

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Fábio Antunes Piassi

*Estudo Tight-Binding das Propriedades
Eletrônicas de Nitretos III-N Dopados e suas
ligas*

Volta Redonda

2022

Fábio Antunes Piassi

*Estudo Tight-Binding das Propriedades
Eletrônicas de Nitretos III-N Dopados e suas
ligas*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador:
Adriano de Souza Martins

Volta Redonda

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

P579e Piassi, Fábio Antunes
Estudo Tight-Binding das Propriedades Eletrônicas de
Nitretos III-N Dopados e suas ligas / Fábio Antunes Piassi ;
Adriano de Souza Martins, orientador. Niterói, 2022.
62 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2022.m.13099601780>

1. Nitretos III-V. 2. Tight-Binding. 3. Estados
eletrônicos. 4. Doadores substitucionais. 5. Produção
intelectual. I. Martins, Adriano de Souza, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. III.
Título.

CDD -

Fábio Antunes Piassi

Estudo *Tight-Binding* dos Estados de Impureza Substitucionais em Compostos
Semicondutores III-V

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada Teórica

Aprovada em 14/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adriano de Souza Martins - Orientador, UFF

Prof. Lucas Modesto da Costa, UFRRJ

Prof. Pedro Paulo de Mello Venezuela, UFF

Volte Redonda

2022

Agradecimentos

Ao Adriano Martins, por ter me auxiliado durante o trabalho e sua compreensão no momento mais difícil em período de pandemia e a Belita Koiller, por suas observações pontuais mostrando pontos interessantes a serem abordados no tema.

Resumo

O presente trabalho utiliza o formalismo de orbitais fortemente ligados (*tight-binding*) no estudo das propriedades eletrônicas dos semicondutores AlN, GaN, InN, tanto no *bulk* quanto dopados com impurezas substitucionais doadoras. Para tanto, foram obtidas parametrizações inéditas destes compostos, que resultaram em boas descrições de suas estruturas de bandas. A qualidade das parametrizações também é avaliada a partir do estudo da variação do *gap* das ligas do tipo $A_xB_{1-x}N$, onde A, B = Al, Ga e In. No estudo dos estados de impureza, a partir da utilização do método de matrizes esparsas para o cálculo de um número seletivo de autovalores, foi possível estudar sistemas com algumas dezenas de milhares de átomos, permitindo obter assim resultados convergidos para a energia de ligação, um passo necessário na medida que os estados introduzidos no *gap* variam de rasos para intermediários, com comprimentos de localização na ordem de algumas dezenas de angstroms. O modelo de *tight-binding* também consegue reproduzir a estrutura de níveis previstas pela teoria de grupos.

Palavras-chave: Nitretos III-V, *tight-binding*, estados eletrônicos, doadores substitucionais.

Abstract

The present work uses the formalism of strongly bound orbitals (tight-binding) in the study of the electronic properties of semiconductors AlN, GaN, InN, both in bulk and doped with substitutional donor impurities. For that, unpublished parameterizations of these compounds were obtained, which resulted in good descriptions of their band structures. The quality of the parameterizations is also evaluated by studying the variation of the *gap* of the $A_xB_{1-x}N$ alloys, where A, B = Al, Ga and In. In the study of impurity states, using the sparse matrix method to calculate a select number of eigenvalues, it was possible to study systems with a few tens of thousands of atoms, thus allowing to obtain results converged to the energy of binding, a necessary step as the states introduced into the gap vary from shallow to intermediate, with location lengths on the order of a few tens of angstroms. The tight-binding model is also able to reproduce the structure of levels predicted by group theory.

Keywords: Nitrides III-V, *tight-binding*, electronic states, substitutional donors.

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina mais comum dos semicondutores III-V.	13
1.2	Gráfico que mostra o <i>gap</i> em relação ao parâmetro de rede dos compostos III-V([3]).	13
2.1	Projeção do orbital p na direção paralela ($m = 0$) e perpendicular ($m = 1$) ao vetor \vec{R} que une os núcleos atômicos envolvidos no <i>hopping</i>	22
2.2	Integrais de <i>hopping</i> entre os orbitais s e p na aproximação de dois centros. As letras l , m e n denotam, respectivamente, os cossenos diretores com relação aos eixos x , y e z	22
3.1	Comparação entre as bandas DFT (GGA)com as <i>tight binding</i> com interação até segundos vizinhos para o nitreto de gálio.	35
3.2	Comparação entre as bandas DFT (GGA)com as <i>tight binding</i> com interação até segundos vizinhos para o nitreto de alumínio	36
3.3	Comparação entre gap de energia dos métodos de aproximação de cristal virtual e supercélula em razão à concentração de alumínio	39
3.4	Gráfico de <i>gap</i> nos pontos K Γ e X , variando a concentração x da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	40
3.5	Estrutura de bandas da liga $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$	40
3.6	Gráfico de <i>gap</i> nos pontos K Γ e X , variando a concentração x da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	41
4.1	Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,3$ eV.	45
4.2	Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,5$ eV.	46
4.3	Gráficos de energia de ligação E_L em função de L e do parâmetro U_0	47
4.4	Ampliação do ponto L=48 da simulação do nitreto de gálio	47
4.5	(a) Peso espectral. (b) Energia de ligação	49

4.6	Módulo quadrático das Funções do estado não degenerado de doadores em GaN na direção [001] usando diversos U_0	51
4.7	Módulo quadrático dos estados não degenerado e do triplamente degenerado para $U_0 = 9.5$ eV	51
5.1	Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,5$ eV e impureza substituindo o Al	53
5.2	Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 2,5$ eV e impureza substituindo o Al	53
5.3	Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,5$ eV e impureza substituindo o N	54
5.4	Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 2,5$ eV e impureza substituindo o N	54
5.5	Gráficos de energia de ligação E_L em função de L e do parâmetro U_0 . . .	55
5.6	Energia de ligação dos estados Ψ_1 (vermelho) e Ψ_2 (preto) duplamente degenerado em função de L para $U_0 = 1.5$ eV.	56
5.7	Energia de ligação dos estados Ψ_1 (vermelho) e Ψ_2 (preto) duplamente degenerado em função de L para $U_0 = 2.5$ eV.	56
5.8	Densidade de estado para Ψ_1 na direção [001].	57
5.9	Densidade de estado para Ψ_1 na direção [110]	58

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros estruturais e <i>gaps</i> dos nitretos que compõe o estudo dessa dissertação.	13
1.2	Propriedades luminosas encontradas em [4]. Todos os dados para LEDs foram medidos em uma corrente direta de 20 mA e temperatura de 25 °C. . .	15
1.3	Tabela de propriedades térmicas, elétricas e físicas de alumina, berília, e nitreto de alumínio obtida de [6]	17
1.4	Algumas propriedades do nitreto de índio comparado aos materiais mais populares de painéis solares, arseneto de gálio(GaAs) e silício cristalino (Si). . .	17
1.5	Algumas propriedades dos compostos III-N na estrutura <i>zinc blende</i> ([11],[12])	18
2.1	Parâmetros TB para os nitretos AlN, GaN e InN com interações até segundos vizinhos.	29
4.1	Valores de U_0 estimados a partir das informações de cada material.	44
4.2	Valor assintótico das energias de ligação no limite $L \rightarrow \infty$ do modelo <i>tight-binding</i> . * = a unidade de medida é igual a unidade do parâmetro de rede (4,54 Å para o GaN)	46
5.1	Valor assintótico das energias de ligação no limite $L \rightarrow \infty$ do modelo <i>tight-binding</i> . * = a unidade de medida é igual a unidade do parâmetro de rede (4,38 Å para o AlN)	55

Sumário

1	Sobre os Materiais de Interesse desta Dissertação	12
1.1	Estrutura Cristalina e <i>Gaps</i> dos Compostos III-N	12
1.2	Sobre a Importância dos Compostos III-N	14
1.2.1	Parâmetro de curvatura	19
2	O Método <i>Tight-Binding</i> e Parametrização dos Nitretos Semicondutores III-V	20
2.1	Estrutura Eletrônica de Semicondutores III-V na aproximação <i>Tight-Binding</i>	20
2.1.1	Parâmetros <i>Tight-Binding</i>	21
2.1.2	Bandas de Energia no Formalismo <i>Tight-Binding</i>	23
2.1.3	Detalhes operacionais	25
2.2	O Método do recozimento simulado	27
2.2.1	Parâmetros <i>tight binding</i> para AlN, GaN e InN	28
2.3	O Método de Supercélula	30
2.3.1	Cálculo dos Autovalores Para Grandes Matrizes: a Biblioteca JA-DAMILU	33
3	Propriedades de <i>Bulk</i> e Ligas Binárias	34
3.1	Variação do <i>gap</i> com o volume da célula unitária: potenciais de deformação	34
3.2	Ligas Binárias: estudando a transição <i>gap</i> direto para indireto em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	37
3.2.1	Modelamento das ligas no <i>Tight-Binding</i>	37
3.2.2	Resultados	39

4	Doadores em GaN	42
4.1	Inclusão de uma impureza substitucional no TB	42
4.2	Nitreto de Gálio	44
4.2.1	Peso espectral	47
4.2.2	Função de onda	50
5	Doadores em AlN	52
5.1	Estrutura dos estados de impureza	52
5.1.1	Energia de ligação	55
5.2	função de onda	57
6	Conclusões e Perspectivas	59
	Referências	60

1 Sobre os Materiais de Interesse desta Dissertação

Nesta dissertação apresentaremos um estudo teórico das propriedades eletrônicas dos nitretos III-V, ou III-N, onde N é o átomo de nitrogênio. Utilizaremos o método dos orbitais fortemente ligados (*tight-binding*, TB) para a resolução da equação de Schrödinger do sistema na fase cristalina usando 5 orbitais atômicos na base. Apresentaremos, em primeira mão, os seguintes resultados:

1. **Bulk:** as parametrizações TB para os compostos AlN, GaN e InN e suas bandas de energia;
2. **Ligas:** A partir das parametrizações obtidas, vamos discutir a dependência do *gap* com a composição das ligas binárias do tipo $A_xB_{1-x}N$, onde $A, B = Al, Ga, In$, ou seja, ligas formadas a partir da mistura dos compostos AlN, GaN e InN.
3. **Doadores Substitucionais:** Focando nos compostos AlN e GaN, vamos estudar o problema dos doadores nestes materiais.

1.1 Estrutura Cristalina e *Gaps* dos Compostos III-N

Os chamados semicondutores III-V, que inclui os nitretos AlN, GaN and InN são materiais que usualmente se cristalizam ou na estrutura zinblende (ZB) ou wurtzita (WZ). São formados a partir de um cátion que pertence ao grupo III da tabela periódica (B, Al, Ga e In) e um ânion do grupo V (N, P, As e Sb principalmente). Os arsenetos (AlAs, GaAs e InAs), por exemplo, se cristalizam na ZB, ao passo que os nitretos se cristalizam na estrutura WZ, mas sob certas circunstâncias também é possível crescer estes materiais na estrutura zinblende (ZB), usando como substrato materiais que se cristalizam nesta estrutura.

A estrutura zinblende é construída a partir de duas redes cúbicas de face centrada (*Face Centered Cubic*, FCC), uma deslocada da outra de um quarto da diagonal principal

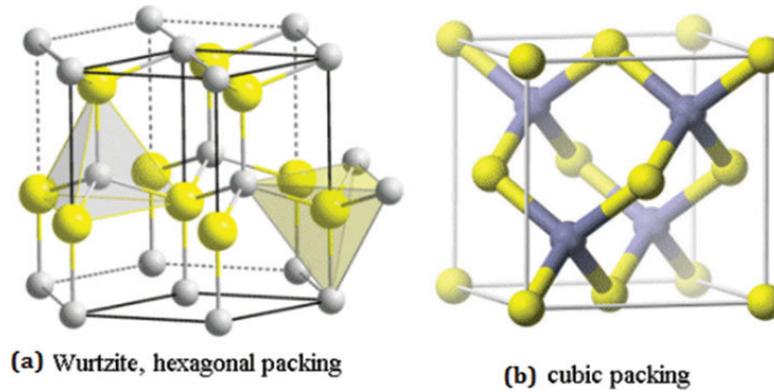


Figura 1.1: Estrutura cristalina mais comum dos semicondutores III-V.

Tabela 1.1: Parâmetros estruturais e *gaps* dos nitretos que compõe o estudo dessa dissertação.

Composto	$a(\text{Å})$ (ZB)	a, c (Å) (WZ)	$E_{gap}(\text{eV})$ (ZB)	$E_{gap}(\text{eV})$ (WZ)
GaN	4.50	$a = 3.19$ $c = 5.18$	3.30	3.51
AlN	4.38	$a = 3.11$ $c = 4.98$	5.30	6.23
InN	4.98	$a = 3.54$ $c = 5.70$	0.61	1.99

do cubo de parâmetro de rede a . Cada subrede FCC é ocupada por uma espécie atômica distinta: numa estão os ânions N e nas outras os cátions (Al, Ga ou In), como podemos ver na figura 1.1. A tabela 1.1 e a figura 1.2 resumem os parâmetros estruturais destes nitretos e os respectivos valores dos *gaps* em Γ . O GaN e o InN têm *gap* direto, ao passo que o AlN tem *gap* indireto (5.30 eV, com mínimo da banda de condução em \mathbf{X}). Os parâmetros estruturais foram tirados de [1], e os *gaps* do InN e do AlN de [2].

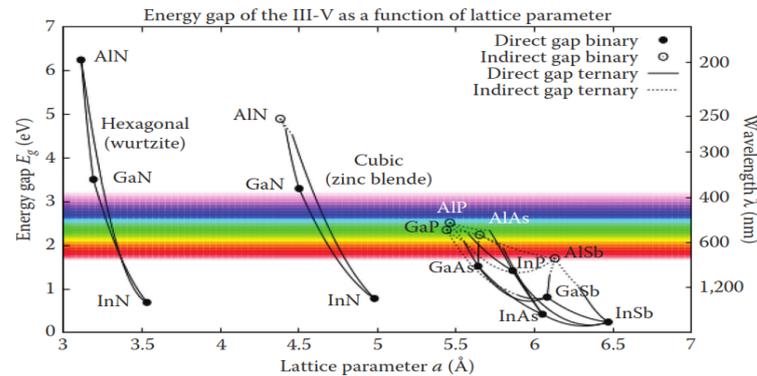


Figura 1.2: Gráfico que mostra o *gap* em relação ao parâmetro de rede dos compostos III-V([3]).

1.2 Sobre a Importância dos Compostos III-N

Dada a potencial importância comercial dos LEDs azuis, verdes e ultravioletas, todas grandes empresas multinacionais de eletrônicos, universidades e laboratórios de pesquisa nacionais ao redor do planeta empenharam um considerável esforço na pesquisa de dispositivos optoeletrônicos nestes espectros. No entanto, praticamente todo o esforço se concentrou nos compostos II-VI como seleneto manganês, seleneto de zinco, etc... Foram desenvolvidos assim LEDs e *lasers* usando estes materiais, mas estes apresentavam problemas de estabilidade, que levava a degradação dos dispositivos em horas, inviabilizando assim sua aplicabilidade comercial.

Os lasers e LEDs são dispositivos mais eficiente que materiais que fornecem luz de forma incandescentes. A tabela(1.2) mostra alguns materiais suas propriedades luminosas.

Tipo	Material	Cor	Dimensões de			pico de comprimento de onda(nm)	meia largura (nm)	Saída mW	lm	Eficiência quântica externa (%)	Eficiência luminosa (lm/mW)
			x	y	z						
	InGaN	Ultravioleta	-	-	370	11	2	-	3	-	
	InGaN	Azul	0,13	0,08	465	30	6	0,5	11	7	
	InGaN	verde azulado	0,08	0,40	495	35	5	1,2	10	18	
	InGaN	verde	0,10	0,55	505	35	5	1,7	10	25	
LED	InGaN	verde	0,17	0,70	520	40	4	1,7	8	25	
	GaP:N	amarelo esverdeado	0,45	0,55	565	30	0,2	0,1	0,4	2,4	
	AlInGaP	vermelho	0,70	0,30	635	18	2	0,8	6	20	
	GaAlAs	vermelho	0,72	0,28	655	25	6	0,2	15	7	
	InGaN:YAG	branco:6500 K	0,31	0,32	460/555	30/150	4	1,0	9	15 x	
Incandescente	filamento-W	branco: 2856 K	0,45	0,41	-	-	-	485	-	12	
	fósforo	branco: 6500 K	0,31	0,33	-	-	-	2700	-	68	

Tabela 1.2: Propriedades luminosas encontradas em [4]. Todos os dados para LEDs foram medidos em uma corrente direta de 20 mA e temperatura de 25 °C.

Os compostos II-VI têm a aparente vantagem de possuírem a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede semelhantes ao do arseneto de gálio, e assim é possível crescer estes materiais em substratos de GaAs, gerando assim cristais com poucos defeitos estruturais.

Historicamente, o primeiro material III-N que possuía certo potencial para aplicações práticas foi o nitreto de gálio, GaN. Os compostos relacionados ao nitreto de gálio crescem a uma temperatura maior que 1000°C e portanto resistem ao recozimento, ao processamento de alta temperatura e são materiais mais duros. Por outro lado, nas primeiras pesquisas buscando aplicações práticas do GaN esbarraram na dificuldade de se encontrar um substrato com parâmetro de rede similar ao do GaN. Os dispositivos de nitreto de gálio possuem um *gap* direto e, portanto, a alta eficiência de emissão de luz intrínseca (banda-a-banda) é possível. Um *gap* direto é necessário para produzir lasers.

As vantagens de emissores de luz semicondutores incluem suas baixas dimensões, baixa potência de acionamento e faixa de comprimento de onda que abrange o espectro azul (460 nm) ao infravermelho. Com relação às desvantagens, podemos citar a potência de saída relativamente baixa, instabilidade devido a mudanças de temperatura e degradação de material induzida opticamente (pelo menos em lasers, onde a potência óptica é muito maior do que em LEDs). Atualmente, o nitreto de gálio é amplamente utilizado na produção de lasers para leitura e armazenamento de discos *blu-ray* e telas de LED (projetores, televisores, celulares, etc.).

Além de componentes ativos, os compostos III-N também podem ser usados de outras maneiras. Com o avanço tecnológico nos substratos, a safira, o primeiro material de base para o crescimento epitaxial foi substituída por outros materiais como alumina (Al_2O_3) e berilia (BeO). Outro material proposto de base é o nitreto de alumínio, embora seja o semicondutor com maior *gap* direto (5,30 eV para a estrutura WZ) e gera luz no espectro ultravioleta (210 nm [5]). Algumas propriedades estão mostradas na tabela 1.3

Outro composto III-N que está sendo amplamente estudado é nitreto de índio. Com o *gap* direto de 0,61 eV (estrutura WZ), este material emite luz no espectro infravermelho. No entanto, sua capacidade de emissão não é tão importante quanto sua capacidade de absorção. Com o avanço na criação de filmes finos a ponto ser possível criar um material bidimensional, sua principal aplicação é absorção de luz solar para construção de painéis solares muito finos. Outras propriedades físicas estão contidas na tabela 1.4

As ligas ternárias de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é um candidato para a camada de emissão do espectro

Propriedade	Al ₂ O ₃	BeO	AlN
Térmica			
Condutividade térmica a 25°C (W/mK)	170-220	20-30	250-300
Coefficiente de Expansão térmica entre 25 a 400°C (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	4,3-4,6	6,7-7,3	7,5-8,0
Resistência a choque térmico, ΔTc (°C)	550	150	-
Elétrica			
Constante elétrica a 25°C e 1 MHz	8,8-8,9	8,8-8,9	6,5-6,7
Perda dielétrica a 25°C (x10 ⁻⁴)	1-5	2-3	1-5
Resistividade elétrica a 25°C (Ω·cm)	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
Rigidez dielétrica a 25°C (kV/cm)	140-170	100	100
Física			
Densidade (kg/m ³)	3260	3970	3010
Resistência à flexão (MPa)	400-500	300	250
Dureza Vickers (GPa)	12,0	25,0	12,0
Módulo de Young (GPa)	343	378	378

Tabela 1.3: Tabela de propriedades térmicas, elétricas e físicas de alumina, berília, e nitreto de alumínio obtida de [6]

Propriedades	GaAs	Si	InN
Térmica			
Condutividade térmica (W·(cm°C) ⁻¹)	0,55	1,3	0,45
Elétrica			
Mobilidade de elétrons (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	≤8500	≤1400	≤3200
Coefficiente de difusão de elétrons (cm ² s ⁻¹)	≤200	≤36	≤80
Física			
Densidade (g/cm ³)	5,32	2,33	6,81
Módulo de Young (GPa)	82,7	130-188	308
Módulo Volumétrico (GPa)	140	97,6	75,5

Tabela 1.4: Algumas propriedades do nitreto de índio comparado aos materiais mais populares de painéis solares, arseneto de gálio(GaAS) e silício cristalino (Si).

	AlN	GaN	InN
Densidade (g/cm^3)	-	6,15	6,97
Módulo volumétrico (GPa)	228	200	138-155
Módulo de Young (GPa)	238,60	181	86,84
constante dielétrica	8,9	9,56	8,4

Tabela 1.5: Algumas propriedades dos compostos III-N na estrutura *zinc blende*([11],[12])

azul pois seu *gap* varia de 2 a 3,4 eV dependendo da concentração de índio. Assim, utilizando heteroestruturas é possível produzir LEDs que emitem de forma eficiente, porém estes não serão abordados no trabalho, e assim analisaremos somente as ligas ternárias que fazem parte destes dispositivos.

Assim como o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ também se mostra útil em algumas aplicações. Com a engenharia de *gap* é possível manipular o espectro de emissão da liga de alumínio afim de criar um material que emita luz ultravioleta mais eficiente. Um dos exemplos é o uso para análise química, detecção de bioagente, fotolitografia e esterilização [7][8]. Estes trabalhos utilizam o método de *quantum well*(QW) e *multiple quantum wells* que estão fora do do escopo da dissertação, no entanto, estes dispositivos ainda utilizam dos filmes de ligas ternárias aos quais este trabalho analisa. Modelar e calcular possíveis valores reduz o custo e tempo de pesquisa experimental para construir um dispositivo mais eficiente utilizando estes materiais que são sugeridos para substituir o silício que é amplamente utilizado atualmente.

No entanto, os LEDs baseados em nitretos ainda possuem uma falha: os LEDs da cor verde têm baixa eficiência comparado às outras cores, e para conseguir a cor branca é normalmente usado LEDs da cor azul utilizando fósforo para adquirir o tom verde-amarelado([9]). Uma vez que a eficiência destes LEDs é bastante reduzida, a procura por um dispositivo sem fósforo está fomentando várias pesquisas na área. Os materiais que apresenta maior potencial são QW baseados em ligas III-N, porém na estrutura *zinc-blende*(ZB). Embora as ligas naturalmente se cristalizem na estrutura *wurtzita*, mudando o substrato para um material correspondente a ZB como arseneto de gálio e controlando o crescimento do cristal. Assim, foi possível produzir um cristal metaestável na estrutura ZB de nitreto de gálio e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ([10]). Posteriormente, foi desenvolvido métodos para adquirir a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ na estrutura ZB. Este trabalho foca somente na estrutura ZB. Por se tratar de materiais que possuem pouca referencia, é necessário um estudo mais aprofundado de sua estrutura de bandas para determinar seu potencial na resolução de problemas relevantes.

O capítulo seguir desta dissertação tratará do método *tight-binding* que foi aplicado ao cálculo e aos métodos de supercélula e *Virtual Crystal approximation* para o cálculo das estruturas de bandas e do *gap* dos compostos e de suas ligas. No terceiro capítulo será aprofundada algumas propriedades das ligas binárias e no quarto capítulo será abordado a inclusão pontual de um átomo diferente do composto, modificando a estrutura de bandas e é um importante método utilizado na engenharia de *gap*.

1.2.1 Parâmetro de curvatura

Em ligas ternárias, o *gap* não varia de forma linear conforme a variação de concentração do material pelo método de aproximação de cristal virtual. Este normalmente é ajustado por uma função quadrática da forma

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = xE_g(AC) + (1 - x)E_g(BC) - x(1 - x)C \quad (1.1)$$

onde C corresponde ao parâmetro de curvatura (*bowing factor*). Em ligas III-V este parâmetro é positivo, indicando que estas ligas possuem *gap* menores que o resultado da interpolação de seus compostos. Este fenômeno pode ser explicado por efeitos de desordem, que não podem ser observados pelo método VCA por sua própria natureza.

2 O Método Tight-Binding e Parametrização dos Nitretos Semicondutores III-V

Vamos aqui apresentar as bases do método *tight-binding* (TB) e do método de recozimento simulado, *simulated annealing*, que foi aplicado na obtenção dos parâmetros TB dos nitretos semicondutores III-V, nomeadamente o AlN, GaN e o InN.

2.1 Estrutura Eletrônica de Semicondutores III-V na aproximação *Tight-Binding*

O que chamamos de estrutura eletrônica é a descrição quanto-mecânica dos níveis de energia dos elétrons em algum sistema, aqui materiais semicondutores. Estes materiais se apresentam na forma cristalina, então sua estrutura eletrônica corresponde às suas bandas de energia, cujo cálculo pode ser bem complicado se for realizado a nível de primeiros princípios. Por outro lado, o cálculo da estrutura eletrônica dentro da aproximação *tight-binding* (TB) é computacionalmente muito pouco custoso, e em particular é uma opção interessante quando o sistema em questão tem um número grande de átomos, que torna o cálculo de primeiros princípios proibitivo em termos computacionais.

Nos cálculos de primeiros princípios, os elementos de matriz da hamiltoniana são todos calculados *on the fly*, ou seja, são calculados explicitamente para a base escolhida para resolver a equação de Schrödinger. Nos métodos semiempíricos como o TB, a hamiltoniana é **parametrizada**: para uma dada estrutura cristalina, os elementos de matriz da hamiltoniana para uma dada base de orbitais atômicos são tratados como parâmetros, ou seja, números que são determinados de modo a reproduzir a estrutura de bandas do material considerado.

Vamos agora falar um pouco mais tanto da estrutura cristalina como também formular melhor a questão da parametrização dos materiais de interesse desta dissertação.

2.1.1 Parâmetros *Tight-Binding*

O que chamamos de uma **parametrização** corresponde aos elementos de matriz da hamiltoniana numa base de orbitais atômicos $\{\phi_\alpha\}$ dada, que supõe-se formar um conjunto ortonormal: $\langle\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle = \delta_{\alpha,\beta}$. A hipótese de ortogonalidade é um pouco forçada, pois na verdade os orbitais têm alguma extensão espacial, e suas funções de onda podem se sobrepor com as dos outros orbitais em sítios distintos. Por outro lado, esta hipótese simplifica muito o cálculo dos níveis de energia cristalinos. Podemos discernir dois tipos de elementos de matriz:

- *Onsite*, $\langle\phi_\alpha|H|\phi_\alpha\rangle$: os orbitais envolvidos pertencem ao mesmo sítio cristalino, de modo que estes elementos de matriz em geral são chamados de “energia dos orbitais da base”.
- *Hoppings*, $\langle\phi_\alpha|H|\phi_\beta\rangle$: os orbitais envolvidos na integral pertencem a sítios cristalinos distintos, podendo o par de átomos envolvidos serem primeiros vizinhos, segundo vizinhos, etc...

Nos métodos de primeiros princípios, esses elementos de matriz são calculados explicitamente e várias vezes ao longo do cálculo, devido ao processo de auto-consistência. A autoconsistência nesse caso é necessária: a partir de uma função de onda tentativa, escrita como combinação linear das funções de base, seus coeficientes de expansão são variados de modo a se obter o mínimo da energia total do sistema. Já nos métodos TB estas integrais são chamadas de parâmetros, cujos valores são determinados de modo a reproduzir os valores experimentais das energias de bandas. Assim, para uma dada estrutura cristalina seus valores são fixos, ou seja, se o sistema sofre deformações estruturais os parâmetros devem ser corrigidos de forma a levar isto em conta.

Para os compostos III-V em particular, os parâmetros TB na formulação ortogonal, *a la* Slater e Koster [13], são divididos em dois grupos: um se referindo ao ânion (rótulo *a*) e outro ao cátion (rótulo *c*). Os rótulos adicionais σ e π referem-se à projeção dos momentos angulares dos orbitais envolvidos no *hopping* nas direções perpendicular e paralela ao vetor \vec{R} que une os núcleos atômicos. Na chamada aproximação de dois centros, somente são **não** nulos os *hoppings* correspondentes às projeções com igual momento angular: se a projeção de ambos os orbitais for igual à zero temos um *hopping* do tipo σ , do tipo π se for igual à um e do tipo δ se for igual à dois. Na base que estamos utilizando, que envolve somente orbitais *s* e *p*, não teremos *hopping* do tipo delta. Na figura 2.1 vemos como se

dá o processo de projeção do orbital p ao longo das direções paralela e ortogonal a \vec{R} , respectivamente.

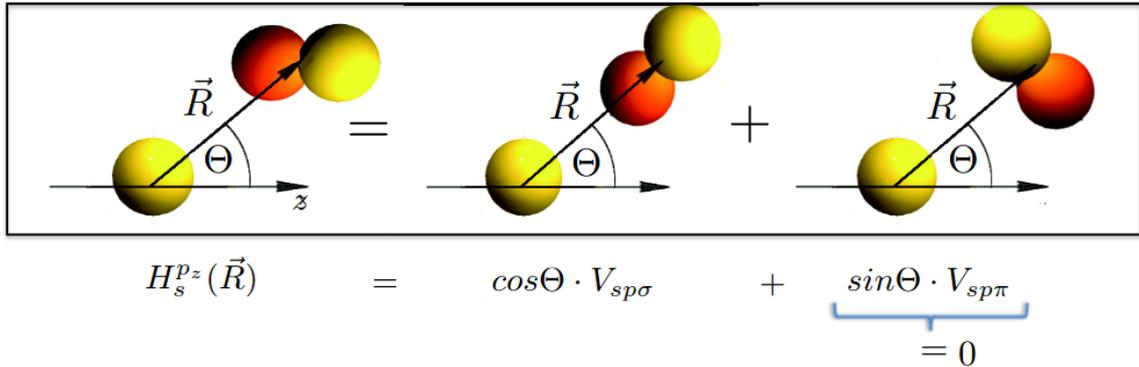


Figura 2.1: Projeção do orbital p na direção paralela ($m = 0$) e perpendicular ($m = 1$) ao vetor \vec{R} que une os núcleos atômicos envolvidos no *hopping*

O orbital s tem sempre projeção com $m = 0$ para qualquer eixo no espaço, por causa de sua simetria esférica. Já o *hopping* envolvendo orbitais p podem ser do tipo σ ou do tipo π . Tipicamente os orbitais p são definidos para coincidirem com as direções dos eixos cartesianos x , y e z , e suas projeções nas direções paralelas e perpendiculares ao vetor \vec{R} que une os centros atômicos é feita com o auxílio dos cossenos diretores: na figura 2.1, o *hopping* entre um orbital s e um p_z é decomposto em duas partes, a depender da projeção do orbital p_z : $V_{sp\sigma}$ (primeiro à direita) e $V_{sp\pi}$, que na aproximação de dois centros é igual a zero. Na figura 2.2 temos o sumário das integrais de *hopping* entre os orbitais s e p na aproximação de dois centros, retiradas do artigo original de Slater e Koster [13].

$E_{s,s}$	$(ss\sigma)$
$E_{s,x}$	$l(sp\sigma)$
$E_{x,x}$	$l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi)$
$E_{x,y}$	$lm(pp\sigma) - lm(pp\pi)$
$E_{x,z}$	$ln(pp\sigma) - ln(pp\pi)$

Figura 2.2: Integrais de *hopping* entre os orbitais s e p na aproximação de dois centros. As letras l , m e n denotam, respectivamente, os cossenos diretores com relação aos eixos x , y e z .

Para a base sp^3s^* , os parâmetros TB nesta base considerando interações (*hoppings*) até os segundos vizinhos são:

- Energias dos orbitais (*onsite energies*): correspondem às energias dos orbitais da base relativa aos ânions (E_{sa}, E_{pa}, E_{sta}) e para os cátions (E_{sc}, E_{pc}, E_{stc});
- *Hoppings* de primeiros vizinhos: $V_{ss\sigma}, V_{sapc\sigma}, V_{pasc\sigma}, V_{s^*apc\sigma}, V_{pas^*c\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}, V_{ss^*\sigma}$ e $V_{s^*s^*\sigma}$
- *Hoppings* de segundos vizinhos: $V_{ssa\sigma}, V_{spa\sigma}, V_{ppa\sigma}, V_{ppa\pi}, V_{s^*pa\sigma}, V_{ssc\sigma}, V_{spc\sigma}, V_{ppc\sigma}, V_{ppc\pi}$ e $V_{s^*pc\sigma}$.
- Foi assumido que $V_{ss^*a} = V_{ss^*c} = V_{s^*s^*a} = V_{s^*s^*c} = 0$.

A inclusão dos *hoppings* de segundos vizinhos entre os orbitais da base é necessária para uma melhor descrição das bandas, pois é sabido de longa data que boas relações de dispersão com modelos de primeiros vizinhos só é possível com a inclusão de orbitais do tipo d . Ainda que Martins e Fellows [14] tenham calculado os parâmetros TB para modelos tanto de primeiros quanto de segundos vizinhos para os nitretos de interesse aqui, o conjunto que aqui apresentaremos mostra melhor qualidade e segue a implementação sugerida por Slater e Koster no seu artigo original [13], pois nesta formulação podemos corrigir os elementos de matriz da hamiltoniana para sistemas que sofrem distorções nas posições cristalinas, que levam a modificações nos comprimentos de ligação e nos ângulos.

2.1.2 Bandas de Energia no Formalismo *Tight-Binding*

Nos sistemas cristalinos, a simetria de translação permite escrever as soluções da hamiltoniana cristalina na forma de somas de Bloch:

$$\Phi_{\mu,\mathbf{k}} = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (2.1)$$

onde μ rotula o orbital atômico, \mathbf{k} é um vetor da rede recíproca, definido dentro da primeira zona de Brillouin, e \mathbf{R} denota os sítios cristalinos. Cada orbital atômico $\phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ da base então é transformado numa soma de Bloch, e a matriz hamiltoniana é diagonalizada nesta nova base. Existem, portanto, tantas somas de Bloch quanto for a dimensão n da base de orbitais atômicos. Por exemplo, nos semicondutores III-V, a base de orbitais mínima é a sp^3 , ou seja, quatro orbitais por átomo. Como há dois átomos na célula unitária da estrutura zinblende, temos ao todo 8 somas de Bloch que podem ser construídas.

Os auto-estados do sistema cristalino podem ser obtidos a partir de combinações line-

ares das somas de Bloch 2.1,

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu}(\mathbf{k}) \Psi_{\mu,\mathbf{k}}, \quad (2.2)$$

onde $c_{\mu}(\mathbf{k})$ são os coeficientes de expansão. Sendo \mathbf{k} um bom número quântico para problemas com simetria de translação, a matriz hamiltoniana é separável em blocos. Para se determinar as energias do sistema nesta base, devemos calcular o valor esperado de H nesta base,

$$E_i = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle}{\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle}. \quad (2.3)$$

De modo a buscar as soluções do problema, consideramos as funções de onda tentativa na forma 2.2, onde os coeficientes $c_{i\mu}$ serão tratados como parâmetros. O método variacional nos garante que a energia do sistema 2.3 em função conjunto $[c_{i\mu}]$ apresenta um mínimo em E_i , onde E_i é um autoestado da hamiltoniana. Assim, nosso problema consiste em minimizar o valor esperado da hamiltoniana $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ com o vínculo $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ (ortogonalidade dos orbitais da base). Para tanto, constrói-se o funcional

$$G[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \epsilon \langle \Psi | \Psi \rangle, \quad (2.4)$$

onde ϵ são os multiplicadores de Lagrange, que no presente caso serão interpretados como as energias de banda. Na medida que a função foi Ψ expandida em termo de orbitais atômicos, podemos assim rescrever o funcional G na forma

$$G[\Psi] = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle - \epsilon \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle. \quad (2.5)$$

De modo a simplificar a notação, vamos definir as grandezas

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\mu} \rangle &= H_{\mu\mu} \\ \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle &= H_{\mu\nu} \\ \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle &= S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

que correspondem, respectivamente, às energias dos orbitais e os *hoppings*. A última equação é só para nos lembrar que os orbitais atômicos formam um conjunto ortonormal.

O funcional G então pode ser rescrito como

$$G[\Psi] = \sum_{\mu} \sum_{\nu} [H_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}] c_{i\mu} c_{i\nu} \quad (2.7)$$

Minimizando o funcional 2.7 com respeito a um coeficiente $c_{i\alpha}$ arbitrário obtemos

$$\frac{\delta G}{\delta c_{i\alpha}} = 0 \longrightarrow \sum_{\nu} [H_{\alpha\nu} - \epsilon S_{\alpha\nu}] c_{i\nu} = 0 \quad (2.8)$$

O sistema de equações lineares conhecidas acima correspondem às **equações de Rothaan**. Se a base é ortonormal, $S_{\alpha\nu} = \delta_{\alpha\nu}$ e temos então nosso problema de autovalor estabelecido. Por outro lado, se não formam um conjunto ortonormal, temos o chamado problema de autovalor generalizado. Existe formulações do Método TB que usa expressões explícitas dos orbitais atômicos de base, e a partir destas calcula-se os *overlaps* entre os mesmos: esse é o caso do Método de Hückel, por exemplo. Por ora, nosso problema é dado pelo problema de autovalor

$$\sum_{\mu} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i I) c_{i\mu} = 0. \quad (2.9)$$

Na base de somas de Bloch, os parâmetros dados pelas equações em 2.6 vão depender explicitamente do vetor \mathbf{k} . A equação de autovalor será dada por

$$\sum_{\nu=1}^n [H_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) - \epsilon I_{\alpha\nu}(\mathbf{k})] c_{\nu}(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.10)$$

onde

$$H_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu', m'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{\alpha 0} - \mathbf{R}_{\nu m'})} H_{\alpha 0, \nu m'}. \quad (2.11)$$

Na equação acima, as letras gregas α e ν rotulam os átomos da célula unitária e seus respectivos orbitais, e o índice m' rotula as células unitárias. O valor $m' = 0$ corresponde à célula unitária de referência e os demais valores irão até a ordem de vizinhança considerada. A soma sobre o índice ν' corre sobre todos os átomos que têm posição equivalente ao átomo ν na célula de referência 0 (os vizinhos). Os elementos de matriz $H_{\alpha 0, \nu m'}$ são dados pela parametrização do material, que é definida na base de orbitais atômicos considerada.

2.1.3 Detalhes operacionais

Como mencionado brevemente, de modo a se calcular as bandas constrói-se - para cada orbital da base - uma soma de Bloch correspondente. Denotando por $\{\phi_{n\alpha}\}$ a base de orbitais atômicos com $n = a, c$ (ânion ou cátion) e $\alpha = s, p_x, p_y, p_z, s^*$, construímos a partir deles a base de somas de Bloch $\{\psi_{n\alpha}\}$. Para os compostos III-V e usando a base sp^3s^* , teremos ao todo dez somas de Bloch, e a matriz hamiltoniana nesta base será

10×10 . Cada átomo da célula unitária fará *hoppings* com seus primeiros e segundos vizinhos. Para o átomo da base que está na origem, seus primeiros vizinhos serão:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_1 &= \frac{a}{4} (1, 1, 1) \\ \mathbf{v}_2 &= \frac{a}{4} (-1, -1, 1) \\ \mathbf{v}_3 &= \frac{a}{4} (1, -1, -1) \\ \mathbf{v}_4 &= \frac{a}{4} (-1, 1, -1),\end{aligned}\tag{2.12}$$

onde a é o parâmetro de rede.

A função de onda para cada valor de \mathbf{k} será expressa como combinações lineares das somas de Bloch. Na construção da matriz hamiltoniana, temos que calcular os elementos de matriz entre duas somas de Bloch distintas, resultando numa matriz que depende do número quântico $\mathbf{k} = 2\pi/a(k_x, k_y, k_z)$. Se considerarmos apenas os *hoppings* de primeiros, cada átomo na estrutura *zincblende* interage somente com 4 vizinhos nas posições tetraédricas 2.12 e localizados na outra sub-rede. Considerando a base mínima sp^3 e denotando por $\{s_0, x_0, y_0, z_0, s_1, x_1, y_1, z_1\}$ os orbitais atômicos nos sítios da base, ao efetuarmos os elementos de matriz na base de somas de Bloch com interações só de primeiros vizinhos, chegaremos à matriz proposta por Chadi e Cohen [15]

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccccccc} & s_0 & s_1 & x_0 & y_0 & z_0 & x_1 & y_1 & z_1 \\ \begin{array}{l} s_0 \\ s_1 \\ x_0 \\ y_0 \\ z_0 \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{array} & \left(\begin{array}{cccccccc} E_{s_0} & V_{ss}g_0 & 0 & 0 & 0 & V_{s_0p}g_1 & V_{s_0p}g_2 & V_{s_0p}g_3 \\ V_{ss}g_0^* & E_{s_1} & -V_{s_1p}g_1^* & -V_{s_1p}g_2^* & -V_{s_1p}g_3^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{s_1p}g_1 & E_{p_0} & 0 & 0 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{s_1p}g_2 & 0 & E_{p_0} & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{s_1p}g_3 & 0 & 0 & E_{p_0} & V_{xy}g_1 & V_{xy}g_2 & V_{xx}g_0 \\ V_{s_0p}g_1^* & 0 & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_1^* & E_{p_1} & 0 & 0 \\ V_{s_0p}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_2^* & 0 & E_{p_1} & 0 \\ V_{s_0p}g_3^* & 0 & V_{xy}g_1^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_0^* & 0 & 0 & E_{p_1} \end{array} \right) \end{array} \end{array}\tag{2.13}$$

onde:

$$\begin{aligned}g_0 &= \cos \pi \frac{k_x}{2} \cos \pi \frac{k_y}{2} \cos \pi \frac{k_z}{2} - i \sin \pi \frac{k_x}{2} \sin \pi \frac{k_y}{2} \sin \pi \frac{k_z}{2} \\ g_1 &= - \cos \pi \frac{k_x}{2} \sin \pi \frac{k_y}{2} \sin \pi \frac{k_z}{2} + i \sin \pi \frac{k_x}{2} \cos \pi \frac{k_y}{2} \cos \pi \frac{k_z}{2} \\ g_2 &= - \sin \pi \frac{k_x}{2} \cos \pi \frac{k_y}{2} \sin \pi \frac{k_z}{2} + i \cos \pi \frac{k_x}{2} \sin \pi \frac{k_y}{2} \cos \pi \frac{k_z}{2} \\ g_3 &= - \sin \pi \frac{k_x}{2} \sin \pi \frac{k_y}{2} \cos \pi \frac{k_z}{2} + i \cos \pi \frac{k_x}{2} \cos \pi \frac{k_y}{2} \sin \pi \frac{k_z}{2}\end{aligned}$$

2.2 O Método do recozimento simulado

Recozimento simulado é uma designação geral para uma classe de métodos de otimização não-linear que empregam uma abordagem estocástica para se encontrar o mínimo global de uma dada função que depende de muitos parâmetros. O método foi independentemente descrito por Kirkpatrick, Gelatt e Vecchi [16] e por Cerný [17], sendo uma adaptação do método de Monte Carlo (MC). No MC, o equilíbrio de um sistema com muitos graus de liberdade acoplados é simulado através da amostragem dos estados mais significativos do espaço de fase, cujas respectivas energias são dadas a partir de um modelo de N parâmetros $\{F_i\}$, $i = 1, \dots, N_p$.

Partindo de uma configuração inicial do conjunto de parâmetros $\{F_i\}$, novos estados são gerados a partir de uma cadeia de Markov, com a aceitação ou não dos novos valores governada pelo algoritmo de Metropolis. De modo a implementar o algoritmo, é necessário definir uma função de mérito $\Gamma(\{F_i\})$ nos parâmetros $\{F_i\}$, e assim as mudanças nos parâmetros que levam ao decréscimo da função de mérito serão sempre aceitas, ao passo que mudanças que levem ao seu aumento são aceitas dentro de uma certa probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\frac{\Delta\Gamma}{k_B T_A}}$, onde T_A é uma temperatura fictícia e k_B é a constante de Boltzmann.

Para típicas aplicações do Método de Monte Carlo, a função de mérito corresponde à energia do sistema, $\Gamma = E(\{F_i\})$, que é um funcional dos parâmetros do modelo. O papel da temperatura é controlar a taxa de aceitação dos novos conjuntos de parâmetros que elevam a energia do sistema ΔE : valores altos de $k_B T_A$ comparados a ΔE levam a aceitação de todos os novos conjuntos de parâmetros, ao passo que se $k_B T_A$ é pequeno comparado a ΔE os conjuntos de parâmetros que levam ao aumento da energia são sistematicamente rejeitados. De acordo com este procedimento, o sistema evolui de um estado inicial artificial, de alta energia, a estados de equilíbrio cujas energias flutuam em torno de um dado valor médio \bar{E} , com a largura da flutuação proporcional à temperatura. Para um dado conjunto de parâmetros ($\{F_i^{(j)}\}$), denotamos por E_j os valores da energia correspondente à configuração.

Os parágrafos anteriores descreveram as bases do MC, e o método de recozimento simulado (*simulated annealing*, SA) é uma adaptação deste método. Nele, sucessivos ciclos de Monte Carlo com temperaturas decrescentes são realizados com o intuito de se encontrar o mínimo global da função objetivo. A taxa de decréscimo da temperatura (*scheduling*) deve ser entre zero e um: quanto mais próxima de um mais lento é o

recozimento.

2.2.1 Parâmetros *tight binding* para AlN, GaN e InN

No caso específico da presente aplicação, que é a determinação dos parâmetros *tight-binding* (TB) dos nitretos III-V, o conjunto $\{F_i\}$ de parâmetros a ser determinado para cada composto corresponde às energias dos orbitais de base e os respectivos *hoppings*. Utilizaremos na descrição TB da estrutura eletrônica dos nitretos a base sp^3s^* (cinco orbitais) com interações até segundos vizinhos. Temos assim um total de 25 parâmetros: 6 energias dos orbitais (E_s , E_p e E_{s^*}) para os cátions e o ânion N, e 19 *hoppings*, divididos entre os de primeiros vizinhos e os de segundo vizinhos.

A função objetivo empregada no cálculo dos parâmetros no *simulated annealing* é o desvio médio quadrático das bandas de energia *tight binding* com relação às bandas alvo (*target*), aqui calculadas via DFT (*density functional theory*):

$$\Gamma(\{F_i\}) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M [E_{n,m}^{TB} - E_{n,m}^{DFT}]^2}{NM}}, \quad (2.14)$$

onde n corre sobre as bandas, m sobre os pontos k ao longo do caminho utilizado na Zona de Brillouin e o índice i rotula os parâmetros da hamiltoniana TB. Além disso, *TB* e *DFT* na equação 2.14 denotam, respectivamente, as bandas TB e DFT (alvos). O algoritmo de SA utilizado na obtenção dos parâmetros segue a proposta de Vanderbilt [18], apropriada para problemas cujos parâmetros variam continuamente. Esta proposta foi aplicada com sucesso na obtenção dos parâmetros TB de hamiltonianas baseadas no método de Hückel Estendido[19, 20].

Na tabela 2.1 apresenta-se os valores otimizados dos parâmetros TB para os nitretos AlN, GaN e InN. Os ajustes globais das respectivas bandas DFT obtidos foram muito bons, como mostraremos a seguir, e resultaram sempre num RMS final menor que 0.150¹. Os cálculos DFT foram realizados usando o pacote ABINIT [21], usando pseudopotenciais de Troullier e Martins com funcional GGA para o termo de troca e correlação. As bandas calculadas via DFT foram usadas de *input* nos cálculo de recozimento simulado: quatro bandas de valência e uma de condução, sendo que esta foi deslocada rigidamente em energia de modo a resultar no *gap* experimental de cada material, pois é sabido que os cálculos DFT subestimam o valor dos *gaps* dos materiais.

¹Ajustes bons são obtidos em geral se o valor do RMS for menor que 0.2 eV

Tabela 2.1: Parâmetros TB para os nitretos AlN, GaN e InN com interações até segundos vizinhos.

	AlN	GaN	InN
E_{sa}	-3.3886	-3.7857	-4.4318
E_{pa}	-0.0133	-1.0246	0.0282
E_{s^*a}	20.8103	21.2628	19.5649
E_{sc}	8.0511	0.9264	-3.1622
E_{pc}	20.3727	13.9276	11.0239
E_{s^*c}	21.7783	15.5968	14.7989
$V_{ss\sigma}$	-3.3904	-2.4955	-2.0075
$V_{sapc\sigma}$	1.3870	1.8608	0.8577
$V_{pasc\sigma}$	-6.8849	-5.6727	-4.7776
$V_{pp\sigma}$	0.2087	0.7601	0.0430
$V_{pp\pi}$	-2.9177	-2.2372	-2.5000
$V_{ss^*\sigma}$	2.3178	1.2040	1.1674
$V_{s^*apc\sigma}$	6.1530	4.7942	3.6955
$V_{pas^*c\sigma}$	-0.7704	-1.4007	-0.9111
$V_{s^*s^*\sigma}$	1.1711	1.1273	1.3180
$V_{ssa\sigma}$	0.1998	0.1586	0.0400
$V_{spa\sigma}$	-0.1114	-0.1186	-0.0227
$V_{ppa\sigma}$	0.0908	0.2597	0.0746
$V_{ppa\pi}$	0.2984	0.2203	0.3686
$V_{s^*pa\sigma}$	0.2501	0.0746	0.0716
$V_{ssc\sigma}$	-0.4448	-0.7292	-0.3491
$V_{spc\sigma}$	0.8235	0.6989	0.3775
$V_{ppc\sigma}$	0.7534	0.8992	0.8525
$V_{ppc\pi}$	-0.2850	-0.5336	-0.1318
$V_{s^*pc\sigma}$	-0.2238	-0.4391	-0.4261

As bandas resultantes destas parametrizações e sua comparação com as bandas DFT usadas como alvos serão apresentadas no capítulo seguinte.

2.3 O Método de Supercélula

O formalismo *tight-binding*, na maneira como foi exposto nas últimas seções, fornece excelentes descrições para as propriedades eletrônicas de semicondutores. As várias bandas de energia são obtidas através da diagonalização da matriz do operador hamiltoniano H_0 do sistema entre as várias somas de Bloch, que são construídas para cada orbital atômico da base. É óbvio que uma boa descrição de um material deve-se fundamentalmente à escolha da parametrização. Porém, por basear-se na construção de somas de Bloch, o formalismo não é adequado para sistemas cuja simetria de translação foi quebrada, como é o caso de impurezas, ligas, poços quânticos, etc... Para tais sistemas, a quebra da simetria de translação implica na não aplicabilidade do teorema de Bloch.

Uma maneira alternativa para a abordagem de sistemas sem periodicidade no TB é pelo uso de supercélulas, ou seja, células unitárias com muitos átomos sujeitas a condições de contorno periódicas. Na maneira como foi apresentada nas seções anteriores, a descrição TB da estrutura eletrônica dos semicondutores envolve a construção de somas de Bloch para cada um dos orbitais localizados nos átomos da base, que para os materiais na estrutura do diamante ou na *zincblend* contém dois átomos por célula primitiva. A rede cristalina é gerada repetindo este arranjo numa rede cúbica de face centrada. Uma supercélula, ao contrário, é caracterizada geometricamente pelo arranjo de N_x células cúbicas (como a da figura 1.1(a)) na direção x , N_y e N_z nas direções y e z , respectivamente. O número total N de átomos na supercélula será $N = 8N_xN_yN_z$. A função de onda TB será expressa como uma combinação direta dos orbitais atômicos

$$|\Psi_{TB}\rangle = \sum_{i,\mu} a_{i\mu} |\Phi_{i\mu}\rangle, \quad (2.15)$$

onde i denota as posições dos sítios atômicos e μ os orbitais da base. Os índices de *spin* foram omitidos de (2.15) porque todos os cálculos realizados no formalismo de supercélula ao longo deste trabalho não levaram em conta a interação *spin*-órbita. No esquema de supercélulas, a dimensão da matriz hamiltoniana será $(N\alpha) \times (N\alpha)$, onde α é o número de orbitais na base. Diagonalizando a matriz hamiltoniana, obtemos um conjunto de $N \times \alpha$ autovalores, com os respectivos autovetores sendo combinações lineares com coeficientes $\{a_{i\mu}\}$ na forma da equação (2.15). Note que a função de onda $|\Psi_{TB}\rangle$ não é expandida

em termos de somas de Bloch, mas em termos dos orbitais atômicos diretamente, e assim perdemos a princípio a informação em \mathbf{k} dos autoestados. Pelo fato de utilizarmos um conjunto ortonormal destes orbitais, a grandeza

$$P_i = \sum_{\mu} |a_{i\mu}|^2 \quad (2.16)$$

fornece a probabilidade de se encontrar o elétron no sítio \mathbf{R}_i , de forma que estes coeficientes estão sujeitos à condição de normalização

$$\sum_{i,\mu} a_{i\mu}^\dagger a_{i\mu} = 1, \quad (2.17)$$

o que nos garante a normalização de (2.15). Define-se então a função envelope TB $|\Psi_{FE}|^2$ como sendo o valor ao quadrado da função de onda (2.15) para cada sítio R_i

$$|\Psi_{FE}|^2(\mathbf{R}_i) = P_i = \sum_{\mu} |a_{i\mu}|^2. \quad (2.18)$$

Por não incluirmos explicitamente os orbitais atômicos no TB, as informações relacionadas a estes orbitais na região em torno de cada sítio não estão incluídas em $|\Psi_{FE}|^2$. Para sistemas periódicos (sem impurezas), quanto maior o tamanho da supercélula, maior será o número de vetores \mathbf{k} 's que serão mapeados, visto que existe uma correspondência um a um no número de pontos no espaço \mathbf{k} com o número de células primitivas. A supercélula foi definida como uma célula unitária com N átomos na base. Impondo condições de contorno periódicas a esta, suas imagens periódicas formarão uma estrutura tipo cúbica simples, no caso de $N_x = N_y = N_z = L$. Ainda que a supercélula represente um sistema que não possua simetria translacional, o uso das condições de contorno periódicas restaura a simetria de translação. Conforme apresentado na seção anterior, os vetores \mathbf{k} constituem bons números quânticos para o problema com simetria translacional, rotulando os autoestados do problema cristalino. Assim, seguindo a equação (??)

\mathbf{k} mapeados numa supercélula de dimensões N_x , N_y e N_z podem ser escritos como

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{B}_i, \quad (2.19)$$

onde B_i são os vetores primitivos da rede recíproca da supercélula e m_i números inteiros, com o índice i rotulando, respectivamente, as direções cartesianas x , y e z . Como o uso das condições de contorno periódicas mapeia o sistema numa rede cúbica simples, os

vetores da rede recíproca correspondentes são

$$\begin{aligned}\mathbf{B}_1 &= \frac{2\pi}{A_1}(1, 0, 0) \\ \mathbf{B}_2 &= \frac{2\pi}{A_2}(0, 1, 0) \\ \mathbf{B}_3 &= \frac{2\pi}{A_3}(0, 0, 1),\end{aligned}\tag{2.20}$$

onde $A_1 = N_x \cdot a$, $A_2 = N_y \cdot a$ e $A_3 = N_z \cdot a$, com a sendo o parâmetro de rede do material. Combinando (2.19) com (2.20), teremos que

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{m_1}{N_x}, \frac{m_2}{N_y}, \frac{m_3}{N_z} \right).\tag{2.21}$$

A equação (2.21) estabelece a relação entre as dimensões da supercélula com os vetores \mathbf{k} que serão consequentemente mapeados. Dado um vetor qualquer $\mathbf{k} = 2\pi/a(k_x, k_y, k_z)$ na primeira zona de Brillouin, comparando-o com a equação (2.21) chegaremos nas condições sobre os inteiros m_i

$$\begin{aligned}m_1 &= N_x \cdot k_x \\ m_2 &= N_y \cdot k_y \\ m_3 &= N_z \cdot k_z.\end{aligned}\tag{2.22}$$

Vejam os agora alguns exemplos.

- $\mathbf{k} = X = 2\pi/a(1, 0, 0)$: Sabendo que para o ponto X temos $k_x = 1$, $k_y = 0$ e $k_z = 0$, utilizando as equações (2.22) veremos que $m_1 = N_x$, $m_2 = 0$ e $m_3 = 0$. Assim, para qualquer tamanho de supercélula este ponto será mapeado. O mesmo acontece com o ponto Γ [$2\pi/a(0, 0, 0)$].
- $\mathbf{k} = L = 2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$: Neste caso, $k_x = k_y = k_z = 1/2$ e utilizando o mesmo procedimento do item anterior encontraremos que $m_1 = N_x/2$, $m_2 = N_y/2$ e $m_3 = N_z/2$. Note que, a fim de que os m_i sejam inteiros, as dimensões da supercélula têm de ser múltiplas de 2.

Evidentemente, no formalismo de supercélulas o tamanho da matriz a ser diagonalizada cresce com N^2 . Para uma supercélula de 512 átomos, por exemplo, ($N_x = N_y = N_z = 4$) considerando uma base tipo sp^3s^* , a matriz a ser diagonalizada terá dimensão

de $(5 \times 512) \times (5 \times 512) = 2560 \times 2560$, o que requer razoável esforço computacional. Para os problemas a serem tratados aqui, é necessário construir supercélulas de tamanhos bem maiores, de forma que fica impraticável o cálculo das propriedades do sistema via diagonalização direta da matriz hamiltoniana.

2.3.1 Cálculo dos Autovalores Para Grandes Matrizes: a Biblioteca JADAMILU

Uma alternativa para o tratamento de sistemas com grande número de átomos consiste em se calcular apenas uma parte que interessa do espectro: isso pode ser feito variacionalmente como no caso do cálculo dos níveis de impurezas doadoras em GaAs e Si [22, 23]. Nestas abordagens, calculava-se apenas o nível mais próximo a um dado nível de referências E_{ref} , escolhido dentro do *gap*. Neste trabalho usaremos uma abordagem diferente: usaremos a biblioteca numérica JADAMILU[24], que emprega o método de Jacobi-Davidson para a o cálculo de um número M_s de autovalores mais próximos de um dado nível de referência Σ .

A biblioteca é fácil de instalar e sua vantagem sobre outras similares são:

- É adaptado para trabalhar com matrizes esparsas, e assim os requerimentos de memória são modestos;
- Trabalha com um eficiente e adaptativo algoritmo de pré-condicionamento;
- Convergência boa e robusta dos autovalores;
- Fácil de utilizar e integrar num programa FORTRAN.

Em particular, a biblioteca JADAMILU será utilizada para o cálculo dos níveis de impureza em AlN e GaN, pois a partir do publicado na literatura os níveis de impureza muitas vezes geram estados deslocalizados dentro do *gap*, sendo assim necessário o uso de grandes células de simulação para descrever corretamente os níveis de impureza nestes sistemas no formalismo *tight-binding*.

3 Propriedades de Bulk e Ligas Binárias

Um bom teste para a confiabilidade das parametrizações obtidas é aplicar em dois problemas: o cálculo dos potenciais de deformação dos compostos *bulk* e estudar a variação do *gap* com a composição das ligas binárias obtidas a partir da mistura dos compostos simples. No primeiro caso, a partir da comparação com os potenciais de deformação experimentais ou obtidos por cálculos de primeiros princípios podemos ajustar o expoente de Harrison para o ajuste dos *hoppings* caso o material sofra deformações hidrostáticas, que levar a variação da distância interatômica. No caso das ligas, vamos focar apenas na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, que sofre transição de *gap* direto para indireto na medida que a concentração x de Al aumenta.

O modelamento das ligas será feito de dois modos: dentro da aproximação de cristal virtual (*Virtual Crystal Approximation*, VCA) e a partir do formalismo de supercélula. Porém, na segunda abordagem utilizaremos supercélulas ideais, onde as posições atômicas não serão relaxadas, ainda que todo o formalismo desenvolvido permita tratar esta possibilidade.

3.1 Variação do *gap* com o volume da célula unitária: potenciais de deformação

No capítulo anterior obtemos os parâmetros *tight-binding* do AlN, GaN e InN. Nas figuras 3.1 e 3.2 temos, respectivamente, as bandas do GaN e do AlN (pontos) e as respectivas bandas DFT usadas como alvos no processo de parametrização. Repare no excelente acordo das bandas TB com relação às bandas DFT. A reprodução dos *gaps* foi igualmente excelente, pois no programa de *annealing* foi incluído um procedimento para privilegiar as configurações de parâmetros que davam os melhores *gaps* comparados ao experimental. Ajuste igualmente bom foi obtido para o nitreto de índio InN.

Por outro lado, é necessário verificar a qualidade da parametrização indo além da

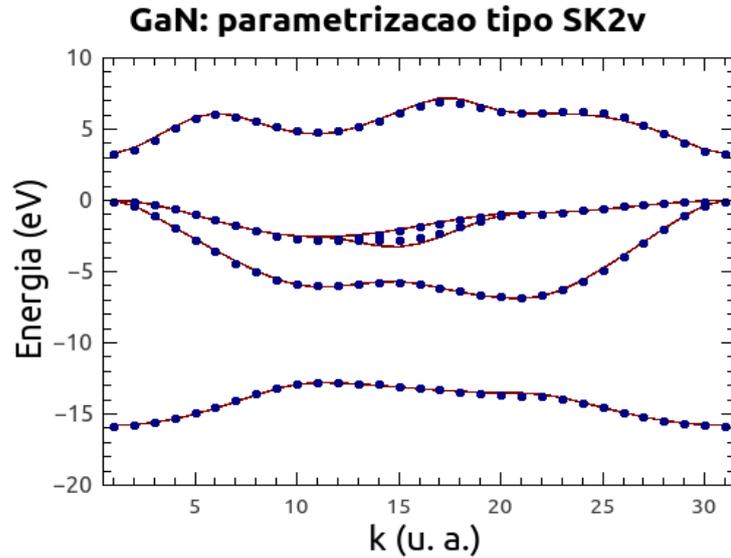


Figura 3.1: Comparação entre as bandas DFT (GGA) com as *tight binding* com interação até segundos vizinhos para o nitreto de gálio.

reprodução dos valores dos *gaps* e de como as bandas TB ajustam bem as bandas DFT usadas como alvos. Uma maneira de se fazer isso é calcular os chamados **potenciais de deformação**, que quantificam o quanto o *gap* do material varia quando este sofre o efeito da aplicação de uma pressão hidrostática. A aplicação de uma pressão faz variar o comprimento de ligação dos átomos no cristal, o que levaria à variação dos valores dos *hoppings* no formalismo TB.

Como os *hoppings* no TB são tratados como parâmetros, para evitar que tenha que se reparametrizar o sistema toda vez que o mesmo sofresse o efeito da aplicação de uma pressão hidrostática, Harrison [25] propôs a seguinte correção para os mesmos:

$$h'_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} \left(\frac{d_0}{d} \right)^2, \quad (3.1)$$

onde $h_{\alpha\beta}$ e $h'_{\alpha\beta}$ correspondem, respectivamente, ao *hopping* original e o corrigido entre dois orbitais α e β . Na equação 3.1, d_0 é a distância original entre os orbitais e d a distância para o caso do sistema sob influência da pressão. De modo a quantificar corretamente a variação dos *gaps* com a distância d , assumimos que o *scaling* dos *hoppings* $h_{\alpha\beta}$ é proporcional a um expoente γ em vez do inverso do quadrado da distância d . A determinação deste expoente se dá através do cálculo do coeficiente de pressão a_P^t para uma transição eletrônica t :

$$a_P^t = - \left(\frac{1}{B} \right) a_V^t, \quad (3.2)$$

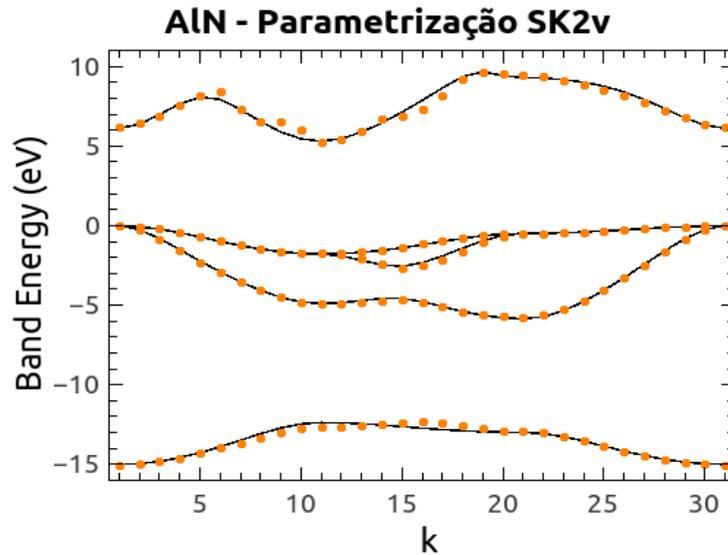


Figura 3.2: Comparação entre as bandas DFT (GGA) com as *tight binding* com interação até segundos vizinhos para o nitreto de alumínio

onde B é o módulo de volume do material e a_V^t o potencial de deformação volumar relativo à transição, definido como a variação da energia da transição t com respeito a variação logarítmica do volume,

$$a_V^t = \frac{dE_t}{d \ln(V_0/V)} \quad (3.3)$$

Tomando o GaN (zincblende) como referência, o valor experimental do seu módulo de *bulk* é $B_{GaN} = 190$ GPa [26] e $a_V^t \approx -7.4$ eV [1]. Considerando a transição do *gap* fundamental $t = \Gamma - \Gamma$, a sistemática para se determinar o valor ótimo do expoente γ é atribuir um valor ao mesmo e calcular a_V^t via equação 3.3, a partir do ajuste linear dos pontos $E_g \times \ln(V_0/V)$. Variando γ de 2 a 6, encontramos $-4.7 \leq a_V^t \leq -1.6$ (eV), ou seja, obtemos apenas um acordo semiquantitativo com o reportado em [1].

Ainda que o acordo não tenha sido muito bom, os problemas que pretendemos abordar nesta dissertação não irão envolver células de simulação deformadas, ainda que a introdução de uma impureza substitucional leve a rede a ter distorções locais. Porém, como veremos adiante, podemos de certa forma absorver o impacto destas distorções no formalismo para tratar o problema da impureza no TB. Assim, todas as distâncias interatômicas dos sistemas de interesse serão aquelas para as quais os parâmetros TB foram parametrizados.

3.2 Ligas Binárias: estudando a transição *gap* direto para indireto em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Vamos agora estudar as propriedades eletrônicas da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Como mencionado antes, esta liga apresenta transição de *gap* direto para indireto na medida que a concentração x de Al aumenta.

3.2.1 Modelamento das ligas no *Tight-Binding*

Para simular qualquer material é necessário conhecer algumas propriedades. No entanto, para simular ligas se torna um processo complexo pois cada material tem posicionamento atômico diferente. Por exemplo, ao simular uma liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tem-se uma camada pura composta somente de Nitrogênio em uma camada com concentração x de alumínio e $(1-x)$ de Gálio dispersas de forma aleatória. Assim estatisticamente, espera-se que exista uma média ao medir certas propriedades como o parâmetro de rede.

Esperando este resultado, é utilizado a lei de Vegard, onde o parâmetro de rede é aproximado da média ponderada dos parâmetros de rede dos compostos formadores para simular o parâmetro de rede da liga com dada concentração. Seja o composto arbitrário $A_xB_{1-x}C$ com parâmetros de rede AB e BC conhecidos, a equação para o parâmetro de rede da liga a_l é

$$a_l = x * a_{AB} + (1 - x)a_{AC} \quad (3.4)$$

onde a_{AB} e a_{AC} são os parâmetros de rede do composto AB e AC respectivamente. Assim, podemos simular ligas de qualquer concentração com certa aproximação.

No calculo VCA para uma dada concentração x de um composto os parâmetros *tight-binding* para a liga serão obtidos das parametrizações dos compostos binários formadores através média ponderada. Nestes dois extremos ($x = 0$ e $x = 1$) temos as parametrizações dos compostos puros. Para x diferente desses valores, todos os parâmetros TB serão dadas por uma média ponderada das parametrizações dos compostos binários, assim como a Lei de Vegard é uma média ponderada dos parâmetros de rede dos compostos formadores. No entanto, neste método é desconsiderado os efeitos de desordem, que seria o impacto da distribuição espacial dos átomos no sistema.

No formalismo de supercélula para um x qualquer, o parâmetro de rede será dado pela Lei de Vegard e o sistema vai gerar uma supercélula distribuindo os cátions (para a liga tipo $A_xB_{1-x}C$) de acordo com suas concentrações ao longo do volume.

Os *hoppings* de primeiros vizinhos não necessitam de modificações, uma vez que os cátions sempre terão ânions como primeiro vizinho, e então o valor desse *hopping* é dado pelo valor das parametrizações dos compostos puros. Para o *hopping* de segundos vizinhos temos pares ânion - ânion como segundos vizinhos e cátion - cátion para os compostos formadores. Ao calcular uma liga, há pares do tipo A - B, e neste caso tomamos a média ponderada do *hopping* dos valores dos cátions formadores.

Porém, quando fazemos a supercélula a desordem dos elementos faz as energias ficarem confusas. No caso do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ temos que o fundo da banda de condução do AlN é triplamente degenerado com mínimo no ponto X. Em uma liga estes valores podem não ser degenerado. Devido essa inconsistência, foi realizado somente o calculo do *gap* da liga e comparado aos valores obtidos com o calculo VCA. De maneira a amenizar algum estado inconsistente, foram realizadas cinco configurações originadas por sementes diferentes e calculado a média do *gap*.

Ao ser utilizado a lei de Vegard, alguns átomos, considerando-os como esferas perfeitas e incompressíveis, podem entrar em superposição ao utilizar as posições de sólido cristalino perfeito do tipo *zincblende* utilizando a média ponderada dos raios dos compostos binários, o que não é satisfatório, e produzir erros do calculo TB e portanto no *gap* encontrado. Assim, foi realizado um novo calculo utilizando novas configurações gerado pelo método de Monte Carlo, usando o potencial de Keating para encontrar uma estrutura relaxada. Novamente, foi realizada a média de cinco estruturas diferentes para o calculo do *gap*.

O gráfico 3.3 mostra os *gaps* calculados pelos dois métodos: VCA, nos pontos K Γ (gama) e X, e supercélula, utilizando a estrutura ideal gerada somente com a lei de Vegard e a estrutura relaxada gerada pelo método de Monte Carlo. O gráfico mostra os *gap* em relação à concentração de alumínio na liga produzida. Podemos observar que os cálculos de supercélula se desviam sistematicamente das curvas VCA, o que pode ser explicado em parte pelo coeficiente $\gamma = 3.5$ eV que foi considerado para as correções dos *hoppings*: vimos na seção anterior que este valor não reproduz quantitativamente o valor do potencial de deformação. Também foi modelado a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{x-1}\text{N}$. Ambos compostos formadores possuem *gap* direto no ponto Γ na rede recíproca, no entanto seu valor corresponde a aproximadamente 3,20 eV e 0,61 eV para o nitreto de gálio e nitreto de índio respectivamente. Assim, é esperado que não modifique a posição do *gap* na rede recíproca mas sim seu valor.

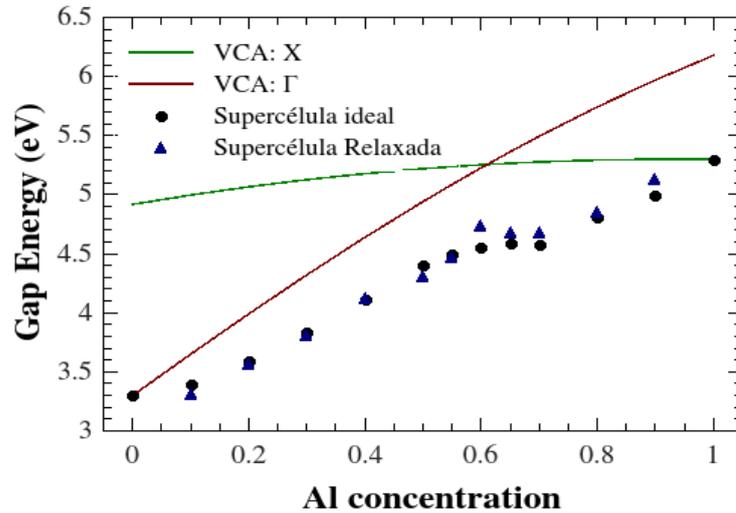


Figura 3.3: Comparação entre gap de energia dos métodos de aproximação de cristal virtual e supercélula em razão à concentração de alumínio

3.2.2 Resultados

Foram realizados as simulações alternando a concentração de x de 0 a 1 para calcular o *gap* de cada liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, no ponto K Γ e X gerando o gráfico (3.4). A partir deste gráfico é possível ver a transição do *gap* direto existente em nitreto de gálio para o *gap* indireto do nitreto de alumínio. Na concentração $x = 0.5$ nota-se que os valores estão razoavelmente próximos, mostrando a deformação da camada de condução em Γ próximo do valor se X foi realizada a estrutura de bandas da liga $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$.

Na estrutura de bandas 3.5 vemos um padrão parecido com com a estrutura de bandas do nitreto de gálio porém com uma deformação próxima do ponto X com o valor próximo ao encontrado em Γ e ainda maior.

O mesmo procedimento foi realizado para a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e mostrado no gráfico (3.6), variando novamente x de 0 a 1.

É possível notar que tanto o modelo de supercélula quanto de VCA mostram o menor valor do *gap* em Γ como esperado. No entanto, a estrutura relaxada não conseguiu encontrar um valor coerente com a estrutura ideal no modelo de supercélula como ocorreu na liga $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$. Uma hipótese é o valor dos parâmetros de rede serem muito diferentes, a diferença entre o nitreto de gálio e nitreto de alumínio é de $0,16\text{\AA}$ enquanto o nitreto de índio e nitreto de gálio é de $0,44\text{\AA}$. Outra hipótese é a estrutura relaxada ter deformado tanto a ponto de modificar as bandas de energia e conseqüentemente o *gap* produzido.

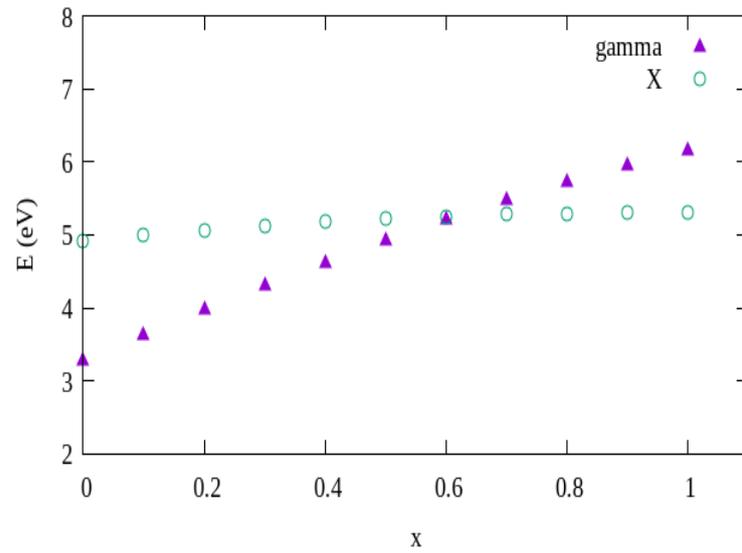


Figura 3.4: Gráfico de *gap* nos pontos K Γ e X, variando a concentração x da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

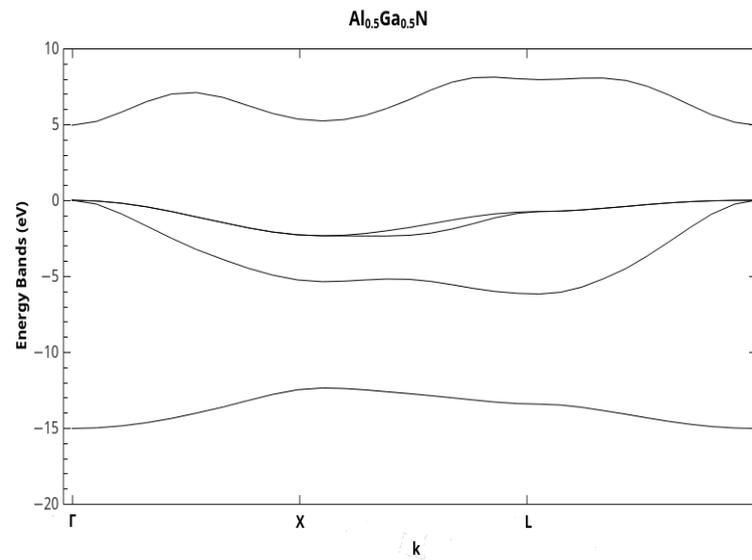


Figura 3.5: Estrutura de bandas da liga $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$

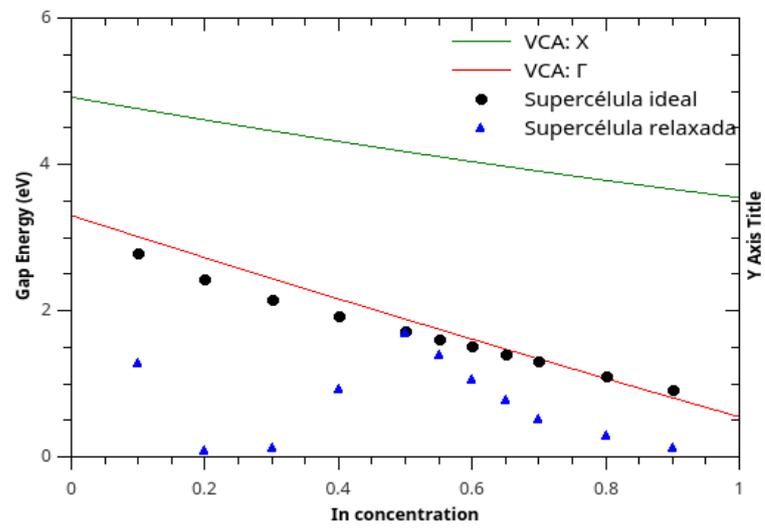


Figura 3.6: Gráfico de *gap* nos pontos K Γ e X, variando a concentração x da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

4 Doadores em GaN

Agora que já apresentamos nossos resultados para os materiais no *bulk*, vamos passar para o problema das impurezas substitucionais nos materiais de interesse. Em particular, vamos analisar o GaN neste capítulo e no próximo o AlN. Queremos ver como a natureza do *gap* destes materiais impactam na estrutura dos níveis de impureza.

De acordo com a espécie atômica que for substituída, podemos ter uma impureza doadora, quando o número atômico da impureza for maior que o da espécie nativa, ou aceitadora, quando for menor. As chamadas impurezas substitucionais, como o nome sugere, são átomos que substituem os átomos da matriz semicondutora. Uma importante classe de impurezas substitucionais são as chamadas impurezas simples, que ocorrem quando a valência do átomo da impureza difere de um da valência do átomo que está sendo substituído. Tomando como exemplo o GaN, se um Ga for substituído por algum átomo do Grupo IV da tabela periódica (C, Si, Ge, ...) neste caso temos a chamada impureza doadora, pois ela vai introduzir um elétron a mais no sistema. Por outro lado, se estes átomos substituem um átomo de N, teremos as chamadas impurezas aceitadoras.

Antes de apresentar os resultados para o GaN, lembramos que as parametrizações apresentadas neste trabalho foram obtidas para os compostos puros, e então a questão que se põe é como descrever a introdução de um átomo de impureza no TB?

4.1 Inclusão de uma impureza substitucional no TB

No formalismo *tight-binding*(TB), a inclusão de uma impureza pode ser simulada adicionando a energia potencial coulombiana às energias dos orbitais da base (*onsite energies*)[27, 28, 22],

$$U(r) = \pm \frac{f}{\kappa r}, \quad (4.1)$$

onde

$$f = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 14.4 \text{ eV}/\text{\AA}, \quad (4.2)$$

sendo e é o valor da carga do elétron, κ da permissividade relativa do semiconductor (ϵ/ϵ_0) e r a distância para o átomo de impureza. O sinal em 4.1 depende do tipo de impureza, sendo positivo para aceitadores e negativo para os doadores. Na medida que o potencial coulombiano diverge na origem, tomada no sítio da impureza, neste sítio seu valor é U_0 , que pode ser interpretado como a energia potencial média que o elétron do átomo doador/aceitador, do modelo coulombiano, sente no ao redor do sítio da impureza, assim o hamiltoniano *tight-binding* pode ser reescrito por:

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} \overbrace{h_{\mu\nu}^{ij} c_{i\mu}^\dagger c_{j\nu}}^{H_0} + \sum_i \sum_\mu U(\mathbf{R}_i) c_{i\mu}^\dagger c_{i\mu} \quad (4.3)$$

onde $h_{\mu\nu}^{ij}$ corresponde aos valores dos *hoppings* e as energias dos orbitais da base e $U(\mathbf{R}_i)$ a energia potencial coulombiana nos sítios atômicos. Os operadores $c_{i\mu}$ e $c_{i\mu}^\dagger$ correspondem aos operadores criação e aniquilação de uma partícula no orbital μ no sítio i . O potencial coulombiano age somente nos sítios cristalinos, e portanto corresponde à discretização

$$U(\mathbf{R}_i) = \begin{cases} \pm \frac{f}{\kappa R_i}, & R \neq 0 \\ \pm U_0, & R = 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

Classicamente podemos estimar o valor de U_0 calculando o valor médio de $U(r)$ da equação 4.1 num dado volume, e assim podemos estabelecer uma referência para o valor da constante U_0 para os cálculos posteriores. Integrando $U(r)$ numa esfera de raio $r = R$ em torno do sítio da impureza temos

$$\langle U \rangle = \frac{1}{V_{esf}} \int \frac{f}{\kappa r} d\tau = \frac{3}{4\pi R^3} 2\pi \cdot 2 \cdot \frac{f}{\kappa} \int_0^R r dr = \frac{3f}{\kappa R} \quad (4.5)$$

Na tabela 4.1 abaixo temos tabulado o valor da energia de referência $U_0 = \langle U \rangle$ para alguns semicondutores III-V utilizados neste trabalho, Tomamos o raio R como a distância de primeiros vizinhos no material, $R = a\sqrt{3}/4$, onde a é o parâmetro de rede. Vamos na seção seguinte então passar para os resultados correspondentes à introdução de um doador no GaN.

Vamos agora apresentar os resultados dos nossos cálculos *tight-binding* para doadores em GaN e AlN. A escolha do AlN e do GaN deve-se que estes materiais apresentam *gaps* grandes, sendo o primeiro direto (na estrutura zincblende) e o segundo indireto. Os doadores nestes materiais serão átomos que substituirão os cátions Ga e Al, respectivamente, e que possuem valência maior que estes: átomos do grupo IV da tabela periódica

Tabela 4.1: Valores de U_0 estimados a partir das informações de cada material.

	a (Å)	κ	$\langle U \rangle$ (eV)
AlAs	5,66	10,10	1,745
GaAs	5,65	12,56	1,406
AlN	4,38	9,14	2,492
GaN	4,54	10,40	2,113
InN	4,98	8,30	2,414

(C, Si, Ge, ...), apesar de no nosso formalismo não termos maneira de discernirmos estes átomos. Nosso formalismo permite também estudar doadores simples substituindo o N, como átomos de Se e O, mas a escolha para estudar os doadores substitucionais a átomos do grupo III deve-se a maior disponibilidade de informações sobre esses doadores, ainda que poucas.

Dentro do formalismo *tight-binding*, a sistemática para o estudo dos estados de impureza é sempre a mesma: fixar o único parâmetro livre do modelo, U_0 , e proceder um conjunto de cálculos variando o número de átomos para verificar o comportamento assintótico da energia de ligação E_d , definida como

$$E_d = |E_{v,c} - E_\infty|, \quad (4.6)$$

onde $E_{v,c}$ correspondem ou o valor do máximo da banda de valência (impurezas aceitadoras) ou o mínimo da banda de condução e E_∞ é o valor de energia do estado de impureza no limite do número de átomos ser muito grande. Por definição E_d é definida como sendo positiva. Todos os cálculos aqui reportados foram realizados em supercélulas cúbicas com L células unitárias (cúbicas, de 8 átomos) ao longo de cada direção cartesiana, o que resulta num número de átomos $N = 8L^3$.

4.2 Nitreto de Gálio

Diferente das abordagens variacionais dos cálculos de níveis de impureza em GaAs publicados em [27, 28, 22], onde apenas um estado era calculado, mais próximo de um dado nível de referência E_{ref} , em nossa abordagem podemos fixar o número N_e de autoestados mais próximos de E_{ref} , escolhido dentro do *gap*. Este número é fixado no arquivo de entrada do programa e em geral variava de 5 a 8 autoestados, para tornar o cálculo mais ágil e consumir menos memória. Assim, nossa abordagem apresenta uma vantagem com relação às propostas acima citadas, pois permite analisar melhor a estrutura dos níveis de

impureza.

No caso do GaN, para um dado valor de U_0 e $E_{ref} = 2.8$ eV a estrutura que aparece é a seguinte: um nível não degenerado dentro do *gap*, seguindo de um segundo nível não degenerado e três degenerados, sendo estes últimos dentro da banda de condução. Como o mínimo da banda de condução no GaN é em Γ , numa análise preliminar (a ser confirmada), podemos concluir que o nível dentro do *gap* é o estado de impureza, o segundo é o fundo da banda de condução, cujo valor foi perturbado pelo potencial da impureza e os três níveis degenerado corresponde a algum estado dentro com \mathbf{k} entre Γ e X que foi mapeado pelo cálculo de supercélula.

Para o nitreto de gálio foram realizados três conjuntos de simulações, considerando diferentes valores de U_0 , de modo a verificar o comportamento da energia de ligação com este parâmetro e assim obter seu valor ótimo, que reproduza ou algum dado experimental disponível ou algum cálculo teórico já realizado. Fixado o valor de U_0 , uma sequência de simulações são realizadas variando o número de células unitárias L ao longo de cada direção cartesiana.

Seguindo o *ansatz* proposto em [27, 28, 22], esperamos que as energias de ligação E_L para uma célula de tamanho lateral L siga a expressão

$$E_L = E_\infty + \tilde{E}e^{-L/\lambda}, \quad (4.7)$$

onde $E_\infty = E_d$ corresponde à energia de ligação extrapolada para tamanho infinito, \tilde{E} a energia de decaimento exponencial e λ o raio de Bohr efetivo da impureza.

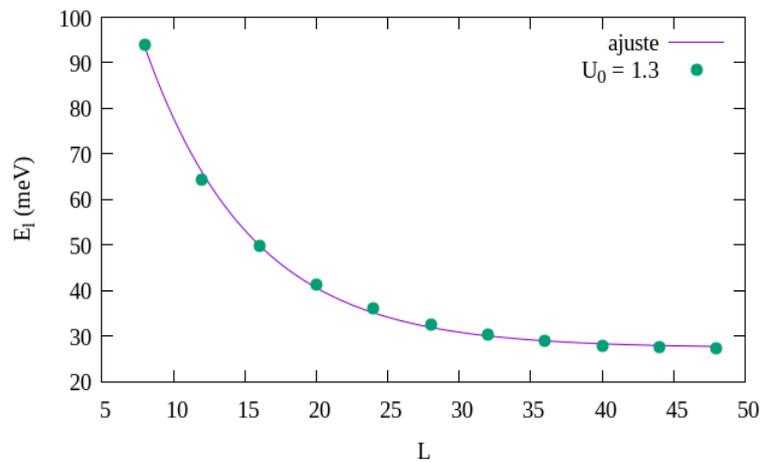


Figura 4.1: Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,3$ eV.

Em todos os cálculos utilizamos $\kappa = 10.4$, o valor para o GaN. Os gráficos (4.1) e (4.2)

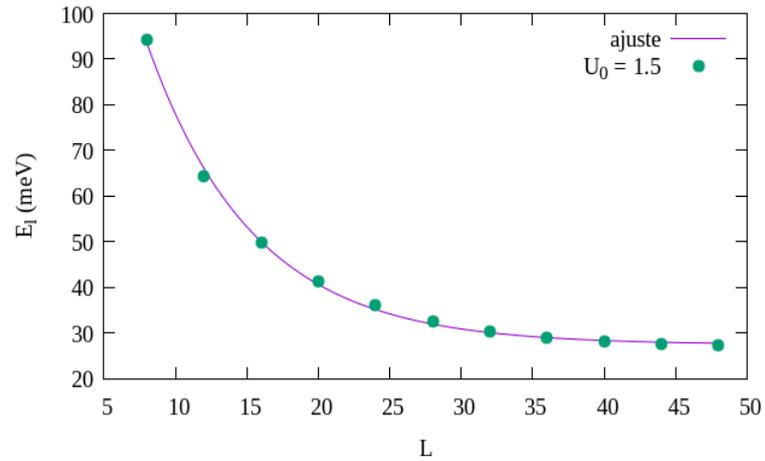


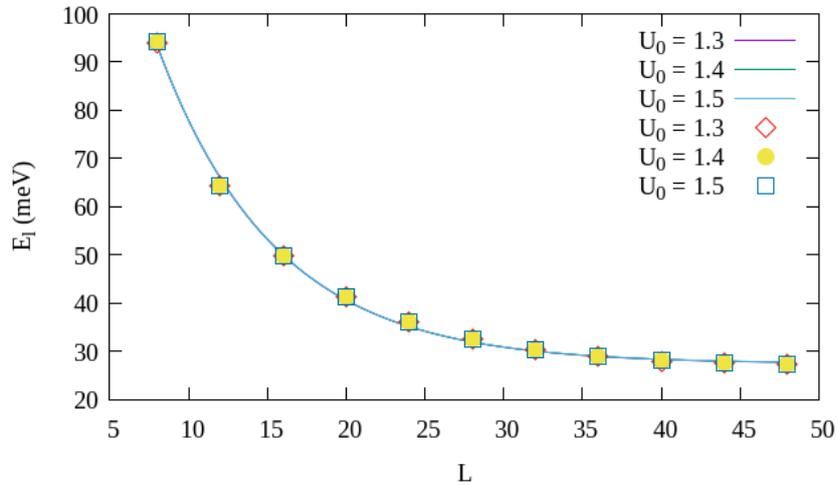
Figura 4.2: Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,5$ eV.

mostram os valores de E_L em função de L e o respectivo ajuste teórico usando a equação 4.7, para os valores de $U_0 = 1,3$ eV e $1,5$ eV, respectivamente. O eixo das abscissas corresponde ao tamanho lateral L do sistema, enquanto o eixo das ordenadas corresponde à energia de ligação encontrada na simulação, obtendo os seguintes valores de E_∞ :

U_0	E_∞ (meV)	λ (\AA^{-1})
1.3	$(27,434 \pm 0,423)$	7,447
1.4	$(27,473 \pm 0,423)$	7,443
1.5	$(27,492 \pm 0,423)$	7,438

Tabela 4.2: Valor assintótico das energias de ligação no limite $L \rightarrow \infty$ do modelo *tight-binding*. * = a unidade de medida é igual a unidade do parâmetro de rede ($4,54 \text{ \AA}$ para o GaN)

Figura 4.3: Gráficos de energia de ligação E_L em função de L e do parâmetro U_0



É interessante analisar a influência do valor de U_0 sobre as energias de ligação calculadas, E_L . No GaN, o valor experimental da energia de ligação é 25 meV [12]. Os resultados da tabela 4.2 sugerem que as energias de ligação não dependem desta constante. Os gráficos (4.1) a (4.3) mostram, respectivamente, os valores da energia E_L em função de L para alguns valores de U_0 e 4.4 mostra o comparativo das três simulações e seus respectivos ajustes e o gráfico (4.4) uma ampliação nos pontos em $L = 48$: vemos que os resultados são praticamente idênticos. Exploraremos isso em mais detalhes na próxima seção.

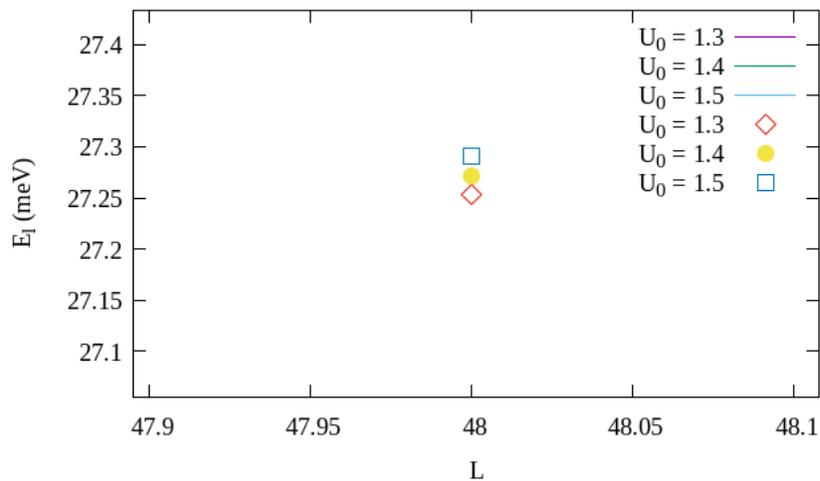


Figura 4.4: Ampliação do ponto $L=48$ da simulação do nitreto de gálio

4.2.1 Peso espectral

Na medida que no formalismo de supercélula a informação em \mathbf{k} dos autoestados é perdida, seria interessante podermos recuperar esta informação para melhor caracterizar os estados

de impureza. Ainda que a hamiltoniana da supercélula é calculada no ponto Γ , o fato de estarmos usando uma supercélula cujo volume é $N_c = N_x N_y N_z$ vezes maior que a célula unitária cúbica, o *folding* da zona de Brillouin (ZB) garante que haverá um igual número de pontos \mathbf{k} 's mapeados dentro da ZB no cálculo de supercélula. Vamos agora discutir como recuperar a informação em \mathbf{k} dos autoestados calculados.

Do mesmo modo que o coeficiente de expansão da função de onda TB $a_{i,\mu}$ ao quadrado dá a contribuição à probabilidade total do orbital μ no sítio i , a informação em \mathbf{k} da função de onda está contida nestes coeficientes. Para um dado autovalor de energia do sistema periódico, é possível resgatar a informação em \mathbf{k} do autoestado a partir dos seus coeficientes de expansão. Devido à periodicidade do sistema, os coeficientes $a_{i,\mu}$ dependem da posição cristalina \mathbf{R}_i e podem ser escritos como somas de Fourier

$$a_{i,\mu} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} a_\mu(\mathbf{k}). \quad (4.8)$$

Podemos assim definir a probabilidade $W(k)$ de um autoestado ter uma componente com determinado vetor de onda \mathbf{k} , denominada peso espectral, que é escrita como

$$\begin{aligned} W(k) &= \sum_{\mu} a_{\mu}^{\dagger}(\mathbf{k}) a_{\mu}(\mathbf{k}) \\ &= \frac{2}{N} \sum_{\mu, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} a_{i\mu}^{\dagger} a_{j\mu}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Nos cálculos de supercélula, sabemos que quanto maior for o seu tamanho mais pontos \mathbf{k} 's da zona de Brillouin (ZB) são mapeados, ainda que a hamiltonina seja construída para o ponto Γ , devido ao *folding* da ZB. Porém, com exceção do AlN o fundo da banda de condução do GaN e do GaAs estão no ponto Γ , sendo facilmente mapeado.

Os resultados da seção anterior chamaram a atenção pelo fato da energia de ligação E_L de uma supercélula cúbica de aresta L serem praticamente insensíveis ao valor de U_0 , o que é compatível com o reportado em [22] para doadores rasos em GaAs. Para verificar isso melhor, fizemos o cálculo tanto da energia de ligação E_d quanto o peso espectral dos três estados de menor energia. Para tanto, fixamos o valor do tamanho da supercélula em $L = 24$ e variamos U_0 no intervalo $2 \leq U_0 \leq 10$. Na figura 4.5 temos os resultados tanto da energia de ligação quanto do peso espectral para os três estados: os triângulo denotam o nível de impureza dentro do *gap* (não degenerado), os quadrados o primeiro

estado excitado (não degenerado) e os círculos o segundo estado excitado (triplamente degenerado).

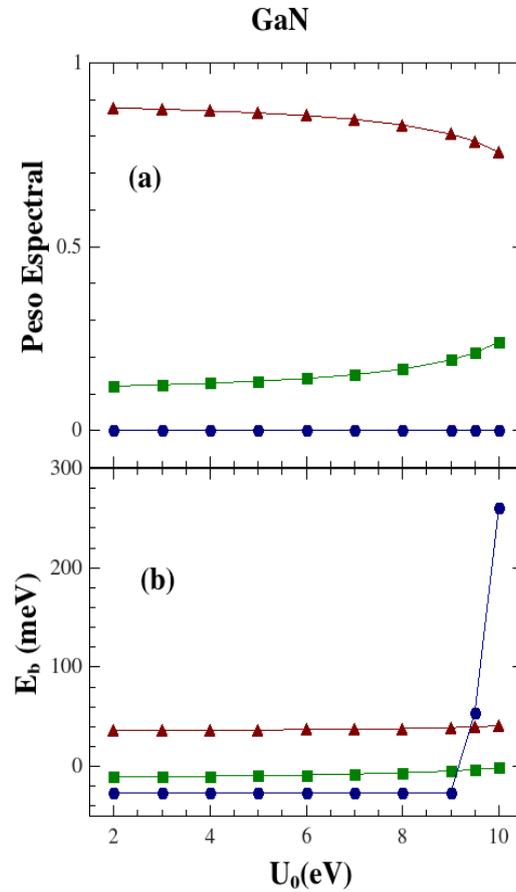


Figura 4.5: (a) Peso espectral. (b) Energia de ligação

Note na figura 4.5 o quanto as energias de ligação são insensíveis ao valor de U_0 , indicando que no nosso modelo a energia de ligação praticamente independe da espécie doadora, apesar do bom acordo obtido com resultados experimentais [12], ainda que estes sejam imprecisos quanto à espécie doadora e apresentam grande variabilidade de valor. Note que o estado de impureza tem caráter essencialmente Γ , ou seja, a maior contribuição do espaço recíproco vem deste ponto, o que torna sua descrição confiável em teorias semiempíricas como a da massa efetiva. Verificamos que o valor do peso espectral fica ainda mais próximo da unidade se utilizarmos uma supercélula maior.

Já o estado triplamente degenerado (círculos) sofre uma espécie de "transição": sua energia de ligação é negativa até $U_0 = 9$ eV, indicando que está dentro do *gap*. Porém para $U_0 > 9$ eV sua energia de ligação se torna positiva. Porém, o valor do peso espectral

continua sendo praticamente nulo. Nesse caso a hipótese mais provável que este seja um estado de impureza do tipo profundo, que não possui contribuição majoritária de nenhum vetor de onda \mathbf{k} e por isso sua descrição pela teoria da massa efetiva não seria possível.

4.2.2 Função de onda

No TB, em sua formulação ortogonal, na medida que não usamos expressões explícitas dos orbitais de base, só temos acesso ao valor da função de onda ao quadrado nos sítios da rede cristalina. O valor quadrático da função de onda em um sítio da rede, que corresponde à carga no sítio, é calculado somando os coeficientes ao quadrado dos cinco orbitais da base naquele sítio. De modo a facilitar a visualização da densidade de carga, vamos definir a função de envelope $F_E(z)$ no *tight-binding* como a soma das contribuições à densidade de todos os átomos que pertencem a um mesmo plano de coordenadas $z = c$, onde c é uma constante. Devido à simetria cristalina, podemos calcular F_E para cada plano atômico, que são espaçados entre si de uma distância de $a/4$ ou calcular para as chamadas *monolayers*, que são separadas de $a/2$ e inclui os dois planos cristalinos (um com os cátions e outro com os ânions). Assim,

$$F_E(z) = |\Psi_E(z)|^2 = \sum_{i \in z} \sum_{\mu} |a_{i\mu}|^2 \quad (4.10)$$

Cada plano está a uma distância de $a/4$ dos próximos planos, e o plano $z = 0$ corresponde ao que possui a impureza. Porém, pela característica da rede FCC, estes planos se alternam em espécies atômicas: um plano só tem nitrogênio e no outro só gálio ou Al (os cátions). O cálculo da função envelope usando *monolayers* evita apresentar as oscilações de carga que aparecem quando usamos os planos cristalinos.

Na figura 4.6 e temos as funções de onda do estado de impureza não degenerado, que até $U_0 < 9.5$ eV é o estado de menor energia. Note que o efeito do aumento de U_0 é ampliar o valor da função de onda no sítio da impureza e diminuir a extensão do decaimento do estado. Na figura 4.7 temos o estado não degenerado e o triplamente degenerado (de menor energia) para $U_0 = 9.5$ eV. Note a extrema localização do estado triplamente degenerado: é praticamente um estado tipo de poço, localizado quase em torno do sítio da impureza.

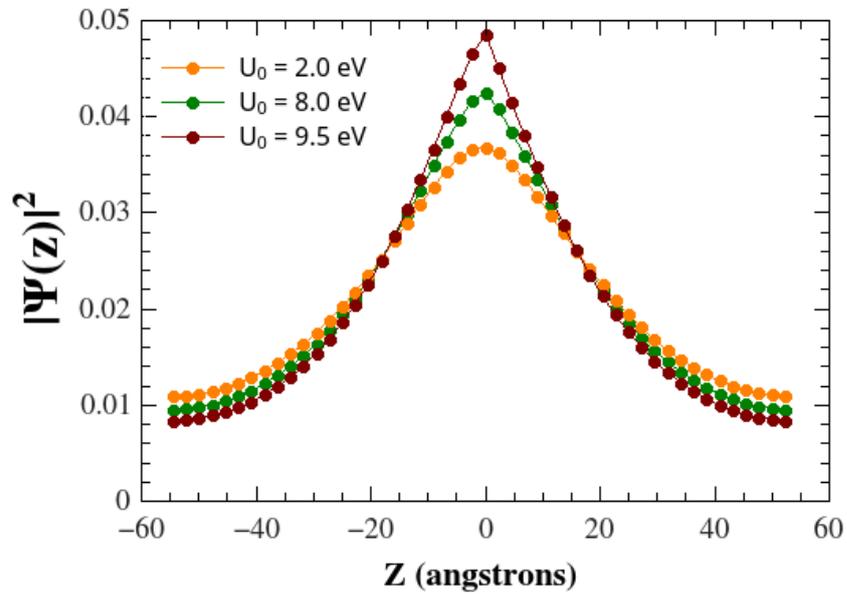


Figura 4.6: Módulo quadrático das Funções do estado não degenerado de doadores em GaN na direção [001] usando diversos U_0 .

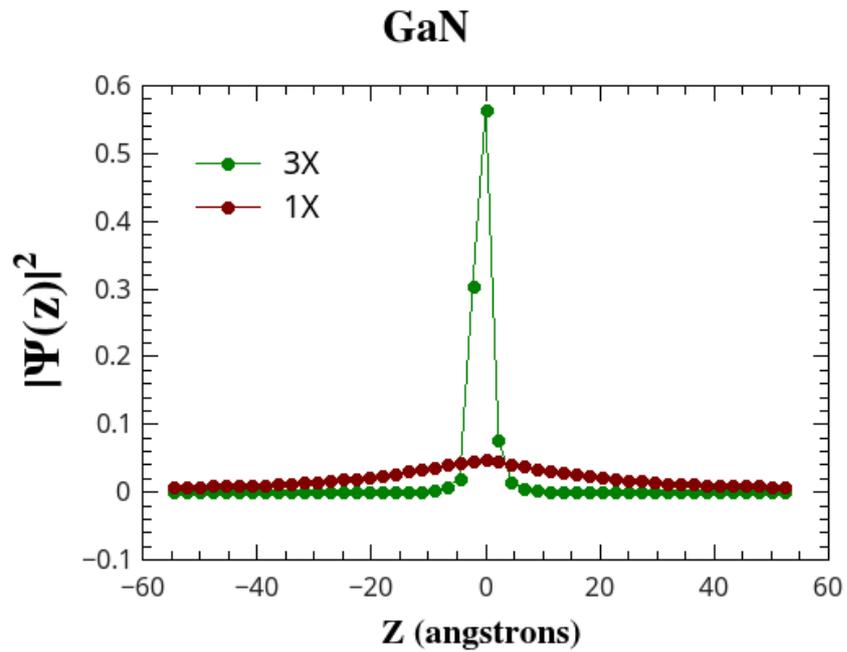


Figura 4.7: Módulo quadrático dos estados não degenerado e do triplamente degenerado para $U_0 = 9.5$ eV

5 *Doadores em AlN*

Vamos agora discutir sobre os estados de impureza no AlN. Por ser um material de *gap* indireto quando cristalizado na estrutura zinblende, veremos seu impacto nos estados de impureza introduzidos no seu *gap*.

5.1 Estrutura dos estados de impureza

Para o nitreto de alumínio foram realizados dois grandes conjuntos de simulação: um para a impureza substituindo o Al e outro para o N. Para cada grupo, investigamos o chamado efeito de célula central variando o valor de U_0 , de modo a verificar o comportamento da energia de ligação com este parâmetro. Como no caso do GaN, fixado o valor de U_0 , uma sequência de simulações são realizadas variando o número de células unitárias L ao longo de cada direção cartesiana.

Como nas impurezas em GaN, esperamos que as energias de ligação E_L para uma célula de tamanho lateral L sigam a expressão 4.7, e nas figuras 5.1 e 5.2 temos os valores das energias de ligação E_L para $U_0 = 1.5$ e $U_0 = 2.5$ eV para impurezas substituindo o Al e figuras 5.3 e 5.4 os valores das energias de ligação E_L para $U_0 = 1.5$ e $U_0 = 2.5$ eV substituindo o N, respectivamente.

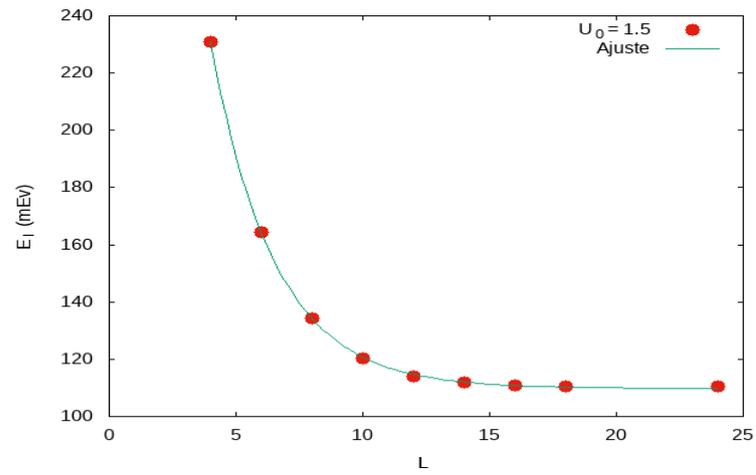


Figura 5.1: Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,5$ eV e impureza substituindo o Al

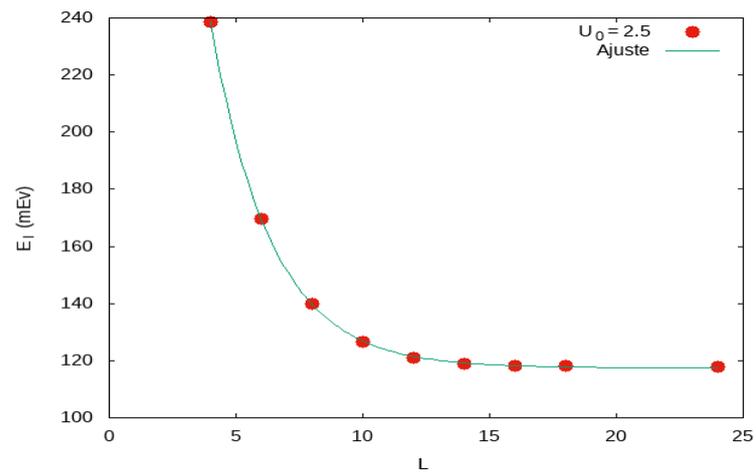


Figura 5.2: Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 2,5$ eV e impureza substituindo o Al

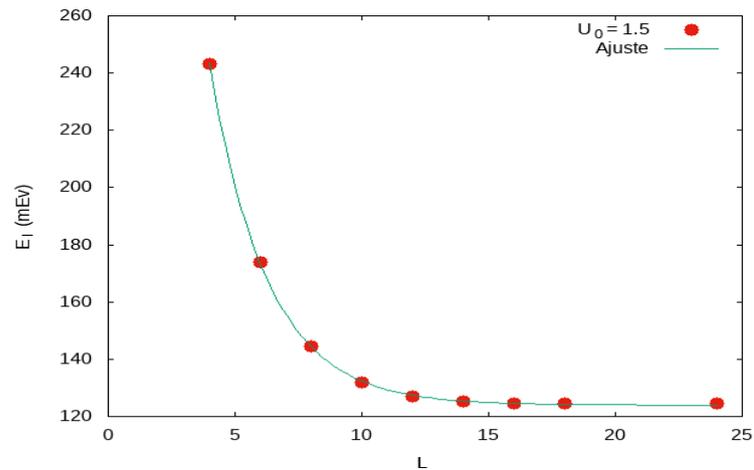


Figura 5.3: Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 1,5$ eV e impureza substituindo o N

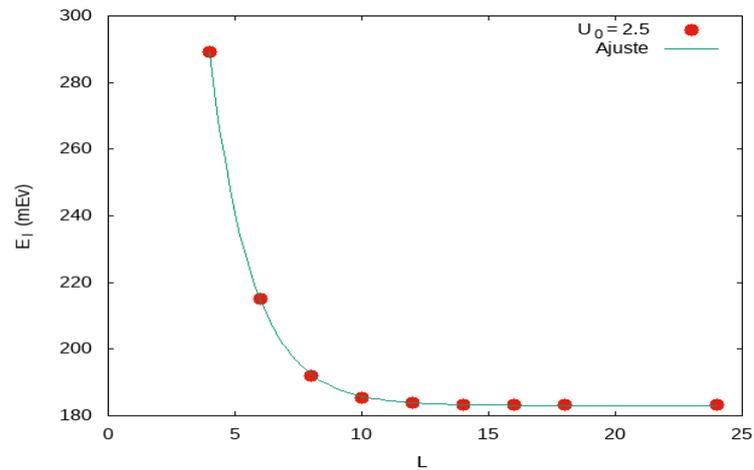


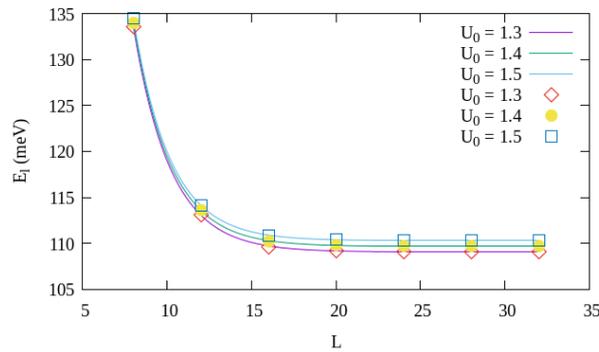
Figura 5.4: Energias de ligações E_L em função de L , para $U_0 = 2,5$ eV e impureza substituindo o N

Note nas figuras 5.1 a 5.4 que novamente obtemos um decaimento exponencial das energias E_L , como era de se esperar. Em todos os cálculos utilizamos $\kappa = 9.14$, o valor para o AlN [12]. Nestes gráficos temos também os respectivos ajustes teórico usando a equação 4.7 (linhas), para os valores de $U_0 = 1,3$ eV e $1,5$ eV, respectivamente. O mesmo *ansatz* 4.7 permite obter o valor extrapolado da energia de ligação E_∞ :

U_0	E_∞ (meV)	$\lambda(^*)$
1.3	$(109,077 \pm 0,024)$	2,200
1.4	$(109,674 \pm 0,023)$	2,188
1.5	$(110,292 \pm 0,022)$	2,176

Tabela 5.1: Valor assintótico das energias de ligação no limite $L \rightarrow \infty$ do modelo *tight-binding*. * = a unidade de medida é igual a unidade do parâmetro de rede (4,38 Å para o AlN)

Figura 5.5: Gráficos de energia de ligação E_L em função de L e do parâmetro U_0



Em AlN, o valor experimental da energia de ligação é entre 60-180 meV [29]. Os gráficos (5.1) a (5.5) mostram, respectivamente, os valores da energia E_L em função de L para alguns valores de U_0 . Novamente vemos uma certa insensibilidade dos resultados com relação aos valores de U_0 considerados. Daqui para frente consideraremos valores maiores de U_0 : 2,0 eV e 5,0 eV, respectivamente.

5.1.1 Energia de ligação

Como mencionamos antes, o AlN é um material de *gap* indireto, sendo o mínimo de sua banda de condução em X (3 vezes degenerado). Assim, é esperado para este material o desdobramento dos níveis de impureza em dois estados: um não degenerado e outro duplamente degenerado. Esse resultado é previsto pela teoria de grupos: o potencial coulombiano tem simetria esférica ($1/r$), mas a rede cristalina (simetria cúbica) quebra a simetria do potencial coulombiano e por isso esse desdobramento é esperado.

Porém, nossos resultados mostram que, de acordo com o átomo que é substituído pela impureza, ou encontramos os três níveis dentro do *gap* degenerados em energia (impureza doadora do grupo IV) ou, no caso de doadores substituindo o N, os níveis se desdobram como previsto pela teoria de grupos, com o estado não-degenerado tendo menor energia que o duplamente degenerado. Cálculos de primeiros princípios em AlAs mostraram a

mesma tendência¹.

Nas figuras 5.6 e 5.7 apresentamos a energia do estado não degenerado e a do duplamente degenerado em função de L .

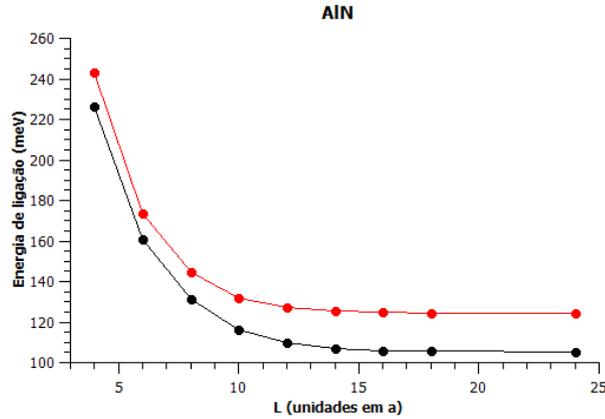


Figura 5.6: Energia de ligação dos estados Ψ_1 (vermelho) e Ψ_2 (preto) duplamente degenerado em função de L para $U_0 = 1.5$ eV.

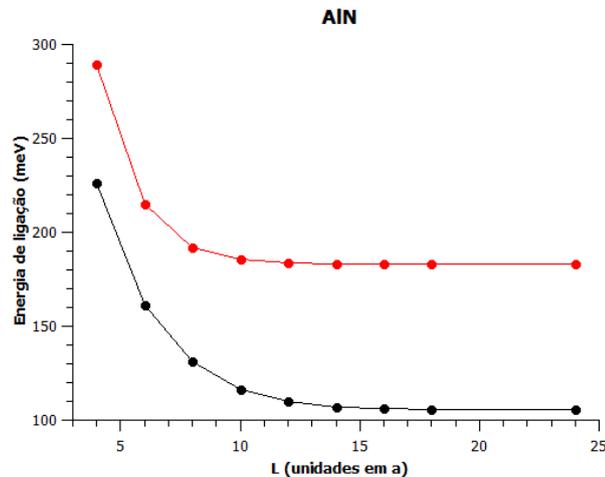


Figura 5.7: Energia de ligação dos estados Ψ_1 (vermelho) e Ψ_2 (preto) duplamente degenerado em função de L para $U_0 = 2.5$ eV.

Dos resultados das figuras 5.6 e 5.7 vemos que o estado fundamental Ψ_1 e o duplamente degenerado Ψ_2 apresentam convergência de suas energias de ligação para tamanhos de supercélula $L > 15$, indicando que estes estados de impureza não são muito rasos, como podemos verificar a partir dos comprimentos de localização λ calculados na tabela 5.1.

¹<https://pos.if.ufrj.br/wp-content/uploads/2021/06/Tese-Adriana-Lizeth-Vela-Pena-preliminar.pdf>

5.2 função de onda

Diferente do GaN, sendo o mínimo da banda de condução do AlN no ponto X da Zona de Brillouin, a teoria da massa efetiva prevê que neste caso os estados de impureza são expressos como combinações lineares dos três mínimos equivalentes, apresentando assim oscilações. Novamente, de modo a facilitar a visualização dos resultados, calculamos as densidades integradas em planos perpendiculares a determinadas direções cristalinas.

Nas figuras 5.8 e 5.9 temos as densidades integradas em planos paralelos, respectivamente, às direções $[001]$ e $[110]$ para $U_0 = 1.5$ eV. Podemos observar que:

- As densidades apresentam oscilações, que poderiam ser influenciadas tanto pelas espécies químicas que ocupam os planos e pela fase de onda plana prevista pela teoria da massa efetiva. Porém, os planos paralelos a $[001]$ contêm ou átomos do grupo III ou do grupo V, ao passo que os planos perpendiculares a $[110]$ contêm átomos de ambos os grupos. Assim, a melhor explicação das oscilações calculadas viriam da interferência entre as fases de onda plana;
- O estado de impureza localiza-se numa região de aproximadamente 10 Å em torno do sítio da impureza.

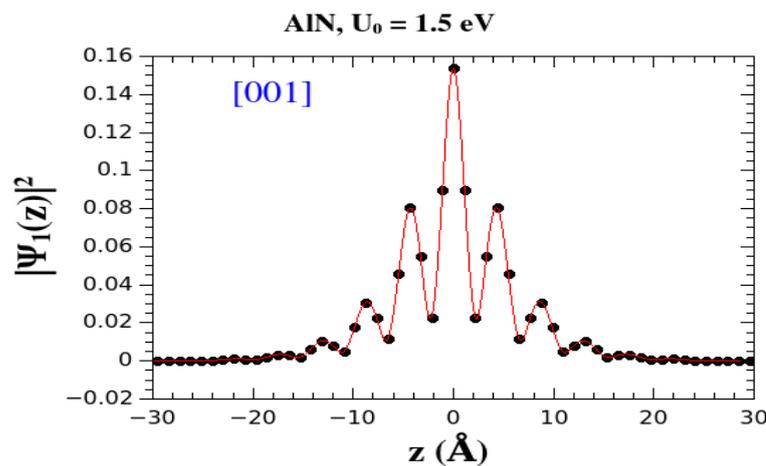


Figura 5.8: Densidade de estado para Ψ_1 na direção $[001]$.

Este resultado mostra a eficiência do método utilizado para seu cálculo pois a teoria de massa efetiva não descreve de forma eficiente estes estados.

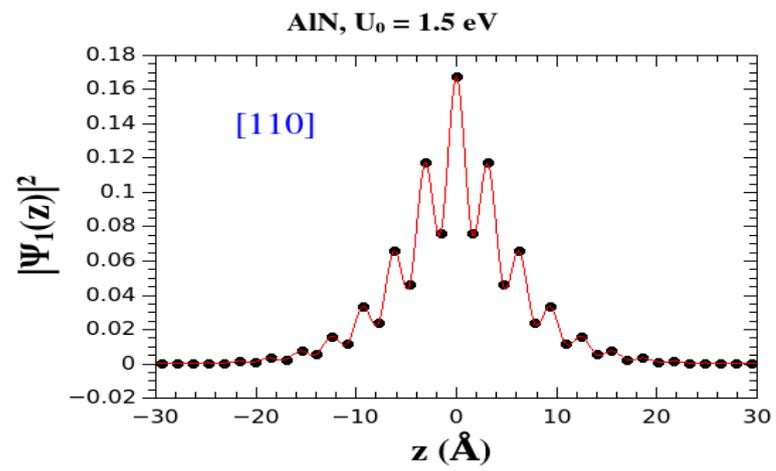


Figura 5.9: Densidade de estado para Ψ_1 na direção [110]

6 Conclusões e Perspectivas

Com base nos assuntos abordados nas sessões anteriores pode-se concluir que o estudo de nitretos têm grande potencial de obter materiais eficientes em diversos segmentos da eletrônica, principalmente os estudados neste trabalho. O uso do método de *Tight-Binding* aplicado ao problema resultou em uma boa aproximação aos resultados encontrados experimentalmente (onde houveram dados para comparar) e em relação a outros modelos computacionais utilizado. Os principais resultados obtidos foram:

- Obtenção de parametrizações TB de segundos vizinhos na base sp^3s^* dos materiais estudados, que reproduzem de modo adequado as estruturas de bandas dos compostos AlN, GaN e InN, bem como seus *gaps*.
- Estudo da dependência dos *gaps* com a composição em ligas binárias formadas pelos nitretos, com obtenção de valores dos potenciais de deformação em acordo semiquantitativo com os calculados por primeiros princípios;
- Cálculo dos estados de impurezas doadoras substitucionais em GaN e AlN. A energia de ligação dos estados foram obtidas a partir de extrapolações para supercélulas muito grandes. Verificou-se também que o TB foi capaz de reproduzir o desdobramento correto dos níveis de impureza, como previsto pela teoria de grupos.

Os cálculos dos sistemas com impureza foram realizados dentro do formalismo de matrizes esparsas, implementado na biblioteca numérica JADAMILU, o que permite o cálculo de um selecionado número de estados mais próximos de um nível de referência com carga computacional modesta. O fato de poder calcular pelo formalismo mais de um estado permite estudar os diversos níveis de impureza introduzidos no *gap* e obter suas respectivas funções de onda com boa precisão numérica.

Como perspectivas de trabalhos futuros, um campo promissor seria aprofundar o estudo dos níveis de impureza em materiais de *gap* indiretos como o Ge cristalino, o AlAs ou algum outro composto de interesse, desde que se cristalize na estrutura zinblende.

Referências

- [1] VURGAFTMAN et al. *J. of Applied Physics*, v. 89, p. 5815, 2001.
- [2] ARAÚJO, R. B. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 114, p. 183702, 2013.
- [3] CARO, B. M. A. Theory of elasticity and electric polarization effects in the group-iii nitrides.
- [4] S NAKAMURA, S PEARTON, G. F. A. *The blue laser diode: The complete story*. 2. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [5] YOSHITAKA, T.; MAKOTO, K.; TOSHIKI, M. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, London, v. 441, n. 7091, p. 325–328, May 2006.
- [6] JÚNIOR, A. F.; SHANAFIELD, D. J. The use of yttrium (iii) isopropoxide to improve thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (aln) ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 16, n. 3, p. 139–144, Mar 2005.
- [7] CHOW, W. W.; KNEISSL, M. Laser gain properties of AlGa_N quantum wells. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 98, n. 11, p. 114502, Dec. 2005.
- [8] YOSHIDA, H.; TAKAGI, Y.; KUWABARA, M.; AMANO, H.; KAN, H. Entirely crack-free ultraviolet GaN/AlGa_N laser diodes grown on 2-in. sapphire substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 46, n. 9A, p. 5782–5784, sep 2007.
- [9] DER MAUR, A. et al. Unraveling the "green gap" problem: The role of random alloy fluctuations in ingan/gan light emitting diodes. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 116, 10 2015.
- [10] NOVIKOV, S.; KENT, A.; FOXON, C. Molecular beam epitaxy as a growth technique for achieving free-standing zinc-blende gan and wurtzite alxgal-xn. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 63, n. 2, p. 25–39, 2017.
- [11] MORKOÇ, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials Properties, Physics and Growth*. 1. ed. Wiley, Mar. 2008.
- [12] MADELUNG, O. *Semiconductors: Data Handbook*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [13] SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Physical Review*, New York, v. 94, n. 6, p. 1498–1524, June 1954.
- [14] MARTINS, A. S.; FELLOWS, C. E. *Braz. Journ. of Physics*, v. 46, p. 621, 2016.

- [15] CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zincblende crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, v. 68, p. 405, 1975.
- [16] S. KIRKPATRICK, C. D. G. J.; VECCHI, M. P. *Science*, Washington, v. 220, p. 671–680, 1983.
- [17] CERNÝ, V. *Jour. of Opt. Theory and Applications*, v. 45, p. 41–51, 1985.
- [18] VANDERBILT, D.; LOUIE, S. G. A Monte carlo simulated annealing approach to optimization over continuous variables. *Journal of Computational Physics*, v. 56, n. 2, p. 259–271, Nov. 1984.
- [19] MARTINS, A. S. et al. *Solid State Communications*, Oxford, v. 186, p. 50, 2014.
- [20] MARTINS, A. S.; VERÍSSIMO-ALVES, M. *Jour. of Physics: Condensed Matter*, v. 26, p. 365501, 2014.
- [21] GONZE, X. et al. *Comput. Phys. Commun.*, v. 180, p. 2582, 2009.
- [22] MARTINS, A. S. et al. Atomistic description of shallow levels in semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 245205, 2002.
- [23] MARTINS, A. S. et al. Electric field control of shallow donor impurities in silicon. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 085320, 2004.
- [24] BOLHOFER, M.; NOTAY, Y. *Comp. Phys. Commun.*, v. 177, p. 951–964, 2007.
- [25] HARRISON, W. A. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Dover ed. ed. New York: Dover Publications, 1989.
- [26] KANOUN, M. B. et al. Ab initio study of structural parameters and gap bowing in zinc-blende algaln and alinn alloys. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 98, p. 063710, 2005.
- [27] MENCHERO, J. G. A tight-binding study of acceptor levels in semiconductors. *Braz. J. of Phys.*, v. 29, p. 779, 1999.
- [28] MENCHERO, J. G. et al. Tight-binding scheme for impurity states in semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 2722, 1999.
- [29] IVE, T. et al. Controlled n-type doping of aln:si films grown on 6h-sic (0001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 86, p. 024106, 2005.