica está representada de uma maneira mais geral, sendo igual a soma das duas contribuições de projeções de *spin* opostas ($\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$), e ε_{TC} é a energia de troca-correlação para um gás uniforme de elétrons livres [13];

- e a aproximação de gradiente generalizado *GGA* :

$$E_{TC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d\vec{r}, \quad (48)$$

sendo f uma função analítica.

Tipicamente a aproximação por gradiente generalizado *GGA* para o funcional E_{TC} consegue tratar melhor problemas com densidade de carga extremamente não homogêneas. Observamos também que embora ε_{TC} seja bem estabelecido [13], ainda não há um consenso para a melhor escolha da função f . Utilizamos no nossos cálculos a parametrização dada na referência [3].

Temos portando que o potencial de troca-correlação é diagonal no espaço direto, sendo este problema um tanto menos complicado que o cálculo do potencial Coulombiano. O principal aspecto a se ressaltar aqui é o de que na região intersticial temos que mudar a representação da densidade de carga para o espaço direto, o que é feito via transformada de Fourier.

Dada a densidade no espaço direto utilizam-se as expressões (46) e (48) para se calcular o potencial de troca-correlação e como última etapa este é expandido novamente de acordo com as representações utilizadas no método *LAPW* de acordo com as expressões (25) e (26) para a densidade de carga.

2.6 Resolução da Equação Matricial

Já obtido o potencial total do sistema, o passo seguinte no método é a resolução da equação matricial da expressão (14) com o objetivo de se obter os orbitais de Kohn-Sham e seus respectivos autovalores para um dado vetor \vec{k} da primeira zona de Brillouin*. Para isto temos que calcular os elementos de matriz, que são rotulados pelos vetores da rede recíproca \vec{K} . Mostramos agora a equação matricial na forma a ser calculada :

$$[\langle \phi_{\vec{K}} | H | \phi_{\vec{K}'} \rangle - \varepsilon \langle \phi_{\vec{K}} | \phi_{\vec{K}'} \rangle] c_{\vec{K}} = [H_{\vec{K}\vec{K}'} - \varepsilon S_{\vec{K}\vec{K}'}] c_{\vec{K}} = 0. \quad (49)$$

Como já foi exposto anteriormente, a forma das funções de base $\phi_{\vec{K}}$ depende da região da célula unitária que estamos considerando, por isso o cálculo dos termos da equação matricial também tem que ser feito separadamente em cada região.

* Esta dependência não é apresentada explicitamente nas variáveis por economia na notação.

2.6.1 Cálculo dos elementos de matriz na região intersticial

Nesta região a função de onda é representada por ondas planas, fato este que em tese levaria a um fácil cálculo dos elementos de matriz. Mas a dificuldade nesta etapa se dá em razão da complexidade geométrica da região intersticial onde são feitas as integrais. Na prática, a delimitação da região de integração é feita utilizando a função passo $\theta(\vec{r})$ que assume-se sendo nula na região interna às esferas e com valor 1 no interstício. Explicitamos então os termos, ou elemento de matriz :

$$S_{\vec{K}\vec{K}'}^I = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}} \theta(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (50)$$

$$H_{\vec{K}\vec{K}'}^I = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} (T + V^I(\vec{r})) e^{i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}} \theta(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (51)$$

sendo $V^I(\vec{r})$ o potencial total na região intersticial.

Analisando as expressões (50) e (51) vemos que este cálculo seria feito diretamente e sem maiores problemas se não houvesse a limitação imposta pela função passo. Portanto temos que a completa resolução do problema se traduz em conseguir avaliar de maneira adequada $\theta(\vec{r})$ e principalmente sua transformada de Fourier $\theta(\vec{K})$. Com este objetivo, notamos então que se temos uma função qualquer $f(\vec{r})$ que apresenta uma série de Fourier limitada* a seguinte igualdade é verdadeira :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\vec{r}) \theta(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\vec{v} < \vec{v}_{\max}} f(\vec{v}) \theta(-\vec{v}), \quad (52)$$

ou seja, é possível se utilizar qualquer função passo alternativa $\tilde{\theta}$ desde que $\theta(\vec{v}) = \tilde{\theta}(\vec{v})$ para qualquer $\vec{v} < \vec{v}_{\max}$. Com esta propriedade podemos agora calcular a transformada de Fourier da função passo $\theta(\vec{K})$ que é essencial no cálculo da parte intersticial dos elementos de matriz. Esta transformada de Fourier se torna mais fácil se dividirmos a integral da seguinte forma :

* A analogia em nosso caso é imediatamente feita com o potencial, por exemplo, que se trata aproximadamente de uma expansão de Fourier limitada.

$$\theta(\vec{K}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} - \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\alpha}} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\vec{K}) \int_{\text{esfera-}\alpha} 4\pi i^l j_l(Kr) Y_{lm}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (53)$$

Finalmente então, temos que, resolvendo (53) e utilizando a propriedade extraída da igualdade (52) definimos a transformada de Fourier da função passo :

$$\tilde{\theta}(\vec{K}) = \begin{cases} \delta_{\vec{K},0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\alpha}^3}{\Omega} \frac{j_l(KR_{\alpha})}{KR_{\alpha}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\alpha}}, & p/K \leq K_{\max}, \\ 0, & p/K > K_{\max}. \end{cases} \quad (54)$$

A partir deste resultado fica imediato o cálculo dos elementos de matriz :

$$S'_{\vec{K}\vec{K}'} = \tilde{\theta}(\vec{K}' - \vec{K}), \quad (55)$$

$$H'_{\vec{K}\vec{K}'} = \sum_{\vec{G} \leq \vec{G}_{\max}} V^I(\vec{G}) \tilde{\theta}(\vec{K}' - \vec{K} + \vec{G}) + (\vec{k} + \vec{K}')^2 \tilde{\theta}(\vec{K}' - \vec{K}), \quad (56)$$

sendo $V^I(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \leq \vec{G}_{\max}} V^I(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$.

2.6.2 Cálculo dos elementos de matriz na região interna às esferas

Neste caso $\varphi_{\vec{k}}$ é indicada pela expressão (21) que é dependente dos coeficientes A_{lm} e B_{lm} . Mas, quando impomos a continuidade da função de onda e também da sua derivada na superfície da esfera, conseguimos escrever esta função como uma soma nos vetores da rede recíproca \vec{K} , analogamente à região intersticial, sendo esta uma forma conveniente para resolução da equação matricial. Podemos então reescrever (21) da forma $\varphi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}}$, com $\phi_{\vec{K}}$ dada por* :

* Ver apêndice D, lembrando também novamente que para facilitar a notação a origem é tomada no centro de cada esfera α .

$$\phi_{\vec{k}} = \sum_{lm} [a_{lm}^{\alpha}(\vec{K})u_l(\varepsilon_l, r) + b_{lm}^{\alpha}(\vec{K})\dot{u}_l(\varepsilon_l, r)]Y_{lm}(\vec{r}). \quad (57)$$

Impondo a normalização conveniente para u_l ($\int_0^{R_\alpha} r^2 |u_l(\varepsilon_l, r)|^2 dr = 1$), podemos calcular o chamado termo de *overlap* diretamente já que a integral da parte angular apenas aniquila uma das somas em l e m :

$$S_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha} = \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha*}(\vec{K})a_{lm}^{\alpha}(\vec{K}') + (b_{lm}^{\alpha*}(\vec{K})b_{lm}^{\alpha}(\vec{K}'))|\dot{u}_l|^2, \quad (58)$$

sendo $|\dot{u}_l|^2 = \int_0^{R_\alpha} r^2 |\dot{u}_l(\varepsilon_l, r)|^2 dr$.

Para o cálculo do termo $H_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha}$ é conveniente separar a parte esférica do potencial :

$$V^{\alpha}(\vec{r}) = V_0^{\alpha}L_0^{\alpha}(\vec{r}) + \sum_{l \neq 0} V_l^{\alpha}L_l^{\alpha}(\vec{r}) = V_{l=0}(r) + \sum_{l \neq 0} V_l^{\alpha}L_l^{\alpha}(\vec{r}). \quad (59)$$

Utilizando-se das expressões (18) e (21), o cálculo do termo esférico mais o termo de energia cinética sai diretamente :

$$\langle \phi_{\vec{k}} | T + V_{l=0}(r) | \phi_{\vec{k}'} \rangle = \sum_{lm} \{ [a_{lm}^{\alpha*}(\vec{K})a_{lm}^{\alpha}(\vec{K}') + (b_{lm}^{\alpha*}(\vec{K})b_{lm}^{\alpha}(\vec{K}'))|\dot{u}_l|^2] \varepsilon_l + a_{lm}^{\alpha*}(\vec{K})b_{lm}^{\alpha}(\vec{K}') \}. \quad (60)$$

O termo restante, que apresenta a parte não esférica do potencial é mais difícil de calcular em razão da integração da parte angular não ser trivial como no caso anterior. Para facilitar a notação, indicamos um tipo de integral que é recorrente neste cálculo :

$$I_{\mu\nu}^{\mu\nu\alpha} = \int_0^{R_\alpha} r^2 \mu_l(r) V_l^{\alpha}(r) \nu_l(r) dr, \quad (61)$$

com μ e ν podendo ser u ou \dot{u} .

Mostramos, portanto, o termo do elemento de matriz correspondendo à parte não esférica do potencial :

$$\left\langle \phi_{\vec{k}} \left| \sum_{l' \neq 0} V_{l'}^{\alpha}(r) L_{l'}^{\alpha}(\vec{r}) \right| \phi_{\vec{k}} \right\rangle = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \{ [a_{lm}^{\alpha*}(\vec{K}) a_{l'm'}^{\alpha}(\vec{K}') I_{ll'r}^{uu\alpha} + a_{lm}^{\alpha*}(\vec{K}) b_{l'm'}^{\alpha}(\vec{K}') I_{ll'r}^{uu\alpha} + b_{lm}^{\alpha*}(\vec{K}) a_{l'm'}^{\alpha}(\vec{K}') I_{ll'r}^{uu\alpha} + b_{lm}^{\alpha*}(\vec{K}) b_{l'm'}^{\alpha}(\vec{K}') I_{ll'r}^{uu\alpha}] \times \int_{\text{esfera-}\alpha} Y_{lm}^*(\vec{r}) Y_{l'm'}(\vec{r}) L_{l'}^{\alpha}(\vec{r}) d\omega \},$$

sendo $d\omega$ o ângulo sólido e l'' representa a expansão do potencial que não é a mesma da função de onda (l e l').

Um importante fato a se notar aqui é o de que com a inclusão do termo acima no cálculo dos elementos de matriz não estamos fazendo nenhum tipo de aproximação no potencial, sendo que deste fato temos a designação *full potential* no nome do método. Em geral a inclusão deste termo ocasiona um aumento de tempo significativo no cálculo. Portanto, para concluir, temos que o termo $H_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha}$ é dado como a soma das expressões (60) e (62).

Resumindo, os elementos de matriz para o cálculo dos orbitais de Kohn-Sham e seus respectivos autovalores são simplesmente :

$$S_{\vec{k}\vec{k}'} = S_{\vec{k}\vec{k}'}^I + \sum_{\alpha} S_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha}, \quad (63)$$

$$H_{\vec{k}\vec{k}'} = H_{\vec{k}\vec{k}'}^I + \sum_{\alpha} H_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha}. \quad (64)$$

Obtidos os elementos, diagonalizamos a matriz obtendo os autovalores ε e os respectivos orbitais através dos coeficientes $c_{\vec{k}}$. Vale a pena lembrar que é feita uma diagonalização para cada vetor \vec{k} da primeira zona de Brillouin que o cálculo necessite.

2.7 Integrações no Espaço Recíproco

A simetria translacional do sólido cristalino leva ao momento do cristal \vec{k} como bom número quântico para rotularmos o orbital de Kohn-Sham. Ao reduzirmos a análise por conveniência à primeira zona de Brillouin no espaço

recíproco acrescentamos o número de banda n como um segundo rótulo para definir o estado. Portanto, dado um operador qualquer X , o valor deste num dado estado $\varphi_n(\vec{k})$ é dado pelo seguinte elemento de matriz :

$$X_n(\vec{k}) = \langle \varphi_n(\vec{k}) | X | \varphi_n(\vec{k}) \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varphi_{\vec{k},n}^*(\vec{r}) X \varphi_{\vec{k},n}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (65)$$

e o valor esperado do operador $\langle X \rangle$ é obtido integrando este elemento de matriz sobre todos os estados ocupados no espaço recíproco que se traduz na seguinte integral :

$$\langle X \rangle = \sum_n \frac{1}{\Omega_{rec.}} \int_{\Omega_{rec.}} X_n(\vec{k}) f(\varepsilon_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (66)$$

sendo $\Omega_{rec.}$ o volume da célula unitária no espaço recíproco e f sendo a função que indica a ocupação. Como não levamos em conta efeitos de temperatura já que realizamos o cálculo sempre à $T=0$, esta função se torna muito simples, valendo 1 para $\varepsilon < \varepsilon_F$ e 0 para $\varepsilon > \varepsilon_F$, sendo ε_F o chamado nível de Fermi do sistema.

Olhando para a expressão (66) vemos que a princípio precisamos saber o valor dos orbitais de Kohn-Sham para todos os pontos da primeira zona de Brillouin, ou seja, repetir o procedimento descrito na seção 2.6 para todos estes vetores. Obviamente isto é uma tarefa inviável de ser realizada.

Na prática, os cálculos de estrutura de bandas são feitos para apenas um conjunto finito de pontos k 's, com o qual os outros pontos restantes são obtidos por uma interpolação simples. Naturalmente, quanto mais pontos utilizamos na integração mais acurado e demorado se torna o cálculo. O ponto principal é então se obter bons orbitais e autovalores com o menor número de pontos k 's possível.

Em nossos cálculos utilizamos o método do tetraedro modificado [14]. Esta denominação vem do fato que para determinar os pontos, a célula unitária do espaço recíproco é dividida em tetraedros e os orbitais e autovalores são calculados para os pontos localizados nos vértices destes tetraedros. A modificação principal com relação ao método padrão [15,16] é que a integral no espaço recíproco é substituída por uma soma apenas nos pontos calculados:

$$\langle X \rangle = \sum_{j,n} X_n(\vec{k}_j) w_{n,j}. \quad (67)$$

Para chegarmos a este resultado notamos que dado um vetor \vec{k} podemos interpolar o valor de $X_n(\vec{k})$ da seguinte forma :

$$\bar{X}_n(\vec{k}) = \sum_j X_n(\vec{k}_j) w_j(\vec{k}), \quad (68)$$

sendo $w_j(\vec{k})$ definida como 1 no ponto \vec{k}_j e em todos os vetores equivalentes (estrela de pontos k 's) e nula nos outros pontos, apresentando uma variação linear na região entre os mesmos. Utilizando-se então deste tipo de interpolação obtemos a função peso $w_{n,j}$ utilizada na soma (67) :

$$w_{nj} = \frac{1}{\Omega_{rec.}} \int_{\Omega_{rec.}} w_j(\vec{k}) f(\varepsilon_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (69)$$

onde esta integral pode ser calculada sem problemas pelo método padrão do tetraedro.

Por fim, notamos que dentro deste formalismo a densidade de carga é obtida simplesmente pela seguinte expressão :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j,n} \varphi_{\vec{k}_j,n}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}_j,n}(\vec{r}) w_{n,j}. \quad (70)$$

2.8 Processo de Autoconsistência

A Figura 2 indica o processo autoconsistente que utilizamos para o cálculo da estrutura de bandas do cristal. Para iniciar o cálculo, é preciso uma densidade de carga inicial que é obtida a partir da superposição de densidades atômicas. Resolve-se então a equação de Poisson para obtenção do potencial Coulombiano e obtêm-se também o potencial de troca-correlação. Os orbitais são obtidos de duas maneiras :

- Os orbitais de caroço são obtidos a partir de um cálculo atômico que se utiliza apenas da parte esférica do potencial do cristal;
- Os orbitais de valência são efetivamente calculados pelo método *FLAPW*.

A densidade de carga de caroço é calculada diretamente, enquanto a densidade de valência é obtida através de uma soma no espaço recíproco. A densidade de carga total é a soma destas duas densidades.

Temos então um ciclo autoconsistente que se encerra quando a densidade de carga gerada for, dentro de um determinado critério, próxima à densidade obtida no ciclo anterior. Podemos ainda realizar esta convergência comparando a energia total ou as forças nos átomos entre duas iterações sucessivas. É utilizada também uma mistura que é feita entre o potencial novo e o anterior para que a convergência seja mais suave. Tipicamente usamos, para a energia total por célula primitiva, o critério da diferença de energia entre 3 iterações sucessivas ser menor que 10^{-6} Ry.

2.2. Processo de Autoconsistência

A Figura 2 ilustra o processo autoconsistente que utilizamos para o cálculo da estrutura de bandas do cristal. Para iniciar o cálculo é preciso uma densidade de carga inicial que é obtida a partir da superposição de densidades atômicas. Resolve-se então a equação de Schrödinger para o método de potencial de Hartree-Fock e obtêm-se também o potencial de troca-correlação. Os orbitais são orbitais de duas maneiras:

- Os orbitais de caroço são obtidos a partir de um cálculo inicial que se realiza apenas da parte esférica do potencial do cristal.
- Os orbitais de valência são determinados calculados pelo método de Rydberg.

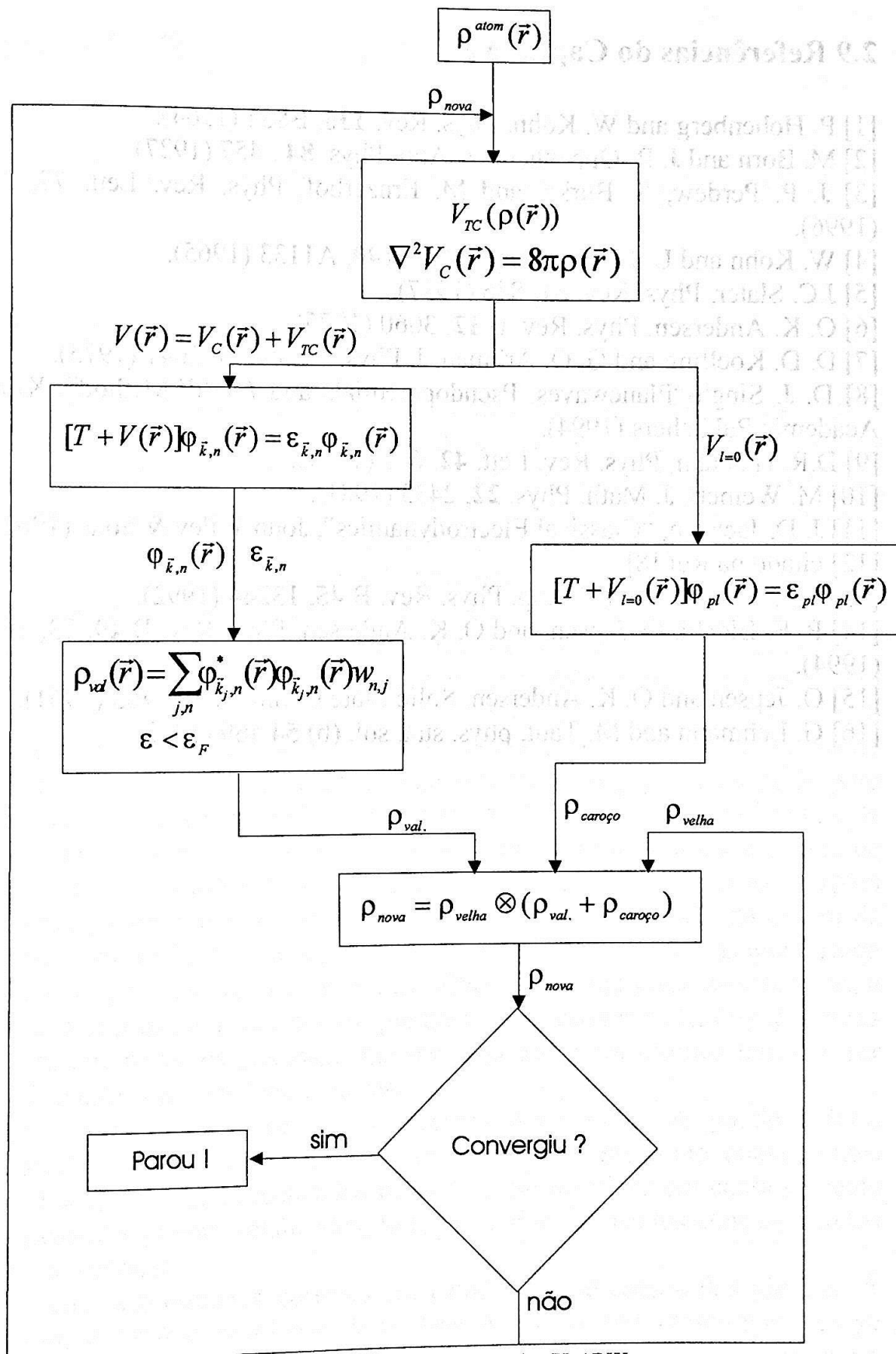


Figura 2. Fluxograma do método FLAPW

2.9 Referências do Capítulo 2

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [5] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [7] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F-metal **5**, 2041 (1975).
- [8] D. J. Singh-“Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method”, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [9] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [10] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [11] J. D. Jackson, “Classical Electrodynamics”, John Wiley & Sons (1962).
- [12] citado na Ref [8].
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [14] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 23, 16223 (1994).
- [15] O. Jepsen and O. K. Andersen, Solid State Commun. **9**, 1763 (1961).
- [16] G. Lehmann and M. Taut, phys. stat. sol. (b) **54** 469 (1972).

Capítulo 3

Estudo dos Nitretos Binários: AlN, GaN e InN

3.1 Introdução

Como já foi dito, a família dos nitretos é uma das mais promissoras classes de materiais óptico-eletrônicos. Todos os compostos binários e também suas respectivas ligas são semicondutores de *gap* direto (exceção feita ao AlN cúbico), cobrindo a região espectral do vermelho até o ultravioleta. O recente controle da dopagem do tipo-p e a fabricação de dispositivos tipo homojunções e heterojunções contribuíram para a rápida comercialização dos LEDs verde e azul, bem como outros dispositivos baseados nestes materiais.

Em razão principalmente da presença do N, os nitretos apresentam características peculiares que fazem com que tenham propriedades muito interessantes do ponto de vista da construção de dispositivos, como o *gap* largo se comparado com a maioria dos semicondutores, alta condutividade térmica, alto ponto de fusão e um grande *bulk modulus* [1]. A explicação para estas características vem do fato que para qualquer sólido ou molécula o N como ânion leva à formação de ligações químicas muito curtas e fortes, de caráter principalmente covalente. Se compararmos por exemplo as ligações dos nitretos com outros semicondutores típicos III-V, estas são da ordem de 20% menores. O fator negativo é que estas mesmas características que tornam os nitretos materiais bastante atraentes, dificultam o seu crescimento. Devido às fortes ligações químicas, temos que crescer os nitretos a altas temperaturas fato este que reduz os possíveis substratos já que estes últimos têm que ser estáveis a estas mesmas temperaturas.

A fase natural de crescimento dos nitretos é a hexagonal. A grande maioria dos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, bem como conseqüentes dispositivos, vêm sendo realizados nesta fase. Se levarmos em conta somente os dispositivos já comercializados, todos têm sido fabricados com os nitretos na fase hexagonal.

Neste contexto optamos portanto em estudar a fase cúbica dos nitretos. À princípio, o grande problema desta fase é que o seu crescimento exige condições estequiométricas muito bem controladas, o que se constitui numa

tarefa muito difícil [2,3]. Como consequência a qualidade dos filmes de nitretos na fase cúbica é ainda inferior à fase hexagonal. Por outro lado, temos uma série de vantagens tecnológicas associadas à fase cúbica. Citamos então algumas delas :

- Maior facilidade de encontrar substratos disponíveis;
- Mais alta mobilidade de portadores;
- Devido ao *gap* ser um pouco menor, é mais fácil a emissão no azul e no verde com a incorporação de In no GaN;
- É esperada mais alta condutividade tipo-p;
- É mais fácil de se preparar as cavidades que servirão de espelho para construção de lasers semicondutores (clivagem), etc.

Diante desta série de benefícios que os nitretos na fase cúbica apresentam, podemos deduzir, à princípio, que a partir do momento em que for alcançada uma técnica para o bom crescimento de filmes nesta fase, estes se tornarão mais utilizados do que a fase hexagonal. Para a simulação teórica desta fase obviamente não existem as complicações do estudo experimental, sendo que simplesmente o que fazemos é configurar a supercélula utilizada para que esta simule uma estrutura cristalina *zincblend*.

Neste capítulo realizamos o estudo dos nitretos InN, GaN e AlN na fase cúbica. Inicialmente otimizamos os parâmetros utilizados no cálculo e minimizamos a energia total em função da constante de rede da estrutura. Calculamos então as propriedades eletrônicas que são mostradas na forma de densidade de estados e estrutura de bandas. Ressaltamos que estes resultados são de grande importância para as posteriores simulações que apresentaremos nos próximos capítulos de sistemas mais complexos como as ligas e sistemas com impurezas, já que temos que ter sempre como base para comparação o material puro. Outro fato importante é que quando mudamos ou alteramos o tamanho do sistema temos que redimensionar os parâmetros do cálculo, o que é muito mais fácil de se realizar tomando como padrão o cálculo dos nitretos binários puros.

3.2 Simulação dos nitretos binários AlN, GaN e InN na fase cúbica

Para simularmos os nitretos puros na fase cúbica só precisamos de dois átomos por célula unitária: o nitrogênio (N) e o cátion Ga, Al ou In (Figura 3b). A estrutura *zincblend* destes compostos é obtida como a soma de uma rede cúbica de face centrada (*face center cubic-fcc*) com uma base de dois átomos nas posições $(0,0,0)$ e $(0.25a, 0.25a, 0.25a)$ (Figura 3a), sendo “a” o

parâmetro de rede da estrutura. Os vetores unitários podem ser então definidos como: $\mathbf{a}_1=0.5\mathbf{a}_x+0.5\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_2=0.5\mathbf{a}_x+0.5\mathbf{a}_z$ e $\mathbf{a}_3=0.5\mathbf{a}_y+0.5\mathbf{a}_z$.

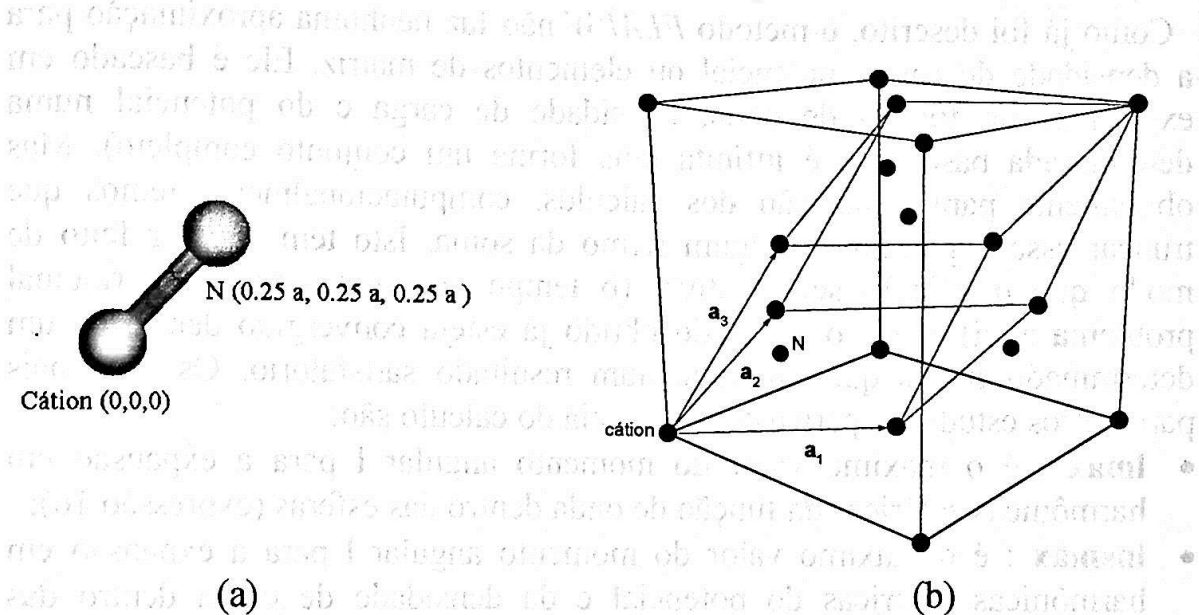


Figura 3. Esquematização da simulação dos nitretos binários puros. (a) base de dois átomos utilizada com respectivas posições em unidades do parâmetro de rede “a” e (b) esquema da célula unitária definida em verde com seus vetores unitários $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 , que é mostrada com a referência da célula convencional definida pelo cubo em preto.

Associada a esta rede *fcc* temos uma rede correspondente no espaço recíproco. A célula unitária usual neste espaço (primeira zona de Brillouin) é apresentada na Figura 4 com todas as denominações específicas para os seus pontos e direções de maior simetria. As estruturas de bandas apresentadas neste capítulo são calculadas de acordo com estas notações.

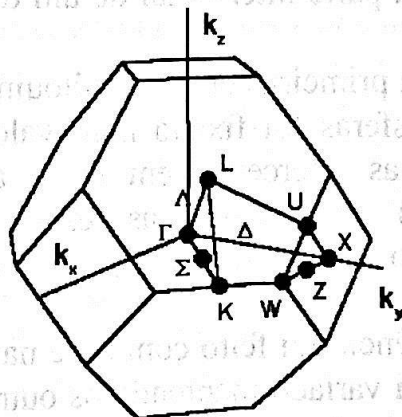


Figura 4. Primeira zona de Brillouin para a rede *fcc*.

3.3 Estudo da convergência dos parâmetros do cálculo

Como já foi descrito, o método *FLAPW* não faz nenhuma aproximação para a densidade de carga, potencial ou elementos de matriz. Ele é baseado em expansões da função de onda, densidade de carga e do potencial numa determinada base (que é infinita pois forma um conjunto completo). Mas obviamente para realização dos cálculos, computacionalmente temos que truncar essa expansão em algum termo da soma. Isto tem que ser feito de modo que o cálculo seja factível (o tempo computacional é o principal problema aqui) e que o resultado obtido já esteja convergido dentro de um determinado limite que implique num resultado satisfatório. Os principais parâmetros estudados para a convergência do cálculo são:

- **lmax** : é o máximo valor do momento angular l para a expansão em harmônicas esféricas da função de onda dentro das esferas (expressão 16);
- **lnsmax** : é o máximo valor do momento angular l para a expansão em harmônicas esféricas do potencial e da densidade de carga dentro das esferas (expressões 26 e 45). Ele determina também o número dos termos não esféricos da parte interna às esferas de um dado elemento de matriz (expressão 62).
- **Rkmax** : é o produto do raio das esferas definidas no sistema pelo maior vetor da expansão em ondas planas para a função de onda (expressão 17). Este parâmetro define diretamente o número de funções de base utilizadas (tamanho da matriz a ser diagonalizada);
- **Gmax** : é a magnitude do maior vetor de onda da expansão de Fourier da densidade de carga e do potencial (expressões 25 e 39). Este parâmetro não é relacionado com o tamanho da matriz, mas sim com a quantidade de termos para se calcular a parte intersticial de um dado elemento da matriz (expressão 56);
- Número de pontos k 's na primeira zona de Brillouin (expressão 69).

O tamanho do raio das esferas foi fixado num valor próximo do máximo possível sem que as esferas interceptassem umas às outras. Além disso, adotamos o mesmo raio para todas as esferas na célula unitária, independentemente do tipo de átomo ($R_{\text{AlN}}=1.75$ u.a., $R_{\text{GaN}}=1.80$ u.a. e $R_{\text{InN}}=1.90$ u.a.).

Todo o estudo de convergência foi feito com base na energia total por célula unitária. Cada parâmetro foi variado mantendo os outros parâmetros fixos em valores usuais já pré-determinados que estão indicados na Tabela I. Para cada conjunto de valores dos parâmetros é obtida a energia total por célula unitária, sendo esta convergida até 10^{-6} Ry.

Tabela I. Valores dos parâmetros iniciais do cálculo para estudo da convergência.

Rkmax	Gmax	lmax	lnsmax	Pontos k's
8	20	10	4	343(30)*

Este tipo de estudo foi realizado para os três nitretos, sendo que estes apresentam praticamente as mesmas características de convergência. O gráfico da Figura 5 indica este estudo de maneira resumida, mostrando a variação da energia total para todos os parâmetros no caso do GaN. Nele podemos ver que o parâmetro mais importante para a convergência do cálculo é o Rkmax, que controla diretamente o número de funções de base. Nos três cálculos realizados obtivemos uma convergência de 10^{-4} % na energia total, enquanto os outros parâmetros no seu menor valor adotado já apresentam uma convergência de 10^{-5} % no mínimo.

A Figura 6 apresenta a variação da energia total em função do número de funções de base utilizado, que é um indicador um pouco mais claro já que este último depende dos raios das esferas (para um mesmo valor de Rkmax temos um número diferente de funções de base).

Tabela II. Valores dos parâmetros que foram utilizados nos cálculos dos nitretos binários.

Rkmax	Gmax	lmax	lnsmax	Pontos k's
9	20	10	4	343(30)*

A partir deste estudo definimos os valores dos parâmetros a serem utilizados para obtenção da estrutura eletrônica dos nitretos binários (valores indicados na Tabela II). Adotamos Rkmax como 9 pois já é um valor que possibilita uma boa convergência na energia total nos três cálculos e além disso demanda muito menos tempo computacional se comparado com Rkmax=10. Com células de dois átomos, o fator tempo ainda não é limitante, mas se calcularmos uma célula maior com certeza será. Os próximos cálculos a serem realizados são para sistemas mais complexos (com uma célula unitária maior) e conseqüentemente mais difíceis de se atingir o mesmo grau de convergência. Adotando este valor para Rkmax estamos de certa forma uniformizando o grau de convergência com os próximos. Nos gráficos da Figura 6 o valor Rkmax=9 equivale sempre ao terceiro ponto da esquerda para direita. Para os

* O número de pontos k's é reduzido ao número de pontos não equivalentes entre parenteses utilizando-se da simetria da célula.

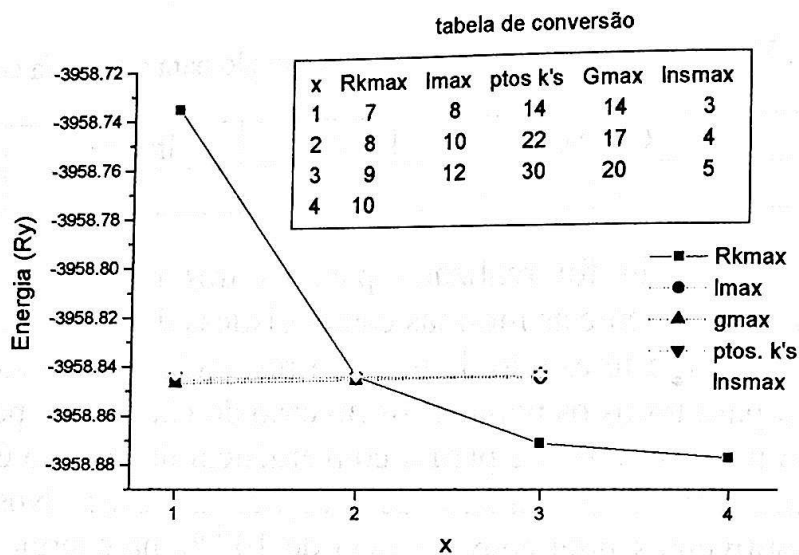


Figura 5. Resultados do estudo para convergência dos parâmetros lmax, lnsmax, Rkmax, Gmax e o número de pontos k's para o GaN.

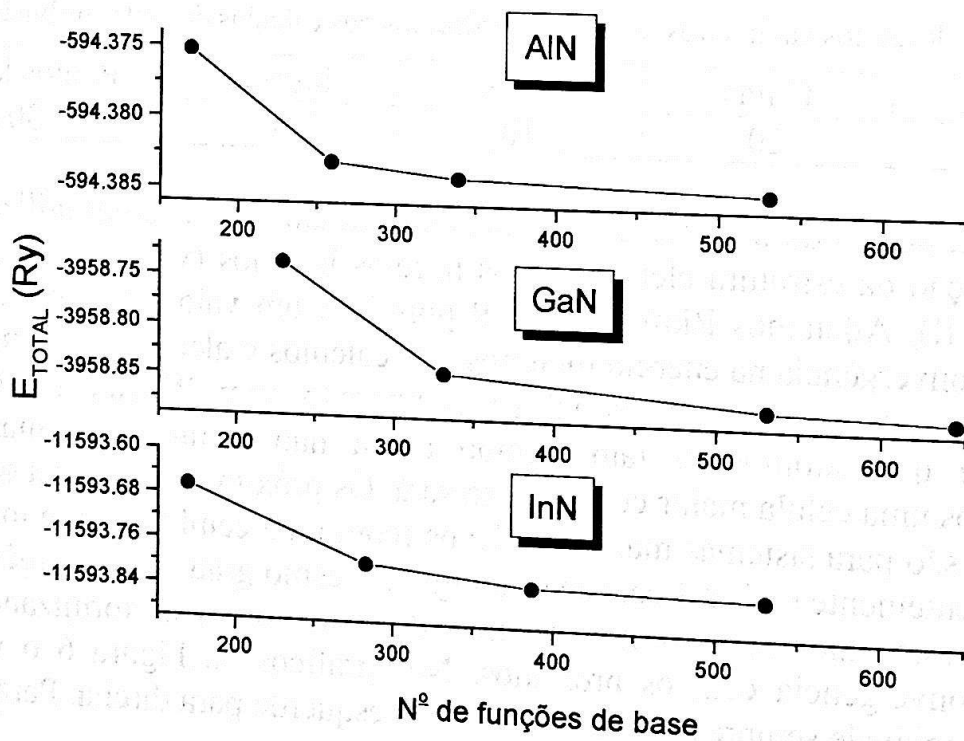


Figura 6. Energia total em função do número de funções de base para o AlN, GaN e InN. Da esquerda para direita o parâmetro Rkmax varia de 7 a 10.

parâmetros l_{max} , l_{nmax} , G_{max} e o número de pontos k 's não temos nenhum problema em suas definições porque estes já possuem um grau de convergência satisfatório dentro das limitações impostas pela convergência do número de funções de base.

3.4 Estrutura eletrônica dos nitretos binários AlN, GaN e InN: Resultados

Como passo seguinte para obtenção da estrutura eletrônica dos nitretos temos que obter as respectivas constantes de rede. Isto é feito calculando a energia total por célula unitária para vários parâmetros de rede próximos a um valor de referência que escolhemos para iniciar o cálculo, que foi adotado como sendo o valor experimental da constante de rede. A partir de vários pontos obtidos traçamos uma curva e obtivemos a constante de rede em que o sistema apresenta a menor energia total por célula unitária. Na Figura 7 temos exemplificado este procedimento para o caso do AlN.

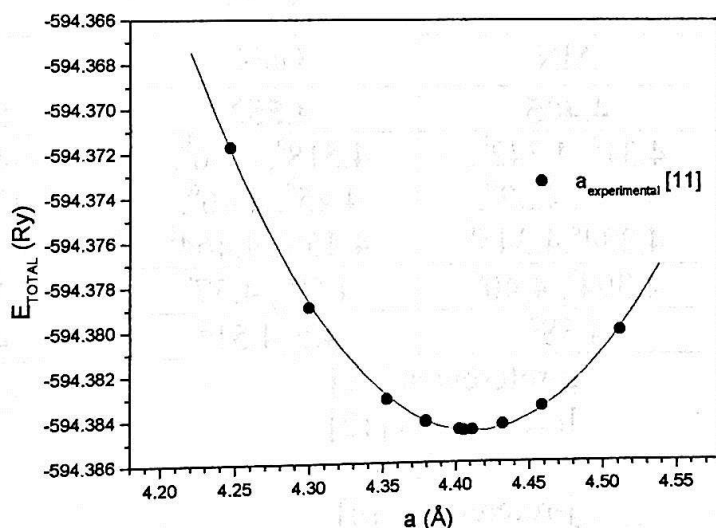


Figura 7. Minimização da energia total por célula unitária em função da constante de rede para o AlN.

Na Tabela III são mostrados os resultados obtidos para a constante de rede, onde comparamos nossos resultados com valores experimentais já bem estabelecidos na literatura e com outros resultados teóricos disponíveis. Notamos que no geral os cálculos *LDA* subestimam a constante de rede enquanto os cálculos *GGA* a superestimam, se comparados com o valor experimental. O nosso resultado, o qual utiliza a aproximação *GGA*, segue esta tendência geral sendo portanto um pouco maior que o valor experimental, diferindo deste entre 0.5 e 1 %, o que se constitui num resultado muito bom. Temos então que o método *FLAPW* fornece com muito boa precisão a constante de rede dos materiais estudados, o que nos dá grande segurança para os próximos estudos a serem realizados. Ressaltamos ainda que a constante de rede obtida é fundamental para os futuros cálculos que envolverão as ligas, já que utilizaremos a aproximação dada pela lei de Vegard [4] para obtê-la no caso da liga. Esta lei estabelece simplesmente que a constante de rede da liga é obtida como uma média das constantes dos materiais binários que a compõe, ponderados pela concentração da mesma.

Tabela III. Comparação dos resultados obtidos para a constante de rede, com os resultados experimentais e teóricos da literatura.

	<i>a</i> (Å)		
	AlN	GaN	InN
Presente Trabalho	4.405	4.552	5.035
Cálculos <i>LDA</i>	4.31 ^a , 4.342 ^b , 4.34 ^c , 4.32 ^d , 4.334 ^e , 4.345 ^f	4.518 ^a , 4.46 ^b , 4.45 ^h , 4.46 ^d , 4.466 ⁱ , 4.464 ^f	5.004 ^a , 4.932 ^b , 4.97 ^h , 4.92 ^d , 4.929 ^j , 4.957 ^f
Cálculos <i>GGA</i>	4.394 ^a , 4.40 ^d	4.59 ^a , 4.57 ⁱ	5.106 ^a , 5.06 ^f
Experiência	4.38 ^g	4.5 ^l , 4.51 ^g	4.97 ^m

a-referência [5]

b-referência [6]

c-referência [7]

d-referência [8]

e-referência [9]

f-referência [10]

g-referência [11]

h-referência [12]

i-referência [13]

j-referência [14]

l-referência [15]

m-referência [16]

Como pode ser observado no fluxograma do cálculo autoconsistente na Figura 2 o método realiza o cálculo diferenciando a região de caroço, que é formada pelos orbitais atômicos mais profundos em energia, e a região de valência que apresenta os orbitais atômicos que efetivamente realizam as

ligações que irão formar o cristal. É apresentada na Tabela IV a diferenciação dos orbitais.

Tabela IV. Distinção entre os orbitais atômicos de caroço e de valência.

Átomo	Orbitais de caroço	Orbitais de valência
N	$1s^2$	$2s^2 2p^3$
Al	$1s^2$	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$
In	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	$4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$

Para se ter uma idéia da adequação do critério de separação entre caroço e valência que apresentamos na Tabela IV, realizamos uma comparação na Tabela V com os resultados obtidos com o método entre as energias dos orbitais atômicos do Ga e estes mesmos orbitais calculados com a parte esférica do potencial cristalino, que são os chamados orbitais de caroço do cristal.

Tabela V. Comparação entre as energias dos orbitais atômicos do Ga e os equivalentes orbitais de caroço do cristal.

Orbital	Nível atômico (Ry) *	Nível de caroço (Ry)
1s	-741.70868	-740.732825
	-741.70735	
2s	-90.548506	-89.571848
	-90.548616	
2p	-80.222447	-79.244785
	-80.221729	
3s	-10.522989	-9.565520
	-10.521967	

Notamos que os orbitais atômicos são muito pouco alterados no cristal, tornando-se levemente menos profundos em energia. Ou seja, este resultado nos permite dizer que a separação adotada das regiões de caroço e de valência foi feita adequadamente. Observamos que para o caso dos átomos de In, Al e N também foi verificada esta adequação.

* Apresentamos duas energias no cálculo atômico pois se trata de um cálculo relativístico e que portanto diferencia o *spin* do elétron.

Um fato importante a se destacar é que os orbitais **4d** do In e **3d** do Ga entram nos cálculos como orbitais de valência. Isto é necessário nos nitretos porque a energia do orbital **2s** de valência do N é tão profunda quanto as energias destes orbitais **d**.

Com objetivo de se entender a contribuição de cada orbital para as bandas do cristal, obtivemos a densidade de estados para o AlN, GaN e o InN (Figuras 8 à 10) onde são explicitadas as contribuições dos orbitais **d** do Ga (**3d**) ou In (**4d**) e **2s** e **2p** do nitrogênio para todos os casos. Nas Figuras 9 e 10 fica clara a posição em energia dos orbitais **d** que formam um pico de densidade um pouco acima do fundo da banda de valência (FBV) a aproximadamente -14 eV abaixo do topo da banda de valência (TBV) e estão em total ressonância com a banda **2s** do N. No GaN detalhamos a região próxima ao TBV que tem caráter predominante do orbital **2p** do nitrogênio. O FBV é caracterizado no caso do InN, onde vemos a predominância dos orbitais **d** do índio e **2s** do nitrogênio. Ressaltamos ainda que essas características são comuns aos dois compostos, GaN e InN. Este comportamento já é bem estabelecido na literatura [1].

Para a densidade de estados do AlN (Figura 8) temos basicamente as mesmas características dos outros nitretos. Os orbitais do N caracterizam os extremos das bandas, com seu orbital **s** formando o FBV e o orbital **p** o TBV. A única diferença marcante é que o Al não possui orbitais **d**, por isso não temos a presença daquele pico na densidade de estados bem pronunciado próximo ao fundo da banda de valência.

A partir da densidade de estados podemos analisar com mais clareza as estruturas de bandas. É obtida a relação $E(\vec{k})$ nas principais direções da primeira zona de Brillouin relativa a simetria da rede *fcc* (Figura 11). Antes de analisarmos os resultados notamos que, no caso do AlN os elétrons que efetivamente fazem a ligação são os $2s^2 2p^3$ do N e $3s^2 3p^1$ do Al, pois os elétrons $2s^2 2p^6$ do Al embora entrem no cálculo da banda de valência, dão origem a bandas com energias muito baixas e podem ser desprezados da nossa análise da valência. Temos portanto 9 elétrons por parte do Al mais os 5 do N tratados como valência. O mesmo acontece para o GaN e o InN em que o orbital **3p** (**4p**) do Ga (In) dá origem a bandas de energia muito baixas que serão desprezadas na análise também. Efetivamente temos então 18 elétrons na banda de valência: 10 do orbital **d** do Ga (In) e 8 dos outros orbitais restantes. Portanto a região de valência para a nossa análise trata destes elétrons apenas, sendo os restantes considerados como parte da região de caroço do cristal.

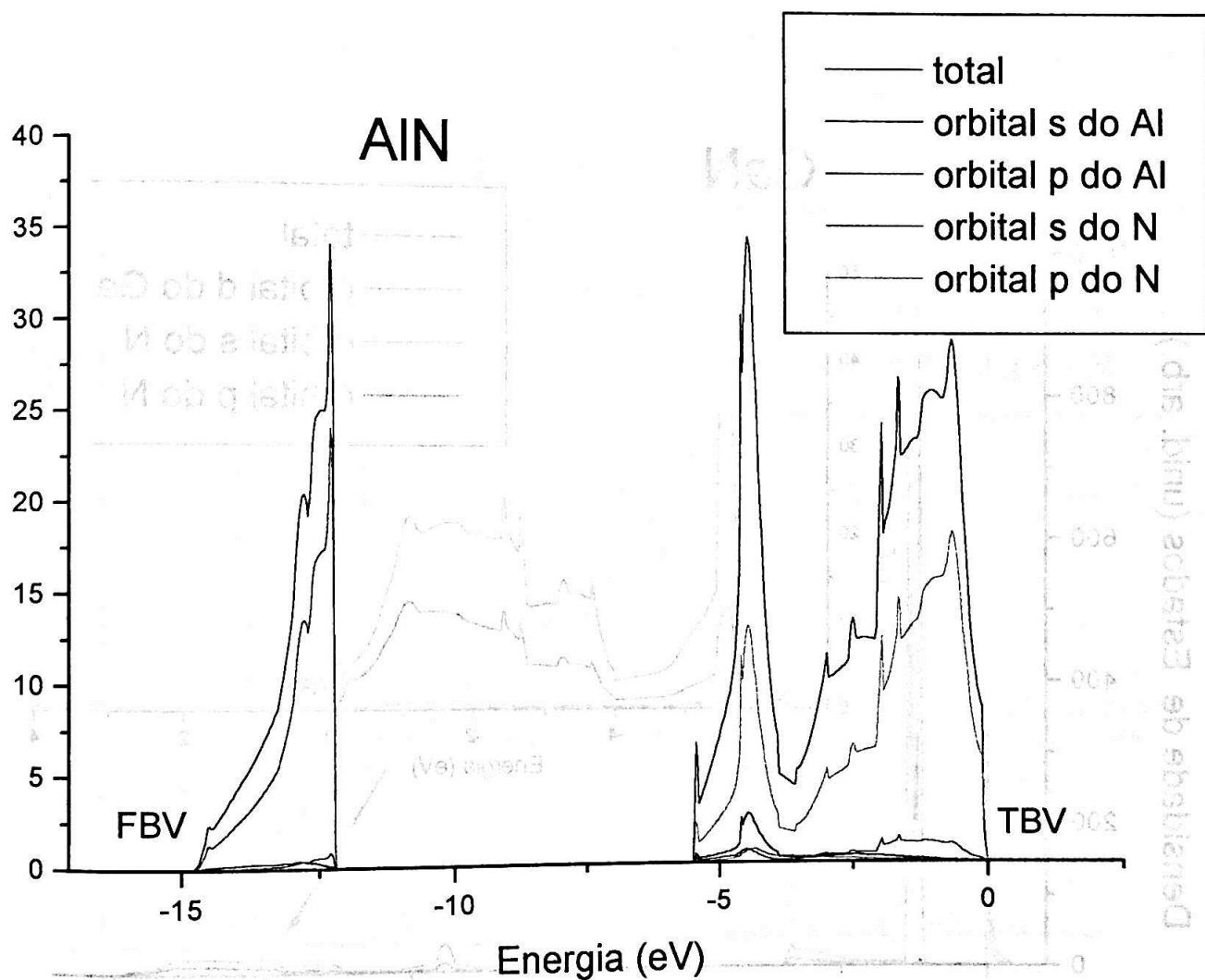


Figura 8. Densidade de estados para o AlN. São apresentadas as densidades total e relativa aos orbitais p do N, p do Al, s do N e s do Al. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência (TBV).

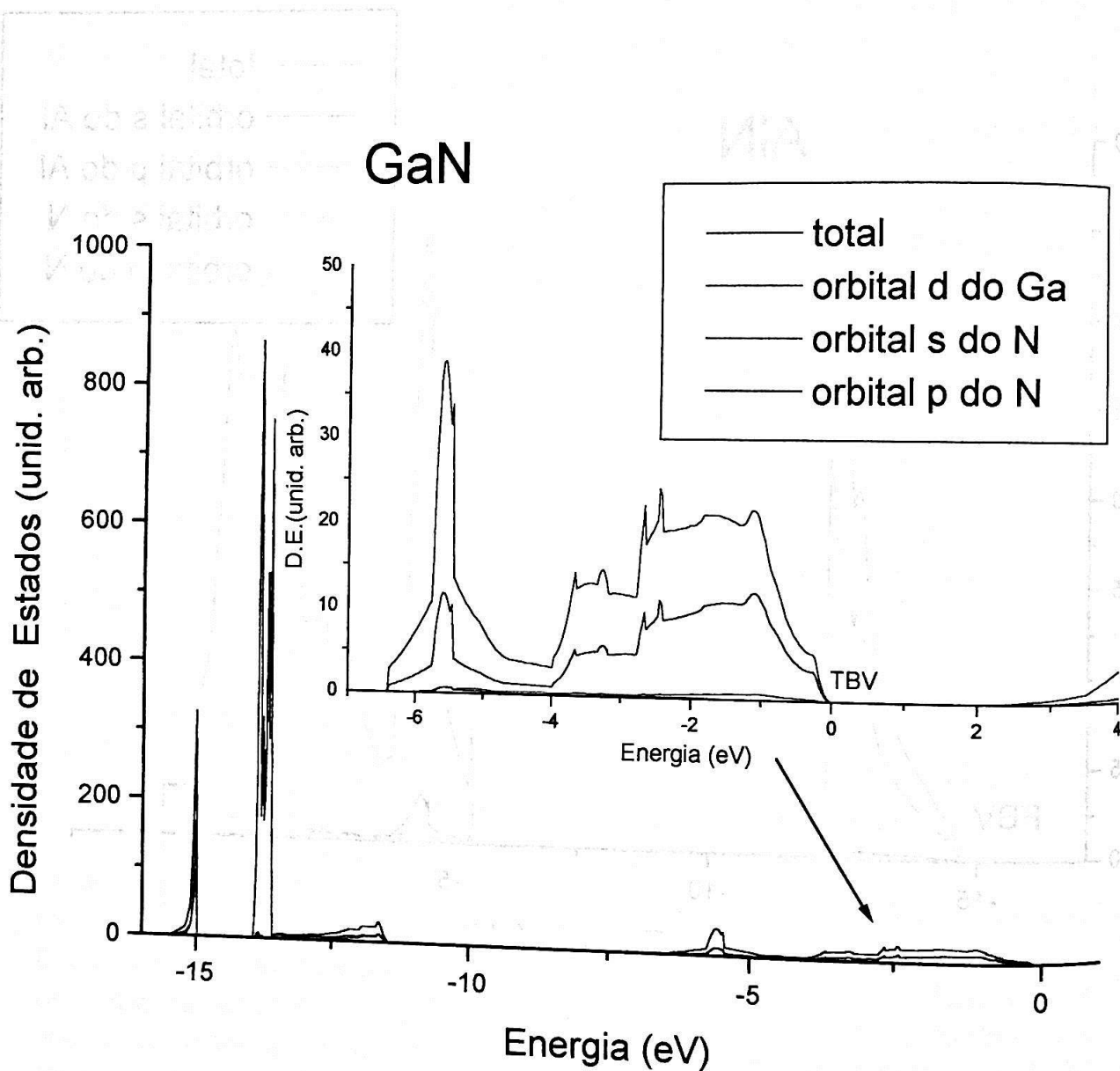


Figura 9. Densidade de estados para o GaN. São apresentadas as densidades total e relativa aos orbitais **d** do Ga, **s** do N, e **p** do N. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência (TBV). É detalhada a região do topo da banda de valência.

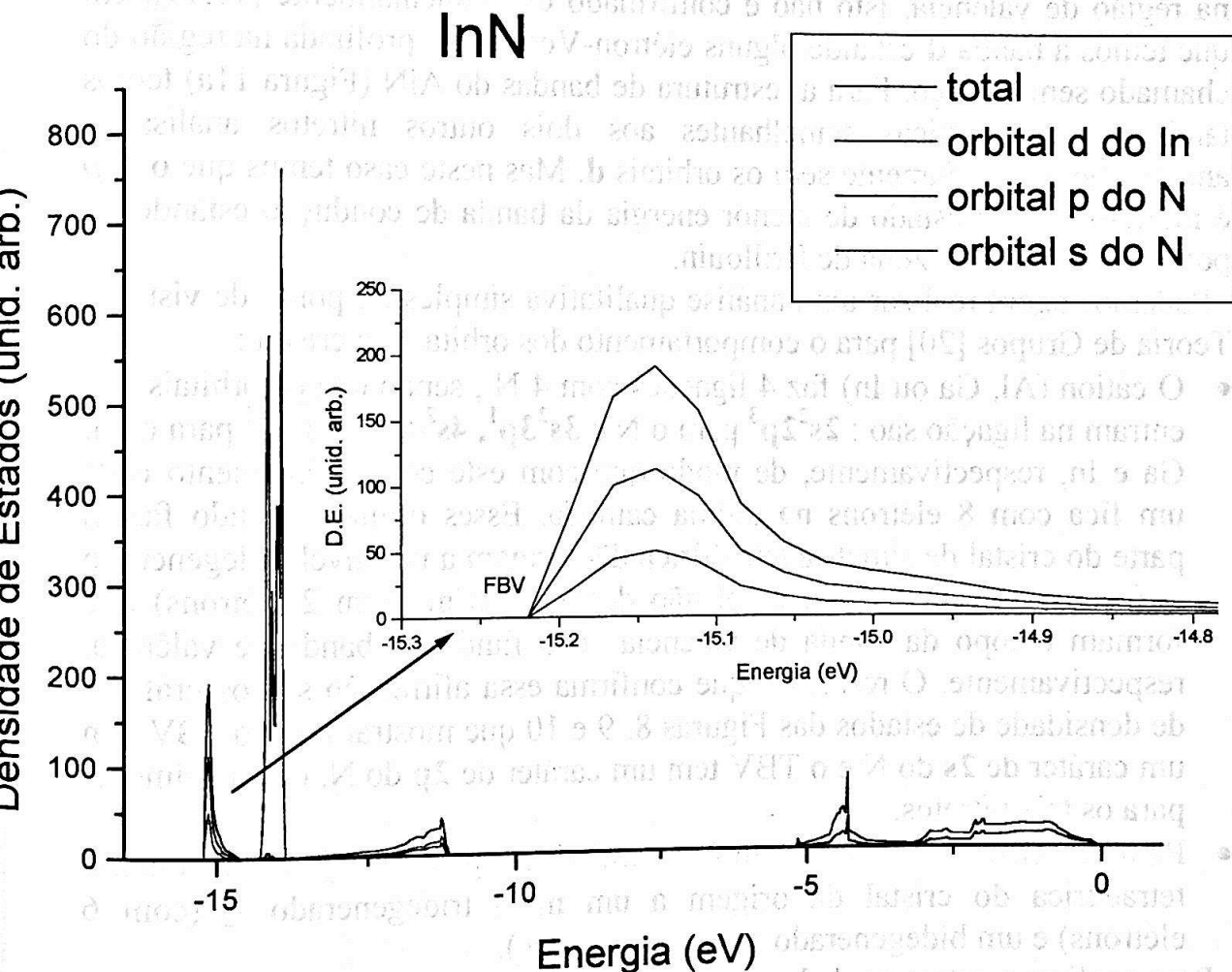


Figura 10. Densidade de estados para o InN. São apresentadas as densidades total e relativa aos orbitais d do In, s do N, e p do N. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência (TBV). É detalhada a região do fundo da banda de valência (FBV).

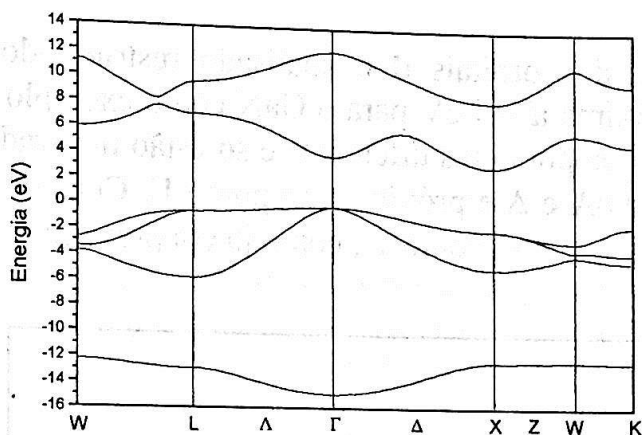
Comparando a densidade de estados com a estrutura de bandas* podemos ver que para o caso do GaN e InN (Figuras 11b e 11c) as bandas correspondentes aos orbitais **d** são aquelas próximas ao FBV localizadas à aproximadamente -14 eV e que possuem realmente pouca curvatura, quase não tendo dispersão. Este fato indica que existe uma fraca hibridização entre os orbitais **d**, com estes então se constituindo em estados altamente localizados no cristal. Um problema que já podemos notar é o fato destes orbitais aparecerem ressonantes na região de valência. Isto não é confirmado experimentalmente [17,19], em que temos a banda **d** estando alguns elétron-Volts mais profunda na região do chamado semi-carço. Para a estrutura de bandas do AlN (Figura 11a) temos também características semelhantes aos dois outros nitretos analisados anteriormente, obviamente sem os orbitais **d**. Mas neste caso temos que o *gap* é indireto, com o estado de menor energia da banda de condução estando no ponto X da primeira zona de Brillouin.

Podemos agora realizar uma análise qualitativa simples do ponto de vista da Teoria de Grupos [20] para o comportamento dos orbitais no cristal :

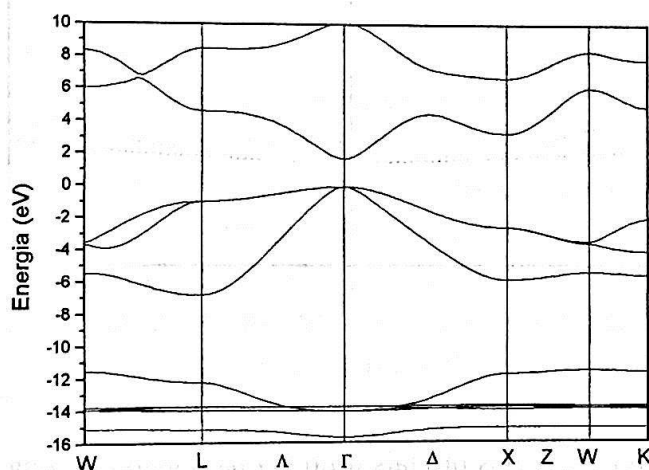
- O cátion (Al, Ga ou In) faz 4 ligações com 4 N, sendo que os orbitais que entram na ligação são : $2s^2 2p^3$ para o N e $3s^2 3p^1$, $4s^2 4p^1$ e $5s^2 5p^1$ para o Al, Ga e In, respectivamente, de modo que com este compartilhamento cada um fica com 8 elétrons na última camada. Esses orbitais quando fazem parte do cristal de simetria tetraédrica dão origem a um nível tridegenerado t_2 (com 6 elétrons) e um nível não degenerado a_1 (com 2 elétrons) que formam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente. O resultado que confirma essa afirmação são os gráficos de densidade de estados das Figuras 8, 9 e 10 que mostram que o FBV tem um caráter de $2s$ do N e o TBV tem um caráter de $2p$ do N, essencialmente para os três nitretos.
- Para os casos do GaN e InN o orbital **d** quando sujeito à simetria tetraédrica do cristal dá origem a um nível tridegenerado t_2 (com 6 elétrons) e um bidegenerado **e** (com 4 elétrons).

Para analisar a estrutura de bandas com base nestas informações observamos os valores de energia no ponto Γ . Vemos que o topo da banda é tridegenerado (t_2), sendo que indo nas direções $\Gamma-X$ e $\Gamma-L$ temos a formação de dois ramos, um bidegenerado e um não degenerado, em razão da queda de simetria. O nível a_1 é facilmente identificado no AlN e GaN, mas não no InN em razão da forte hibridização com a banda **d**.

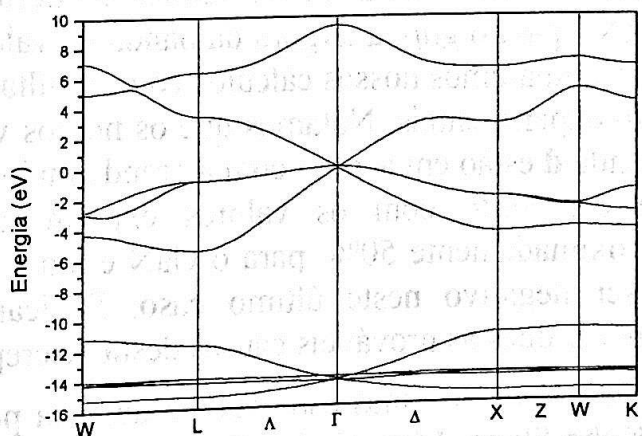
* Os resultados têm o mesmo referencial de energia, o TBV é colocado no zero de energia.



(a)



(b)



(c)

Figura 11. Estrutura de bandas nas direções de mais alta simetria da primeira zona de Brillouin para o AlN(a), GaN(b) e InN(c).

O comportamento dos orbitais **d** é analisado restringindo a estrutura de bandas à região próxima a -14 eV para o GaN como exemplo (Figura 12). As bandas estão separadas por cores diferentes e só estão mostradas energias com pontos **k**'s nas linhas Λ e Δ e próximas ao ponto Γ . Conseguimos identificar claramente os níveis t_2 e **e** no ponto Γ , como já era previsto teoricamente.

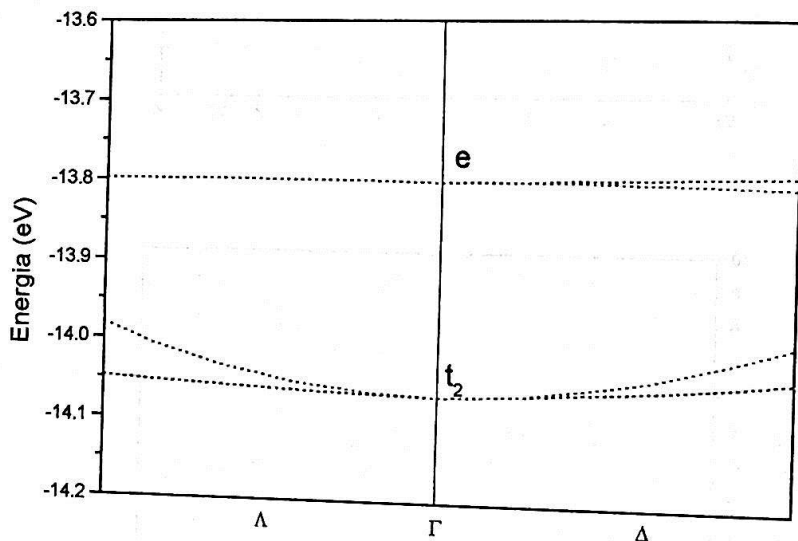


Figura 12. Bandas com caráter dos orbitais **d** do Ga na região próxima ao ponto Γ para o GaN.

Por último apresentamos na Tabela VI os valores numéricos obtidos nos casos do GaN e o InN para o *gap*, a largura da banda de valência (LBV) e a posição da banda **d**. Comparamos nossos cálculos com resultados da literatura tanto teóricos quanto experimentais. Notamos que os nossos valores de *gap* e para o posição da banda **d** estão em acordo com a grande maioria dos cálculos, porém em grande desacordo com os valores experimentais. O *gap* é subestimado em aproximadamente 50% para o GaN e mais de 100% para o InN, chegando a ser negativo neste último caso. Basicamente podemos especular que podem ser duas as prováveis causas desta discrepância:

- A estrutura eletrônica dos sistemas estudados é descrita pelos autovalores dos orbitais de Kohn-Sham. Mas, ainda não é conhecida a conexão entre estes autovalores e a experiência, não sendo possível compará-los diretamente.
- O Método implica em uma aproximação para o funcional de Troca-Correlação.

Não se sabe ainda qual destes dois aspectos influencia mais na subestimação do valor do *gap*. O problema dos autovalores é intrínseco ao método e obviamente não pode ser melhorado. Mas quanto ao funcional de troca-correlação pode-se tentar melhorá-lo, já que se trata da aproximação mais crítica do método. Os resultados contidos nas referências [12] e [24] apresentam a chamada correção de auto-energia, que corrige o fato de que o termo de troca-correlação não anula o termo Coulombiano quando é considerada a interação do elétron com ele mesmo. Podemos notar na Tabela VI que esta correção é muito eficiente com resultados bem melhores que os outros cálculos convencionais, tanto para o *gap* quanto para a posição da banda *d*. Podemos dizer então que isto seria um indício inicial que a aproximação para o funcional de troca-correlação seria o grande responsável pelas previsões teóricas erradas com relação aos resultados experimentais, pelo menos para os sistemas estudados neste trabalho.

Observamos ainda que o nosso valor para a LBV é próximo aos resultados teóricos mostrados, os quais se constituem em cálculos análogos ao nosso. Não temos nenhum resultado experimental para a LBV.

Na Tabela VII apresentamos os resultados para o AlN. Este apresenta no geral o mesmo problema de subestimação de *gap* semelhante ao GaN e o InN. Mas como já foi notado na estrutura de bandas da Figura 11a o nosso cálculo prevê que o AlN na fase cúbica possui o *gap* indireto (resultado confirmado pelos outros cálculos apresentados). Ou seja, a menor diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução se dá entre estados com pontos *k*'s diferentes, sendo neste caso o ponto Γ na banda de valência e o ponto X na banda de condução. A diferença de mínimos na banda de condução entre os pontos Γ e X é pequena se a compararmos com o valor do *gap*, sendo cerca de 0.7 eV.

Material	Este trabalho	Referência [12]	Referência [24]
AlN	3.2 eV	3.2 eV	3.2 eV
GaN	1.9 eV	1.9 eV	1.9 eV
InN	0.7 eV	0.7 eV	0.7 eV

Tabela VI. Comparação dos resultados obtidos com valores para GaN e InN cúbicos da literatura para o *gap* E_g , posição da banda d E_d e largura da banda de valência. Os resultados experimentais em itálico são para a fase *wurtzita* do InN.

	GaN			InN		
	E_g (eV)	E_d (eV)	LBV (eV)	E_g (eV)	E_d (eV)	LBV (eV)
Presente Trabalho	1.72	~ -14	15.57	-0.11	~ -14	14.29
Cálculo LDA	1.6 ^a , 3.8 ^{a'} 1.6 ^d , 1.89 ^e	-13.6 ^a , -17.7 ^{a'}	16.3 ^b	-0.40 ^d -0.35 ^e , 1.3 ^m	-15.5 ^m	14.43 ^l 14.5 ^m
Cálculo GGA	2.4 ^c , 1.28 ^d	-13.9 ^c	-	-0.55 ^d	-13.5 ^c	-
Exp.	3.45 ^h , 3.3 ⁱ 3.2 ^j , 3.2 ⁿ	-17.6 ^b	-	<i>1.9^l</i>	<i>-16.7^f</i>	-

a-referência [12]

a'-referência [12]*

b-referência [17]

c-referência [18]

d-referência [5]

e-referência [6]

f-referência [19]

g-referência [21]

h-referência [15]

i-referência [22]

j-referência [23]

l-referência [1]

m-referência [24]*

n-referência [27]

Tabela VII. Resultados obtidos comparados a outros da literatura para o *gap* (direto e indireto) e a LBV para o AlN. Os resultados experimentais em itálico são para a fase *wurtzita* do AlN.

Presente Trabalho	$E_g \Gamma^v - \Gamma^c$ (eV)	$E_g \Gamma^v - X^c$ (eV)	LBV (eV)
		4.0	3.31
Cálculo LDA	3.2 ^a , 5.2 ^{a'} 4.52 ^d , 4.2 ^e 4.75 ^b , 4.35 ^c	3.36 ^d , 3.2 ^e	14.86 ^d , 15.1 ^e
Cálculo GGA	4.13 ^b	-	-
Experiência	<i>6.28^f</i>	-	-
			<i>16^g</i>

a-referência [12]

a'-referência [12]*

b-referência [5]

c-referência [6]

d-referência [1]

e-referência [21]

f-referência [25]

g-referência [26]

* (cálculo com correção de auto-energia)

3.5 Referências do Capítulo 3

- [1] *Properties of Group-III Nitrides*, ed. By J. H. Edgard, Datareviews Series (INSPEC), (1994), e referências nele contidas; J. W. Orton and C. F. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [2] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, 12, R8381 (1996).
- [3] D. J. As and K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 475 (1999).
- [4] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [5] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
- [6] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51**, 7866 (1995).
- [7] K. Karch, F. Bechstedt, P. A. Pavone, and D. Strauch, *Physica B* **219**, 445 (1996).
- [8] K. Kim, W. R. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16 310 (1996).
- [9] N. E. Christensen, and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **47**, 4307 (1993).
- [10] M. Van Schilfgaard, A. Sher, and A. -B. Shen, *J. Cryst. Growth* **178**, 8 (1997).
- [11] I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, and J. E. Greene, L. Hultman, and J. - E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
- [12] D. Vogel, P Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **55**, 12836 (1997).
- [13] V. Fiorentini, M. Methfessel, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **47**, 13353 (1993).
- [14] A. Munoz and K. Kunc, *Phys. Rev. B* **44**, 10372 (1991); *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 6015 (1993).
- [15] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morçoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991).
- [16] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [17] S.A. Ding, G. Neuhold, J. H. Weaver, P. Häbarle, K. Horn, O. Brandt, H. Yang, and K. P. Loog, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 819 (1996).
- [18] V. I. Gavrilenko and R. Q. Wu, *Phys. Rev. B* **61**, 2632 (2000).
- [19] Y. Bu, L. Ma, and M. C. Lin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2931 (1993).
- [20] A. Fazzio e K. Watari, "Introdução à Teoria de Grupos", editora UFSM 1998.
- [21] A. Rubio, J. L. Corkhill, M. L. Cohen, E. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 11810-5 (1993).
- [22] R. C. Powell, G. A. Tomasc, Y. -W. Kim, J. A. Thornton, and J. E. Greene, *Matter. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 525 (1990).

[23] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowits, J. Appl. Phys. **71**, 4933, (1992).

[24] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **61**, R7846 (2000).

[25] P.B Perry and R. F. Rutz, Appl. Phys. Lett. **33**, 39 (1978).

[26] M. Gaultier, J. P. Duraud, and C. Le Gressus, J. Appl. Phys. **61**, 574 (1987).

[27] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, and K. Lischka, Appl. Phys. Lett. **76**, 291 (2000).

Capítulo 4

Estudo das ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

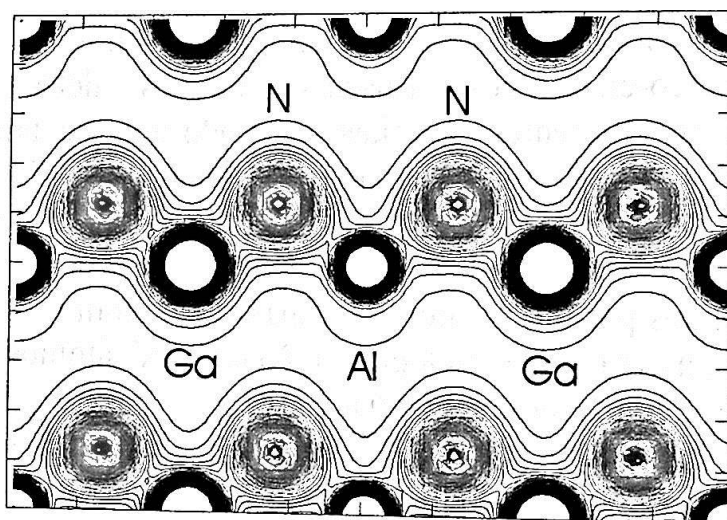
4.1 Introdução

As ligas semicondutoras estão quase sempre presentes na construção de dispositivos óptico-eletrônicos. Busca-se através delas características intermediárias entre diferentes materiais, de modo a se ter uma flexibilidade nas propriedades físicas e químicas para se projetar dispositivos. No presente estudo as ligas são do tipo $\text{Al}(\text{In})_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, em que os sítios da rede relativos aos ânions são sempre ocupados pelo átomo de N e os sítios dos cátions podem ser ocupados por um átomo de $\text{Al}(\text{In})$ ou um átomo de Ga. Cada valor de x corresponde a uma liga com a proporção de “1-x” átomos de Ga para “x” átomos de $\text{Al}(\text{In})$, com x variando de 0 a 1.

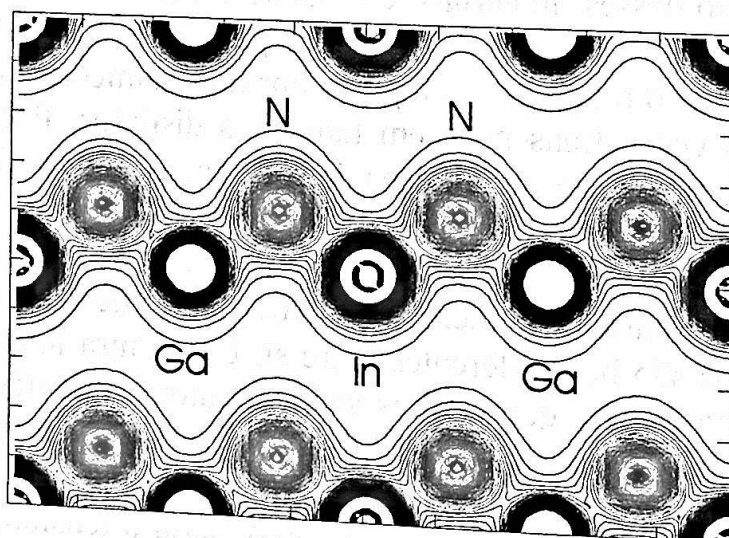
Com o uso da liga não temos o $\text{Al}(\text{In})\text{N}$ nem o GaN , mas sim um material intermediário e conseqüentemente com propriedades intermediárias. A grande questão aqui é descobrir qual o tipo de dependência que as características deste novo material apresenta com relação à composição x . Quando se trabalha com ligas este é sempre o principal objetivo a ser alcançado.

No crescimento desses materiais, é bastante comum a incidência de alguns problemas típicos. Nas ligas ternárias específicas que estudamos aqui, podemos dizer que o material é composto por dois semicondutores diferentes, onde os respectivos cátions possuem tamanhos distintos. Podemos verificar diretamente este fato analisando a densidade de carga (Figura 13), obtida com o método *FLAPW*, para um dado plano das ligas $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ e $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$. Na Figura 13 notamos pela distribuição de carga, como era de se esperar em razão da diferença entre os números atômicos, que as densidades de carga em torno dos cátions são bem diferentes entre si. Uma outra forma de abordar o mesmo problema é dizer que os dois semicondutores que irão formar a liga possuem uma constante de rede diferente (*lattice mismatch*). Esta não homogeneidade de átomos que a liga apresenta pode ocasionar diversos problemas estruturais. Um deles, por exemplo, seria o tensionamento (*strain*) da liga devido às forças resultantes não nulas que aparecem no sistema em razão desta diferença no tamanho dos átomos. Como conseqüências podemos ter discordâncias de camadas do cristal e outros defeitos que tendem à baixar a eficiência de emissão de luz do material.

Outro problema que pode ocorrer nas ligas, também devido ao *lattice mismatch* é a separação de fase. Ao invés de termos uma distribuição aleatória e de certa forma homogênea dos átomos, a liga apresenta determinadas regiões ricas em uma fase, por exemplo uma fase separada de InN ($x=1$) na liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Este caso não é interessante porque obviamente o material não irá apresentar as propriedades desejadas de uma liga, que são resultantes da composição de semicondutores e não do simples fato de juntá-los.



(a)



(b)

Figura 13. Densidade de carga num plano (110) do cristal para (a) $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ e (b) $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$. As linhas de carga estão separadas por $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

O InGaN talvez seja dos nitretos o material mais interessante. Constitui a camada ativa (ou seja, aquela onde se dá a emissão de luz) da maioria absoluta dos LD's baseados nos nitretos. O GaN emite na região ultravioleta do espectro. Na composição da liga com o InN, que tem um *gap* menor, podemos ter em tese emissão do ultravioleta até o laranja (emissão do InN) passando pela tão desejada emissão na região do azul. Mas é sabido [1,2] que a incorporação de In no GaN envolve os problemas típicos já citados na construção de ligas. A diferença de constantes de rede é de aproximadamente 11 % entre o GaN e o InN. Este alto valor para o *lattice mismatch* leva a liga a apresentar *strain* e uma das conseqüências diretas seria a separação de fase. Observa-se também que é difícil a obtenção de filmes com altas concentrações de In devido à formação de regiões ricas em InN. Além disso, a quantidade de defeitos tais como discordâncias também é alta.

Entretanto, apesar destes problemas o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ apresenta uma alta eficiência em emissão de luz. Este fato levou a sérios questionamentos a respeito do real mecanismo de emissão nesta liga. Alguns trabalhos, como os da referência [3], indicam que talvez o fator responsável pela emissão não sejam transições eletrônicas envolvendo o *gap* do material mas sim transições em estados eletrônicos localizados, gerados em regiões ricas em In. De qualquer forma, esta ainda não é uma questão fechada na literatura.

Uma das informações mais fundamentais quando se estuda uma liga semicondutora, é conseguir prever como o *gap* do material varia com a concentração x do elemento que forma a liga. Esta relação geralmente pode ser aproximada por uma função quadrática. Para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ esta relação é particularmente crítica. Existem diversos trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais [4-8], que obtiveram o coeficiente de curvatura para esta relação (o chamado *bowing*), com valores que variam de um coeficiente positivo a negativo passando por resultados onde o *bowing* é nulo. Portanto, não há ainda consenso na literatura. Outro aspecto interessante da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é que do ponto de vista tecnológico, ela é a melhor candidata para fabricação de dispositivos que atuem na região ultravioleta do espectro. Isto é devido ao largo *gap* do AlN.

Neste capítulo estudamos as propriedades eletrônicas das ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, para $x= 0.25, 0.5$ e 0.75 . Obtemos a estrutura eletrônica destas ligas, mostrando suas estruturas de bandas, densidade de estados e um estudo detalhado para os valores do *bowing*.

4.2 Simulação das ligas

Em geral a distribuição dos átomos na liga é aleatória, ou seja, não temos uma estrutura básica com um determinado número de átomos que possa ser repetida para compor o material inteiro. Uma descrição real destes materiais é obviamente inviável, já que a simulação é feita por supercélulas que possuem composição e configuração definida, e conseqüentemente não se pode gerar uma estrutura com os sítios ocupados aleatoriamente. Mas são utilizados alguns artifícios para se tentar descrever estruturas desordenadas. Existem duas abordagens que são mais comuns na literatura :

- 1) Calculam-se várias configurações possíveis de estruturas ordenadas e atribui-se a cada configuração um peso estatístico. A liga desordenada é formada pela composição então destas estruturas ordenadas. Este tipo de abordagem é apresentado nas referências [4,9];
- 2) Utiliza-se uma supercélula de tamanho grande (64 átomos, por exemplo) e dispõe-se os átomos de modo que a configuração final não apresente simetria. A simulação da liga é feita com esta supercélula, em que os átomos estão dispostos de maneira totalmente aleatória nos sítios [10].

A abordagem utilizada para simulação das ligas é análoga à primeira das apresentadas acima, com a diferença que nos propomos a calcular apenas ligas ordenadas sem nenhum tipo de artifício para descrever as ligas desordenadas. O objetivo é estabelecer até que ponto conseguimos obter bons resultados com este modelo simples. Utilizamos supercélulas com 8 átomos em que são possíveis as simulações de três concentrações: 25, 50 e 75 % de In(Al). O esquema da supercélula é apresentado na Figura 14.

A estrutura do material é obtida como a soma de uma base de 8 átomos (Figura 14a) em que temos 4 cátions e 4 N, mais um rede cúbica simples de vetores $\mathbf{a}_1 = ax$, $\mathbf{a}_2 = ay$ e $\mathbf{a}_3 = az$. Para cada concentração, os átomos foram dispostos de modo que a simetria resultante fosse a maior possível. Isto nos possibilita uma grande economia de tempo de cálculo. Apresentamos então na Tabela VIII as configurações utilizadas nos cálculos.

Tabela VIII .Configurações dos átomos na super-célula para cada valor de x, de acordo com as posições da Figura 14a.

x	Posição 1	Posição 2	Posição 3	Posição 4
0.25	Al-In	Ga	Ga	Ga
0.50	Al-In	Al-In	Ga	Ga
0.75	Ga	Al-In	Al-In	Al-In

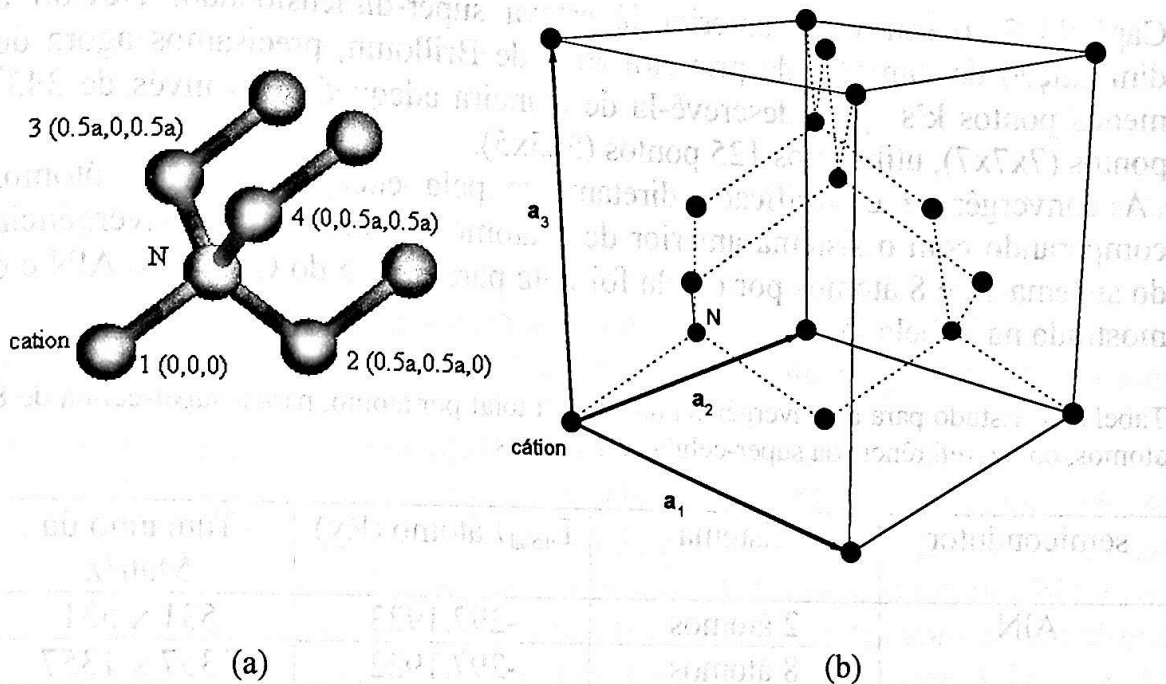


Figura 14. Representação da supercélula de 8 átomos. (a) representação da base de átomos, com as posições dos cátions indicadas em unidades do parâmetro de rede "a". (b) representação da célula primitiva, com os respectivos vetores da rede a_1 , a_2 e a_3 . As ligações químicas entre os átomos são indicadas pelas linhas tracejadas.

Ressaltamos ainda que as configurações $x=0$ (GaN) e $x=1$ (AlN ou InN) correspondem aos cristais binários que formam os extremos das ligas, e que já foram estudados no Capítulo 3.

4.3 Estudo da convergência dos parâmetros do cálculo

Quando aumentamos o número de átomos do sistema para o cálculo, estamos diretamente aumentando também a célula primitiva correspondente. Conseqüentemente, diminuindo em módulo os vetores do espaço recíproco. Para um dado vetor K_{max} fixo, precisamos agora de mais vetores na expansão em ondas planas do que para as células com dois átomos. Portanto o tamanho da matriz a ser diagonalizada também será maior. Para este cálculo com oito átomos utilizamos o mesmo valor de K_{max} (parâmetro $R_{kmax} = 9$) com dois átomos, que já sabemos ser um bom valor pelo estudo da convergência efetuado no Capítulo 3. Não alteramos também os valores da expansão em momento angular, tanto da função de onda quanto do potencial aqui é ($l_{max} = 10$ e $l_{nsmax} = 4$). A expansão em ondas planas do potencial aqui é redimensionada devido ao aumento do tamanho do sistema ($G_{max} = 14$). Isto não acarreta problema na convergência porque como pudemos verificar no

Capítulo 3, o seu valor anterior já estava super-dimensionado. Devido a diminuição do tamanho da primeira zona de Brillouin, precisamos agora de menos pontos k 's para descrevê-la de maneira adequada. Ao invés de 343* pontos ($7 \times 7 \times 7$), utilizamos 125 pontos ($5 \times 5 \times 5$).

A convergência é verificada diretamente pela energia total por átomo, comparando com o sistema anterior de 2 átomos. A análise da convergência do sistema com 8 átomos por célula foi feita para o caso do GaN e do AlN e é mostrada na Tabela IX.

Tabela IX. Estudo para a convergência da energia total por átomo, para a super-célula de 8 átomos, com a referência da super-célula de 2 átomos.

semicondutor	Sistema	$E_{total} / \text{átomo (Ry)}$	Tamanho da Matriz
AlN	2 átomos	-297.1923	531 x 531
	8 átomos	-297.1922	1357 x 1357
GaN	2 átomos	-1979.4358	531 x 531
	8 átomos	-1979.4385	1357 x 1357

Notamos que o cálculo do AlN está totalmente convergido, e o cálculo do GaN apresenta uma diferença na energia total por átomo desprezível, da ordem de 10^{-4} % com relação ao sistema com 2 átomos. Foi verificada portanto a convergência dos nossos sistemas com 8 átomos.

4.4 Estrutura eletrônica das ligas $Al_xGa_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$

A Lei de Vegard [11] estabelece que a constante de rede da liga varia linearmente com a composição, a partir dos valores para a constante de rede dos dois semicondutores que a compõe. A constante de rede nesta aproximação é dada então, para o caso do $Al_xGa_{1-x}N$ por exemplo, pela seguinte expressão :

$$a[Al_xGa_{1-x}N] = xa[AlN] + (1-x)a[GaN], \quad (71)$$

onde $a[AlN]$ e $a[GaN]$ são as constantes de rede do AlN e GaN, respectivamente. Pode-se dizer que a validade desta lei para as ligas que

* Lembramos que conseguimos reduzir este número utilizando a simetria. No caso de 2 átomos por célula de 343 para 30 pontos não equivalentes, e no sistema de 8 átomos por célula de 125 para 35 pontos (menos no caso da liga com $x=0.5$)

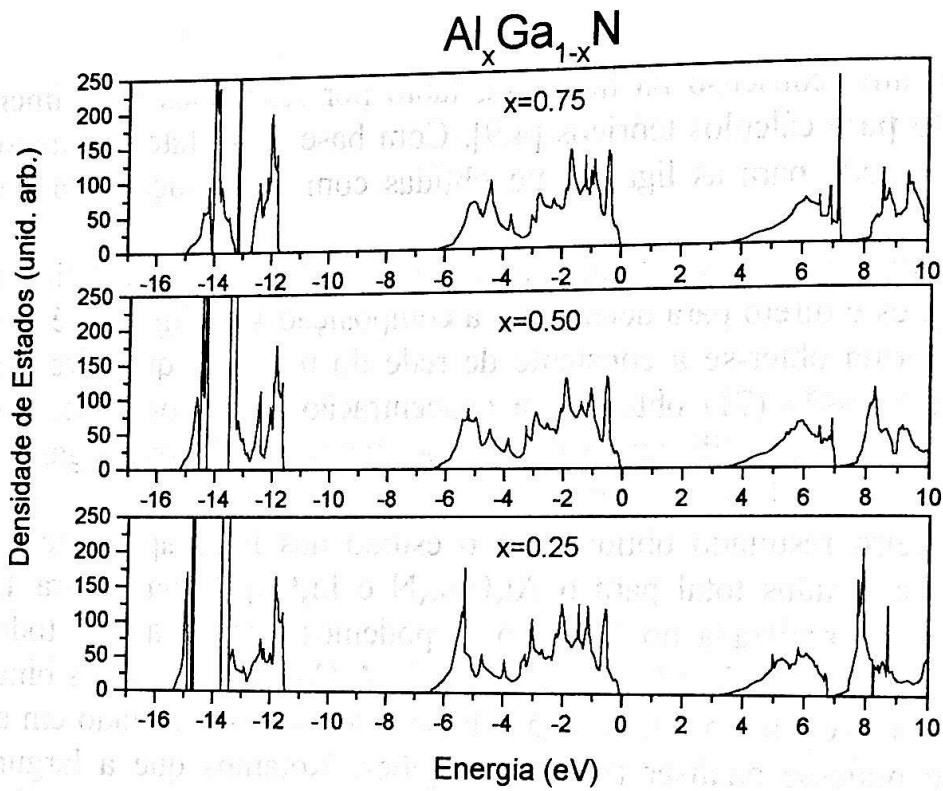
estudamos é um consenso na literatura, tanto por resultados experimentais [6,12] quanto para cálculos teóricos [4,9]. Com base neste fato, adotamos as constantes de rede para as ligas como obtidas com a utilização da Lei de Vegard.

Notamos ainda que experimentalmente a Lei de Vegard se constitui num método simples e direto para determinar a composição x da liga. Só é preciso de alguma forma obter-se a constante de rede do material, que diretamente através da expressão (71) obtém-se a concentração correspondente. Muitos trabalhos da literatura utilizam-se deste procedimento [5-8], empregando por exemplo medidas de difração de raios-X.

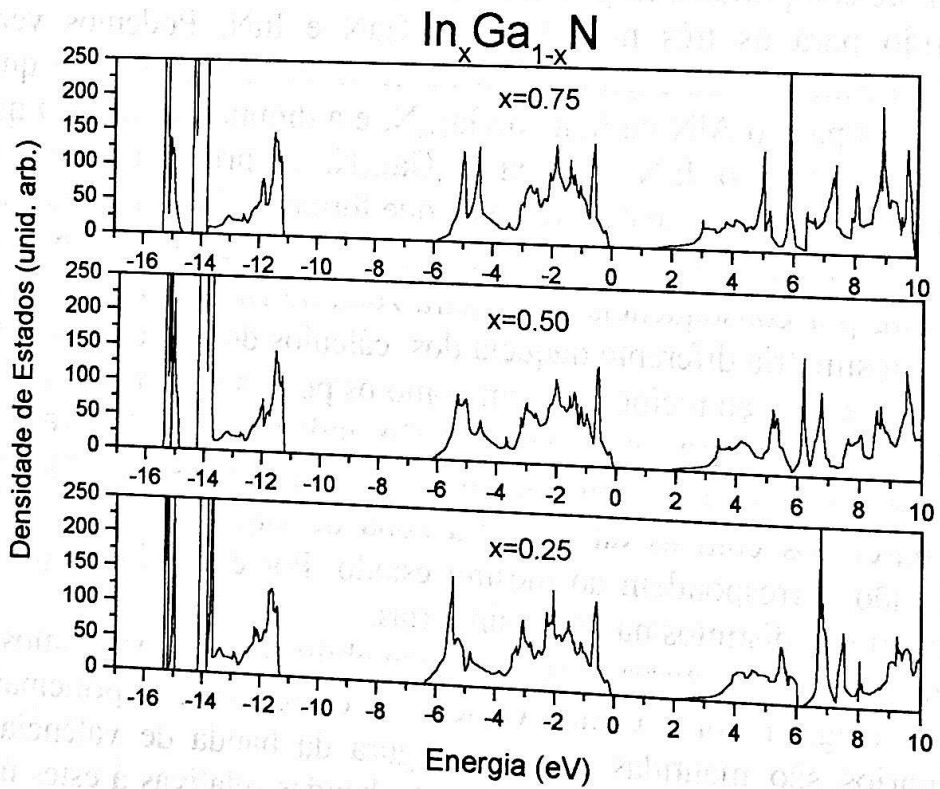
Como primeiro resultado obtido para o estudo das ligas apresentamos as densidades de estados total para o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ na Figura 15. A partir da análise realizada no Capítulo 3, podemos identificar em todos os casos o pico de densidade relativo aos orbitais d . Como nos nitretos binários, ele caracteriza a região do fundo da banda de valência e foi cortado em altura para que se pudesse analisar as outras regiões. Notamos que a largura da banda de valência muda muito pouco quando variamos a concentração nas duas ligas. Este comportamento já era esperado em razão do resultado também similar obtido para os três nitretos AlN , GaN e InN . Podemos verificar também nos resultados da Figura 15, o aumento do *gap* à medida que x é variado do GaN para o AlN na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, e a diminuição do *gap* quando vamos do GaN para o InN na liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. A principal questão que pretendemos responder neste capítulo é de que forma se dá esta variação.

Como utilizamos para descrever as ligas uma célula cúbica simples como célula unitária, por consequência a primeira zona de Brillouin para este caso apresenta uma simetria diferente daquela dos cálculos dos nitretos binários. A célula unitária no espaço recíproco, bem como os pontos de maior simetria em que obtemos as estruturas de bandas estão indicados na Figura 16a. É importante ressaltar, que as nomenclaturas para os pontos de alta simetria apesar de parecidos com as da primeira zona de Brillouin da rede *fcc* do Capítulo 3, não correspondem ao mesmo estado. Por exemplo, os pontos X são completamente distintos nas duas simetrias.

Como exemplo das estruturas de bandas que obtivemos, apresentamos a liga $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ (Figura 16b). Como vemos, as características principais dos nitretos binários são mantidas como a largura da banda de valência, topo tridegenerado, posição dos orbitais d , etc. As bandas relativas a estes últimos podem ser identificadas facilmente, sendo localizadas na posição de -16 eV e quase não apresentam dispersão. O *gap* apresenta um valor intermediário entre o GaN e o AlN e é direto, ou seja, o máximo autovalor da banda de valência e o mínimo autovalor da banda de condução estão localizados no

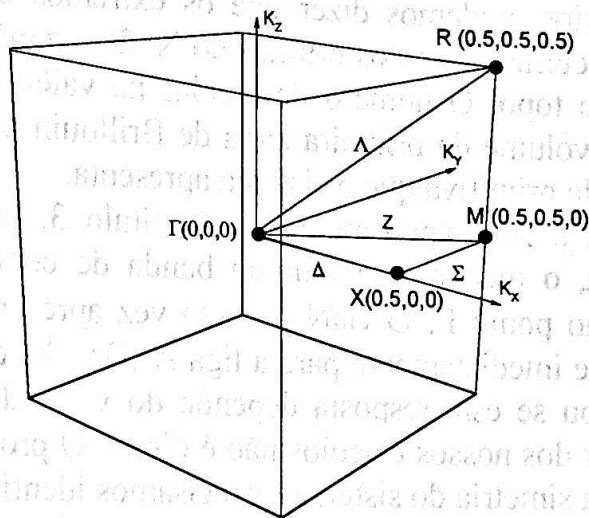


(a)

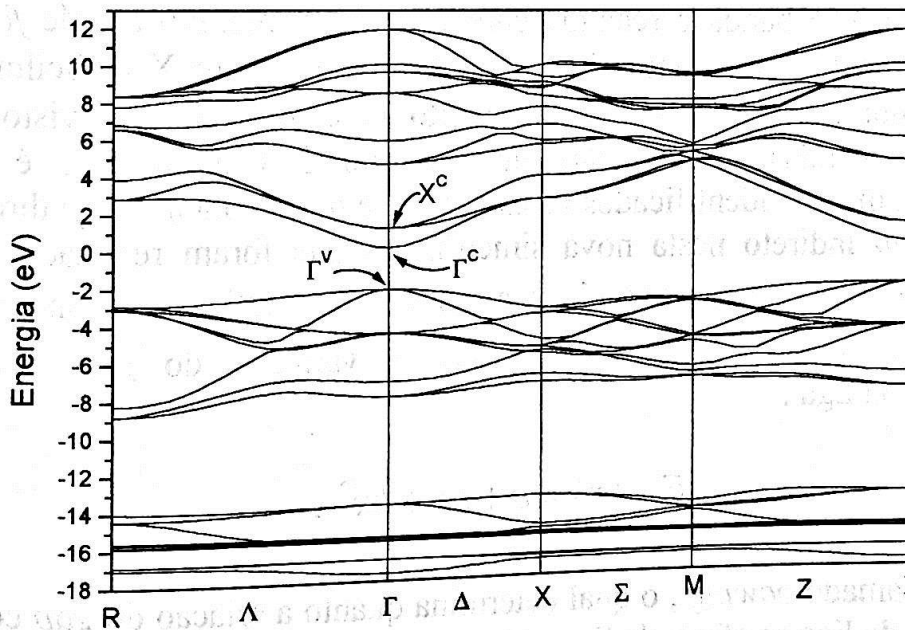


(b)

Figura 15. Densidade de estados para as ligas (a) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e (b) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. O TBV é assumido como o zero de energia.



(a)



(b)

Figura 16. (a) Descrição da primeira zona de Brillouin para a rede cúbica simples em unidades de $2\pi/a$ e (b) estrutura de bandas nos pontos de mais alta simetria para a liga $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, onde são indicados os pontos Γ e X correspondentes a simetria da rede *fcc*.

ponto Γ . Devido às similaridades da estrutura de bandas das ligas ternárias com a dos binários, podemos dizer que os extremos da banda de valência também são caracterizados pelos orbitais do N, $2s$ a região do fundo da banda e $2p$ a região do topo. O número de bandas na valência agora é maior em razão do menor volume da primeira zona de Brillouin e do maior número de elétrons por célula primitiva que o sistema apresenta.

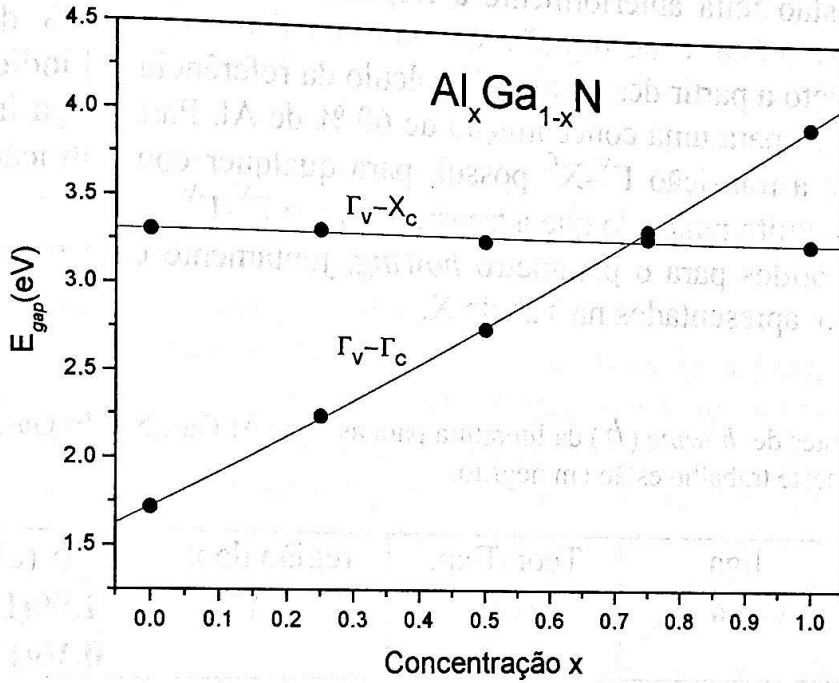
O cálculo para o AlN apresentado no Capítulo 3, indica que seu *gap* é indireto, ou seja, o menor autovalor da banda de condução se localiza no ponto X e não no ponto Γ . O GaN por sua vez apresenta um *gap* direto. A questão que surge imediatamente para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, é se ela apresenta *gap* direto, indireto ou se esta resposta depende do valor de x . A solução deste problema à partir dos nossos cálculos não é direta. O problema que surge aqui é que alteramos a simetria do sistema e precisamos identificar que estado nesta primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica simples corresponde ao estado no mínimo da banda de condução e no ponto X da primeira zona de Brillouin da rede *fcc* do cálculo dos nitretos binários.

Na própria estrutura de bandas da Figura 16b temos indicada a equivalência dos estados. O que acontece é que a zona de Brillouin no espaço recíproco agora é menor, e a banda é rebatida com o ponto X relativo a rede *fcc* se situando exatamente no ponto Γ da rede cúbica. O ponto X é facilmente identificado por ser tridegenerado e o ponto Γ , como pode ser visto nas estruturas de bandas apresentadas no Capítulo 3 (Figura 11), é não degenerado. Uma vez identificados os estados que determinam o *gap* direto e também o *gap* indireto nesta nova simetria em que foram realizados os cálculos para a liga, podemos obter a relação $E_{\text{gap}}(x)$. Assumimos um polinômio de segundo grau para ajustar a variação do *gap* com a concentração da liga :

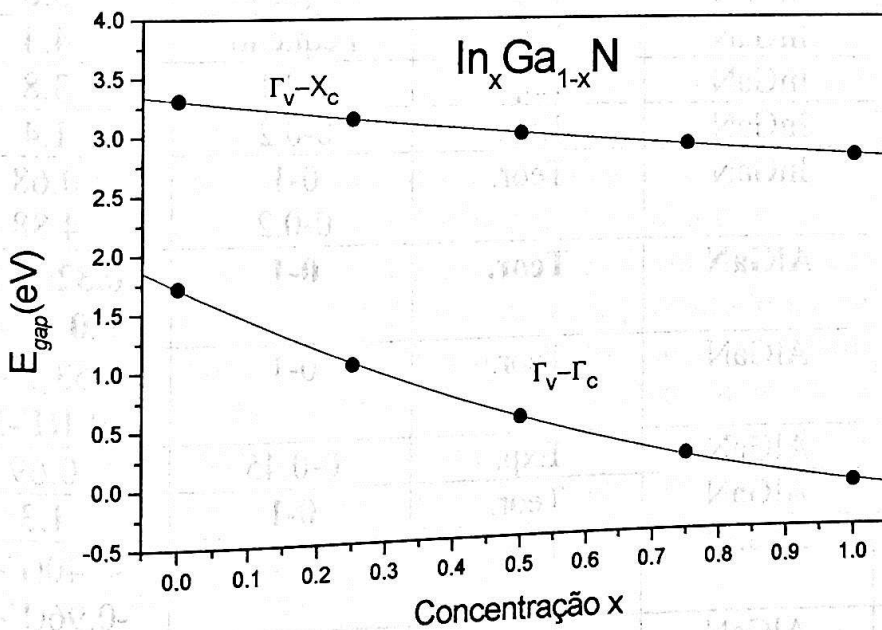
$$E_{\text{gap}}(x) = c + ax + bx^2, \quad (72)$$

sendo b o chamado *bowing*, o qual determina quanto a relação do *gap* com a concentração da liga se afasta da linearidade. É importante ressaltar que apesar do método não levar a bons resultados absolutos para o valor do *gap*, acredita-se que a correção a este valor seja independente de x . Em princípio, portanto, não teríamos restrições para o cálculo de b já que este indica uma tendência do valor do *gap* e não o seu valor absoluto.

Os pontos obtidos juntamente com o ajuste são apresentados para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ na Figura 17. Notamos que principalmente as variações dos *gaps* diretos não são lineares e portanto apresentam um *bowing*



(a)



(b)

Figura 17. Variação dos gaps direto e indireto das ligas (a) Al_xGa_{1-x}N e (b) In_xGa_{1-x}N.

não desprezível. Pela Figura 17a que descreve a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, podemos responder a questão feita anteriormente a respeito do seu *gap*. Verificamos que ele é direto até a concentração de aproximadamente 72 % de Al, tornando-se indireto a partir deste valor. O cálculo da referência [7] indica que esta transição se dá para uma concentração de 60 % de Al. Para a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ notamos que a transição $\Gamma^V\text{-X}^C$ possui, para qualquer concentração, um valor em energia muito maior do que a transição direta $\Gamma^V\text{-}\Gamma^V$.

Os resultados obtidos para o parâmetro *bowing*, juntamente com resultados da literatura estão apresentados na Tabela X.

Tabela X. Coeficientes de *bowing* (*b*) da literatura para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Os resultados obtidos neste trabalho estão em negrito.

Referência	liga	Teor./Exp.	região de x	<i>b</i> (eV)
Presente Trabalho	InGaN	Teor.	0-1	1.09($\Gamma\text{-}\Gamma$) 0.16($\Gamma\text{-X}$)
[4]	InGaN	Teor.	0-1	1.02($\Gamma\text{-}\Gamma$) 0.38($\Gamma\text{-X}$)
[13]	InGaN	Exp.	0-0.2	2.39
[14]	InGaN	Exp.	Pequeno	3.8
[15]	InGaN	Exp.	Pequeno	4.4
[12]	InGaN	Exp.	0-0.1	3.8
[16]	InGaN	Exp.	0-0.2	1.4
[17a]	InGaN	Teor.	0-1 0-0.2	0.68 4.88
Presente Trabalho	AlGaN	Teor.	0-1	0.32($\Gamma\text{-}\Gamma$) -0.01($\Gamma\text{-X}$)
[4]	AlGaN	Teor.	0-1	0.53($\Gamma\text{-}\Gamma$) -0.1($\Gamma\text{-X}$)
[5]	AlGaN	Exp.	0-0.45	0.69
[6]	AlGaN	Teor.	0-1	1.3
[7]	AlGaN	Teor.	0-1	-0.40($\Gamma\text{-}\Gamma$) -0.96($\Gamma\text{-X}$)
[8]	AlGaN	Exp.	0-0.2	~ 0
[17b]	AlGaN	Teor.	0-1	0.48

O nosso resultado para a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, principalmente para o *gap* direto, é muito bom se comparado com o cálculo da referência [4]. Comparando-o com os resultados experimentais, vemos que em geral estes são da ordem de duas à quatro vezes maiores. É importante ressaltar que estes estudos experimentais são para ligas com baixas concentrações de In e para a fase *wurtzita* da liga. A explicação para estas discrepâncias pode ser dada pelos trabalhos teóricos apresentados nas referências [17a] e [18]. Neles temos demonstrada uma forte dependência entre o *bowing* da liga e sua concentração (na verdade, $b(x)$), sendo o valor obtido para baixas concentrações da ordem dos resultados experimentais apresentados. O resultado da referência [16], que é relativo a fase cúbica, é o valor experimental que mais se aproxima dos nossos resultados. Vale a pena ressaltar ainda que, também tem sido verificado recentemente [17,19] uma dependência do valor do *bowing* com o *strain* da amostra. Em geral, em amostras de InGaN não tensionadas (ou seja, para espessuras grandes do material) os valores de b são maiores do que aqueles observados em amostras com *strain*. Este comportamento por si só já torna delicada a análise dos dados experimentais, uma vez que deve ser sabida as condições da amostra, se tensionada ou não.

No caso da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, tantos os resultados teóricos quanto experimentais são bastante controversos. Obtivemos um *bowing* baixo para o *gap* direto (0.32 eV) e quase desprezível para o indireto (0.01) eV. Os resultados mais próximos do nosso valor são os das referências [4] e [17b], mas em geral os valores variam de positivos [5,6] a negativos [7] passando por valores nulos [8] para o *bowing*.

Na Figura 18 apresentamos a variação dos autovalores relativos ao TBV e aos mínimos da banda de condução e de valência nos pontos Γ e X, como função de x . A variação destes autovalores é comparada com um resultado teórico da literatura extraído da referência [2] mostrado na Figura 19. Apesar do nosso resultado ser bem mais detalhado, em linhas gerais as tendências comparadas são as mesmas. São mostrados também nesta figura, o comportamento destes autovalores para as ligas na fase *wurtzita*. A principal diferença é que a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nesta fase apresenta sempre um *gap* direto ao contrário da fase cúbica, em que existe uma transição para *gap* indireto à $x \sim 0.7$ (resultado obtido pelo nosso cálculo).

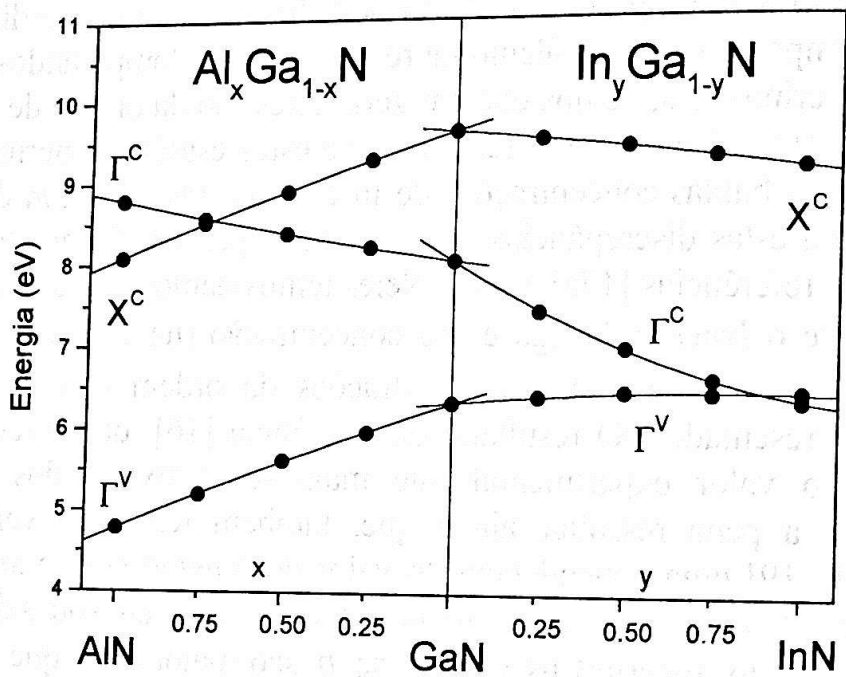


Figura 18. Variação dos autovalores do TBV (Γ^V) e dos mínimos da banda de condução no ponto Γ (Γ^C) e no ponto X (X^C) para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$.

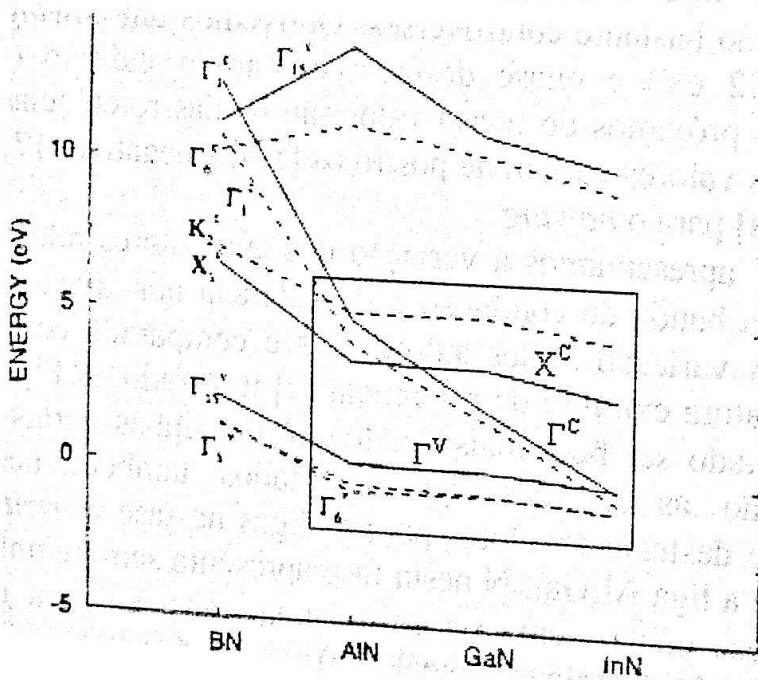


Figura 19. Tendência dos autovalores dos extremos das bandas para os nitretos extraída da referência [2]. As linhas cheias representam a estrutura *zincblend* e as linhas pontilhadas a estrutura *wurtzita*. Está indicada em vermelho a região que estudamos e os autovalores são indicados com a notação adotada no Capítulo.

4.5 Referências do Capítulo 4

- [1] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [2] Para uma revisão, ver *Semiconductors and Semimetals* vol. 50 (1998).
- [3] a) V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- b) E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3602 (1999).
- [4] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3051 (1995).
- [5] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, and R. M. Biefeld, *Appl. Phys. Lett.* **74** (22), 3344 (1999).
- [6] H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Höpler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, and H. J. Körner, *Appl. Phys. Lett.* **71** (11), 1504 (1997).
- [7] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **48**, 17841 (1993).
- [8] T. J. Ochalski, B. Gil, P. Lefebvre, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, S. Nakamura, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **74** (22), 3353 (1999).
- [9] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- [10] S. Mankefors and S. P. Svensson, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 1223 (2000).
- [11] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [12] C. G. Van de Walle, M. D. McCluskey, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *Materials Science and Engineering*. **B59**, 274 (1999).
- [13] W. Sham, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little, J. J. Song, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *J. Appl. Phys.* **84**, 4452 (1998).
- [14] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1994 (1998).
- [15] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2725 (1998).
- [16] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
- [17] a) L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, J. R. Leite and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **63**, (2001)- *in press*.
- b) L. K. Teles, cálculos usando o modelo a) para o AlGaN, não publicado.

Capítulo 5

Estudo da impureza aceitadora de C no GaN, no AlN e na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

5.1 Introdução

A maioria dos dispositivos óptico-eletrônicos tem como princípio básico de funcionamento os efeitos que ocorrem em uma junção pn. Esta se constitui da junção de um material semiconductor tipo-n (em que os portadores majoritários são os elétrons) e um material semiconductor tipo-p (em que os portadores majoritários são os buracos). A obtenção de dopagem tipo-p nos nitretos em níveis aceitáveis para construção de dispositivos é uma tarefa difícil, principalmente em razão do caráter tipo-n que aparece espontaneamente durante o seu crescimento [1]. Considerando que a maioria dos dispositivos óptico-eletrônicos requer níveis de dopagens de 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} [2], é preciso obter altas concentrações de dopagem aceitadora para que se possa compensar este caráter espontâneo de material tipo-n, e ainda apresentar como diferença uma concentração adequada de buracos. A impureza mais comumente utilizada para esta tarefa é o magnésio (Mg) que leva a um nível aceitador quando substitui o cátion (Ga ou Al). Mas o Mg apresenta alguns problemas, como limitada solubilidade e tendência de segregação e difusão [3]. Portanto, para se melhorar a eficiência de dopagem tipo-p é necessário a utilização de uma impureza aceitadora alternativa ao Mg.

A grande questão que se apresenta portanto, é se existem outros aceitadores com propriedades favoráveis à dopagem tipo-p em nitretos. Para verificar se um determinado átomo desempenha de maneira eficiente a função de uma impureza aceitadora, podemos considerar três importantes aspectos [4]:

- Sua solubilidade no semiconductor;
- A profundidade do nível aceitador no *gap* por ele induzido, ou seja, a posição do nível aceitador em relação ao TBV;
- E a sua estabilidade ao se situar no interstício ou num outro sítio não desejado da rede.

A solubilidade corresponde à concentração de equilíbrio da impureza na rede (c), sendo esta determinada através da energia de formação da impureza pela seguinte expressão :

$$c = N_s e^{-\frac{E_f}{k_B T}}, \quad (73)$$

com N_s sendo o número de sítios que podem ser ocupados pela impureza, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura em que as impurezas foram estabilizadas e E_f a energia de formação da impureza.

A posição do nível aceitador está ligada com a energia necessária para a impureza capturar um elétron da banda de valência, criando um buraco na mesma. Ou seja, quanto menor seu valor, mais fácil para a impureza fornecer buracos ao semiconductor.

O problema relacionado com as outras possibilidades de localização da impureza na rede, provém do fato que nestas condições a impureza geralmente se torna doadora, produzindo um mecanismo de compensação. Para se verificar a estabilidade das impurezas situadas na posição intersticial ou em sítios não adequados, é preciso se calcular as respectivas energias de formação.

O estudo realizado na referência [4] mostra que o berílio aparece como outro único potencial candidato no caso de impureza que substitui o cátion. Para impurezas que substituam o N, temos os átomos mais leves da coluna IV da tabela periódica, que são o carbono (C), o silício (Si), e o germânio (Ge). Estas são chamadas de impurezas anfóteras para os semicondutores do tipo III-V, já que se tornam aceitadoras quando incorporadas no sítio do ânion e doadoras quando incorporadas no sítio do cátion. Esta propriedade pode levar também a um mecanismo indesejável de compensação, ou seja, quando dopamos o material podemos ter a incorporação da impureza nos dois sítios (ânion e cátion) fazendo com que o material não seja nem do tipo-p e nem do tipo-n. Para o C particularmente, é sabido que ele introduz estados aceitadores rasos em todos os semicondutores III-V importantes como o GaAs, o GaP, o InP e a liga InGaAs [5]. Comparando-o aos outros elementos do grupo IV (Si, Ge, etc) podemos verificar que estes últimos possuem raios atômicos bem maiores que o N, o que faz com que quando o substituem em seu sítio, causem uma alta perturbação local e por conseqüência aumentem suas respectivas energias de formação. Isto faz com que a única impureza substitucional ao nitrogênio com características adequadas seja o C. Podemos notar na Tabela XI que o raio covalente do C é muito próximo do raio do N e bem diferente do Ga e do Al. Esta característica de certa forma pode inibir ou atenuar o mecanismo de compensação, em razão da diferença de tamanho entre o C e o cátion gerar altas perturbações no sistema, aumentando conseqüentemente a energia de formação. O cálculo feito por Boguslawski e colaboradores [6],

atraves do método pseudopotencial incluindo dinâmica molecular, mostra que a energia de formação para o C substitucional ao N é realmente menor do que a substitucional ao cátion, indicando a tendência previamente esperada do C ser aceitador. Embora a incorporação no sítio do cátion não possa ser considerada desprezível, sendo a formação do par $C_{\text{cátion}}^+ - C_N^-$ favorecida energeticamente. Portanto, é esperado que o mecanismo de compensação seja um dos empecilhos à dopagem tipo-p utilizando o C.

Além destas características, em maior parte favoráveis ao C como impureza aceitadora, um aspecto interessante a ser considerado é a dúvida a respeito de qual impureza teria a menor energia de ativação, o C ou o Mg. Não há um consenso na literatura a respeito desta questão, que será bastante explorada em nosso trabalho. Outra questão interessante, seria estabelecer qual das impurezas possui menor energia de formação para as condições estequiométricas de crescimento em que os nitretos cúbicos são obtidos (que são condições ricas no cátion [7]). O trabalho da referência [8] mostra que no

Tabela XI. Raios covalentes para os átomos de Ga, Al, Mg, N e C [9].

Átomo	Raio covalente (Å)*
Ga	1.26
Al	1.18
Mg	1.36
N	0.75
C	0.77

GaN o Mg é favorecido, ocorrendo o contrário para o AlN em que o C é favorecido. Como última característica importante da impureza de C em nitretos, sabemos também que ela pode ser incorporada durante o crescimento destes materiais como contaminante [6], o que por si só já seria um aspecto interessante e uma outra motivação para se estudar este problema. Alguns trabalhos atribuem o aparecimento de níveis aceitadores rasos em nitretos não dopados à contaminação pelo C [5,10].

Dentro do contexto exposto, são grandes as motivações para o estudo do C como impureza aceitadora. Basicamente o que faremos neste capítulo é obter a posição do nível aceitador para os diversos sistemas estudados e também as respectivas energias de formação em função de parâmetros que estabelecem as

* Raio covalente de um elemento é por definição a metade do comprimento de ligação de dois átomos do elemento, quando ligados entre si por uma ligação única. É comumente utilizado na literatura como parâmetro que define o tamanho dos átomos nos compostos.

condições de crescimento do material, para verificar a viabilidade do C como impureza aceitadora nos nitretos cúbicos. Não foi estudada a estabilidade por compensação pela presença da impureza em posições intersticiais. Mas, espera-se, devido à pequena constante de rede e a grande diferença de tamanho entre o cátion e o ânion, que a presença dos átomos nas regiões intersticiais seja desfavorável energeticamente [4]. Outro aspecto que podemos considerar também é que o conhecimento das posições dos níveis doadores e aceitadores é de grande importância para o entendimento das propriedades ópticas dos nitretos. Por exemplo, alguns trabalhos [3,11] indicam a presença de luminescência amarela, a chamada banda amarela, em filmes de GaN dopados com C, que corresponde à transições da ordem de ~ 2 eV, o que é um valor menor do que a transição do *gap* (3.2 eV). Esta luminescência pode estar associada à transições envolvendo estados localizados na região do *gap* associados à impurezas ou defeitos no material.

5.2 Como simular a impureza

Antes de explicar efetivamente como simulamos a impureza, é preciso que sejam feitas algumas considerações à respeito da situação real. A ordem de grandeza típica da concentração de impurezas é de 10^{18} cm^{-3} . Tomando por exemplo o caso do AlN e utilizando-se a sua constante de rede experimental, através de um cálculo simples obtemos aproximadamente que a concentração de átomos de N no cristal de AlN é da ordem de 10^{24} cm^{-3} , ou seja, é cerca de um milhão de vezes maior que a concentração de impurezas.

No esquema de supercélula adotado neste trabalho é óbvio que não conseguimos reproduzir esta proporção e aliás nem uma fração próxima deste valor. Utilizamos supercélulas com 16 átomos (proporção 1:7*), 32 átomos (proporção 1:15) e 64 átomos (proporção 1:31). Mas ocorre que, à medida que aumentamos a supercélula, a interação entre impurezas vizinhas se torna cada vez menor. Se tivermos uma supercélula de tamanho suficientemente grande, o sistema se comportará como se a impureza só interagisse com o campo cristalino do material puro, como no caso real, e por isso conseguimos obter bons resultados apesar de toda esta limitação do modelo. Nossos resultados mostrarão claramente o efeito do tamanho da supercélula na posição do nível.

Na situação real, o efeito da impureza é o de produzir níveis discretos no *gap* do material. Como temos um átomo de impureza por célula unitária, que é repetida infinitamente com a simetria translacional do cristal, podemos falar

* proporção entre o átomo de impureza e o átomo que será substituído na super-célula.

de uma banda associada à impureza e não um nível. O que fazemos portanto, é tentar inferir este nível a partir desta banda associada a impureza.

O cristal com a impureza é simulado, como já dissemos, de três maneiras:

1. Com a supercélula de 16 átomos: neste caso o cristal é formado como uma base de 16 átomos (Figura 20a) mais uma rede cúbica de face centrada de vetores primitivos $(a,a,0)$, $(a,0,a)$ e $(0,a,a)$;
2. Com a supercélula de 32 átomos: neste caso o cristal é formado como uma base de 32 átomos (Figura 20b) mais uma rede cúbica de corpo centrado de vetores primitivos (a,a,a) , $(a,-a,a)$ e $(a,a,-a)$;
3. Com a supercélula de 64 átomos: neste caso o cristal é formado como uma base de 64 átomos (Figura 20c) mais uma rede cúbica simples de vetores primitivos $(2a,0,0)$, $(0,2a,0)$ e $(0,0,2a)$.

Temos ainda que considerar dois aspectos do cálculo antes de realizá-lo :

- (a) Quando se coloca um átomo diferente no sistema, este tende a relaxar localmente, ou seja, o comprimento das ligações se alteram perto da impureza de modo a se minimizar a energia do sistema. Como o C é um átomo adjacente ao N na tabela periódica, os dois apresentam quase o mesmo tamanho (ver Tabela XI), e esta relaxação à principio deve ser pequena. Além disso, a ligação curta que os nitretos possuem inibe grandes relaxações ao redor da impureza [12].
- (b) Como já foi verificado por um outro trabalho do grupo LNMS relativo a impureza de Mg [13], o processo de relaxação pelo método *FLAPW*, embora factível, é extremamente custoso computacionalmente.

Considerando estes dois fatores, decidimos que seria bem razoável como uma tentativa inicial não realizarmos a relaxação dos sistemas. Portanto o cálculo com a impureza foi realizado apenas trocando um N por um C, sem alterar a posição dos outros átomos na supercélula.

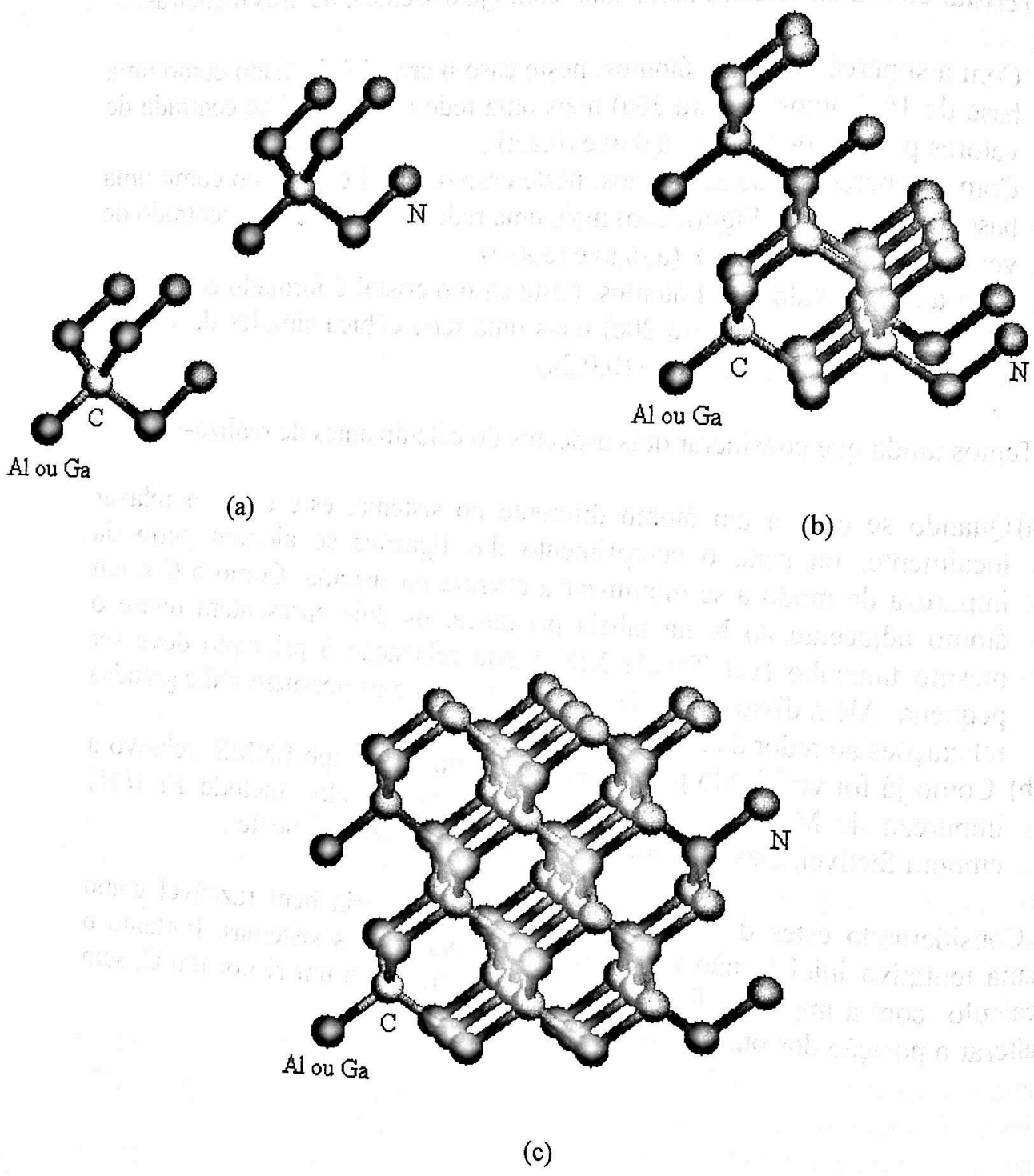


Figura 20. Bases de 16 (a), 32 (b) e 64 (c) átomos, as quais constituem as super-células de 16, 32, e 64 átomos, respectivamente.

5.3 Convergência do cálculo

O método adotado neste capítulo para testar a convergência do cálculo é análogo àquele apresentado nos capítulos anteriores. A ênfase principal é dada portanto ao número de ondas planas da expansão da função de onda, que determina o tamanho da matriz. Entretanto, temos que considerar agora que para o estudo da impureza necessitamos de supercélulas maiores, o que implica em um grande aumento do custo computacional. Devido a esta dificuldade, tivemos que redimensionar o parâmetro R_{kmax} , sendo 8 seu novo valor agora adotado. O gráfico da Figura 21 mostra o valor da energia total por par de átomos para todos os tamanhos de supercélula utilizados, exemplificado no caso do GaN. Vemos o estudo detalhado feito para uma célula unitária de dois átomos, que é a referência de energia total para todas as outras supercélulas. Percentualmente, a diferença nos valores das energias totais entre $R_{kmax}=8$ e 9 é muito pequena. Além disso neste capítulo sempre iremos trabalhar com diferenças de energia* (autovalores e energia total) de cálculos que possuem o mesmo grau de convergência. Considerando estes fatores, concluímos que o grau de convergência do cálculo é bastante satisfatório. Além de R_{kmax} , só alteramos o número de pontos k 's que foi diminuído em razão do aumento do tamanho das supercélulas.

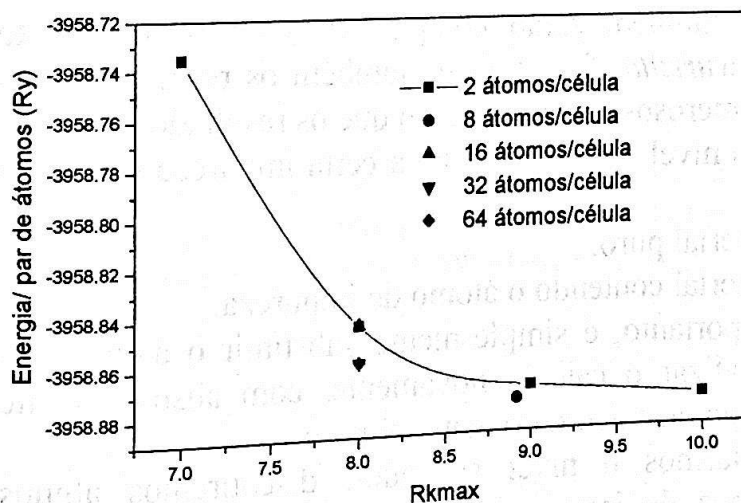


Figura 21. Estudo da convergência para os cálculos com 16, 32 e 64 átomos por célula unitária para o GaN. É apresentada a energia total por par de átomos em função do parâmetro R_{kmax} . Ainda são mostrados como referência os casos de 2 e 8 átomos por célula unitária.

* Para se estudar impurezas sempre realizamos dois cálculos, um para o sistema puro e outro para o mesmo sistema com a impureza. Isto será explicado na próxima seção

5.4 Obtenção do nível aceitador para o GaN:C_N e o AlN:C_N

Os níveis aceitadores induzidos pelo átomo de C substitucional ao N são tridegenerados nos materiais de estrutura *zincblend*, devido a simetria cúbica do sítio hospedeiro. O nível é ocupado por cinco elétrons ao invés de seis em razão do C ter um elétron a menos que o N. Podemos ver a representação esquemática deste nível na Figura 22 :

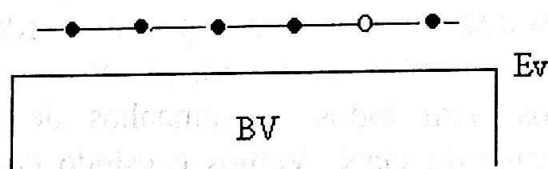


Figura 22. Representação esquemática do nível de energia aceitador induzido pelo átomo de C substitucional ao N. Os círculos preenchidos representam os elétrons, o círculo não preenchido representa um buraco e E_v denota o topo da banda de valência, BV.

Esta configuração é diferente nos materiais de estrutura *wurtzita*, em que o respectivo campo cristalino divide este tripleto em um singleto e um dubleto, devido a menor simetria. Embora acredite-se que os níveis aceitadores nos materiais de estrutura *zincblend* sejam um pouco mais rasos que os respectivos níveis nos materiais *wurtzita* [14], esta diferença deverá provavelmente ser pequena devido às semelhanças dos sistemas. Levando isto em conta, os nossos resultados também serão comparados com resultados teóricos de materiais na fase *wurtzita*, fase em que também os resultados experimentais são muito mais numerosos na literatura do que os resultados na fase cúbica.

Para obtenção do nível aceitador de uma certa impureza são realizados dois cálculos:

1. Cálculo do material puro;
2. Cálculo do material contendo o átomo de impureza.

O que fazemos portanto, é simplesmente substituir o átomo de N por um átomo de C e realizar o cálculo novamente, com absolutamente todos os parâmetros iguais ao do cálculo do material puro.

Antes de calcularmos o nível aceitador, discutiremos alguns aspectos relativos à presença da impureza do C na rede cristalina. Na Figura 23 apresentamos um plano de densidade de carga para o GaN:C_N .

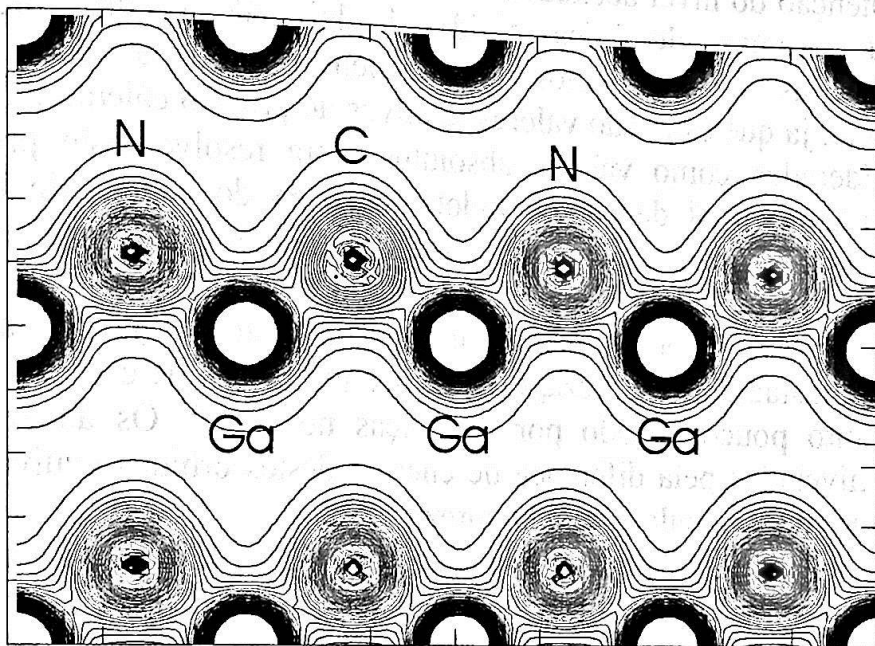


Figura 23. Densidade de carga num plano (110) do cálculo do GaN:C_N com a supercélula de 64 átomos. As linhas de carga estão separadas por 0.1 e/Å³.

Notamos que o átomo de C basicamente reconstrói as ligações sp^3 que o N realizava com os átomos de Ga, fazendo de certa forma o papel do átomo de N na rede cristalina. Como o método divide o espaço da célula primitiva com esferas centradas nos átomos, é possível se obter a carga eletrônica relativa a cada átomo e com isso fazer uma análise quantitativa* desta situação. Como o C tem um elétron a menos que o N é esperado que sua esfera apresente menos carga do que anteriormente quando a tínhamos ocupada pelo N. Isto realmente acontece, temos aproximadamente 1.28 elétron a menos na esfera e este aspecto pode inclusive ser notado na Figura 23, observando apenas a menor densidade de linhas de carga. Entretanto, o fato curioso é que as esferas dos átomos de Ga que são primeiros vizinhos do C ficam com cerca de 0.018 elétron a mais de carga do que anteriormente. Já os segundos e terceiros vizinhos permanecem com aproximadamente a mesma carga. Temos portanto, uma transferência de carga na região da impureza, do C para os átomos de Ga próximos. Para o AlN:C_N também acontece comportamento semelhante, com a transferência de carga da ordem de 0.019 elétron.

* Lembrando-se que as esferas são todas do mesmo tamanho.

Para obtenção do nível aceitador, ressaltamos inicialmente que necessitamos comparar estruturas eletrônicas obtidas de dois cálculos diferentes (puro e impuro). Mas não podemos simplesmente comparar os autovalores diretamente, já que estes são valores relativos ao próprio cálculo e não podem ser considerados como valores absolutos. Para resolver este problema, é escolhido um orbital de caroço (adotamos o $1s$ do cátion) de um átomo afastado da impureza como referência. Assumimos então, que este orbital deve ter o mesmo valor em energia do orbital correspondente para o caso do material puro. Isto pode ser considerado bem razoável já que além deste átomo ser afastado da impureza, escolhemos um orbital de caroço que espera-se ser muito pouco afetado por mudanças no cristal. Os autovalores são portanto nivelados pela diferença de energia destes orbitais equivalentes, do cálculo puro e do cálculo com a impureza.

Realizado este nivelamento, podemos começar a analisar a estrutura eletrônica dos materiais com a presença da impureza. Para se verificar as mudanças que o C impõe aos níveis eletrônicos, é mostrada na Figura 24 a densidade de estados para o GaN:C_N 32 átomos relativa apenas aos orbitais do C. Notamos que, analogamente ao papel do N (Figuras 8, 9 e 10 do Capítulo 3), o orbital $2s$ do C forma os estados mais profundos, próximos ao FBV e o orbital $2p$ do C contribui para estados na região do TBV. Mas temos duas diferenças fundamentais neste caso, considerando que o zero em energia está no TBV do GaN puro. Os estados $2s$ do C têm um pico de energia a -9.2 eV e não a -15 eV como no caso do N (Figura 9). Podemos dizer que isto se deve ao fato que os orbitais $2s$ do C e do N possuem energias atômicas distintas, e que quando formam o cristal dão origem a bandas também com energias diferentes. Mas o principal aspecto a se considerar é que o C provoca o aparecimento de estados na região do *gap* que, como podemos observar na densidade de estados da Figura 24, têm o caráter $2p$ do C. Desta forma, é verificado que o C substitucional ao N pode gerar um nível aceitador, e portanto ser adequado à dopagem tipo-p nos nitretos.

Como já foi discutido, vemos que o método adotado para o cálculo leva não a um nível de impureza mas sim a uma banda associada a impureza*. Portanto temos que inferir o nível aceitador a partir desta banda. Na Figura 25 apresentamos a perturbação que a inclusão do C provoca na região do TBV no caso do AlN 32 átomos, por exemplo.

* Para outros métodos, como por exemplo o método da Função de Green [8], temos um único nível e não uma banda associada à impureza.

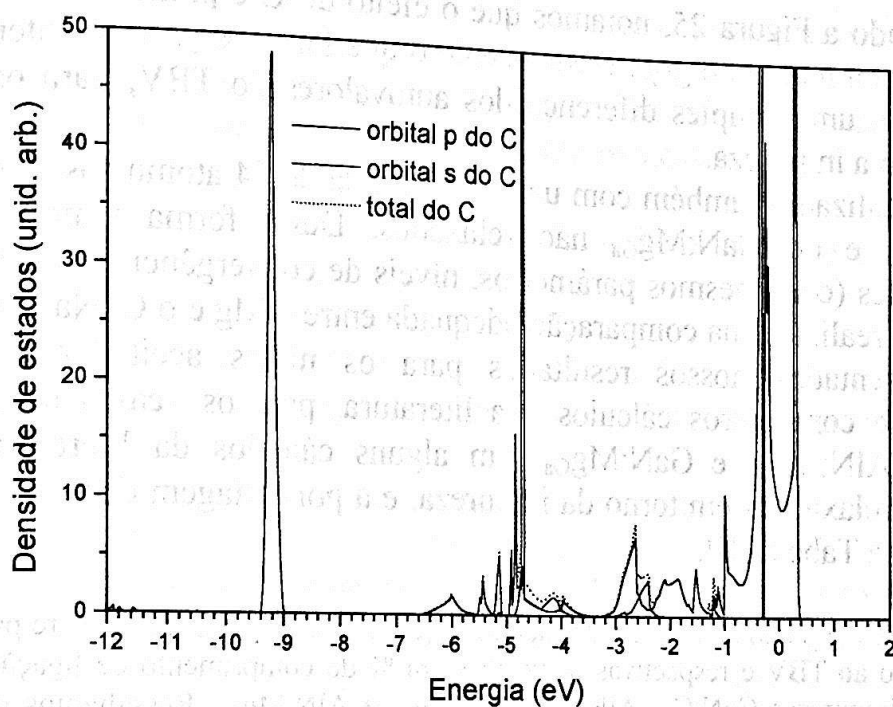


Figura 24. Densidade de estados para o GaN:C_N 32 átomos relativa apenas aos orbitais do C. O zero em energia corresponde ao TBV do cálculo do cristal puro.

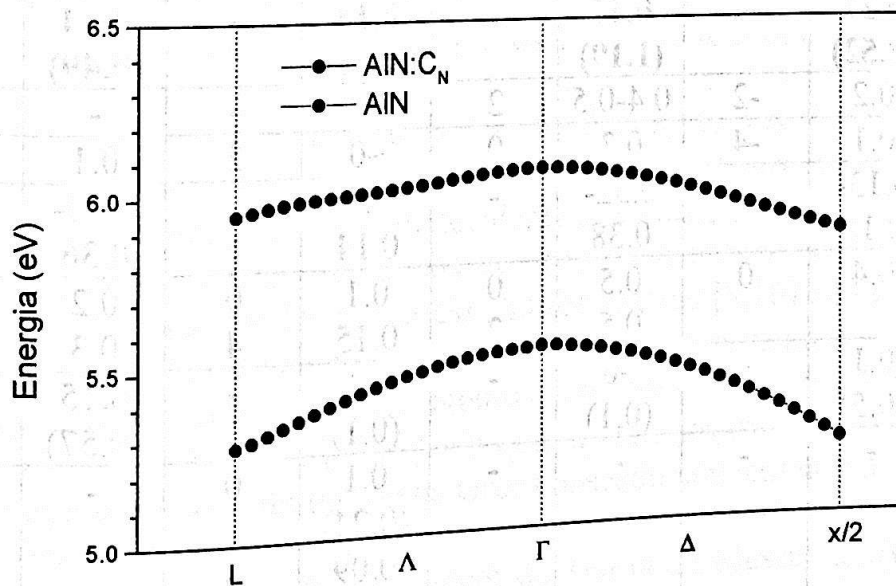


Figura 25. Comportamento da banda relativa ao TBV para o AIN e para o AIN:C_N, apenas na região próxima ao ponto Γ , no cálculo com 32 átomos.

Analisando a Figura 25, notamos que o efeito do C é praticamente mover a banda para a região do *gap*. Basicamente o que fazemos para se obter o nível aceitador é uma simples diferença dos autovalores do TBV, para os casos com e sem a impureza.

Foram realizados também com uma supercélula de 64 átomos os cálculos do $\text{AlN:Mg}_{\text{Ga}}$ e do $\text{GaN:Mg}_{\text{Ga}}$ não relaxados. Desta forma temos cálculos semelhantes (com mesmos parâmetros, níveis de convergência, etc), para que possamos realizar uma comparação adequada entre o Mg e o C. Na Tabela XII são apresentados nossos resultados para os níveis aceitadores obtidos, juntamente com outros cálculos da literatura, para os casos do AlN:C_N , GaN:C_N , $\text{AlN:Mg}_{\text{Ga}}$ e $\text{GaN:Mg}_{\text{Ga}}$. Em alguns cálculos da literatura foram incluídas relaxações em torno da impureza, e a porcentagem destas também é indicada na Tabela XII.

Tabela XII. Energia do nível aceitador neutro E_a (estado de carga negativa entre parênteses) com relação ao TBV e respectivas relaxações em % do comprimento de ligação para os casos das impurezas GaN:C_N , AlN:C_N , $\text{GaN:Mg}_{\text{Ga}}$ e $\text{AlN:Mg}_{\text{Ga}}$. Ressaltamos que nosso cálculo está em negrito e apenas os cálculos das referências 6 e 15 são para a fase *wurtzita*.

Fonte	GaN:C_N		AlN:C_N		$\text{GaN:Mg}_{\text{Ga}}$		$\text{AlN:Mg}_{\text{Ga}}$	
	E_a (eV)	%relax.*	E_a (eV)	%relax.	E_a (eV)	%relax.	E_a (eV)	%relax.
16AT	0.67	-	0.73	-	-	-	-	-
32AT	0.37	-	0.58	-	-	-	-	-
64AT	0.27 (0.52)	-	0.47 (1.19)	-	0.14 (0.18)	-	0.24 (0.49)	-
[6,15]	0.2	-2	0.4-0.5	2	-	-	-	-
[16]	0.1	-4	0.3	0	~0	2	0.1	7
[14]	0.13- 0.15	-	0.32- 0.38	-	0.12- 0.14	-	0.30- 0.36	-
[8 ^a]	0.4	0	0.5	0	0.1	0	0.2	0
[8 ^b]	0.1 (0.5)	-	~0 (0.1)	-	0.15 ~0 (0.1)	4 - -	0.3 0.15 (0.57)	7 - -
[13]	-	-	-	-	0.1 (0.24) 0.09 (0.11)	0 3	-	-

^a Cálculo com supercélula de 32 átomos

^b Método da função de Green

* O sinal "-" indica relaxação para dentro (*inward*).

Uma comparação absoluta dos valores é um tanto quanto complicada em razão das limitações e diferenças nos cálculos, mas podemos dizer que nossos resultados são da ordem de grandeza da maioria dos resultados da literatura. De qualquer forma, analisando-se inicialmente os nossos valores, vemos que algumas tendências podem ser estabelecidas :

- (a) O tamanho da supercélula tem considerável influência na posição do nível aceitador. Notamos que a medida que aumentamos seu tamanho o nível fica mais raso (aproxima-se ao TBV).
- (b) É clara a tendência do nível aceitador do C no AlN ser mais profundo do que em GaN, sendo esta característica também observada para o caso do Mg.
- (c) O nível aceitador do C é mais profundo do que o do Mg, tanto no GaN quanto no AlN.

Apesar de em nossos cálculos não termos incluídos efeitos de relaxação, as tendências (b) e (c) são também observadas nos resultados da literatura que incluem relaxações. A tendência (a) pode ser explicada pela menor interação entre impurezas vizinhas quando aumentamos o tamanho da supercélula e não deve ser afetada pela relaxação, já que cada supercélula (independentemente do tamanho) deve ser afetada da mesma forma. Se tivéssemos sistemas maiores, o nível aceitador provavelmente deveria convergir para um valor um pouco mais raso e já próximo ao do valor indicado para a supercélula com 64 átomos. Podemos portanto, considerar nosso maior sistema perfeitamente confiável para se estabelecer tendências, sendo da ordem de tamanho ou até maior (na maioria dos casos) do que os sistemas dos outros cálculos da literatura.

Antes de continuarmos a discutir os resultados, vamos fazer uma breve descrição dos cálculos da literatura que são apresentados. Os cálculos das referências [6,15] são dinâmicas moleculares quânticas, com pseudopotenciais utilizados para descrever os átomos que estão em uma supercélula com 72 átomos (com relaxação das posições). As referências [8,16] são relativos aos mesmos autores (Gorczyca, Svane e Christensen) que utilizam dois métodos, a abordagem da supercélula de 32 átomos em conexão com *LMTO* (*Linear Muffin-tin-orbital Method*) [8^a,16] em que são obtidos os níveis aceitadores e relaxações e o método da função de Green baseado também no *LMTO* [8^b,16] para a obtenção dos mesmos níveis e também de estados de carga. A referência [14] utiliza-se da abordagem da Teoria da Massa Efetiva para um vasto conjunto de parâmetros experimentais, e finalmente a referência [13] é um cálculo do próprio grupo do LNMS, análogo ao nosso com uma supercélula de 32 átomos, mas em que foram incluídas relaxações.

A tendência (b) é confirmada por quase todos os cálculos da literatura apresentados, com exceção da referência [8^b]. Pode-se dizer portanto que os resultados teóricos levam a acreditar que o C induz um nível aceitador mais profundo para o AlN do que para o GaN.

A posição dos níveis quando estes apresentam 6 elétrons, a que chamamos de estado negativo do aceitador, é mostrada na Tabela XII entre parênteses. Este cálculo é realizado simplesmente aumentando em um o número total de elétrons que são considerados para a ocupação dos níveis. A neutralidade de carga da célula é mantida pelo programa *FLAPW*, através da distribuição uniforme na região intersticial de uma carga eletrônica positiva. Pode-se notar que quando o nível tridegenerado é totalmente ocupado, este tende a se tornar mais profundo. Isto é devido basicamente ao aumento da repulsão Coulombiana causada por um elétron a mais no sistema. Consideramos nosso resultado satisfatório, já que esta tendência fica bem clara. Mas como já ressaltamos, a comparação absoluta dos valores com os resultados dos outros cálculos, que neste caso são as referências [8^b] e [13] não leva a valores muito próximos.

A tendência (c) é realmente a mais questionável, embora os cálculos apresentados na Tabela XII levem à ela, com exceção da referência [8^b] para o caso do AlN. Com o objetivo de discuti-la, apresentamos na Tabela XIII os resultados experimentais para a energia de ativação do Mg e do C em GaN-c (cúbico) e GaN-w (*wurtzita*).

Tabela XIII. Resultados experimentais para a energia de ativação do Mg e do C em GaN-c (cúbico) e GaN-w (*wurtzita*).

Impureza/material	Energia de ativação do Aceitador (eV)
C em GaN-w [5]	0.23
C em GaN-w [10]	0.09
C em GaN-c [17]	0.21
Mg em GaN-w [18]	0.17
Mg em GaN-w [19]	0.18
Mg em GaN-w [20]	0.16
Mg em GaN-w [21]	0.24
Mg em GaN-c [22]	0.23

Antes de discutirmos os resultados, ressaltamos que experimentalmente é uma tarefa complicada tentar associar ao nível medido sua real origem, já que impurezas contaminadoras que se encontram na amostra. Deste ponto de vista, resultados teóricos podem ser bastante úteis, principalmente para tornar esta identificação um pouco mais clara. No entanto, um aspecto bastante importante a se destacar é que não podemos comparar nossos resultados, que se baseiam em autovalores da equação de Kohn-Sham, diretamente com os resultados experimentais, os quais estão associados na verdade a uma transição entre o estado neutro e o estado de carga negativo da impureza (transição 0/-). Ressaltamos ainda que na Tabela XIII apresentamos resultados relativos somente à medidas ópticas, ou seja, em que o estado de carga negativo é não relaxado [13].

Analisando a Tabela XIII, notamos que não é realmente possível determinar quem é o aceitador mais raso, se o C ou o Mg do ponto de vista experimental. Os resultados nos materiais cúbicos das referências [17,22] apontam uma leve tendência para o C ser mais raso, e para a fase *wurtzita* os resultados [5,10] para o C são bastante diferentes a ponto de levarem a tendências distintas quando comparados aos resultados para o Mg [18-20]. Se levarmos em conta o resultado da referência [21] o C será mais raso do que o Mg em GaN.

A questão, portanto, está ainda em aberto até este momento, mas temos que enfatizar que os resultados teóricos, inclusive o nosso, apontam para o Mg como apresentando o nível aceitador mais raso.

5.5 Obtenção do nível aceitador para o sistema $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{C}_\text{N}$

A partir do cálculo da impureza substitucional de C em GaN e AlN, nosso próximo passo foi o de tentar inferir o que ocorre num material intermediário entre estes dois nitretos, que corresponde à liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e que já foi simulada no Capítulo 4*. Mas esta simulação envolve a soma das complicações de se simular uma liga e da simulação de impurezas. Temos que ter supercélulas grandes para simular a impureza juntamente com o problema das inúmeras possíveis configurações associadas a uma liga. Considerando estes fatores, e notando que tínhamos que realizar um número razoável de cálculos, foram adotadas supercélulas de 16 átomos. Como pôde ser verificado

* Foram feitas também simulações no sentido da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Mas devido aos problemas com o seu *gap*, que se torna muito pequeno a medida que *x* aumenta, fica difícil de se simular impurezas aceitadoras em razão destas elevarem o TBV, fazendo com que estados da condução tenham energias menores que os estados de valência. Em razão disto, não chegamos a resultados conclusivos para esta liga.

na seção anterior, para este tamanho de supercélula ainda se tem uma certa interação indesejável entre impurezas vizinhas. Mas, como o objetivo principal é estabelecer uma tendência para o nível aceitador, este tamanho já é mais do que razoável. Além disso, temos um custo computacional bem menor, o que permite a viabilidade de se realizar o estudo.

Com uma supercélula de 16 átomos, podemos simular as concentrações de 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 e 1. Já temos os resultados para os extremos 0 e 1, pois se constituem nos cálculos da seção anterior. Foram simuladas as concentrações de 0.125, 0.25 e 0.375 por uma configuração apenas, em que foi adotado como critério para a escolha da configuração o de se tomar aquela de mais alta simetria, para facilitar o cálculo. Para a concentração 0.5 foi realizado efetivamente um estudo com todos os possíveis tipos de vizinhança para o átomo de C. Foi adotada esta concentração para realizar este estudo, devido à mesma apresentar o maior número de configurações possíveis. Salientamos ainda que optamos por estudar apenas ligas com baixas concentrações de Al, porque estas correspondem às que efetivamente se conseguem dopar com maior eficiência [23].

Apresentamos na Figura 26 a base de 16 átomos associada a cada configuração, com o *gap* relativo ao material puro e o respectivo nível aceitador. Notamos, inicialmente, uma pequena influência da configuração no valor do *gap* do material puro*. Apesar destes desvios, lembramos que foram conseguidos bons valores de *bowing* para a liga $Al_xGa_{1-x}N$ e também para a liga $In_xGa_{1-x}N$ no capítulo anterior, embora nossos cálculos não levassem estes efeitos em conta. Observando os resultados para os níveis aceitadores, notamos que estes realmente sofrem uma forte influência da configuração, ou seja, dos tipos de átomos que fazem as ligações com o C. O nível mais profundo é aquele que corresponde à primeira vizinhança do C sendo formado por átomos de Ga (configuração c3) e o mais raso à primeira vizinhança de Al (configuração c2), sendo que os outros níveis para as outras 3 configurações (configurações c1, c4 e c5) apresentam valores intermediários. Este comportamento é até certo ponto estranho já que, como vimos, o $GaN:C_N$ apresenta um nível mais raso do que $AlN:C_N$. Temos, portanto, que os efeitos de segundas e terceiras vizinhanças à impureza também são bastante significativos para influenciar a posição do nível aceitador.

Com base nestes resultados, observamos que as ligas constituem sistemas bem complicados para se realizar previsões a partir de cálculos mais simples e suas possíveis interpolações, como foi efetuado neste trabalho. Entretanto, vale a pena mencionar que este tipo de estudo tem sido realizado também por

* As configurações c2-c3 e c4-c5 são equivalentes para o material sem a presença da impureza.

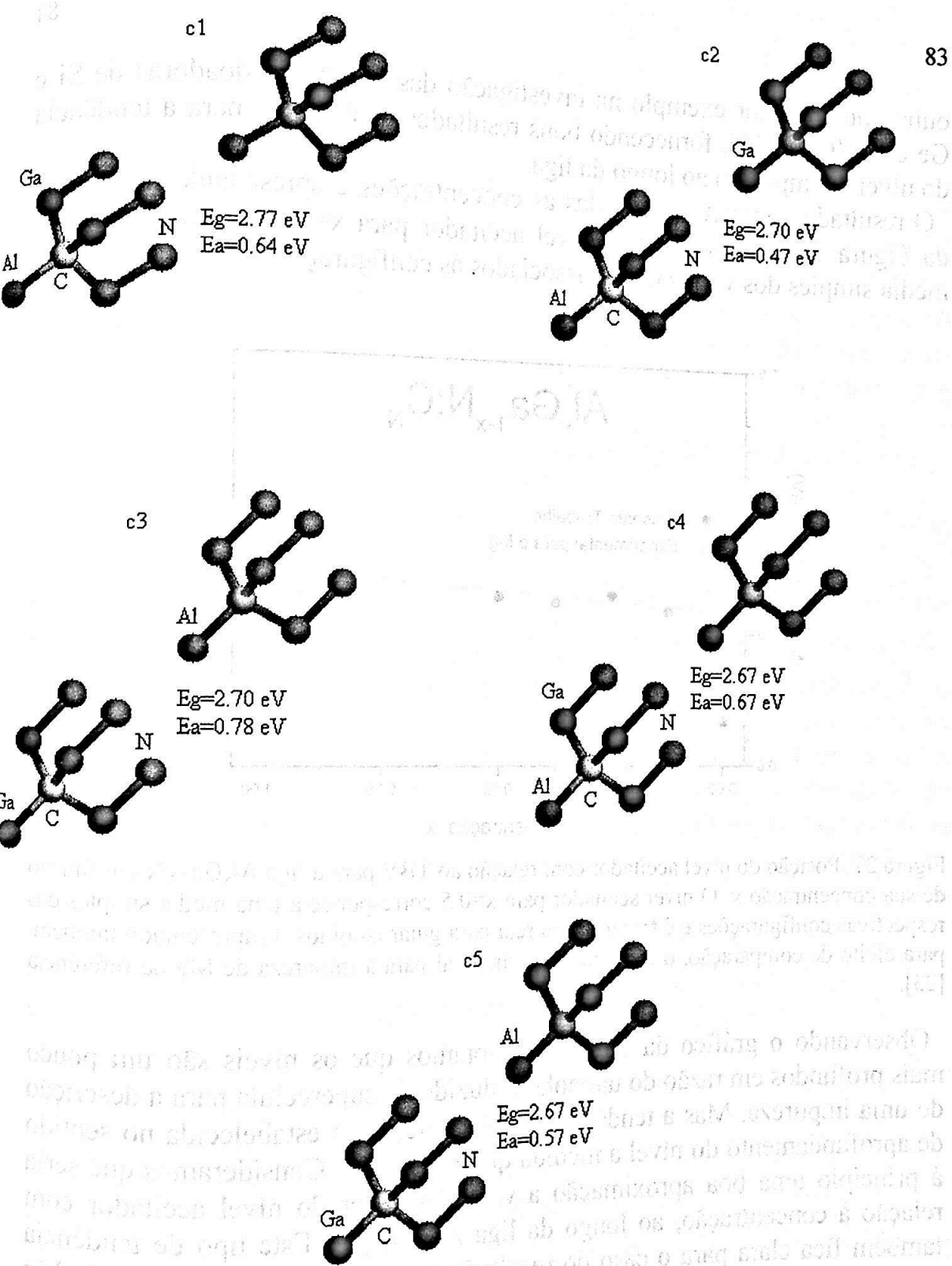


Figura 26. Configurações calculadas para a liga $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$. São apresentados o *gap* associado ao *bulk* em cada caso e a energia do nível aceitador induzido pelo C, relativa ao TBV.

outros autores, por exemplo na investigação das impurezas doadoras de Si e Ge em AlGa_xN [15], fornecendo bons resultados qualitativos para a tendência do nível de impureza ao longo da liga.

O resultado completo para todas as concentrações é apresentado no gráfico da Figura 27. Para se obter o nível aceitador para $x=0.5$ foi realizada uma média simples dos vários níveis associados às configurações estudadas.

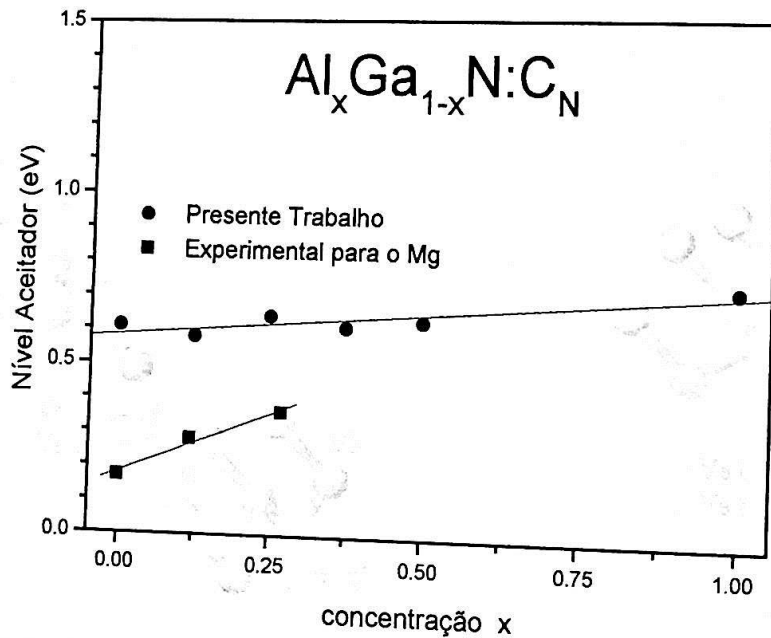


Figura 27. Posição do nível aceitador com relação ao TBV para a liga $Al_xGa_{1-x}N$ em função de sua concentração x . O nível aceitador para $x=0.5$ corresponde a uma média simples das respectivas configurações e é traçada uma reta para guiar os olhos. É apresentado também, para efeito de comparação, o resultado experimental para a impureza de Mg da referência [23].

Observando o gráfico da Figura 27, notamos que os níveis são um pouco mais profundos em razão do tamanho reduzido da supercélula para a descrição de uma impureza. Mas a tendência do nível fica bem estabelecida no sentido de aprofundamento do nível a medida que x aumenta. Consideramos que seria à princípio uma boa aproximação a variação linear do nível aceitador com relação à concentração, ao longo da liga $Al_xGa_{1-x}N$. Este tipo de tendência também fica clara para o caso do resultado experimental da impureza de Mg que é apresentado na Figura 27 para efeito de comparação.

Estudos teóricos e experimentais de impurezas na liga $Al_xGa_{1-x}N$ são ainda bastante escassos. Do ponto de vista experimental, os poucos resultados existentes na literatura são em geral obtidos para amostras com baixas concentrações de Al ($x < 0.3$) e para a fase *wurtzita* dos nitretos [23].

5.6 Cálculo da energia de formação (E_f)

A expressão (73) estabelece a relação existente entre a energia de formação de uma impureza e a sua respectiva concentração no material. Se a impureza tiver uma alta E_f , significa que só poderá ser obtida em baixas concentrações, o que a inviabilizará como dopante. Mesmo que possua baixa energia de ativação, não poderá fornecer portadores em um número aceitável. Esta quantidade é então de vital importância quando se deseja testar um certo átomo como impureza.

Definimos inicialmente o potencial termodinâmico de Planck Ω [24],

$$\Omega = E + PV - TS - \sum_i \mu_i n_i, \quad (74)$$

para um dado sistema físico, que troca n_i átomos (elétrons) da espécie i com seus correspondentes reservatórios que possuem potenciais químicos μ_i . Na expressão (74) temos ainda que os parâmetros internos do sistema são E a energia interna, P a pressão, V o volume e S a entropia. Como o modelo adotado para o estudo do sistema se constitui de um cristal infinito, estes parâmetros serão definidos por célula primitiva. A energia de formação de uma impureza é definida como a diferença entre os potenciais termodinâmicos de Planck Ω entre o sistema com a impureza e o respectivo sistema puro. Antes de efetuarmos esta diferença, assumimos que a pressão externa é nula e que a variação de entropia entre os sistemas com e sem a impureza pode ser considerada desprezível*. Tomando o caso do GaN:C_N como exemplo, obtemos a seguinte energia de formação

$$E_f = E(\text{GaN} : C_N) - E(\text{GaN}) - \mu_C + \mu_N \pm n_e \mu_e, \quad (75)$$

em que o último termo leva em conta possíveis estados de carga da impureza, com a troca de elétrons (em número igual a n_e) com um reservatório que tem como potencial químico o próprio nível de Fermi do sistema (μ_e). As energias totais dos sistemas com a impureza, $E(\text{GaN} : C_N)$, e sem a impureza, $E(\text{GaN})$, podem ser obtidas diretamente com o cálculo FLAPW, que se constitui como já foi dito, mas que vale a pena ressaltar, em um cálculo de primeiros princípios e que portanto não se utiliza de nenhum parâmetro

* A respectiva discussão se encontra na referência [25]

ajustável ou dado experimental. Utilizamos as energias totais relativas aos sistemas com 64 átomos.

Já os potenciais químicos dependem fundamentalmente das condições de crescimento (como a fonte de átomos, situação experimental, etc), sendo a energia de formação dada em sua função. Inicialmente iremos considerar o caso das impurezas neutras, em que o último termo da expressão (74) é nulo pois não há troca de elétrons.

Para estabelecer os possíveis valores do potencial químico consideramos sempre o sistema em equilíbrio termodinâmico, ou seja, a sua energia interna é mínima e a sua entropia é máxima. Será feita a análise para o caso do GaN, com os resultados podendo ser aplicados aos outros sistemas estudados.

Quando o material é crescido, temos várias fases que coexistem ao mesmo tempo. O potencial químico para uma dada espécie atômica tem que ser o mesmo para todas as fases que compõem o sistema. Esta condição estabelece certos limites para o potencial químico. Por exemplo, se o GaN é crescido em condições com excesso de Ga, será formado um precipitado de Ga *bulk* (Ga^{bulk}) e conseqüentemente o potencial químico do Ga não poderá exceder o potencial químico desta fase,

$$\mu_{Ga} \leq \mu_{Ga}^{bulk} \quad (76)$$

Da mesma forma, isto ocorre para cada espécie do sistema. Ao mesmo tempo que estão limitados, os potenciais químicos do Ga, N e GaN estão ligados entre si, fazendo com que a análise possa ser feita em função de apenas um deles. Obrigatoriamente (dado o equilíbrio), eles obedecem a seguinte relação

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{GaN} \quad (77)$$

Se pensarmos agora no processo de crescimento do GaN, em que são envolvidos o Ga *bulk*, N *bulk*, e o próprio GaN ($\text{Ga}^{bulk} + \text{N}^{bulk} \rightarrow \text{GaN}$), escrevemos a seguinte expressão para a respectiva variação de energia deste processo

$$dE = TdS - PdV + d\tilde{N}(\mu_{Ga}^{bulk} + \mu_N^{bulk} - \mu_{GaN}), \quad (78)$$

sendo que os potenciais químicos podem ser colocados em evidência porque a variação do número de partículas é proporcional aos coeficientes estequiométricos da reação. Considerando a não variação do volume no

processo e o estado de equilíbrio do sistema ($dE = 0$), conseguimos mais uma relação para o potencial químico do GaN, dada por

$$\mu_{Ga}^{bulk} + \mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN} = \mu_{GaN}, \quad (79)$$

sendo ΔH_{GaN} o termo restante da equação $\left(\frac{TdS}{d\tilde{N}}\right)$, o qual é chamado de calor (ou entalpia) de formação do GaN, que no caso geral tem valor negativo para todos os compostos estáveis.

Juntando as expressões (76) e (79), conseguimos uma expressão que relaciona os potenciais químicos do Ga e do N sem a presença do potencial químico do GaN

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{Ga}^{bulk} + \mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN}, \quad (80)$$

Temos portanto que para expressarmos a energia de formação, precisamos apenas de um potencial químico, com seu limite inferior podendo ser obtido diretamente pela relação (80). Por exemplo, em condições de excesso de Ga ($\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulk}$) o potencial químico do N será dado por

$$\mu_N = \mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN}, \quad (81)$$

e conseqüentemente os limites serão

$$\mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN} \leq \mu_N \leq \mu_N^{bulk}. \quad (82)$$

Embora aparentemente a teoria para o cálculo da energia de formação já esteja bem estabelecida, ressaltamos que existe um problema. Não temos os potenciais químicos que são exigidos neste cálculo. Para contornar este obstáculo, utilizaremos o conceito da energia de coesão da fase cristalina para todos os compostos, que será denotada por $\hat{\mu}$, ao invés do potencial químico diretamente. Os valores destes parâmetros, para os compostos utilizados, são bem estabelecidos na literatura, e sua relação com o potencial químico dada pela energia atômica do átomo livre E^{AT} , através da seguinte expressão

$$\mu^{bulk} = \hat{\mu}^{bulk} + E^{AT}. \quad (83)$$

É importante notar que, o cálculo com esta mudança de variável é totalmente equivalente ao anterior, pois não alteramos o fato dos limites do potencial químico corresponderem às fases cristalinas Ga^{bulk} e N^{bulk} . Podemos reescrever, portanto, a expressão (75) em termos da energia de coesão da fase cristalina :

$$E_f = E(GaN : C_N) - E(GaN) - \hat{\mu}_C - E_C^{AT} + \hat{\mu}_N + E_N^{AT}, \quad (84)$$

com $\hat{\mu}_N$ podendo variar nos seguintes limites

$$\hat{\mu}_N^{bulk} + \Delta H_{GaN} \leq \hat{\mu}_N \leq \hat{\mu}_N^{bulk}, \quad (85)$$

analogamente ao potencial químico. Já $\hat{\mu}_C$ é fixo, dado que o C não forma nenhum composto com o Ga ou com o N, não dependendo portanto se o sistema é crescido com excesso de Ga ou de N. Para seu valor é utilizada sua fase *bulk* (grafite) como referência. Com isso já temos todos os elementos necessários para o cálculo da energia de formação do C no GaN, e também para os outros nitretos, que são totalmente análogos.

Para o cálculo da energia de formação da impureza de Mg, temos a seguinte expressão, para o caso do GaN

$$E_f = E(GaN : Mg_{Ga}) - E(GaN) - \hat{\mu}_{Mg} - E_{Mg}^{AT} + \hat{\mu}_{Ga} + E_{Ga}^{AT}. \quad (86)$$

A energia de coesão do Ga ($\hat{\mu}_{Ga}$) é definida da mesma forma anterior. Já $\hat{\mu}_{Mg}$ não pode ser tomada fixa como no caso do C, pois em condições de excesso de N temos a formação do composto Mg_3N_2 . Se seguirmos os mesmos procedimentos anteriores, obteremos a seguinte relação para a energia de coesão do Mg

$$3\hat{\mu}_{Mg} + 2\hat{\mu}_N = 3\hat{\mu}_{Mg}^{bulk} + 2\hat{\mu}_N^{bulk} + \Delta H_{Mg_3N_2}. \quad (87)$$

Utilizando a expressão (87) acima em conjunto com a expressão (80), expressamos a energia de coesão do Mg em função apenas de $\hat{\mu}_{Ga}$, e portanto chegamos à forma final para a energia de formação da impureza de Mg,

$$E_f = E(\text{GaN} : \text{Mg}_{\text{Ga}}) - E(\text{GaN}) - E_{\text{Mg}}^{\text{AT}} + E_{\text{Ga}}^{\text{AT}} - \hat{\mu}_{\text{Mg}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{3} \Delta H_{\text{Mg}_3\text{N}_2} + \frac{2}{3} \hat{\mu}_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} + \frac{2}{3} \Delta H_{\text{GaN}} + \frac{1}{3} \hat{\mu}_{\text{Ga}} \quad (88)$$

Com as expressões para a energia de formação do estado de carga neutro já definidas para as impurezas de C e Mg, apresentamos os resultados finais para todos os casos, juntamente com a respectiva variação possível da energia de coesão na Tabela XIV.

Tabela XIV. Energias de formação E_f juntamente com os respectivos intervalos de variação da energia de coesão, para os casos dos sistemas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga} e AlN:Mg_{Ga}.

Sistema	E_f (eV)	Intervalo de $\hat{\mu}$ (eV)
GaN:C _N	$8.25 + \hat{\mu}_N$	$-6.52 \leq \hat{\mu}_N \leq -4.92$
AlN:C _N	$9.72 + \hat{\mu}_N$	$-8.20 \leq \hat{\mu}_N \leq -4.92$
GaN:Mg _{Ga}	$2.73 + \frac{\hat{\mu}_{\text{Ga}}}{3}$	$-4.41 \leq \hat{\mu}_{\text{Ga}} \leq -2.81$
AlN:Mg _{Al}	$4.87 + \frac{\hat{\mu}_{\text{Al}}}{3}$	$-6.67 \leq \hat{\mu}_{\text{Al}} \leq -3.39$

Os valores utilizados nos cálculos para as energias atômicas, calor de formação e energia de coesão da fase cristalina estão explicitados no Apêndice E. Os resultados da Tabela XIV, são apresentados de uma forma sintética no gráfico da Figura 28, em que é possível analisar de uma maneira mais clara o comportamento das energias de formação, em função das condições de crescimento. Notamos que para o caso do GaN, o Mg tem uma energia de formação menor em quase todo intervalo, sendo que só para o caso de excesso de Ga, as energias são da mesma ordem. Para o AlN porém, temos duas situações bem distintas, se temos mais Al no sistema o C é favorecido, caso contrário (ou seja, temos mais N) o Mg é favorecido. Uma observação importante a se fazer é que resultados preliminares para o GaN [26], obtidos com super-células de 32 átomos, apresentavam claramente a tendência do C ser favorecido em relação ao Mg para condições de excesso de Ga. Ressaltamos no entanto, que os resultados aqui apresentados são mais precisos e foram obtidos de maneira mais cuidadosa com relação aos parâmetros de

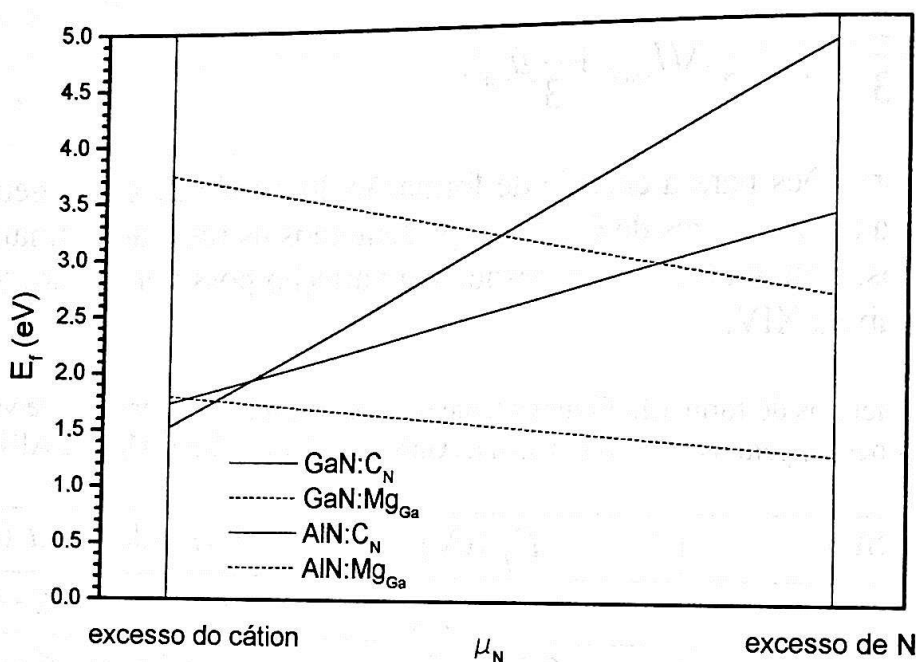


Figura 28. Variação da energia de formação do estado neutro com as condições de crescimento para os sistemas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga} e AlN:Mg_{Ga}.

convergência, e que acreditamos serem mais confiáveis que os anteriores.

Apesar de não termos feito relaxações no sistema com o método *FLAPW*, podemos especular à respeito dos seus eventuais efeitos. Naturalmente, em um sistema em que é feita a relaxação das posições, a energia total será menor do que no respectivo sistema não relaxado. Como conseqüência, a energia de formação também será menor, o que pode ser verificado em qualquer expressão para calculá-la. A questão que se apresenta, portanto, é se as relaxações dos sistemas com C e Mg são diferentes a ponto de alterar a tendência indicada pelos nossos resultados.

Um primeiro indício para se tentar prever a relaxação é o raio covalente da impureza (ver Tabela XI). Podemos dizer baseados neste critério que à princípio o Mg deve relaxar mais, pois sua diferença de tamanho com relação ao Ga é mais significativa do que do C em relação ao N. Observando os resultados da Tabela XII para relaxações, notamos que esta tendência é confirmada claramente para o AlN. Para o GaN temos dois cálculos contraditórios ([8] e [16], curiosamente do mesmo autor), um indicando maior relaxação para o C e o outro para o Mg. Mas ressaltamos que o cálculo [8] é mais recente. Além disso os efeitos de relaxações para o C em GaN e

AlN foram investigados no grupo do LNMS utilizando-se de outro método de primeiros princípios, o pseudopotencial-VASP (“Vienna Ab initio Simulation Package”) [27], obtendo-se resultados que confirmam uma maior relaxação para o C em AlN: 2.5 % para primeiros vizinhos, 1.4 % para segundos vizinhos; e ~ 0 para primeiros e segundos vizinhos para o GaN [26].

Consideramos, assim, bem razoável desconsiderar o resultado da referência [13] para a análise. Concluimos, portanto, que como efeito de possíveis relaxações no caso do AlN, o C seja favorável com relação ao Mg em condições com excesso de Al, ou próximas a isto. Já para o caso do GaN o Mg deve ser favorável em todas as condições estequiométricas de crescimento, principalmente para condições de excesso de N, e o C podendo apresentar uma energia de formação da ordem do Mg apenas para as condições de excesso de Ga.

Apresentamos na Tabela XV resultados significativos de cálculos de energia de formação dos sistemas estudados neste trabalho. Analisando os resultados da literatura, notamos que estes são, em valor absoluto, bem diferentes entre si.

Tabela XV. Resultados da literatura para energia de formação dos sistemas estudados, para as condições de excesso do cátion e excesso de N. O nosso resultado é apresentado em negrito.

Sistemas	E_f (eV)	
	Excesso do Cátion	Excesso do N
GaN:C _N	1.73^a , 2.6 ^b , 1.1 ^d	3.33^a , 4.5 ^b , 2.8 ^d , 4.24 ^c
GaN:Mg _{Ga}	1.79^a , 1.0 ^b	1.26^a , 0.6 ^b , 2.4 ^c , 1.4 ^e
AlN:C _N	1.52^a , 1.9 ^b , 0.5 ^d	4.8^a , 5.8 ^b , 3.8 ^d
AlN:Mg _{Al}	3.74^a , 2.5 ^b	2.64^a , 0.16 ^b

^a **Presente trabalho**

^b Referência [8]

^c Referência [4]

^d Referência [6]

^e Referência [28]

Isto se deve à grande quantidade de parâmetros que têm de ser escolhidos, e que podem ser diferentes de cálculo para cálculo. Consideramos porém, que a parte importante a se extrair dos resultados sejam as tendências e não os valores absolutos. Com este ponto de vista, serão analisados os resultados da literatura. O cálculo da referência [8] é o mais adequado a se comparar com os nossos resultados pois é o único que faz cálculos para o C e Mg simultaneamente. Para o GaN, ele estabelece que para quaisquer condições de crescimento, o Mg tem uma energia de formação mais baixa, diferentemente do nosso cálculo que estabelece para a condição de excesso de Ga energias da mesma ordem. Isto pode ser explicado naturalmente dentro da análise anterior (Tabela XII), pelas suas respectivas relaxações, que indicam para o sistema GaN:C_N uma relaxação nula e que o GaN:Mg_{Ga} tem uma relaxação de 4% do comprimento de ligação. No caso do AlN, as tendências são parecidas, e mostram que para condições de excesso de Al ou próximas, o C é favorecido energeticamente com relação ao Mg. Dos outros cálculos o único que estabelece uma comparação do C com o Mg é o da referência [28], confirmando que a energia de formação do Mg em GaN é bem menor do que do a do C (1.40 eV e 4.24 eV, respectivamente) em condições de excesso de N.

Como pode ser visto na seção 5.4, o nível aceitador introduzido no *gap* pela impureza de C é tridegenerado e ocupado por 5 elétrons. Se este nível for ocupado por mais um elétron temos o chamado estado de carga negativo da impureza. Como último resultado apresentamos a energia de formação para os estados de carga da impureza. Da mesma forma que o estado neutro, fazemos a diferença entre os potenciais termodinâmicos de Planck Ω para o sistema com a impureza carregada e o respectivo sistema puro. Mas como já temos a energia de formação do sistema puro calculada, é conveniente escrever a energia de formação do sistema carregado em função da energia do sistema neutro, exemplificado para o GaN:

$$E_f^- = E_f^0 + E(\text{GaN} : C_N^-) - E(\text{GaN} : C_N^0) - \mu_e, \quad (89)$$

sendo nesta notação E_f^0 a energia de formação do estado neutro de carga que já foi calculada. O nível de Fermi μ_e vai variar de zero até o valor do *gap* que adotaremos como sendo o valor teórico. Um detalhe a se comentar é que a diferença da energia total na expressão (89) é feita com relação ao TBV do respectivo cálculo com a impureza neutra. Apresentamos portanto os resultados para todos os sistemas estudados na Tabela XVI.

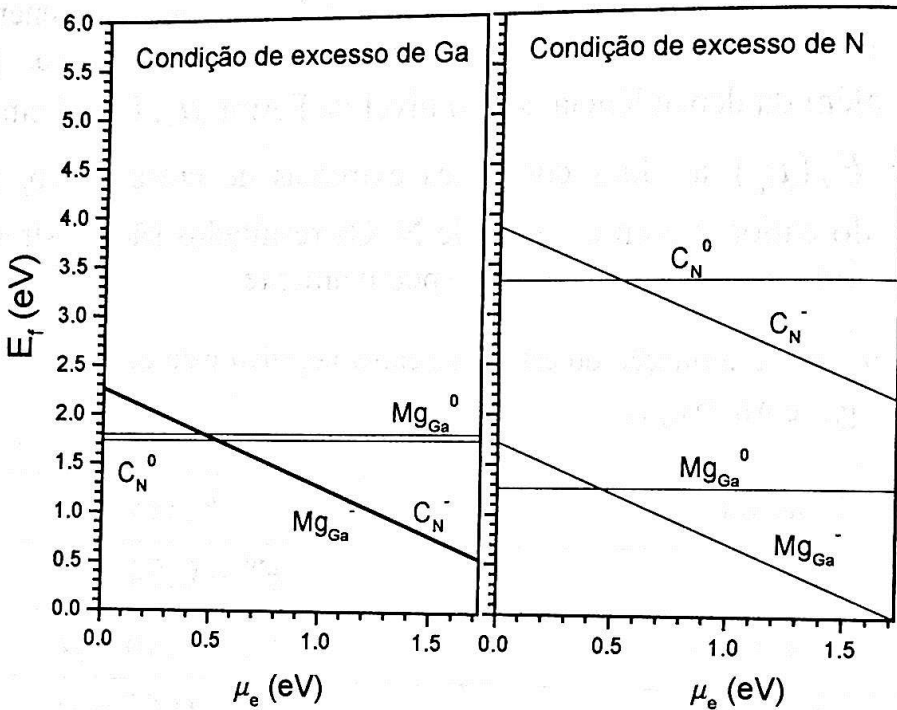
Antes de analisarmos os estados de carga, notamos que sua energia de formação depende indiretamente das condições de crescimento, já que E_f^0 depende, além da dependência com o nível de Fermi μ_e . Escolhemos para exemplificar $E_f^-(\mu_e)$ as duas condições extremas de crescimento, ou seja com excesso do cátion e com excesso de N. Os resultados são mostrados nas Figuras 29a e 29b, para o GaN e AlN, respectivamente.

Tabela XVI. Energia de formação do estado de carga negativo para os sistemas GaN:C_N, AlN:C_N, GaN:Mg_{Ga} e AlN:Mg_{Al}.

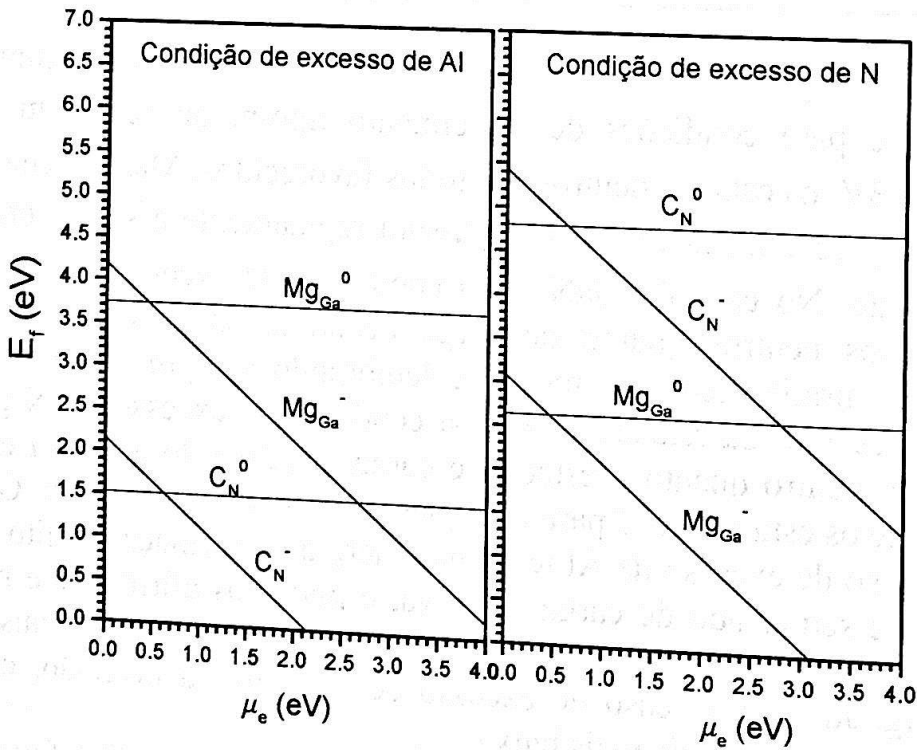
Sistemas	$E_f^-(\text{eV})$
GaN:C _N	$E_f^0 + 0.54 - \mu_e$
GaN:Mg _{Ga}	$E_f^0 + 0.46 - \mu_e$
AlN:C _N	$E_f^0 + 0.63 - \mu_e$
AlN:Mg _{Al}	$E_f^0 + 0.45 - \mu_e$

Analisando as Figuras 29a e 29b, notamos como características comuns a todas elas que para condições de crescimento tipo-p, ou seja com o μ_e próximo ao TBV, os estados neutros são todos favorecidos. Mas a medida que aumenta-se μ_e os estados carregados passam rapidamente a ser favorecidos energeticamente. No caso do GaN, para condições de excesso de Ga, tanto para os estados neutros quanto de carga negativa, as energias das duas impurezas são praticamente as mesmas, lembrando sempre os aspectos já discutidos a respeito da relaxação. Para a condição de excesso de N porém, tanto o estado neutro quanto o estado de carga negativa do Mg têm energia mais baixa que os estados do C para qualquer valor do nível de Fermi. O C em AlN para o caso de excesso de Al tem uma energia de formação muito baixa, principalmente seu estado de carga negativa, e podemos afirmar que mesmo levando os efeitos de relaxação em consideração, ele terá energia mais baixa do que o Mg. Já para o caso de excesso de N, temos a inversão, com os estados do Mg tendo energia mais baixa.

Resumindo os resultados, temos que o único caso em que o C é favorecido claramente com relação ao Mg é a condição de excesso de Al. Para o C em GaN, podemos dizer que sua energia de formação é da ordem de grandeza da energia do Mg para as condições de crescimento de excesso de Ga. Por



(a)



(b)

Figura 29. Energia de formação para os estados de carga negativo e neutro das impurezas de C e Mg no GaN (a) e AlN (b), cada uma para condições de crescimento de excesso do cátion e excesso de N, como função do nível de Fermi μ_e .

último, seria interessante mencionarmos ainda que, os cálculos de energia de formação efetuados aqui, embora levem em conta um aspecto experimental importante, ou seja as condições de crescimento com excesso do cátion e do N, não incluem outros aspectos mais adversos encontrados quando estes materiais são crescidos. Por exemplo, é sabido que na produção dos nitretos na fase *wurtzita* utilizando a técnica de *MOCVD* (*Molecular Organic Chemical Vapor Deposition*), o crescimento é realizado numa “atmosfera” de N. Portanto, a formação de vacâncias de N (V_N) é certamente desfavorecida (energia de formação alta). O cálculo teórico da referência [8], por exemplo, indica o valor de $E_f \sim 4.6$ eV para V_N em GaN (condição de excesso de N). Neste caso então, admitindo a “inexistência” de vacâncias de N, a impureza de Mg substituindo o Ga passa a ser bastante favorecida. Por outro lado, no crescimento por *MBE* (*Molecular Beam Epitaxy*) da fase cúbica do GaN, por exemplo, a necessidade da condição de excesso de Ga certamente desfavorece a existência de vacâncias de Ga, permitindo que o C substituindo o N passe a ser uma alternativa no mínimo competitiva a do Mg substituindo o Ga. De fato, o cálculo da Ref. [8] indica os valores de $E_f \sim 2.7$ eV para V_N e $E_f \sim 8.2$ eV para V_{Ga} , na condição de excesso de Ga.

5.7 Referências do Capítulo 5

- [1] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [2] C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, S. J. Pearton, and W. S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1995).
- [3] U. Birkle, M. Fehrer, V. Kirchner, S. Einfeldt, D. Hommel, S. Strauf, P. Michler, and J. Gutowski, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G 5.6 (1999).
- [4] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.* **85**, 3003 (1999).
- [5] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, and B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1298 (1995).
- [6] P. Boguslawski, E. L. Briggs, and J. Bernholc, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 233 (1996).
- [7] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- [8] I. Gorczyca, A. Svane, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **60**, 8147 (1999).
- [9] *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., edited by J. A. Dean (MacGraw-Hill, New York, 1985).

- [10] G. B. Ren, D. J. Dewsnip, D. E. Lacklison, J. W. Orton, T. S. Cheng, and C. T. Foxon, *Materials Science and Engineering* **B43** 242 (1997).
- [11] M. Lisker, A. Krtschil, H. Witte, J. Christen, A. Krost, U. Birkle, S. Einfeldt, and D. Hommel, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 593 (1999).
- [12] C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **55**, 12995 (1997).
- [13] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, L. E. Ramos, A. Tabata, J. L. P. Castineira, and D. J. As, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 541 (1999).
- [14] F. Mireles and S. E. Ulloa, *Phys. Rev. B* **58**, 3879 (1998).
- [15] P. Boguslawski and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, 9496 (1997).
- [16] I. Gorczyca, A. Svane, and N. E. Christensen, *J. Nitride Semicond. Res.* **vol. 2**, article 18 (1997).
- [17] D. J. As, Comunicação privada.
- [18] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996).
- [19] W. Götz, N. M. Johnson, and D. P. Bour, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3470 (1996).
- [20] W. Kim, A. Salvador, A. E. Botchkarev, O. Aktas, S. N. Mohammad, and H. Morçoç, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 559 (1996).
- [21] V. Yu. Nekrasov, L. V. Belyakov, O. M. Sreseli, and N. N. Zinov'ev, *Semiconductors* **33**, 1284 (1999).
- [22] D. J. As, T. Simonsmeier, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes, D. Schikora, W. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, and B. K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G 3.24 (1999).
- [23] M. Stutzmann, O. Ambacher, A. Cros, M. S. Brandt, H. Angerer, R. Dimitrov, N. Reinacher, T. Metzger, R. Höpler, D. Bruner, F. Freudenberg, R. Handschuh, and Ch. Deger, *Materials Science and Engineering* **B50**, 212 (1997).
- [24] J. L. F. da Silva, R. Enderlein, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Tabata, K. Lischka, D. Schikora, and F. Bechstedt- Proceedings of the ICSCIII-N'97 Conference, Stockholm, Sweden, August 31-September 5 (1997).
- [25] J. L. P. Castineira, Tese de Doutorado "Defeitos Nativos e Impureza de Berílio em Nitreto de Boro Cúbico", Instituto de Física da USP (1998).
- [26] M. Marques, L. E. Ramos, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, and J. R. Leite, "Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors" (ICPS-25), Osaka, Japão, (2000).
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [28] V. Fiorentini, F. Bernardini, A. Bosin, and D. Vanderbilt, Proceedings of the 23rd ICPS Conference, **vol. 4** 2877, ed. M. Scheffer and R. Zimmermann, Berlin (World Scientific 1996).

Capítulo 6

Conclusões

Inicialmente realizamos um estudo detalhado das propriedades eletrônicas dos nitretos binários AlN, GaN e InN na fase cúbica. Calculamos as respectivas constantes de rede, obtendo resultados em boa concordância com os valores teóricos e experimentais da literatura. Verificamos como os orbitais atômicos compõem as bandas do material pelas respectivas densidades de estados, em que observamos que os orbitais do N formam os extremos da banda de valência (orbital *s* o fundo, e o orbital *p* o topo). Para o caso do GaN e InN, os orbitais *d* ficam bem caracterizados na região do fundo da banda de valência como um pico de densidade de estados que apresenta uma largura pequena, o que caracteriza uma banda com pouca dispersão mostrando uma alta localização destes estados. Esta posição em energia está de acordo com outros cálculos análogos, mas ressaltamos que experimentalmente é sabido que esta banda se situa um pouco mais profunda, na região do chamado semi-carço. Pelas estruturas de bandas notamos que, como já era de se esperar por ser um cálculo que usa a TFD, o *gap* é subestimado se comparado com os valores experimentais. Se comparado com os resultados teóricos *ab initio* da literatura, vemos que obtemos resultados muito parecidos, menos para os cálculos que utilizam a correção da auto-energia que obtêm resultados mais próximos dos experimentais. Ressaltamos ainda que, obtemos um *gap* indireto para o AlN e que calculamos também a largura da banda de valência, obtendo resultados em bom acordo com os cálculos, e um pouco menores que os valores experimentais.

As ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ foram simuladas com supercélulas de 8 átomos ($x = 0.25, 0.5$ e 0.75), com uma configuração de posições para cada concentração e assumindo a Lei de Vegard para a constante de rede. Estudamos basicamente como variavam alguns parâmetros com a concentração da liga. Apresentamos densidades de estados totais para as concentrações simuladas, em que fica evidenciado como os estados do sistema variam com a concentração. Obtivemos o coeficiente *bowing* para as duas ligas, sendo o mesmo claramente maior para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Na comparação com os resultados da literatura, vemos como as ligas são sistemas complexos e realmente nada triviais de se simular. Temos valores muito diferentes entre si, tanto teóricos como experimentais. Existem resultados

próximos ao nosso, mas também outros com algumas ordens de grandeza de diferença. Aspectos como o intervalo de x da liga que foi coberto e efeitos de *strain* têm grande influência no valor do *bowing*. Neste estudo das ligas, ainda foi verificado que a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ muda de *gap* direto para o *gap* indireto à partir da concentração de aproximadamente $x=0.72$.

O estudo da impureza aceitadora de C foi realizado com supercélulas de 16, 32 e 64 átomos. Observamos três tendências claras em nossos resultados para a posição do nível aceitador com relação ao topo da banda de valência:

- 1) O nível aceitador fica mais raso com o aumento da supercélula;
- 2) O C induz um nível mais raso no GaN do que no AlN;
- 3) A impureza de Mg induz um nível um pouco mais raso do que o C em GaN e AlN.

Estes resultados são confirmados pela maioria dos cálculos da literatura, mas experimentalmente há muita controvérsia a respeito de quem induz o nível mais raso em GaN, se o C ou o Mg, sendo esta ainda uma questão em aberto. Foi obtido também o nível aceitador induzido pelo C na liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ em função da concentração x (estudo realizado com supercélulas de 16 átomos). Verificou-se um comportamento linear no sentido do nível se aprofundar à medida que x aumenta.

Calculamos ainda as energias de formação para o C e Mg em GaN e AlN. Verificamos que para o GaN o C só apresenta uma energia de formação da ordem da do Mg em condições de crescimento com excesso de Ga, possuindo uma energia de formação maior para qualquer outra condição. Já no AlN, o C tem uma energia de formação menor que o Mg para condições de excesso de Al e maior para condições de excesso de N. Os estados de carga negativa da impureza também foram calculados. Os resultados mostram que os estados neutros são favorecidos para condições tipo-p, mas que com um pequeno aumento do nível de Fermi, os estados de carga já passam a ter uma energia de formação menor, aumentando sensivelmente esta diferença para condições tipo-n.

Concluimos, portanto, com os nossos resultados finais que o C pode ser uma alternativa ao Mg como impureza aceitadora, em condições de crescimento com excesso do cátion (Ga ou Al), para o GaN e principalmente o AlN. Este tipo de condição favorável de certa forma pode reforçar o C como impureza aceitadora na fase cúbica particularmente, pois as condições de excesso de cátion são as condições em que os nitretos cúbicos são crescidos por MBE.

APÊNDICES

A. Teorema do Funcional da Densidade

“Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental não degenerado $\psi(\vec{r})$ de energia E correspondendo a um potencial externo $V(\vec{r})$. Considere também o mesmo sistema submetido a outro potencial externo $V'(\vec{r})$ agora com estado fundamental não degenerado $\psi'(\vec{r})$ de energia E' correspondendo a uma densidade $\rho'(\vec{r})$. O teorema afirma que se $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$, isto implica que $V(\vec{r}) = V'(\vec{r}) + \text{const.}$ ”

Demonstração* :

Seja H o Hamiltoniano do sistema:

$$H = T + U + V, \quad (\text{A.1})$$

$$H' = T + U + V', \quad (\text{A.2})$$

sendo T o termo cinético e U o potencial interno, mudando apenas o potencial externo. Temos então que $H\psi = E\psi$, logo para qualquer outro estado vale a relação:

$$E \leq \langle \psi' | H | \psi' \rangle, \quad (\text{A.3})$$

sendo igual somente se $\psi = \psi'$. Relacionamos os Hamiltonianos dos dois sistemas :

$$H = H' + V - V'. \quad (\text{A.4})$$

Assumimos então que $\psi \neq \psi'$ e utilizando a relação (A.4) chegamos a seguinte desigualdade:

* Não é apresentada a dependência em r dos termos para facilitar a notação

$$E < E' + \langle \psi | V - V' | \psi \rangle. \quad (\text{A.5})$$

O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao sistema quando submetido ao potencial externo V' obtendo então a relação :

$$E' < E + \langle \psi' | V' - V | \psi' \rangle. \quad (\text{A.6})$$

Somando (A.5) e (A.6) obtemos :

$$\langle \psi' | V' - V | \psi' \rangle + \langle \psi | V - V' | \psi \rangle > 0. \quad (\text{A.7})$$

Ou seja, se $V = V'$ obtemos $0 > 0$ o que é um absurdo. O que implica que se $\psi \neq \psi'$ (ponto de partida) V tem que ser diferente de V' !

Portanto $V = V'$ implica em $\psi = \psi'$. c.q.d.



B. Obtenção das Equações de Kohn-Sham

Dada a expressão para o Funcional da energia total :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{NN}[\rho] + E_{TC}[\rho], \quad (\text{B.1})$$

escrevemos a densidade como uma soma do produto de orbitais :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}). \quad (\text{B.2})$$

Utilizando então (B.1) em (B.2) escrevemos explicitamente o funcional $E[\rho]$:

$$E[\rho] = \sum_i \left\{ \int d\vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) T \varphi_i(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \sum_j \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right. \\ \left. + e^2 \sum_\alpha \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right\} + \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + E_{TC}[\rho], \quad (\text{B.3})$$

sendo a soma nos índices i e j sobre os elétrons e α e β sobre os núcleos fixos de carga $eZ_{\alpha(\beta)}$. Aplicamos agora o princípio variacional de modo que $E[\rho]$ seja mínimo, fazendo uma variação infinitesimal com relação ao orbital φ_i :

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^*} \left\{ E[\rho] - \varepsilon_i \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) \right\} = 0, \quad (\text{B.4})$$

e calculando então explicitamente :

$$\int d^3r \delta\varphi_i^*(\vec{r}) \left\{ T\varphi_i(\vec{r}) + 2 \sum_j \frac{e^2}{2} \int d\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_\alpha \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}_\alpha|} \varphi_i(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} (E_{TC}[\rho(\vec{r})])\varphi_i(\vec{r}) - \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \right\} = 0 \quad (B.5)$$

Para que a igualdade (B.5) seja verdadeira é preciso que a expressão entre chaves seja nula. Nomeando os termos de acordo com a seção 2.1 obtemos as equações de Kohn-Sham :

$$[T + V_{eN}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{TC}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}). \quad (B.6)$$

C. Obtenção do coeficiente A_{lm} no método APW

Temos então as funções APW:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad \text{região intersticial} \quad (\text{C.1})$$

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) u_l(r), \quad \text{região interna à esfera} \quad (\text{C.2})$$

Para que possamos igualar as duas funções na superfície da esfera ($r = R$, sendo a origem o centro da esfera) usamos a expansão de ondas planas em ondas parciais:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{lm} 4\pi i^l Y_{lm}^*(\vec{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\vec{r}). \quad (\text{C.3})$$

Utilizando esta expansão para ondas planas igualamos as funções em $r = R$:

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \sum_{lm} 4\pi i^l Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R) Y_{lm}(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) u_l(R). \quad (\text{C.4})$$

Como temos a mesma soma $\sum_{lm} Y_{lm}(\vec{r})$ dos dois lados da igualdade, os coeficientes da soma devem ser iguais, com isso calculamos A_{lm} :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}). \quad (\text{C.5})$$

Desta forma, é possível reescrever a representação para a função de onda na região interna às esferas também como uma expansão nos vetores da rede recíproca \vec{K} :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \left[\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} \frac{4\pi i^l}{u_l(R)} j_l(|\vec{K} + \vec{k}|R) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{k}) Y_{lm}(\vec{r}) u_l(r) \right]. \quad (\text{C.6})$$

D. Obtenção dos coeficientes A_{lm} e B_{lm} no método LAPW

Seguindo o mesmo procedimento do método APW igualamos então as duas representações na superfície da esfera :

$$\sum_{lm} \left[\frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R) \right] Y_{lm}(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(R) + B_{lm} \dot{u}_l(R)] Y_{lm}(\vec{r}). \quad (D.1)$$

Temos então que para esta igualdade ser válida, os termos entre colchetes têm que ser iguais. Esta é a nossa primeira relação. Entretanto, como temos que determinar agora dois coeficientes, precisamos da imposição de mais uma condição de contorno. Tomamos a igualdade da derivada radial na superfície da esfera :

$$\sum_{lm} \left[\frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) j'_l(|\vec{k} + \vec{K}|R) \right] Y_{lm}(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} u'_l(R) + B_{lm} \dot{u}'_l(R)] Y_{lm}(\vec{r}). \quad (D.2)$$

Dadas estas duas equações, temos um sistema 2x2 e obtemos sem muita dificuldade os coeficientes :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{u_l(R)\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \left\{ j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R) - \dot{u}_l(R) \frac{[j'_l(|\vec{k} + \vec{K}|R)u_l(R) - j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R)u'_l(R)]}{[\dot{u}'(R)u_l(R) - \dot{u}_l(R)u'_l(R)]} \right\}, \quad (D.3)$$

$$B_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \frac{Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) [j'_l(|\vec{k} + \vec{K}|R)u_l(R) - j_l(|\vec{k} + \vec{K}|R)u'_l(R)]}{[\dot{u}'(R)u_l(R) - \dot{u}_l(R)u'_l(R)]}. \quad (D.4)$$

Notamos ainda que não temos mais o problema que do método *APW*, em que a função radial $u_l(r)$ não podia ser nula na superfície da esfera.

Finalmente podemos escrever a função de onda interna às esferas como uma soma nos vetores da rede :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \left\{ \sum_{lm} (a_{lm}(\vec{K}) u_l(\varepsilon_l, r) + b_{lm}(\vec{K}) \dot{u}_l(\varepsilon_l, r)) Y_{lm}(\vec{r}) \right\}, \quad (D.5)$$

sendo a conexão entre $a_{lm}(\vec{K})$ e $b_{lm}(\vec{K})$, e os coeficientes A_{lm} e B_{lm} coeficientes dada de acordo com (D.3) e (D.4) por :

$$A_{lm} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} a_{lm}(\vec{K}). \quad (D.6)$$

$$B_{lm} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} b_{lm}(\vec{K}). \quad (D.7)$$

E. Parâmetros para o cálculo da energia de formação (E_f)

1) Cálculos atômicos precisam ser realizados para se gerar a densidade de carga utilizada para iniciar o ciclo autoconsistente. O pacote *WIEN 97* realiza estes cálculos de acordo com o método desenvolvido por J. P. Desclaux^a. Aproveitamos estas próprias energias atômicas para o cálculo da energia de formação :

$$E_N^{ATOM} = -109.0712 \text{ Ry}$$

$$E_C^{ATOM} = -75.5871 \text{ Ry}$$

$$E_{Ga}^{ATOM} = -3849.1381 \text{ Ry}$$

$$E_{Al}^{ATOM} = -484.4633 \text{ Ry}$$

$$E_{Mg}^{ATOM} = -399.9100 \text{ Ry}$$

2) As energias de coesão utilizadas foram obtidas no livro *Introduction to Solid State Physics* de C. Kittel^b e são as seguintes :

$$\hat{\mu}_N^{bulk} = -4.92 \text{ eV}$$

$$\hat{\mu}_C^{bulk} = -7.37 \text{ eV}$$

$$\hat{\mu}_{Ga}^{bulk} = -2.81 \text{ eV}$$

$$\hat{\mu}_{Al}^{bulk} = -3.39 \text{ eV}$$

$$\hat{\mu}_{Mg}^{bulk} = -1.51 \text{ eV}$$

^a J. P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun.* **1**, 216 (1969).

^b C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, Ed. John Wiley & Sons.

3) As entalpias de formação utilizadas nos cálculos são as seguintes :

$$\Delta H_f(\text{GaN}) = -1.60 \text{ eV}^{\text{c}}$$

$$\Delta H_f(\text{AlN}) = -3.28 \text{ eV}^{\text{c}}$$

$$\Delta H_f(\text{Mg}_3\text{N}_2) = -4.96 \text{ eV}^{\text{d}}$$

^c Referência [28] do Capítulo 5.

^d Referência [1] do Capítulo 3.