

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE  
DEFEITOS NATIVOS EM MONÓXIDO DE  
BERÍLIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ernesto O. Wrasse

Santa Maria, RS, Brasil  
2009

# ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE DEFEITOS NATIVOS EM MONÓXIDO DE BERÍLIO

por

**Ernesto O. Wrasse**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Física**.

**Orientador: Rogério J. Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2009**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE DEFEITOS  
NATIVOS  
EM MONÓXIDO DE BERÍLIO**

elaborada por  
**Ernesto O. Wrasse**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Rogério J. Baierle, Dr.**(Presidente/Orientador)

---

**Jeverson Teodoro Arantes Junior, Dr.**

---

**Luis Gustavo Pereira, Dr.**

Santa Maria, 19 de outubro de 2009.

*Aos meus pais Guido e Vera, e a minha mana Gretia.*

## Agradecimentos

- Ao professor Rogério Baierle, pela orientação e disponibilidade;
- Aos professores do Departamento de Física da UFSM;
- Aos professores de Grupo de Ensino de Física (GEF) da UFSM, pela ajuda e pelos ensinamentos;
- Aos meus colegas do LEELMAT, e aos demais colegas que tive no decorrer do curso;
- Aos amigos;
- A todos os familiares, que torceram por mim e me incentivaram;
- A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo financiamento do trabalho;
- Ao CENAPAD (Centro Nacional de Processamento em Alto Desempenho) da UNICAMP, pelo suporte computacional;
- A Deus, por tudo.

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE DEFEITOS NATIVOS EM MONÓXIDO DE BERÍLIO

AUTOR: ERNESTO O. WRASSE

ORIENTADOR: ROGÉRIO J. BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 19 de outubro de 2009.

Usando cálculos de primeiros princípios, dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), estudamos defeitos nativos (vacâncias e antissítios) em Monóxido de Berílio (BeO). Utilizamos a aproximação da densidade local (LDA) para tratar o termo de troca e correlação e pseudopotenciais ultrasuaves para descrever a interação elétron-carço. Os orbitais de Kohn-Sham foram descritos usando uma expansão em ondas planas.

Estudamos o BeO em duas estruturas cristalinas, a wurtzita e a blenda de zinco. Nossos resultados confirmam a maior estabilidade da wurtzita, e ambos as estruturas são semicondutores com um *gap* amplo. Observamos que todos os defeitos estudados possuem menor energia de formação quando presentes na estrutura da wurtzita do BeO, em comparação com a estrutura blenda de zinco.

Mostramos que a presença de defeitos nativos no BeO, tanto na wurtzita como na blenda de zinco, introduzem níveis na banda proibida do cristal, ocasionando mudanças consideráveis nas propriedades eletrônicas, e para alguns defeitos características metálicas são observadas. Cálculos de densidade de carga e de densidade de estados projetada (PDOS), permitiram determinar a origem desses níveis. Para as vacâncias, observamos que os níveis de defeito se originam sempre dos átomos vizinhos ao sítio da vacância, e que a presença da vacância de O não altera o caráter semicondutor do material, enquanto que a presença da vacância de Be faz com que o BeO passe a ter um caráter metálico.

No caso dos antissítios, os níveis de defeito se originam dos próprios átomos substitucionais, e dos átomos vizinhos ao antissítio. Quando presentes na estrutura wurtzita do BeO ambos antissítios, Be substitucional ao O ( $Be_O$ ) e O substitucional ao Be ( $O_{Be}$ ), mantém o caráter semicondutor do material, com uma redução significativa no *gap* de energia. Já na estrutura da blenda de zinco, estes mesmos defeitos alteram o caráter semicondutor do material para metálico.

# ABSTRACT

MASTER DISSERTATION  
Program of Pos Graduation on Physics  
Federal University of Santa Maria

## FIRST PRINCIPLES STUDY OF NATIVE DEFECTS IN BERYLLIUM MONOXIDE

AUTHOR: ERNESTO O. WRASSE

ADVISOR: ROGÉRIO J. BAIERLE

Date and place: Santa Maria, October 19<sup>th</sup> 2009.

The present thesis shows a study of native defects (vacancies and antisites) in Beryllium Monoxide (BeO) by means of first principle calculations within Density Functional Theory (DFT). We made use of Local Density Aproximation (LDA) in order to approach correlation and shift term, and ultrasoft pseudopotentials in order to describe the electron-core interaction. The Kohn-Sham orbitals were described by plane waves expansion method. BeO was studied in two cristaline structures: wurtzite and zinc blend. Our results confirm the greater stability of wurtzite, as well as that both wurtzite and zinc blend are semiconductors with a broad gap. We noticed that all defects we have studied have shorter formation energy in a BeO wurtzite structure than in a zinc blend one. We showed that native defects in BeO, either in wurtzite or zinc blend, introduce levels in the forbidden band of the crystal causing considerable changes in eletronic properties, and, for some defects, we identified metal features. Charge Density and Projected State Density (PDOS) calculations allowed us to determine the origin of such levels. For vacancies, we noticed that defects levels have always originated from neighboring vacancy sites, and that. Be vacancy makes BeO to have a metal feature. In antisites, defects levels originated from the substitutional atoms themselves as well as from their neighboring atoms. When in a BeO wurtzite structure, both Be that is O substitutional in ( $Be_O$ ) and O that is Be substitutional in ( $O_{Be}$ ) keep the semiconductor feature of the material with a significant energy gap decrease. However, in zinc blend structure, the same defects change the semiconductor feature to metallic.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
1.1	Cristal de BeO . . . . .	16
1.1.1	Cristal de BeO na estrutura da Wurtzita . . . . .	17
1.1.2	Cristal de BeO na estrutura da blenda de zinco . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>25</b>
2.1	Introdução . . . . .	25
2.2	A Equação de Schrödinger . . . . .	25
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	26
2.4	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	27
2.5	Aproximação da Densidade Local . . . . .	28
2.6	Funções de Base . . . . .	29
2.7	Pseudopotenciais . . . . .	31
2.8	Método dos Pontos Especiais . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Vacâncias em BeO</b>	<b>34</b>
3.1	Introdução . . . . .	34
3.2	Vacância de Be . . . . .	35
3.2.1	Vacância de Be na estrutura da wurtzita . . . . .	36
3.2.2	Vacância de Be na estrutura da blenda de zinco . . . . .	39
3.3	Vacância de O no BeO . . . . .	42
3.3.1	Vacância de O na estrutura da wurtzita . . . . .	43
3.3.2	Vacância de O na estrutura da blenda de zinco . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Antissítios em BeO</b>	<b>54</b>
4.1	Introdução . . . . .	54
4.2	Antissítio $O_{Be}$ no cristal de BeO . . . . .	54
4.2.1	Antissítio $O_{Be}$ na estrutura da wurtzita do BeO . . . . .	55
4.2.2	Antissítio $O_{Be}$ na estrutura da blenda de zinco . . . . .	67
4.3	Antissítio $Be_O$ no cristal de BeO . . . . .	74
4.3.1	Antissítio $Be_O$ na estrutura da wurtzita do BeO . . . . .	75
4.3.2	Antissítio $Be_O$ na estrutura blenda de zinco do BeO . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>96</b>



# Lista de Figuras

1.1	Monóxido de Berílio na forma como é encontrado na natureza. (Figura extraída de <a href="http://www.mindat.org">http://www.mindat.org</a> , no dia 31 de agosto de 2009.) . . . . .	15
1.2	Estrutura da wurtzita em (a), e da blenda de zinco em (b). Figuras retiradas do site <a href="http://cst-www.nrl.navy.mil/">http://cst-www.nrl.navy.mil/</a> , no dia 01 de setembro de 2009. . . . .	17
1.3	Gráfico da energia de coesão por par de Be e O em função do parâmetro de rede, obtidos usando a metodologia que será descrita no próximo capítulo. . . . .	19
1.4	Zona de Brillouin da rede hexagonal, correspondente a estrutura da wurtzita do BeO. . . . .	19
1.5	Estrutura de bandas do BeO na estrutura da wurtzita com uma célula unitária de 72 átomos. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. . . . .	20
1.6	Energia de coesão por par de Be e O em função do parâmetro de rede $a$ para o BeO na estrutura blenda de zinco. . . . .	22
1.7	Célula unitária no espaço recíproco para a estrutura da blenda de zinco. . . . .	22
1.8	Estrutura de bandas do BeO na estrutura da blenda de zinco usando uma célula unitária de 128 átomos. . . . .	23
3.1	Configuração atômica nas vizinhanças da $V_{Be}$ na estrutura wurtzita do BeO. Os átomos de O são representados pelas esferas vermelhas e os átomos de Be pelas esferas verdes. . . . .	36
3.2	(a) Estrutura de bandas para o BeO na estrutura da wurtzita contendo uma $V_{Be}$ . Em (b) a estrutura de bandas é apresentada na região de energia dos níveis de defeito. A linha tracejada (horizontal) indica a energia de Fermi. . . . .	37
3.3	Densidade de carga, em azul, para o mais baixo autovalor de energia, calculada usando os pontos $\vec{K}$ do cálculo autoconsistente e usando um isovalor de $0,2 e/A^3$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be. . . . .	38
3.4	Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito. A parte em vermelho representa a contribuição do átomo $O_1$ , a parte em verde a contribuição do átomo $O_2$ , a parte em violeta a do átomo $O_3$ , e a parte em azul a do átomo $O_4$ . . . . .	39
3.5	Estrutura atômica do BeO na estrutura da blenda de zinco nas proximidades da $V_{Be}$ após a otimização. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be. . . . .	40
3.6	(a) Estrutura de bandas para o BeO na estrutura da blenda de zinco com uma $V_{Be}$ . Em (b) a estrutura de bandas na região de energia dos níveis de defeito. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. . . . .	41

3.7	Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito. A parte em vermelho representa a contribuição do átomo $O_1$ , a parte em verde a contribuição do átomo $O_2$ , a parte em violeta a do átomo $O_3$ , e a parte em azul a do átomo $O_4$ . . . . .	42
3.8	Configuração atômica local da $V_O$ presente na estrutura wurtzita do BeO. As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes os átomos de Be. . . . .	43
3.9	Estrutura de bandas para o BeO na estrutura da wurtzita contendo uma $V_O$ . A energia de Fermi é representada pela linha tracejada. . . . .	44
3.10	Densidade de carga para o nível $V_1$ , considerando os pontos $\vec{K}$ do cálculo auto-consistente, e usando um isovalor de $0,15 e/\text{Å}^3$ . As esferas vermelhas representam átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está em azul. Para não poluir a figura, indicamos os átomos vizinhos ao defeito apenas pelos seus respectivos índices. . . . .	45
3.11	Contribuição por átomo na DOS do nível $V_1$ . A contribuição do átomo $Be_1$ é representada em vermelho, a do átomo $Be_2$ em verde, a do átomo $Be_3$ em violeta, e a do átomo $Be_4$ em azul. . . . .	46
3.12	Contribuição por átomo para a DOS dos níveis de defeito vazios. A parte em vermelho representa a contribuição do átomo $Be_1$ , a parte em verde a contribuição do átomo $Be_2$ , a parte em violeta a contribuição do átomo $Be_3$ , e a parte em azul representa a contribuição do átomo $Be_4$ . . . . .	47
3.13	Densidade de carga na região de energia do nível de defeito $V_1$ (a) e para o menor autovalor de energia dos níveis de defeito vazios (b), calculada no ponto $\Gamma$ e usando um isovalor de $0,06 e/\text{Å}^3$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul. . . . .	48
3.14	Estrutura atômica nas proximidades da $V_O$ para o BeO na fase cúbica. As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes representam os átomos de Be. . . . .	48
3.15	Estrutura de bandas do BeO na fase blenda de zinco com a presença de uma $V_O$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. . . . .	49
3.16	Densidade de carga na região de energia do nível de defeito $V_1$ , calculada considerando os pontos $\vec{K}$ do cálculo autoconsistente e um isovalor de $0,06e/\text{Å}^3$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul. . . . .	50
3.17	Contribuição por átomo na DOS do nível $V_1$ . A contribuição do átomo $Be_1$ é representada em vermelho, a do átomo $Be_2$ em verde, a do átomo $Be_3$ em violeta, e a do átomo $Be_4$ em azul. . . . .	51
3.18	Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível $V_1$ . São representados os orbitais $2p$ dos átomos de Be vizinhos, em vermelho para o átomo $Be_1$ , em verde para o átomo $Be_2$ , em violeta para o átomo $Be_3$ , e em azul para o átomo $Be_4$ . . . . .	52
3.19	Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito vazios. A contribuição do átomo $Be_1$ é representada em vermelho, a do átomo $Be_2$ em verde, a do átomo $Be_3$ em violeta, e a do átomo $Be_4$ em azul. . . . .	53

4.1	(a) Estrutura atômica nas proximidades do defeito após a otimização. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as verdes os átomos de Be. A esfera azul corresponde ao átomo de O substitucional e a esfera roxa corresponde ao átomo de O vizinho ao defeito que mais se afastou. (b) Estrutura atômica representada em uma direção perpendicular ao eixo $z$ . Nas duas figuras os átomos de Be são representados por esferas menores para melhor visualização da reconstrução atômica, apesar de possuir um raio de covalência maior que o O. . . . .	56
4.2	Estrutura de bandas para a fase wurtzita do BeO na presença de um antissítio $O_{Be}$ . A linha horizontal tracejada e em vermelho representa o nível de Fermi. . . . .	57
4.3	Densidade de cargas para o nível $V_1$ da figura 4.2, calculada usando os pontos $\vec{K}$ do cálculo autoconsistente e um isovalor de $(0,2 e/\text{\AA}^3)$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O e as verdes os átomos de Be. A carga sobre os átomos está em azul. . . . .	58
4.4	Análise da PDOS para o nível indicado por $V_1$ na figura 4.2, com a porcentagem de contribuição por átomo para a DOS desse nível, onde a parte em amarelo corresponde ao átomo de O substitucional e as partes em vermelho, verde, violeta e azul, correspondem aos átomos vizinhos $O_2$ , $O_3$ , $O_4$ e $O_5$ , respectivamente. . . . .	59
4.5	Densidade de cargas para o nível de defeito $V_2$ da figura 4.2. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be. A carga sobre os átomos está representada em azul. . . . .	60
4.6	Análise da PDOS na região de energia do nível de defeito $V_2$ . Apresentamos a porcentagem por átomo na DOS do nível $V_2$ , onde a parte em amarelo representa o átomo de O substitucional ( $O_{Be}$ ), e as partes em vermelho, verde, violeta e azul representam os átomos vizinhos $O_2$ , $O_3$ , $O_4$ e $O_5$ , respectivamente. . . . .	61
4.7	Contribuição por orbital eletrônico dos átomos de O próximos ao antissítio na DOS do nível $V_2$ . . . . .	62
4.8	Densidade de cargas para o nível indicado por $C_1$ na figura 4.2. As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be. A densidade de carga sobre os átomos está representada na cor azul. . . . .	63
4.9	Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível de defeito $C_1$ . O átomo substitucional está representado pela parte em amarelo, e os átomos indicados por $O_2$ , $O_3$ , $O_4$ e $O_5$ na figura 4.1 estão representados pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente. . . . .	64
4.10	Histograma com a porcentagem de contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível $C_1$ . A parte em amarelo corresponde aos orbitais $2p$ do átomo $O_{Be}$ , a parte em violeta corresponde aos orbitais $2p$ do átomo $O_4$ , a parte em verde representa os orbitais $2p$ do átomo $O_3$ , a parte em vermelho corresponde aos orbitais $2p$ do átomo $O_2$ . . . . .	65
4.11	Densidade de cargas para o nível indicado por $C_2$ na figura 4.2. As esferas vermelhas indicam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be. A densidade de carga sobre os átomos está em azul. . . . .	66
4.12	Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível $C_2$ . A contribuição do átomo de O substitucional é representada em amarelo, e as contribuições dos vizinhos 2, 3 e 4 são representadas em vermelho, verde e violeta, respectivamente. . . . .	67

4.13	Estrutura atômica do BeO na estrutura blenda de zinco na presença de um antissítio $O_{Be}$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be. . . . .	68
4.14	(a) Estrutura de bandas para o BeO na fase cúbica (blenda de zinco) contendo um antissítio $O_{Be}$ . Em (b) a estrutura de bandas na região de energia dos níveis de defeito. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. . . . .	68
4.15	Densidade de carga calculada usando os pontos $\vec{K}$ do cálculo autoconsistente, e um isovalor de $0,2 e/\text{Å}^3$ , na região de energia do nível de defeito $V_1$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga sobre os átomos está representada em azul. . . . .	69
4.16	Histograma com a contribuição por átomo para a DOS do nível de defeito $V_1$ . A parte em amarelo corresponde ao átomo substitucional $O_{Be}$ , as partes em vermelho, verde, violeta e azul correspondem aos átomos $O_2$ , $O_3$ , $O_4$ e $O_5$ , respectivamente. . . . .	70
4.17	Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito $V_1$ . Os orbitais $2p$ do átomo $O_2$ são representados pela parte em amarelo, os orbitais $2p$ do átomo $O_3$ pela parte em verde, os orbitais $2p$ do átomo $O_4$ pela parte em violeta e os orbitais $2p$ do átomo $O_5$ pela parte em azul. Os orbitais $2p$ do átomo $O_{Be}$ são representados em amarelo. . . . .	71
4.18	Densidade de carga avaliada usando os pontos $\vec{K}$ do cálculo autoconsistente e um isovalor de $0,2 e/\text{Å}^3$ , para o mais baixo autovalor de energia, dentre os níveis parcialmente ocupados. As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga sobre os átomos está em azul. . . . .	72
4.19	Contribuição na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados da estrutura de bandas da figura 4.14. A parte em amarelo dá a contribuição do antissítio $O_{Be}$ , a parte em azul corresponde ao átomo $O_5$ , a parte em vermelho ao átomo $O_2$ , a parte em verde ao átomo $O_3$ e a parte em violeta ao átomo $O_4$ . . . . .	73
4.20	Contribuição por orbital eletrônico na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. São representados os orbitais $2p$ do átomo substitucional $O_{Be}$ (em amarelo), do átomo $O_5$ (em azul), do átomo $O_2$ (em vermelho), do átomo $O_3$ (em verde), e do átomo $O_4$ (em violeta). . . . .	74
4.21	Estrutura atômica do cristal de BeO na fase hexagonal (wurtzita) com um antissítio $Be_O$ após a otimização. Os átomos de O são representados pelas esferas vermelhas e os átomos de Be pelas esferas verdes. . . . .	76
4.22	Estrutura de bandas para o cristal de BeO na fase hexagonal (wurtzita) na presença de um antissítio $Be_O$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi, $V_1$ e $V_2$ indicam os níveis de defeito ocupados, e $C_1$ e $C_2$ indicam os níveis de defeito vazios. . . . .	77
4.23	Densidade de carga na região de energia do nível $V_1$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está representada em azul. A isosuperfície utilizada foi obtida usando um isovalor de $0,2 e/\text{Å}^3$ . . . . .	78

4.24	Histograma com as contribuições por átomo para a DOS do nível de defeito $V_1$ . A parte em amarelo representa o átomo substitucional $Be_O$ , a parte em vermelho o átomo $Be_1$ , a parte em verde o átomo $Be_2$ , a parte em violeta o átomo $Be_3$ e a parte em azul o átomo $Be_4$ . . . . .	79
4.25	Histograma com as contribuições por orbital eletrônico para a DOS do nível de defeito $V_1$ . Os orbitais $2s$ e $2p$ do átomo $Be_O$ são representados em amarelo e laranja, respectivamente. A parte em azul representa os orbitais $2p$ do átomo $Be_4$ e a parte em verde representa os orbitais $2p$ do átomo $Be_2$ . . . . .	80
4.26	Densidade de carga calculada sobre todos os pontos $\vec{K}$ , na região de energia do nível de defeito $V_2$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes os átomos de Be, sendo a densidade de carga representada na cor azul. A isosuperfície utilizada foi obtida com um isovalor de $0,2 e/\text{Å}^3$ . . . . .	81
4.27	Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível de defeito $V_2$ . A parte em amarelo representa o átomo substitucional $Be_O$ , a parte em vermelho o átomo $Be_1$ , o átomo $Be_2$ é representado pela parte em verde, a parte em violeta representa o átomo $Be_3$ , e a parte em azul o átomo $Be_4$ . . . . .	82
4.28	Histograma com as contribuições por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito $V_2$ . Os orbitais $2p$ do átomo substitucional $Be_O$ são representados pela parte em amarelo, os orbitais $2p$ do átomo $Be_1$ pela parte em vermelho, os orbitais $2p$ do átomo $Be_2$ pela parte em verde, os orbitais $2p$ do átomo $Be_3$ pela parte em violeta, e a parte em azul representa os orbitais $2p$ do átomo $Be_4$ . . . . .	82
4.29	Densidade de carga calculada sobre todos os pontos $\vec{K}$ , na região de energia do nível de defeito $C_1$ . Os átomos de Be são representados pelas esferas verdes, os átomos de O pelas esferas vermelhas, e a densidade de carga é representada na cor azul. A isosuperfície utilizada foi obtida com um isovalor de $0,2 e/\text{Å}^3$ . . . . .	83
4.30	Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível de defeito $C_1$ . A parte em amarelo representa a contribuição do átomo substitucional $Be_O$ , a parte em vermelho representa a contribuição do átomo $Be_1$ , a parte em verde representa a contribuição do átomo $Be_2$ , a contribuição do átomo $Be_3$ é dada em violeta, e a contribuição do átomo $Be_4$ em azul. . . . .	84
4.31	Histograma com as contribuições por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito $C_1$ . A contribuição dos orbitais $2p$ do átomo substitucional $Be_O$ é representada em amarelo, a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo $Be_1$ está em vermelho, a parte em verde representa os orbitais $2p$ do átomo $Be_2$ , e a parte em azul representa a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo $Be_4$ . . . . .	85
4.32	Densidade de carga calculada usando todos os pontos $\vec{K}$ do cálculo autoconsistente, na região de energia do nível $C_2$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul. Usamos um isovalor de $0,05 e/\text{Å}^3$ para obter essa isosuperfície. . . . .	86
4.33	Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível $C_2$ . A parte em amarelo representa a contribuição do átomo substitucional BeO, a parte em vermelho a do átomo $Be_1$ , a parte em verde a do átomo $Be_2$ , a parte em violeta a do átomo $Be_3$ e a parte em azul a do átomo $Be_4$ . . . . .	87

4.34	Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível $C_2$ . A parte em amarelo representa a contribuição dos orbitais $2s$ do átomo substitucional $Be_O$ , e as contribuições dos orbitais $2p$ dos átomos $Be_1$ , $Be_2$ , $Be_3$ e $Be_4$ são dadas pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente. . . . .	88
4.35	Densidade de carga calculada no ponto $\Gamma$ para o nível de defeito $V_2$ na parte (a), e na parte (b) para o nível $C_1$ . Nas duas figuras as esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul. A isosuperfície utilizada foi obtida com um isovalor de $0,2e/\text{\AA}^3$ em ambos os casos. . . . .	89
4.36	Estrutura atômica do cristal de BeO (blenda de zinco) na presença de um antissítio $Be_O$ após a otimização. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes representam os átomos de Be. . . . .	90
4.37	Estrutura de bandas do cristal de BeO na estrutura da blenda de zinco, quando um antissítio $Be_O$ está presente. O nível de Fermi está indicado pela linha vermelha. . . . .	90
4.38	Densidade de carga na região de energia do nível de defeito $V_1$ , calculada sobre todos os pontos $\vec{K}$ usados no processo de autoconsistência. As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes os átomos de Be. A densidade de carga é representada na cor azul. Utilizamos um isovalor de $0,15 e/\text{\AA}^3$ . . . . .	91
4.39	Contribuição por átomo na DOS do nível de defeito $V_1$ . A contribuição do átomo substitucional está representada em amarelo, e a contribuição dos átomos vizinhos $Be_1$ , $Be_2$ , $Be_3$ e $Be_4$ é representada em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente. . . . .	92
4.40	Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível $V_1$ . A parte em amarelo representa os orbitais $2s$ do átomo substitucional $Be_O$ , e os orbitais $2p$ dos átomos vizinhos $Be_1$ , $Be_2$ , $Be_3$ e $Be_4$ são representados, respectivamente, pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul. . . . .	93
4.41	Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. Em amarelo temos a contribuição do átomo $Be_O$ , e a contribuição dos átomos vizinhos $Be_1$ , $Be_2$ , $Be_3$ e $Be_4$ está em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente. . . . .	94
4.42	Contribuição por orbital eletrônico na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. A parte em amarelo representa a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo substitucional $Be_O$ . As contribuições dos orbitais $2p$ dos átomos vizinhos $Be_1$ , $Be_2$ , $Be_3$ e $Be_4$ são representadas em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente. . . . .	95

# Capítulo 1

## Introdução

O material Monóxido de Berílio ( $\text{BeO}$ ) é um sólido que pode ser encontrado livremente na natureza, onde apresenta uma coloração branca, como podemos ver na figura 1.1. No entanto, encontrá-lo na forma natural é raro, mas a síntese desse material é dominada a algumas décadas. Historicamente, era conhecido como glúcin. Apresenta uma densidade de  $3,02 \text{ g/cm}^3$ , sendo solúvel em água quando está na forma de pó.



Figura 1.1: Monóxido de Berílio na forma como é encontrado na natureza. (Figura extraída de <http://www.mindat.org>, no dia 31 de agosto de 2009.)

Devido a sua alta condutividade térmica, que entre os materiais não metálicos só não é maior que a do diamante, e a sua alta temperatura de fusão ( $2780 \text{ K}$ ), é largamente empregado em circuitos que operam a altas temperaturas. Além disso é um material duro, difícil de ser quebrado, permitindo o seu uso na indústria, onde têm papel destacado na fabricação de foguetes espaciais. Entre outras aplicações podemos citar ainda a utilização desse material em reatores nucleares, e como substrato

na fabricação de *chips* eletrônicos.

Pelo fato de apresentar propriedades de luminescência, o BeO foi por muito tempo utilizado em lâmpadas fluorescentes, mas a partir da descoberta de que se trata de um material cancerígeno, a sua utilização para esse fim foi proibida.

A procura por dispositivos eletrônicos que operem em regimes de alta temperatura e frequência, levou a um grande interesse pelo estudo dos óxidos, sendo o mais estudado o Monóxido de Zinco (ZnO). A inclusão de defeitos nesses materiais poderá alterar as suas propriedades, e esse campo de investigação vem sendo bastante explorado.

Devido as características citadas, o BeO se mostra um material de grande interesse, e conhecer as suas propriedades se torna essencial para ampliar ainda mais a sua utilização. Além disso, no processo de síntese de qualquer material, sabemos que ocorrem imperfeições, ou defeitos, e com o BeO não é diferente. Dessa forma, estudos sobre o comportamento do material na presença de defeitos são imprescindíveis, podendo inclusive mostrar que a síntese do BeO com determinados defeitos o torne ainda mais eficaz para ser empregado em dispositivos óticos e eletrônicos, por exemplo.

Por isso, nos motivamos a realizar um estudo de primeiros princípios sobre o BeO na presença de defeitos nativos, do tipo vacâncias e antissítios, com o objetivo de investigar possíveis alterações nas propriedades do material devido a presença desses defeitos. A seguir, apresentaremos os nossos resultados para o BeO, comparando-os com os dados existentes na literatura, tanto experimentais quanto teóricos. Isto tem como objetivo deixar mais claro o nosso interesse em estudar defeitos nativos em BeO. A metodologia que usaremos para efetuar os cálculos será apresentada no capítulo posterior, e os resultados para os defeitos serão abordados em dois capítulos, um para vacâncias e um para antissítios. No capítulo final, apresentaremos as conclusões obtidas.

## 1.1 Cristal de BeO

Os resultados de vários trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, apontam que os óxidos de metais alcalinos apresentam como estrutura mais estável a fase cúbica da blenda de zinco. A única exceção é o Monóxido de Berílio (BeO), cuja fase mais estável é a wurtzita [1]. Na figura 1.2 apresentamos as estruturas da wurtzita e da blenda de zinco.

Esses mesmos trabalhos apontam que a diferença de energia entre as fases wurtzita e blenda de zinco é muito pequena, ocorrendo uma transição da fase hexagonal (wurtzita) para a cúbica (blenda de zinco) quando se submete o cristal de BeO a uma determinada pressão.

Apesar de estudos de cristal de BeO já terem sido feitos [2, 3] e amplamente divulgados, vamos repetir estes cálculos para testarmos a metodologia utilizada, e procurar descrever as estruturas cristalinas do BeO de uma forma que os resultados que serão apresentados nos capítulos posteriores sejam mais facilmente compreendidos. Reproduziremos esses cálculos não só para verificar a maior estabilidade da



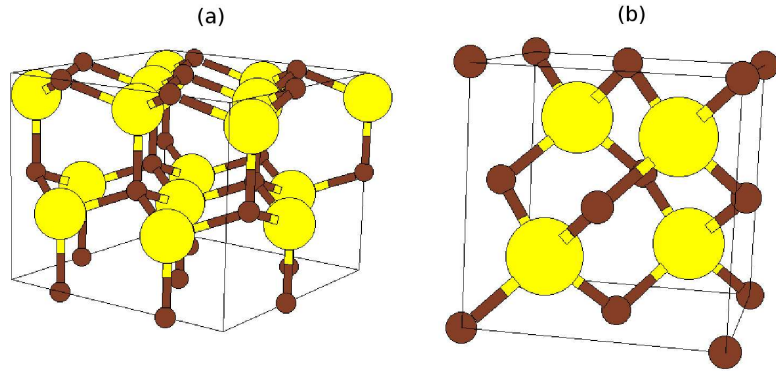


Figura 1.2: Estrutura da wurtzita em (a), e da blenda de zinco em (b). Figuras retiradas do site <http://cst-www.nrl.navy.mil/>, no dia 01 de setembro de 2009.

fase wurtzita (o que dá credibilidade aos pseudopotenciais utilizados) mas também para obter os parâmetros de rede que minimizam a energia nas duas fases.

Realizamos vários cálculos estáticos, ou seja, sem a otimização da geometria, variando o valor do parâmetro de rede em cada um deles. Com isso é possível construir um gráfico da energia em função do parâmetro de rede a partir do qual se obtém o parâmetro de rede de equilíbrio do sistema.

### 1.1.1 Cristal de BeO na estrutura da Wurtzita

Conforme já foi dito, o BeO se cristaliza preferencialmente na estrutura da wurtzita, e assim é interessante descrevermos esta estrutura cristalina. Os vetores de translação da rede são os vetores da rede hexagonal, dados por:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}; \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}; \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_3 = c\hat{z}. \quad (1.3)$$

Onde  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede da célula hexagonal. Usando a relação

$$\vec{A}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (1.4)$$

temos que os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{A}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{x} - \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)\hat{y}; \quad (1.5)$$

$$\vec{A}_2 = \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\right)\hat{y}; \quad (1.6)$$

$$\vec{A}_3 = \left(\frac{2\pi}{c}\right)\hat{z}; \quad (1.7)$$

A estrutura da wurtzita possui uma célula unitária mínima contendo 4 átomos, cujas coordenadas são  $(1/3, 2/3, 0)$ ;  $(2/3, 1/3, 1/2)$ ;  $(1/3, 2/3, u)$  e  $(2/3, 1/3, 1/2+u)$ , onde  $u = 0,378$ . De acordo com a metodologia (como será discutido posteriormente) é necessária uma energia de corte de 400 eV para a expansão das funções de base em ondas planas. Para uma razão  $c/a = 1,622$  realizamos diversos cálculos estáticos, variando somente o parâmetro de rede  $a$ . Utilizamos uma configuração de pontos  $\vec{K}$  de  $4 \times 4 \times 4$ , totalizando 96 pontos, segundo a construção de Monkhorst-Pack [4]. O menor valor de energia de coesão obtido (por par de Be e O) foi -15,7353 eV para o parâmetro de rede  $a = 2,668\text{\AA}$ , sendo o parâmetro de equilíbrio experimental igual a  $2,698\text{\AA}$ , como podemos ver na Tabela 1.1.

Procedimento	a(Å)	E(eV)
Este trabalho	2,668	-15,7353
Experimental [5]	2,698	-
LDA [6]	2,650	-14,395
GGA [6]	2,703	-12,953
FPLMTO:LDA [7]	2,668	-14,068
LCGTO-FF:LDA [7]	2,662	-14,109

Tabela 1.1: Parâmetros de rede e energia de coesão do BeO na estrutura da wurtzita, obtidos usando diversas aproximações, conforme consta nas referências

A figura 1.3 apresenta um gráfico da energia de coesão em função do parâmetro de rede  $a$ , obtidos usando a metodologia que descreveremos no capítulo 2.

Como podemos constatar com os cálculos para o BeO utilizando a célula unitária convencional da wurtzita (4 átomos), os nossos resultados (Tabela 1.1) reproduzem os resultados experimentais com ordem de precisão similar aos demais cálculos existentes na literatura, o que fornece uma credibilidade à metodologia que iremos utilizar para o estudo de defeitos nativos em BeO.

Para o estudo de defeitos a escolha da célula unitária deve garantir que um defeito não "enxergue" o outro, ou seja, que não haja interação entre os defeitos. Assim a nossa célula de 4 átomos não satisfaz essa condição, sendo necessário o uso de uma célula maior. Dessa forma realizamos um cálculo para o BeO na estrutura da wurtzita com uma célula unitária de 72 átomos, que é uma rede hexagonal, sendo essa a célula que utilizaremos em nossos cálculos de defeitos. A zona de Brillouin da rede hexagonal é apresentada na figura 1.4, onde podemos observar que existem pontos de alta simetria. Usamos o parâmetro de equilíbrio encontrado para a célula de 4 átomos, obtendo uma energia de coesão de -15,7224 eV por par de BeO, e a análise das forças sobre os átomos mostrou que as coordenadas e o parâmetro de rede utilizados realmente forneciam um mínimo para a energia total do sistema.

Uma vez obtida a estrutura de equilíbrio (geometria de mínima energia) calculamos a estrutura de bandas, conforme está apresentado na figura 1.5. Podemos

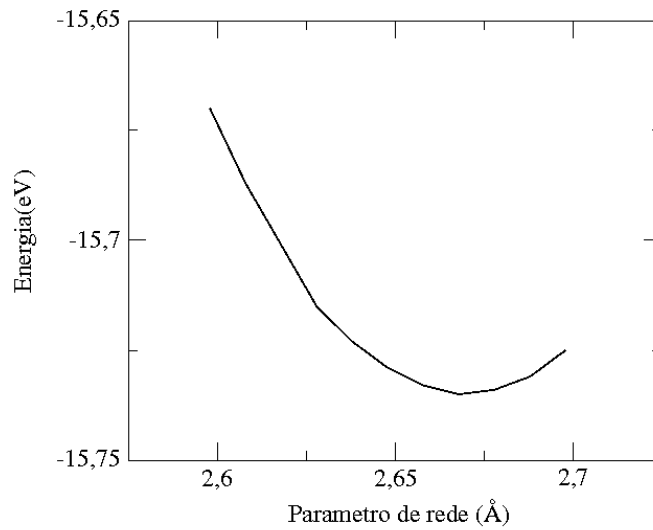


Figura 1.3: Gráfico da energia de coesão por par de Be e O em função do parâmetro de rede, obtidos usando a metodologia que será descrita no próximo capítulo.

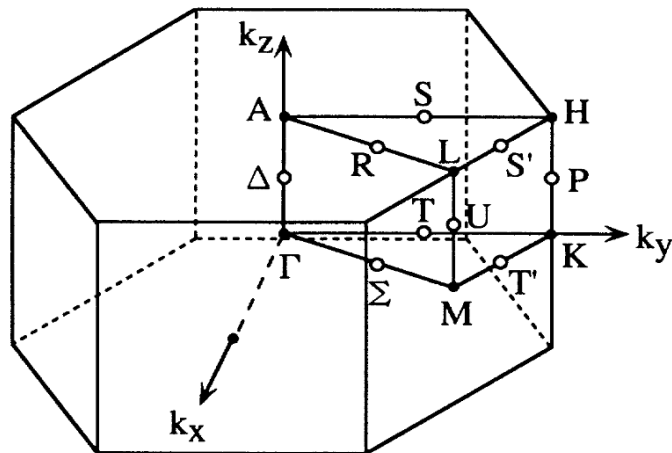


Figura 1.4: Zona de Brillouin da rede hexagonal, correspondente a estrutura da wurtzita do BeO.

observar que através de nossos cálculos encontramos um *gap* de energia de 7,91 eV que é direto e localizado no ponto  $\Gamma(\vec{k} = 0, 0, 0)$ , sendo o valor experimental [8] de 10,63 eV. Essa discrepância se deve ao fato da LDA subestimar o valor do *gap*, como será discutido posteriormente.

Como já foi apresentado, o BeO também pode ser encontrado na estrutura cúbica similar ao ZnS (blenda de zinco), cuja estrutura é apresentada na figura 1.2. A seguir apresentaremos as principais características do BeO nesta estrutura.

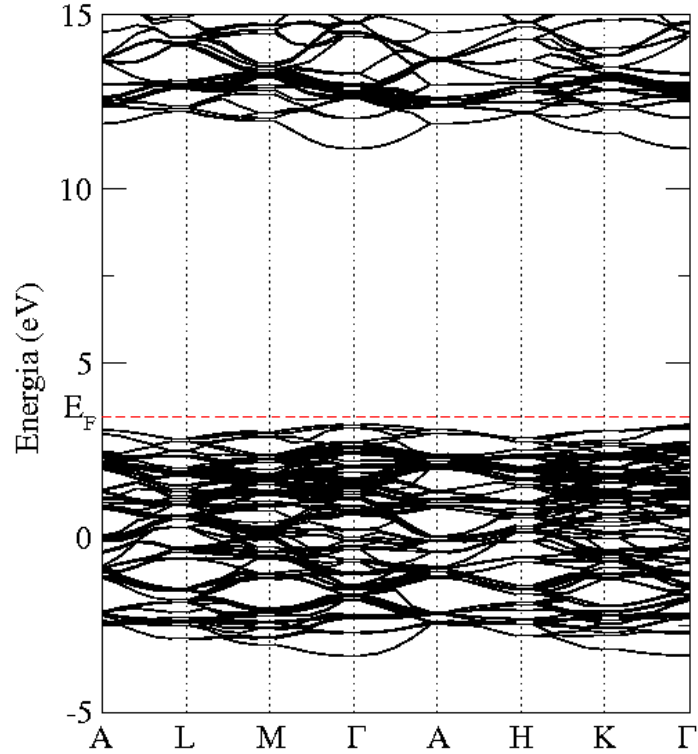


Figura 1.5: Estrutura de bandas do BeO na estrutura da wurtzita com uma célula unitária de 72 átomos. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

### 1.1.2 Cristal de BeO na estrutura da blenda de zinco

A blenda de zinco (ou do inglês, *zinc blend*) é uma estrutura do tipo cúbica, e os vetores da rede primitiva são os mesmos da célula *fcc*, uma vez que a estrutura blenda de zinco consiste em duas células unitárias de face centrada (*fcc*), deslocadas uma da outra de  $\frac{1}{4}a$  ao longo da diagonal principal, onde  $a$  é o parâmetro de rede (aresta do cubo).

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y}; \quad (1.8)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}; \quad (1.9)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z}; \quad (1.10)$$

Os vetores da rede recíproca são igualmente obtidos usando a relação da equação (1.4):

$$\vec{A}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y} - \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{z}; \quad (1.11)$$

$$\vec{A}_2 = -\left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{z}; \quad (1.12)$$

$$\vec{A}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{x} - \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{z}. \quad (1.13)$$

Podemos observar (ver figura 1.7) que a célula unitária no espaço recíproco forma uma célula cúbica de corpo centrado (*bcc*), cujo parâmetro de rede é  $\frac{2\pi}{a}$ .

Para o BeO na estrutura da blenda de zinco a célula unitária tem 2 átomos, nas posições (0, 0, 0) e (1/4, 1/4, 1/4), e usamos novamente uma energia de corte de 400 eV. Realizamos uma série de cálculos estáticos variando o parâmetro de rede, com o intuito de encontrar um mínimo para a energia. A configuração de pontos  $\vec{K}$  4 x 4 x 4, totalizando 2 pontos na rede recíproca, minimiza a energia do sistema, sendo necessária para descrevê-lo. Obtivemos como mínimo de energia o valor de -15,7341 eV, para um parâmetro de rede igual a 3,768Å.

A tabela 1.2 apresenta os nossos resultados comparados aos de outros trabalhos.

Procedimento	a(Å)	E(eV)
Este trabalho	3,768	-15,734
LDA [6]	3,737	-13,677
GGA [6]	3,810	-13,606
FPLMTO:LDA [7]	3,768	-14,055
LCGTO:LDA [7]	3,761	-14,096

Tabela 1.2: Parâmetros de rede de equilíbrio e energia de coesão por par de Be e O na estrutura blenda de zinco.

Na figura 1.6 temos o gráfico da energia de coesão em função do parâmetro de rede.

Podemos ver que o BeO é mais estável na estrutura da wurtzita, mas com uma diferença de energia de apenas 1,2 meV por par de Be e O em relação a estrutura blenda de zinco, portanto menos de 1%, o que torna possível que a energia de formação de um determinado defeito seja menor na blenda de zinco do que na wurtzita. A exemplo do que foi feito na estrutura da wurtzita, analisamos o BeO na estrutura blenda de zinco utilizando uma célula unitária maior, com 128 átomos, que também é uma *fcc*. A primeira zona de Brillouin é apresentada na figura 1.7, que corresponde a um octaedro truncado. Podemos observar que existem alguns pontos de alta simetria, como o ponto  $\Gamma$  (centro do hexágono), o ponto  $x = \frac{\pi}{a}(1, 0, 0)$  que está no centro de um quadrado, e o ponto  $L = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$  que está no centro de um hexágono. Utilizando o parâmetro de equilíbrio encontrado nos cálculos da célula de 2 átomos obtivemos uma energia de coesão de -15,7320 eV por par de Be e O.

A estrutura de bandas do BeO com a célula maior e na estrutura blenda de zinco está representada na figura 1.8. Obtivemos um *gap* de energia de 6,75 eV, direto e localizado no ponto  $\Gamma$ , e que está em bom acordo com o resultado de outro trabalho onde foi utilizada a LDA [3], cujo valor de *gap* foi de 6,35 eV.

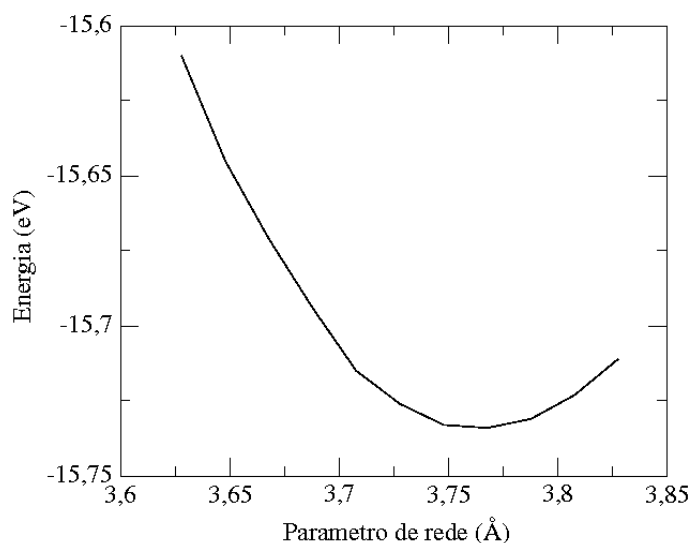


Figura 1.6: Energia de coesão por par de Be e O em função do parâmetro de rede  $a$  para o BeO na estrutura blenda de zinco.

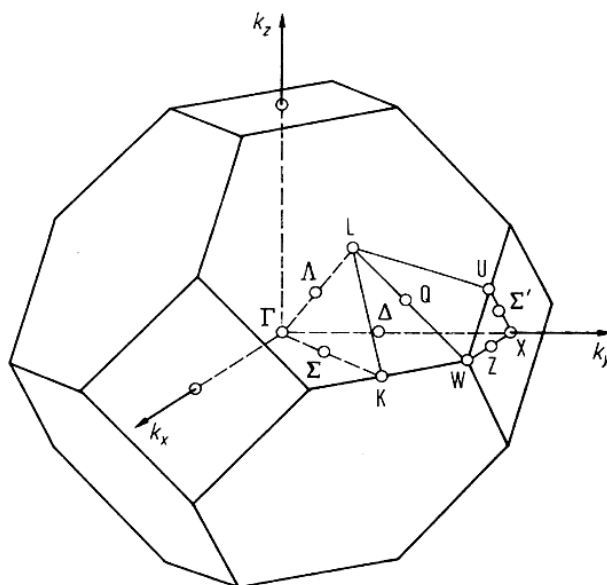


Figura 1.7: Célula unitária no espaço recíproco para a estrutura da blenda de zinco.

Como podemos perceber, reproduzimos os principais parâmetros da estrutura e parte eletrônica do BeO, nas suas principais estruturas. Convém ressaltar que já esperávamos que a metodologia fornecesse estes resultados, pois estamos trabalhando com um "pacote" computacional, o VASP [9], que possui os pseudopotenciais e demais parâmetros já otimizados para fornecerem bons resultados para um grande número de moléculas e cristais, incluindo o BeO. Porém, testes suplementares nunca podem ser desprezados e ao mesmo tempo este procedimento de cálculo será bas-

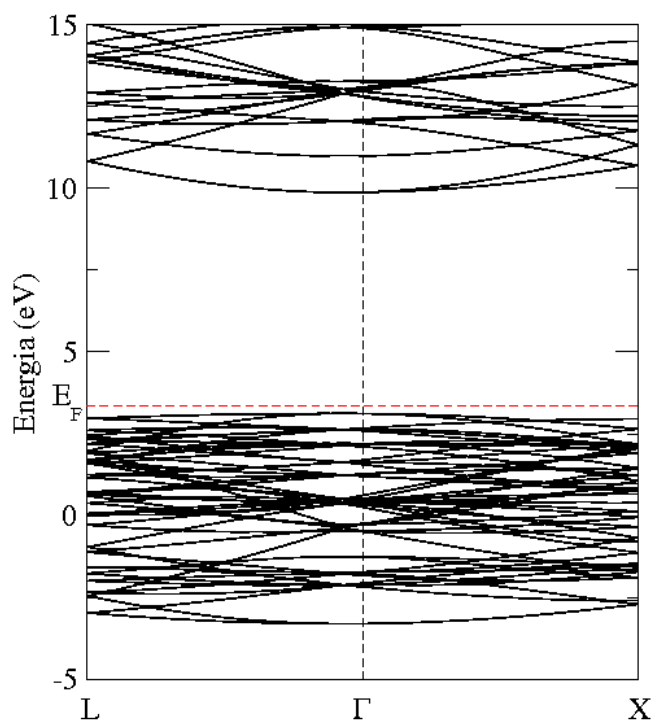


Figura 1.8: Estrutura de bandas do BeO na estrutura da blenda de zinco usando uma célula unitária de 128 átomos.

tante útil quando estudarmos defeitos, pois uma experiência com o VASP foi obtida através dos cálculos que apresentamos.

Trabalhos teóricos [10] apresentam que o BeO poderia se cristalizar também em uma estrutura do tipo grafite, o que motivou trabalhos teóricos recentes [11, 12] onde nanotubos de BeO foram simulados, fazendo com que houvesse um maior interesse pelo material. Outro interesse em relação ao BeO, reside no fato que este apresenta uma estrutura similar ao ZnO, que forma diversas nanoestruturas [13], principalmente nanofios.

Trabalhos teóricos recentes em ZnO [14] descreveram o papel de defeitos, vacâncias e antissítios, nas propriedades de ZnO cristalino. Para o BeO, não temos conhecimento da existência na literatura de trabalho similar, onde métodos de primeiros princípios foram utilizados.

O estudo de defeitos em materiais é de fundamental importância em física dos semicondutores, pois os defeitos influenciam fortemente as características do material. Em geral, os defeitos nativos (vacâncias e antissítios) introduzem níveis no *gap* (banda proibida) do semiconductor, e com isso modificam drasticamente as propriedades do material. Outra característica que envolve defeitos, é que estes perturbam a rede e interagem com as impurezas, fazendo com que os efeitos de dopagem sejam anulados ou influenciados devido a presença de defeitos nativos.

Como importância de caracterização, tanto teórico como experimental, dos efeitos de defeito, podemos citar que um dos motivos que fez do silício (Si) o material mais

utilizado na indústria de semicondutores, é que os efeitos intrínsecos no Si foram bem caracterizados, e com isso podem ser controlados no processo de crescimento.

Neste trabalho pretendemos realizar um minucioso estudo dos efeitos de vacâncias e antissítios nas propriedades eletrônicas e estruturais do BeO, nas fases wurtzita e blenda de zinco. Nosso estudo é fundamentado na teoria do funcional da densidade e pseudopotenciais *ultrasoft*, como será descrito a seguir.



# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Introdução

Ao realizar cálculos de estrutura eletrônica para sistemas como sólidos e moléculas, deve se levar em conta que estes são constituídos por núcleos e elétrons, cujo comportamento é descrito pela Mecânica Quântica. A princípio, utilizando a Mecânica Quântica, é possível obter soluções exatas para qualquer sistema, independente do número de constituintes.

Na prática, entretanto, o único problema que pode ser avaliado analiticamente é o de átomos de um elétron. Como os sistemas de interesse em Física da Matéria Condensada (um sólido, por exemplo) são formados por átomos multieletrônicos, algumas aproximações tem de ser feitas, e como veremos mais adiante, ainda assim teremos que resolver o problema numericamente. As aproximações utilizadas neste trabalho são apresentadas a seguir, iniciando por uma descrição mais detalhada do problema a ser resolvido.

### 2.2 A Equação de Schrödinger

Em vários casos, incluindo o nosso problema proposto, as energias potenciais dependem exclusivamente das posições relativas entre os constituintes do sistema, não havendo portanto nenhuma dependência com o tempo. Assim, o problema a ser resolvido é obter soluções para a equação de Schrödinger independente do tempo  $H\Psi = E\Psi$ , onde  $H$  é o hamiltoniano do sistema,  $\Psi$  a função de onda de um determinado estado quântico, e  $E$  representa o autovalor de energia referente ao estado representado pela função de onda  $\Psi$ .

Esta equação a princípio parece ser muito simples, mas se tratarmos um sólido qualquer, composto por  $I$  núcleos e  $i$  elétrons, o hamiltoniano  $H$  é escrito como:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}. \quad (2.1)$$

Onde  $T_e$  é a energia cinética dos elétrons,  $T_N$  a energia cinética dos núcleos,  $V_{ee}$  o termo de energia potencial associado a interação eletrônica,  $V_{eN}$  o termo de energia

potencial referente a interação elétron-núcleo, e  $V_{NN}$  a energia potencial associada a interação nuclear, que são escritos da seguinte forma:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 \quad (2.3)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$V_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.5)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

Onde a soma sobre os índices minúsculos ( $i$  e  $j$ ) é referente aos elétrons, enquanto que a soma sobre os índices maiúsculos ( $I$  e  $J$ ) é referente aos núcleos.

Resolver a equação de Schrödinger para esse hamiltoniano se torna uma tarefa árdua, já que o mesmo é escrito em termos de coordenadas eletrônicas e nucleares, além de conter derivadas em relação a essas coordenadas. Uma maneira de simplificar o problema é dada pela aproximação de Born-Oppenheimer, bastante empregada em problemas desse tipo, e que permite desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear na equação de Schrödinger.

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação adiabática) consiste basicamente em considerar os núcleos fixos, de modo que o termo da energia cinética nuclear ( $T_N$ ) no hamiltoniano da equação (2.1) é nulo, e o potencial de interação nuclear ( $V_{NN}$ ) é uma constante. A principal justificativa para essa aproximação é que a massa dos núcleos é bem maior que a massa dos elétrons, de maneira que os elétrons "percebem" quase que instantaneamente qualquer mudança nas posições nucleares.

Dessa forma o hamiltoniano a ser resolvido é o hamiltoniano eletrônico dado por:

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}. \quad (2.7)$$

Onde os termos  $T_e$ ,  $V_{ee}$  e  $V_{eN}$  continuam sendo dados pelas equações 2.2, 2.4 e 2.5, respectivamente, sendo agora as coordenadas nucleares  $\vec{R}$  um parâmetro do cálculo.

Conseguimos, com essa aproximação, simplificar de maneira considerável o hamiltoniano, mas o problema ainda é de difícil solução, pois para um sistema composto

por  $i$  elétrons, temos uma equação de  $3N$  variáveis espaciais a ser resolvida, sem considerar o *spin*. Para contornar esta dificuldade, veremos a seguir que é possível obter uma equação com apenas três variáveis para esse mesmo problema, através do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

Os primeiros trabalhos que utilizaram como objeto fundamental a densidade eletrônica, ao invés da função de onda, foram realizados de maneira independente por Thomas [15] e Fermi [16]. Somente quatro décadas após, em 1964, Hohenberg e Kohn obtiveram a solução exata para esse problema, dando origem a Teoria do Funcional da Densidade, conhecida como DFT (sigla de Density Functional Theory).

A DFT está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, em seu trabalho publicado em 1964 [17]. O primeiro teorema afirma que, para uma dada configuração de  $i$  elétrons e  $I$  núcleos, o potencial externo  $v(\vec{r})$  percebido pelos elétrons devido aos núcleos é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Em outras palavras, dois potenciais diferentes, por exemplo  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$ , não podem levar à mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

No segundo teorema, os autores mostram que a energia total do sistema,  $E[\rho]$ , têm seu valor mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ . E portanto, para qualquer densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , teremos  $E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})]$ . Além disso, demonstram que qualquer observável físico pode ser escrito como um funcional de  $\rho_0(\vec{r})$ , ou seja, se conhecemos a densidade eletrônica do estado fundamental, teremos as principais informações sobre o sistema.

Dessa forma, podemos escrever a energia total do sistema como  $E[\rho] = F[\rho] + V[\rho]$ , onde  $F[\rho]$  é o funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano, e  $V[\rho]$  é o funcional de energia associado ao potencial externo.

O modo de empregar esta teoria em cálculos de estrutura eletrônica foi apresentado por Kohn e Sham em 1965 [18]. Nesse trabalho, eles propuseram separar do funcional universal  $F[\rho]$  a parte coulombiana, ficando então:

$$F[\rho] = V_H[\rho] + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.8)$$

Onde  $V_H[\rho]$  é a energia associada ao potencial coulombiano, conhecido como termo de Hartree,  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, e  $E_{xc}[\rho]$  contém o termo de troca e o termo de correlação eletrônica para um sistema de elétrons interagentes. Assim, o funcional da energia total fica:

$$E[\rho] = V_H[\rho] + T_0[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.9)$$

que pode ser minimizado através do princípio variacional. Considerando ainda como vínculo o fato que o número de elétrons é fixo, ou seja,  $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$ , o funcional a ser minimizado é:

$$\delta(E[\rho] - \epsilon N) = 0, \quad (2.10)$$

onde  $\epsilon$  é um multiplicador de Lagrange. Aplicando então o teorema variacional à equação (2.9) temos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] + \frac{\delta T_0}{\delta \rho}. \quad (2.11)$$

Lembrando que  $T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$ , e que  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$ , ficamos com

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v^{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2. \quad (2.12)$$

Onde  $v_{KS}[\rho] = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho]$  é o potencial de Kohn-Sham. Podemos agora escrever as equações de Kohn-Sham, cuja solução discutiremos a seguir.

$$h^{KS} \psi_i(\vec{r}) = (v^{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \delta^2) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Note que, para obter os autovalores ( $\epsilon_i$ ) e os orbitais ( $\psi_i(\vec{r})$ ), temos que conhecer a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que por sua vez é determinada pelos próprios orbitais  $\psi_i(\vec{r})$ . Dessa forma, a solução das equações de Kohn-Sham se dá através de um processo autoconsistente, onde "chutamos" um valor inicial para  $\rho(\vec{r})$  (densidade tentativa), escrevemos o potencial de Kohn-Sham para essa densidade, e resolvemos a equação (2.13), obtendo os orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i(\vec{r})$ .

De posse dos orbitais de Kohn-Sham, escrevemos uma nova densidade eletrônica,  $\rho'(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$ . Se essa nova densidade eletrônica for igual (segundo um critério de convergência pré-estabelecido) à densidade tentativa  $\rho(\vec{r})$ , resolvemos o problema, caso contrário, o processo é reiniciado, até que a convergência seja atingida.

Obtida então a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , o problema de um sistema de elétrons interagentes que se movem em um campo de núcleos fixos está resolvido, desde que conheçamos a forma exata para o funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . Na prática, entretanto, não conhecemos a forma exata deste termo, de modo que para resolver o problema, teremos que aproximá-lo.

## 2.5 Aproximação da Densidade Local

Dentre as aproximações existentes para o termo de troca e correlação, a mais simples, e nem por isso menos utilizada, é a Aproximação da Densidade Local (ou LDA, do inglês *Local Density Approximation*).

Segundo essa aproximação, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  varia de maneira uniforme, de modo que nas vizinhanças de um determinado ponto  $\vec{r}$ , pode ser tomada como constante, o que permite considerar o sistema dividido em volumes infinitesimais, dentro dos quais a densidade eletrônica é constante. Assim, a energia de troca e correlação em um volume infinitesimal, que contém um gás de elétrons interagentes de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , pode ser considerada igual à energia de troca e

correlação de um gás de elétrons livres com a mesma densidade e ocupando o mesmo volume.

Para obter a energia de troca e correlação de todo o gás, somamos as contribuições de todos os volumes infinitesimais. Então, seja  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$  a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons livres com densidade  $\rho(\vec{r})$ , a energia de troca e correlação de um gás de elétrons interagentes é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d(\vec{r}). \quad (2.14)$$

A LDA é amplamente empregada em cálculos de estrutura eletrônica, e os resultados obtidos usando essa aproximação em geral têm bom acordo com os resultados experimentais, o que a torna uma ferramenta confiável para esse tipo de estudo, a ponto de a utilizarmos em nossos cálculos.

## 2.6 Funções de Base

Em nossos cálculos, utilizamos o método da supercélula, onde um sistema com um número muito grande de constituintes pode ser dividido em várias células unitárias compostas por um número finito de átomos cada uma. Na prática, resolvemos o problema para uma célula unitária, considerando que esta se propaga infinitamente, formando o cristal. Isto significa que o sistema é periódico, ou seja, o potencial externo sobre os elétrons é tal que  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ , onde  $\vec{r}$  é o vetor posição e  $\vec{R}$  um vetor de translação da rede.

Os orbitais de Kohn-Sham da equação (2.13) devem ser escritos de alguma forma, para que o problema possa ser resolvido, e uma maneira que facilita (ou possibilita) a solução é escrevê-los como uma expansão de um conjunto de ondas planas, que devem formar uma base completa e refletir a periodicidade da rede.

Assim, escrevemos os orbitais de Kohn-Sham como uma expansão em ondas planas, da maneira que segue:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.15)$$

Onde a função  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  descreve a periodicidade da rede, sendo dada por  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ , ficando então:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}. \quad (2.16)$$

Aqui,  $\vec{G}$  são os vetores da rede recíproca, e portanto a soma nos orbitais de Kohn-Sham da equação (2.16) é efetuada no espaço dos momentos. Quanto mais termos levamos em conta na expansão, mais preciso será nosso cálculo, porém há um limite computacional que deve ser levado em conta. Por isso, a soma em  $\vec{G}$  é restrita a uma energia de corte, que pode ser entendida como o valor máximo de energia cinética para um elétron do sistema. Matematicamente, isso pode ser expresso como:

$$E_{corte} \geq \frac{1}{2}|\vec{G} + \vec{k}|^2. \quad (2.17)$$

Usando as ondas planas, as equações de Kohn-Sham são escritas como:

$$\langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \quad (2.18)$$

$$= \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle. \quad (2.19)$$

Onde multiplicamos à esquerda um dos termos da expansão. Vamos agora desenvolver cada termo separadamente, começando pela energia cinética:

$$\langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \quad (2.20)$$

$$\langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \quad (2.21)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}. \quad (2.22)$$

O termo referente ao potencial de Kohn-Sham fica:

$$\langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | V_{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \quad (2.23)$$

$$\langle C_{n,\vec{G}'} | \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') | C_{n,\vec{G}} \rangle = \quad (2.24)$$

$$\sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}. \quad (2.25)$$

Onde  $V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \langle e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | V_{KS} | e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle$  são as transformadas de Fourier do potencial de Kohn-Sham.

O termo a direita na equação (2.18) fica:

$$\langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \epsilon_n(\vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}. \quad (2.26)$$

Substituindo as expressões (2.22), (2.25) e (2.26) na equação (2.18) temos:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n,\vec{G}} = 0. \quad (2.27)$$

Se multiplicarmos a equação (2.27) por  $C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}')$  e somarmos sobre todos os  $\vec{G}'$ s, obtemos os autovalores de energia  $\epsilon_n(\vec{k})$  como:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}'} |C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')|^2 \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 + \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G}). \quad (2.28)$$

Se somarmos agora os autovalores  $\epsilon_n(\vec{k})$  sobre todos os  $n$  elétrons, e sobre todos os vetores  $\vec{k}$ , podemos escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos interagentes no espaço dos momentos, como segue:

$$E = \sum_{n,\vec{k}} (\vec{k}) \epsilon_n - \left[ \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|}. \quad (2.29)$$

A soma sobre os autovalores não nos dá o valor exato da energia total, e por isso aparecem o segundo e o terceiro termos na equação (2.29), e o último termo inclui as interações entre os núcleos, que não é considerada na solução das equações de Kohn-Sham.

Esta energia é calculada pelo código computacional VASP, onde necessitamos basicamente fornecer a energia de corte para obter os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham. De posse desses orbitais, podemos escrever a densidade eletrônica como  $\rho(\vec{r}) = \sum_n |\Psi_n|^2$ , cujos  $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  são obtidos pela resolução das equações de Kohn-Sham no espaço recíproco, ou seja, obtém-se os coeficientes das funções de base (ondas planas) através da solução das equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente.

## 2.7 Pseudopotenciais

As aproximações feitas até aqui, já simplificaram significativamente a solução do nosso problema, que é resolver a equação de Schrödinger para um sistema de núcleos e elétrons interagentes. Mesmo assim, resolver as equações de Kohn-Sham para todos os elétrons do sistema, exigiria um tempo computacional muito grande. Novamente, baseados em considerações físicas, podemos nos valer de uma aproximação para contornar esta dificuldade.

Sabemos que em um sólido, os elétrons estão distribuídos de maneira a obedecer o princípio de exclusão de Pauli. Dessa forma, há elétrons mais próximos ao núcleo atômico, os chamados elétrons de caroço, e elétrons mais afastados do núcleo, os elétrons de valência. Supondo a aplicação de um potencial externo, é fácil concluir que quanto mais afastado do núcleo estiver um elétron, mais suscetível estará a ação desse potencial. Por outro lado, os elétrons que estão mais próximos ao núcleo atômico, obviamente estão mais ligados a ele, e assim são menos afetados (em comparação aos elétrons de valência) pela ação do potencial inicialmente suposto. Concluimos assim que são os elétrons de valência quem têm o papel mais relevante nas ligações entre os átomos que compõem um sólido.

Por isso, em cálculos de estrutura eletrônica, costuma-se definir um caroço atômico, formado pelo núcleo e pelos elétrons mais internos (elétrons de caroço), sendo o potencial gerado por esse caroço atômico chamado de pseudopotencial, ao qual ficam sujeitos os elétrons de valência. Assim, o processo autoconsistente leva em conta apenas os elétrons de valência, considerando os elétrons de caroço fixos, o que diminui consideravelmente o esforço computacional para resolver o problema.

Os primeiros pseudopotenciais desenvolvidos foram os chamados pseudopotenciais empíricos, em seguida vieram os pseudopotenciais *ab initio*, dentre os quais destacamos os de norma conservada. A característica mais marcante desses pseudopotenciais, é que dentro de um raio de corte  $r_C$ , que define o tamanho do caroço atômico, as pseudofunções de onda ( $\Psi^{PS}$ ) diferem das funções de onda de todos os elétrons ( $\Psi$ ), mas mantém a mesma norma, ou seja:

$$\int_0^{r_C} \Psi^{*PS}(r) \Psi^{PS}(r) dr = \int_0^{r_C} \Psi^*(r) \Psi(r) dr. \quad (2.30)$$

Esses pseudopotenciais são bastante utilizados, mas para descrever alguns orbitais de valência (como os  $2p$  do átomo de O, por exemplo) não se mostram eficientes. Em nossos cálculos utilizamos os chamados pseudopotenciais *ultrasoft*, que não possuem o vínculo da conservação da norma, e foram desenvolvidos por Vanderbilt [19].

Estes pseudopotenciais são escritos segundo a prescrição de Kleinman-Bylander [20], onde o pseudopotencial é escrito como a soma de uma parte local com uma parte não local, de maneira que o termo local vai a zero acima do raio de corte  $r_C$ . Pelo fato das propriedades de espalhamento serem verificadas para um grande número de valores de energia, e não só para uma única energia como ocorre nos pseudopotenciais de norma conservada, há uma maior transferibilidade dos potenciais do tipo *ultrasoft*, ou seja, são aplicáveis a diferentes sistemas sem a necessidade de quaisquer alterações.

Além de descrever bem o sistema em estudo, o uso desses pseudopotenciais requer um menor número de ondas planas na expansão dos orbitais de Kohn-Sham, permitindo uma rápida convergência do cálculo, diminuindo conseqüentemente o tempo e memória dos computadores. Os pseudopotenciais que utilizamos, foram previamente gerados e testados, sendo fornecidos quando o VASP foi adquirido, sendo que para cada um desses pseudopotenciais já estão definidas as energias de corte usadas na expansão das funções de base.

## 2.8 Método dos Pontos Especiais

Um outro ponto importante que não pode ser ignorado, é que para obtermos a densidade de carga na primeira Zona de Brillouin, deveríamos a princípio calcular a densidade para todos os valores permitidos de  $\vec{k}$  e em seguida fazer a média.

No entanto, o que se faz é calcular a densidade para alguns pontos  $\vec{k}$  apenas, que são os chamados pontos especiais, que refletem a simetria do sistema.



Existem vários métodos para gerar os pontos  $\vec{k}$ , se destacando o método dos pontos especiais descritos por Chadi e Cohen [21], e o método de Monkhorst e Pack [4], sendo este último o utilizado no código computacional VASP. Como veremos na parte de resultados, o número de pontos  $\vec{k}$  utilizado foi bastante representativo para gerar a densidade de carga na zona de Brillouin.

Uma vez descrita a metodologia usada, nos próximos capítulos apresentamos os resultados para os defeitos em BeO que foram investigados.

# Capítulo 3

## Vacâncias em BeO

### 3.1 Introdução

Evidências experimentais da existência de vacâncias em BeO foram obtidas há quase quatro décadas passadas. Em 1969, R. C. DuVarney e colaboradores [22] realizaram estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), observando a presença de um elétron desemparelhado, que foi atribuído a existência de uma vacância de O (centro  $F^+$ ). Posteriormente, em 1970, B. Maffeo e A. Hervé [23] utilizaram a mesma técnica e identificaram um buraco, ou seja, a falta de um elétron na estrutura do BeO, originário da presença de uma vacância de Be. Trabalhos posteriores desses grupos utilizando os métodos já citados e outros similares [24, 25], confirmaram a presença de vacâncias no BeO. Um trabalho mais recente [26] estuda as propriedades óticas do BeO devido a presença de vacâncias que são criadas e investigadas utilizando um feixe de partículas aceleradas, analisando a luminescência devido a presença dos defeitos.

Apesar dos primeiros estudos experimentais de vacâncias em BeO terem sido realizados há quase quarenta anos atrás, estudos teóricos para esses defeitos somente começaram a surgir após o modelo sugerido por Watkins [27] em 1996, que propôs um método para o estudo de defeitos em semicondutores II-VI. Na literatura não encontramos nenhum trabalho que, utilizando cálculos de primeiros princípios, investigue de forma cuidadosa as propriedades mecânicas e eletrônicas quando da presença de vacâncias, sendo que os únicos trabalhos que utilizam essa metodologia se limitam a investigar a magnetização do BeO induzida pela presença de vacâncias [28, 29].

Estes estudos apresentam que, vacâncias em BeO alteram de forma sensível algumas propriedades do material, o que nos motivou a realizar um estudo mais detalhado das propriedades mecânicas e eletrônicas quando esses defeitos estão presentes.

Estudamos vacâncias no BeO nas estruturas wurtzita (72 átomos na célula unitária) e blenda de zinco (128 átomos na célula unitária), considerando um defeito por célula em ambas estruturas. Representaremos a vacância de Be por  $V_{Be}$  e a vacância de O por  $V_O$ .

As energias de formação de cada defeito foram obtidas através de cálculos de energia total, a partir da equação (3.1):

$$E(V_X) = E(\text{BeO} - X) - E(\text{BeO}) + \mu_X \quad (3.1)$$

Onde X representa o átomo que foi retirado,  $E(\text{BeO-X})$  é a energia do cristal com a presença da vacância,  $E(\text{BeO})$  a energia do cristal sem defeito e  $\mu_X$  é o potencial químico do átomo que foi retirado. O potencial químico do Be foi obtido do berílio metálico e o do O da molécula de  $O_2$ .

Analizamos as energias de formação para sistemas ricos em Be e ricos em O. Um sistema pode ser considerado rico em Be quando o seu potencial químico é obtido do berílio metálico e o potencial do O da relação  $\mu_{\text{BeO}} = \mu_{\text{Be}} + \mu_{\text{O}}$ , onde  $\mu_{\text{BeO}}$  é a energia do par BeO na fase mais estável (cúbica ou hexagonal). Já para um sistema rico em O o potencial químico do O é obtido da molécula de  $O_2$  e o do Be da relação  $\mu_{\text{BeO}} = \mu_{\text{Be}} + \mu_{\text{O}}$ . A relação  $\mu_{\text{BeO}} = \mu_{\text{Be}} + \mu_{\text{O}}$  é chamada de relação de equilíbrio termodinâmico, e qualquer processo de crescimento de um cristal sempre deve obedecer esta relação.

A seguir apresentamos nossos resultados para propriedades estruturais e eletrônicas das vacâncias estudadas, primeiramente para as vacâncias de Be e em seguida para vacâncias de O.

## 3.2 Vacância de Be

Em nossos cálculos, simular uma vacância de Be significa retirar um átomo de Be da rede, ficando a célula do BeO na estrutura da wurtzita com 71 átomos (35 de Be e 36 de O) e na estrutura da blenda de zinco com 127 átomos (63 de Be e 64 de O).

Calculamos as energias de formação da  $V_{\text{Be}}$  usando a equação (3.1), considerando os sistemas rico em Be e rico em O, sendo os resultados apresentados na tabela 3.1:

Estrutura	Energia de formação (eV)	
	Rico em Be	Rico em O
Wurtzita	9,16	2,02
Zinc blend	9,98	2,84

Tabela 3.1: Energias de formação (eV) da  $V_{\text{Be}}$  nas estruturas wurtzita e blenda de zinco do BeO.

A  $V_{\text{Be}}$  na estrutura do BeO, tanto cúbica quanto hexagonal, tem menor energia de formação quando consideramos um sistema rico em O. Isso já era esperado, pois um ambiente de crescimento com maior quantidade de O, e portanto menor quantidade de Be, é mais favorável a formação de uma  $V_{\text{Be}}$ . Para ambos sistemas estudados, rico em Be e rico em O, observamos que este defeito tem menor energia de formação quando presente na estrutura wurtzita do BeO. Na literatura não há nenhum trabalho que calcule as energias de formação para vacâncias em BeO, dificultando um estudo comparativo.

Ao estudar defeitos em um material, é interessante analisar as mudanças que ocorrem nas propriedades mecânicas e eletrônicas devido ao defeito. É o que faremos a seguir, primeiramente para a  $V_{Be}$  na estrutura da wurtzita do BeO e posteriormente para este defeito na estrutura da blenda de zinco.

### 3.2.1 Vacância de Be na estrutura da wurtzita

Na estrutura hexagonal (wurtzita) do BeO, cada átomo de Be está ligado a quatro átomos de O, onde três deles possuem uma distância de ligação Be-O de 1,65 Å e um átomo está a 1,62 Å. Ao remover um átomo de Be, obtém-se uma  $V_{Be}$ , e quatro átomos de O ficarão com uma ligação pendente. Conforme já apresentado na introdução deste capítulo, a célula unitária utilizada para estudar a  $V_{Be}$  no BeO na estrutura wurtzita contém 71 átomos, sendo 35 de Be e 36 de O. Com isso a interação entre defeitos (vacâncias) não deve ocorrer, ao menos não deve interferir nos resultados obtidos.

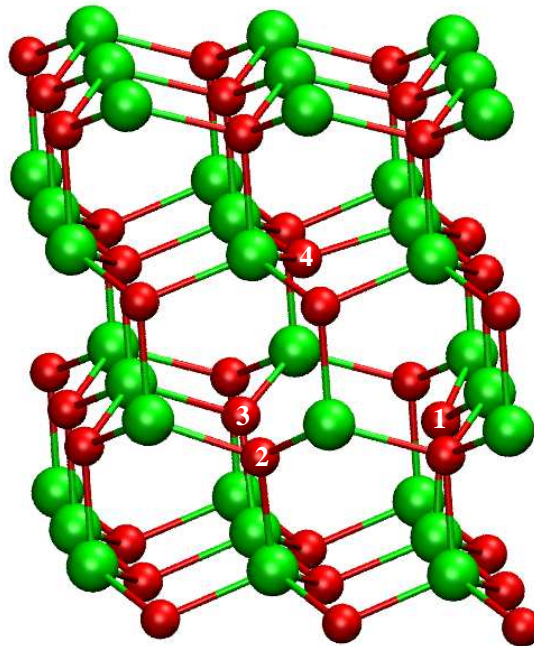


Figura 3.1: Configuração atômica nas vizinhanças da  $V_{Be}$  na estrutura wurtzita do BeO. Os átomos de O são representados pelas esferas vermelhas e os átomos de Be pelas esferas verdes.

Uma vez obtida a convergência do cálculo, as posições dos átomos são tais que minimizam a energia do sistema, e dizemos que a estrutura está otimizada. A figura 3.1 apresenta a configuração atômica vizinha ao defeito após a otimização da geometria.

Dos três átomos de O que tinham a mesma distância (1,65 Å) ao sítio defeitivo, dois ficam a 1,80 Å e um a 1,81 Å, e o átomo que estava a 1,62 Å, após a otimização fica a 1,78 Å do sítio da vacância.

A distância entre os átomos de O vizinhos a  $V_{Be}$  é maior após a otimização, de forma que não ocorre a formação de ligações do tipo O-O, indicando que estes átomos devem formar ligações mais fortes com os átomos de Be aos quais estão ligados. Isto se confirma quando analisamos as distâncias de ligação Be-O para os átomos vizinhos ao defeito, pois antes da otimização essa distância era entre 1,62 e 1,65 Å, e após a otimização da estrutura observamos uma distância de ligação Be-O de 1,58 Å. Para vizinhos superiores as posições dos átomos são praticamente as mesmas que aquelas do cristal sem defeito.

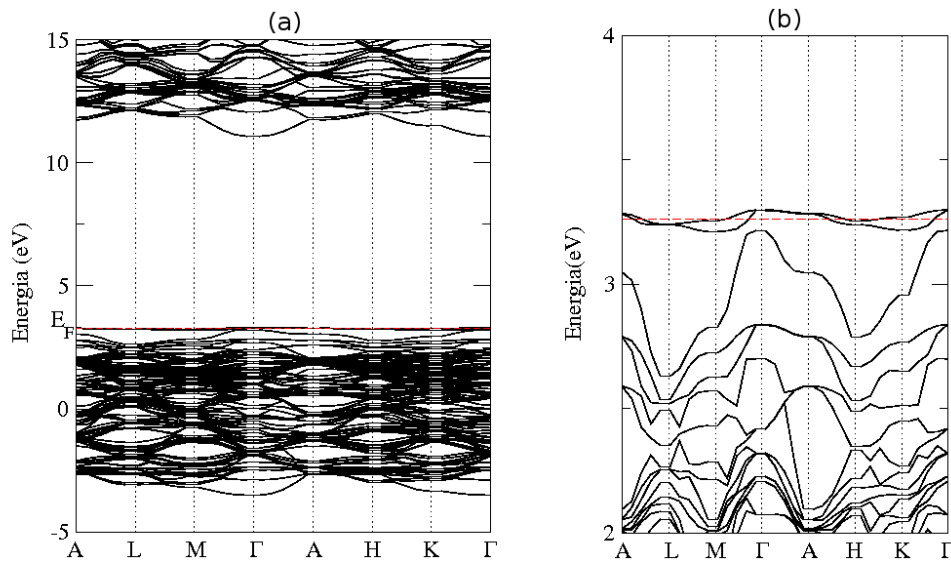


Figura 3.2: (a) Estrutura de bandas para o BeO na estrutura da wurtzita contendo uma  $V_{Be}$ . Em (b) a estrutura de bandas é apresentada na região de energia dos níveis de defeito. A linha tracejada (horizontal) indica a energia de Fermi.

Na figura 3.2 é apresentada a estrutura de bandas para o BeO na estrutura da wurtzita, e na presença de uma  $V_{Be}$ , onde podemos ver que três níveis de energia praticamente degenerados, são introduzidos na região do *gap*. Estes níveis são parcialmente ocupados, pois para determinados pontos  $\vec{K}$  os níveis estão acima da energia de Fermi, enquanto para outros estão abaixo desse nível, caracterizando assim um sistema com caráter metálico.

Os níveis de defeito estão bem próximos ao nível de Fermi, e portanto é difícil visualizar na figura da estrutura de bandas se eles estão acima ou abaixo do nível de Fermi, o que é essencial para analisar a ocupação desses níveis. Essa informação é obtida através da análise dos arquivos de saída do nosso cálculo, onde em um determinado arquivo (OUTCAR) é possível obter a ocupação de todos os níveis de energia para cada ponto  $\vec{K}$ . Foi essa análise que nos permitiu afirmar algo

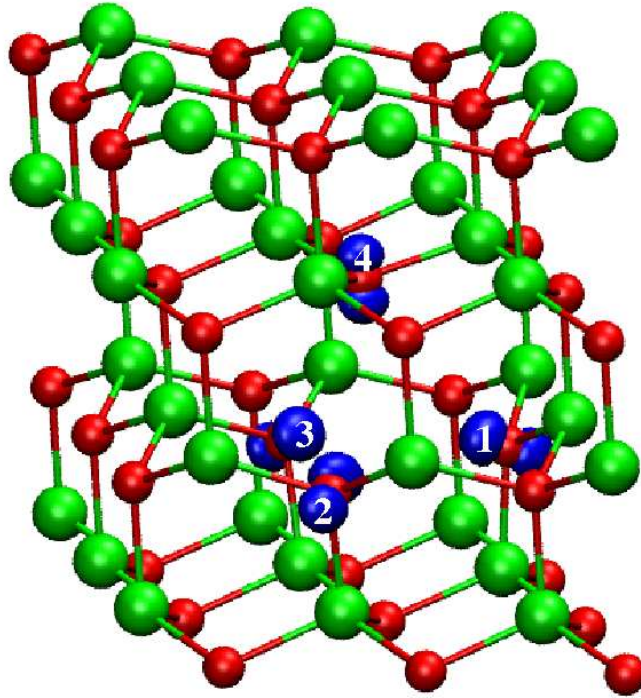


Figura 3.3: Densidade de carga, em azul, para o mais baixo autovalor de energia, calculada usando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente e usando um isovalor de  $0,2 e/A^3$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be.

sobre a ocupação dos níveis de defeito, e cuja origem, ou seja, de quais átomos são provenientes, vamos determinar a partir do cálculo da densidade de carga e da densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre os átomos.

Observamos que, a densidade de carga calculada para o menor autovalor de energia, o que não significa que estamos tratando do mesmo nível em todos os pontos  $\vec{K}$ , está concentrada sobre os átomos de O vizinhos à vacância, como pode ser visto na figura 3.3, onde é apresentada a densidade de carga calculada utilizando um isovalor de  $0,2 e/A^3$  e o mesmo conjunto de pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente. Além disso, para o isovalor utilizado, não observamos nenhuma dispersão sobre os demais átomos da estrutura, o que mostra que os níveis de defeito estão bem localizados sobre os átomos de O vizinhos ao sítio do defeito.

Essa localização dos níveis de defeito sobre os átomos vizinhos, é confirmada também pela PDOS, como pode ser verificado no histograma da figura 3.4, onde apresentamos a contribuição por átomo para a DOS dos níveis de defeito. O átomo  $O_4$  contribui com 15,8%, conforme mostra a parte em azul no histograma, e os átomos  $O_1$ ,  $O_2$  e  $O_3$  com 13,8% cada, como é visto nas partes em vermelho, verde e violeta, respectivamente. Isto mostra que os átomos vizinhos são responsáveis por cerca de 60% na DOS dos níveis de defeito. Uma análise semelhante foi feita para os demais átomos da estrutura, mostrando que não há nenhuma contribuição significativa desses átomos, já que os 40% restantes são distribuídos ao longo dos

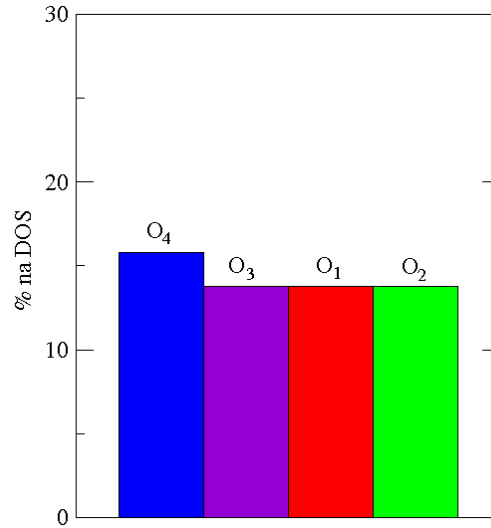


Figura 3.4: Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito. A parte em vermelho representa a contribuição do átomo  $O_1$ , a parte em verde a contribuição do átomo  $O_2$ , a parte em violeta a do átomo  $O_3$ , e a parte em azul a do átomo  $O_4$ .

demais átomos da célula, não existindo um local (átomo ou átomos) onde existe uma alta contribuição para a DOS.

Continuando a análise da PDOS, podemos averiguar de quais orbitais eletrônicos os níveis de defeito são provenientes. Identificamos que a contribuição dos átomos de O vizinhos à  $V_{Be}$  vem exclusivamente dos orbitais  $2p$ , fato este observado também para os demais átomos, tanto de O quanto de Be, da estrutura aqui estudada, fazendo com que os níveis de defeito tenham um caráter do tipo  $p$ .

Concluindo, para a vacância de Be na estrutura wurtzita do BeO, vimos que este defeito introduz três níveis parcialmente ocupados na banda proibida, sendo estes níveis originários dos orbitais  $2p$  dos átomos de O vizinhos à vacância. Além disso, a presença desse defeito faz com que o material passe a ter um caráter metálico, já que o nível de Fermi localiza-se na mesma região de energia onde encontram-se estes níveis.

### 3.2.2 Vacância de Be na estrutura da blenda de zinco

No caso da estrutura do BeO na fase cúbica (blenda de zinco), cada átomo de Be está ligado a quatro átomos de O, distanciados de  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$  (onde  $a$  é o parâmetro de rede), e doze segundos vizinhos distanciados de  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ . No nosso caso obtivemos  $a = 3,768 \text{ \AA}$ , e com isso as distâncias de primeiros vizinhos são de  $1,63 \text{ \AA}$  e de segundos vizinhos de  $2,83 \text{ \AA}$ .

Ao removermos um átomo de Be, formando assim um defeito  $V_{Be}$ , estes quatro átomos de O vizinhos ficarão com uma ligação pendente, e espera-se que ocorra uma relaxação desses átomos de modo que rearranjem as suas ligações. Na figura

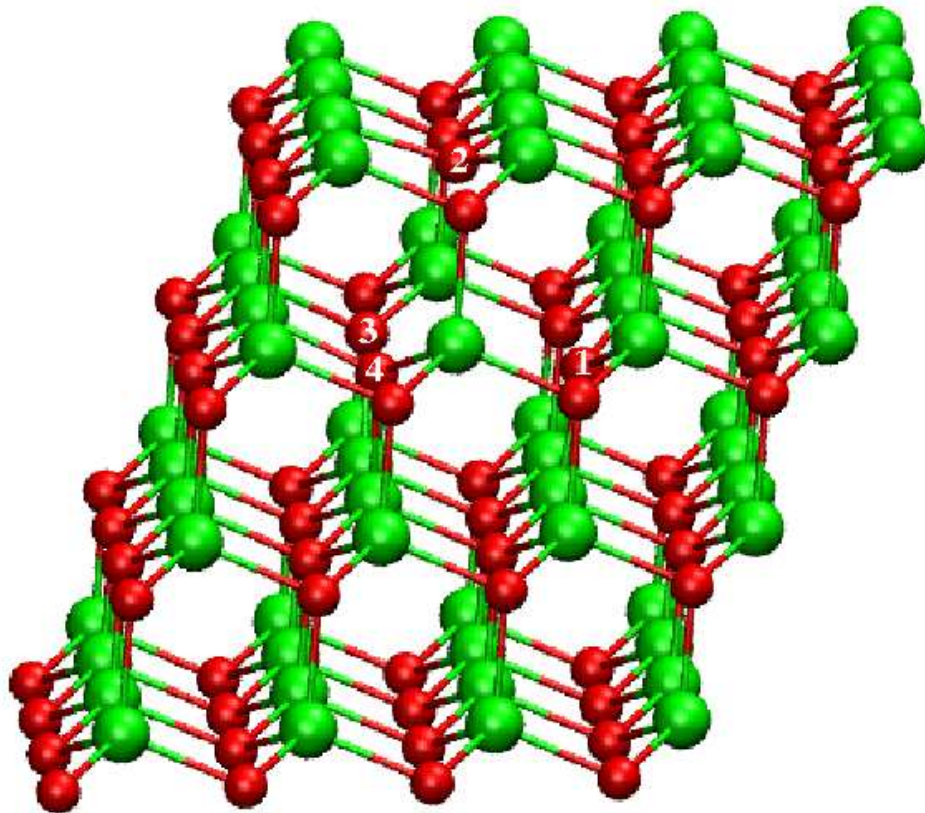


Figura 3.5: Estrutura atômica do BeO na estrutura da blenda de zinco nas proximidades da  $V_{Be}$  após a otimização. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be.

3.5 podemos ver a estrutura atômica nas vizinhanças do defeito.

A distância dos quatro átomos de O vizinhos ao defeito, em relação ao sítio da vacância, era de 1,63 Å antes da estrutura ser otimizada. Realizado o cálculo autoconsistente, observamos que estes átomos se afastaram do sítio defectivo, ficando cada um a uma distância de 1,80 Å desse sítio.

Também avaliamos a distância que cada átomo de O vizinho ao defeito manteve dos outros três após a otimização, pois comparando esta distância com a observada antes da relaxação (2,66 Å entre todos os quatro O), somos capazes de indicar se há uma tendência para a formação de uma ligação O-O. Quando o nosso cálculo atingiu o critério de convergência pré-estabelecido, analisamos a distância entre esses mesmos átomos agora na estrutura relaxada, onde observamos que estes continuam igualmente espaçados, mas agora com uma distância de 2,94 Å. Nos demais átomos que estão mais afastados do sítio da vacância não observamos nenhuma relaxação significativa.

Assim vemos que, de forma similar ao que foi observado para a  $V_{Be}$  na fase wurtzita do BeO, os átomos de O vizinhos ao defeito se afastam do sítio defectivo e a distância entre eles aumenta, mas diminuem a distância de ligação Be-O com os três átomos de Be aos quais se mantém ligados, de 1,63 para 1,58 Å. Isto indica que



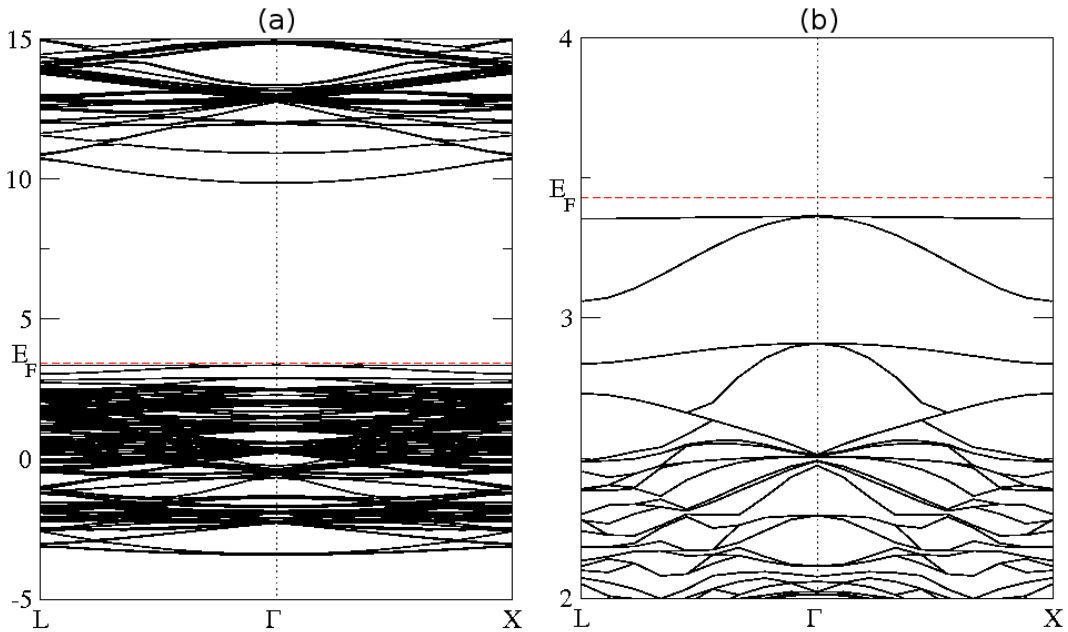


Figura 3.6: (a) Estrutura de bandas para o BeO na estrutura da blenda de zinco com uma  $V_{Be}$ . Em (b) a estrutura de bandas na região de energia dos níveis de defeito. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

estes não formam ligações do tipo O-O, e para suprir a ligação pendente resultante da  $V_{Be}$  ficam mais fortemente ligados aos átomos de Be.

A vacância de Be introduz três níveis de defeito na banda proibida, como pode ser observado na figura 3.6. A exemplo do que observamos na estrutura da wurtzita, esses níveis são parcialmente ocupados, e assim o BeO na estrutura da blenda de zinco adquire um caráter metálico na presença de uma  $V_{Be}$ . Novamente esses níveis têm autovalores de energia muito parecidos (parcialmente degenerados), sendo difícil analisar cada um separadamente, e por isso o cálculo da PDOS é feito como uma média dos três níveis, o que indicará de qual ou quais átomos esses níveis são provenientes. No estudo deste mesmo defeito na estrutura da wurtzita, vimos que a densidade de carga e a PDOS apresentam os mesmos resultados, de forma que optamos por apresentar apenas a PDOS neste caso.

No histograma da figura 3.7, apresentamos as contribuições por átomo na DOS dos níveis de defeito, onde podemos ver que os átomos de O vizinhos à  $V_{Be}$  contribuem com cerca de 15% cada, ou seja, 60% vem dos quatro átomos de O vizinhos ao defeito, e os 40% restantes estão distribuídos entre os demais átomos da estrutura, sem nenhuma contribuição individual mais significativa. Assim, fica estabelecido que os níveis de defeito são bem localizados sobre os átomos vizinhos ao defeito.

Uma análise ainda mais detalhada da PDOS mostra que, as contribuições dos átomos vizinhos são exclusivamente dos orbitais  $2p$ , tendência essa mantida para os demais átomos (de Be e O) da estrutura, mostrando assim que os níveis de defeito têm um forte caráter  $p$ .

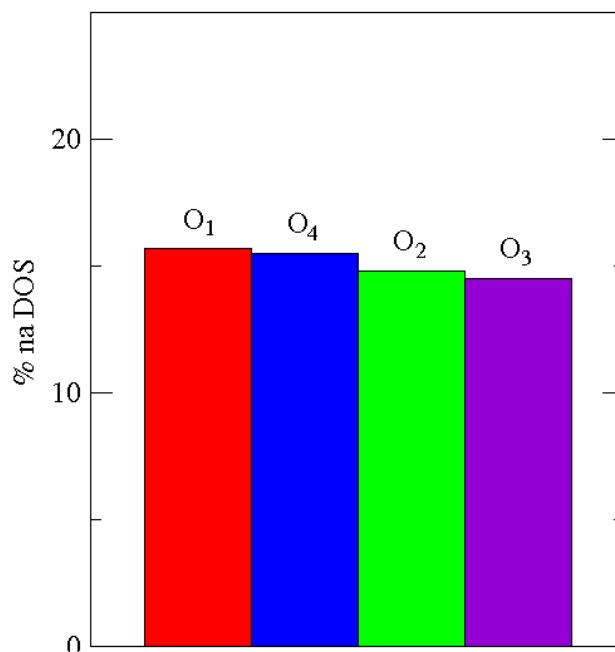


Figura 3.7: Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito. A parte em vermelho representa a contribuição do átomo  $O_1$ , a parte em verde a contribuição do átomo  $O_2$ , a parte em violeta a do átomo  $O_3$ , e a parte em azul a do átomo  $O_4$ .

### 3.3 Vacância de O no BeO

Para estudar a vacância de O realizamos o mesmo procedimento usado para a vacância de Be, porém retirando um átomo de O da rede cristalina do BeO nas duas estruturas estudadas: wurtzita e blenda de zinco.

Calculamos a energia de formação usando a equação (3.1), cujos valores estão na tabela 3.2:

Estrutura	Rico em Be	Rico em O
Wurtzita	0,75	7,88
Zinc blend	1,49	8,63

Tabela 3.2: Energias de formação (eV), para a  $V_O$  nas estruturas wurtzita e blenda de zinco do BeO.

Como podemos observar, a  $V_O$  possui menor energia de formação na fase hexagonal (wurtzita) do que na fase cúbica (blenda de zinco). Observamos também que a energia de formação da  $V_O$  é menor que a da  $V_{Be}$ , indicando que é mais fácil remover um átomo de O do que um átomo de Be.

A exemplo do que foi feito para a  $V_{Be}$  na sessão anterior, vamos analisar possíveis mudanças nas propriedades mecânicas e eletrônicas do BeO devido a presença da

$V_O$ . Primeiro vamos analisar essas propriedades na fase hexagonal (wurtzita) e posteriormente na fase cúbica (blenda de zinco).

### 3.3.1 Vacância de O na estrutura da wurtzita

Ao estudar o BeO na estrutura da wurtzita utilizamos uma célula unitária de 72 átomos, contendo 36 átomos de Be e 36 átomos de O. Quando queremos estudar a presença de uma  $V_O$  nesta estrutura, removemos um átomo de O da nossa célula unitária, ficando assim com 71 átomos (36 de Be e 35 de O) na célula unitária.

Lembrando que no cristal de BeO sem defeitos, cada átomo de O está ligado a quatro átomos de Be, sendo que três desses átomos estão a 1,65 Å do O e um a 1,62 Å. Dessa forma, quando ocorre a falta de um átomo de O na estrutura atômica ( $V_O$ ), quatro átomos de Be ficarão com uma ligação pendente.

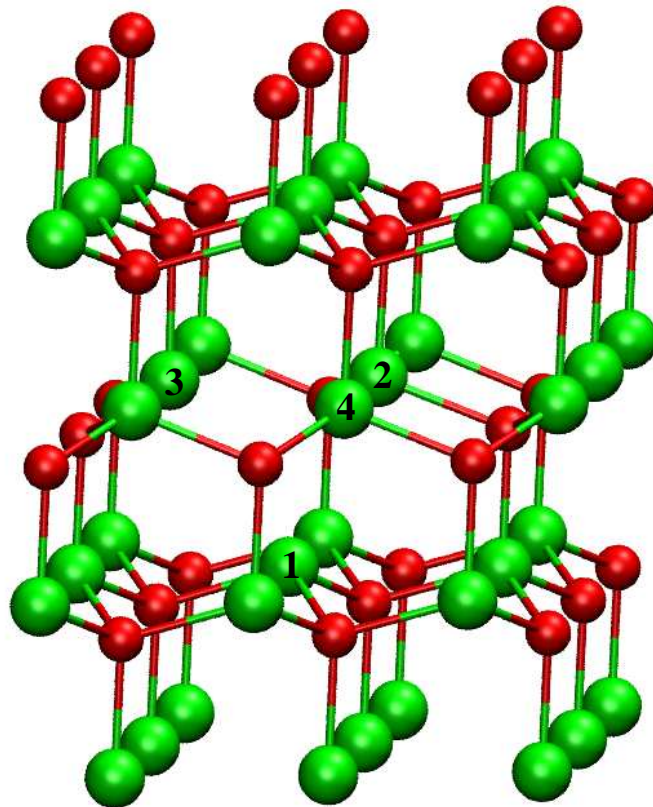


Figura 3.8: Configuração atômica local da  $V_O$  presente na estrutura wurtzita do BeO. As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes os átomos de Be.

Após a relaxação da estrutura, uma mudança nas posições dos átomos de Be vizinhos a  $V_O$  é esperada, já que estes devem se rearranjar de forma a compensar sua ligação pendente. Conforme pode ser visto na figura 3.8, os átomos de Be

vizinhos ao defeito se aproximaram do sítio da  $V_O$ , ficando três deles a 1,58 Å e um a 1,60 Å do sítio onde temos a vacância. A distância entre o átomo de Be identificado pelo número 4 na figura 3.8 e os átomos 1, 2 e 3 era de 2,66 Å antes da relaxação da estrutura, e após a relaxação passou a ser de 2,58 Å. Os átomos 1, 2 e 3 tinham a mesma distância entre eles, 2,70 Å, e após a otimização essa distância passou a ser de 2,60 Å.

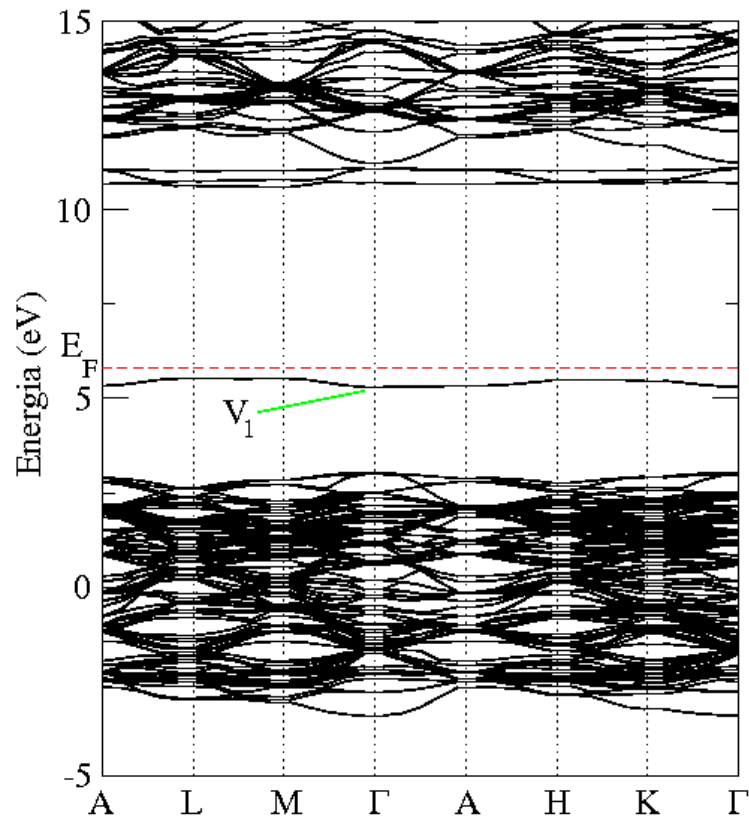


Figura 3.9: Estrutura de bandas para o BeO na estrutura da wurtzita contendo uma  $V_O$ . A energia de Fermi é representada pela linha tracejada.

Além de se aproximar do sítio da vacância, os átomos de Be vizinhos ao defeito também se aproximaram uns dos outros. Como a distância de ligação destes átomos com os três O primeiros vizinhos praticamente não se alterou, constatamos que provavelmente ocorre a formação de uma fraca ligação entre estes átomos de Be, de forma a compensar a ligação pendente devido a  $V_O$ . Estas nossas observações concordam com o trabalho de A. Janotti e C. G. Van de Walle [14], que ao estudar a  $V_O$  no ZnO obtiveram resultados similares para o rearranjo dos átomos de Zn vizinhos à vacância de oxigênio.

Na estrutura de bandas (figura 3.9) observamos a presença de níveis de defeito na região do *gap*, sendo um nível ocupado, indicado por  $V_1$ , próximo ao topo da banda de valência, e três níveis vazios próximos ao fundo da banda de condução. O

*gap* de energia, que no cristal de BeO (wurtzita) sem defeito é de 7,91 eV, com o defeito é reduzido para 5,1 eV. Fazendo novamente um estudo comparativo com o ZnO, vimos que A. Janotti e C. G. Van de Walle [14] observaram níveis de defeito com essas mesmas características ao estudar a  $V_O$  no ZnO.

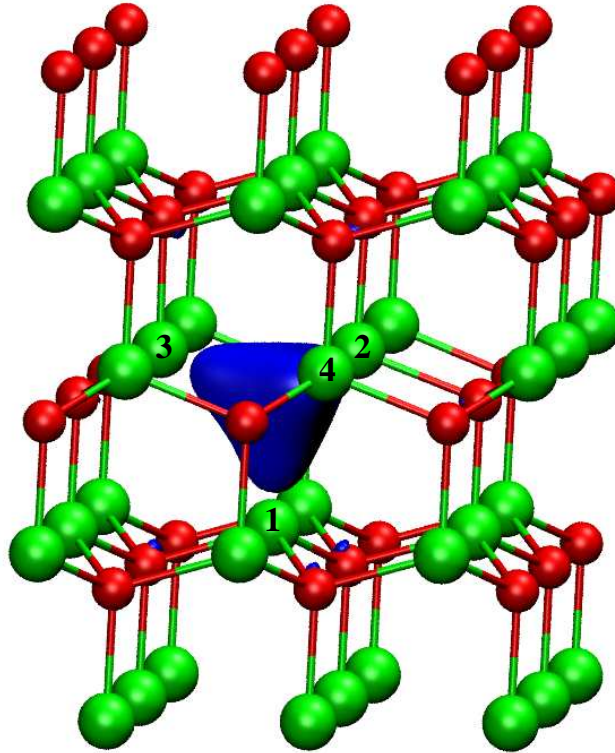


Figura 3.10: Densidade de carga para o nível  $V_1$ , considerando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, e usando um isovalor de  $0,15 e/\text{\AA}^3$ . As esferas vermelhas representam átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está em azul. Para não poluir a figura, indicamos os átomos vizinhos ao defeito apenas pelos seus respectivos índices.

A densidade de carga para o nível  $V_1$ , calculada para os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente e usando um isovalor de  $0,15e/\text{\AA}^3$ , é mostrada na figura 3.10. Vemos que ela está bem localizada na região entre os átomos de Be vizinhos ao defeito, indicando que estes átomos formam ligações entre si, compensando dessa forma a ligação pendente devido à  $V_O$ . Além disso, para o isovalor utilizado, não observamos nenhuma dispersão da densidade de carga sobre os demais átomos da estrutura.

Para quantificar a informação obtida através da densidade de carga, calculamos a densidade de estados projetada (PDOS) sobre os átomos. Para melhor visualização, os resultados desse cálculo são apresentados na forma de um histograma, conforme pode ser visto na figura 3.11, onde é representada a porcentagem de contribuição por átomo na DOS do nível de defeito  $V_1$ . Essas porcentagens são obtidas da análise do arquivo PROCAR, o qual apresenta a contribuição por átomo na DOS de cada nível eletrônico da estrutura de bandas.

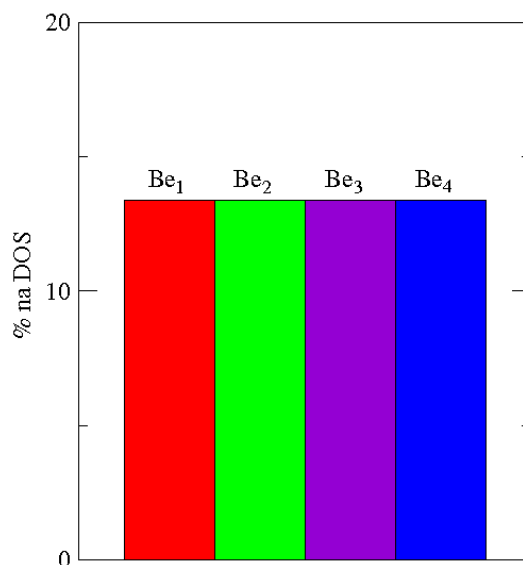


Figura 3.11: Contribuição por átomo na DOS do nível  $V_1$ . A contribuição do átomo  $Be_1$  é representada em vermelho, a do átomo  $Be_2$  em verde, a do átomo  $Be_3$  em violeta, e a do átomo  $Be_4$  em azul.

A análise da PDOS confirma o que o cálculo da densidade de carga já indicava, que o nível  $V_1$  é originário dos átomos de Be vizinhos à  $V_O$ , pois observamos uma contribuição de cerca de 13% de cada um desses átomos na DOS do nível  $V_1$ . Consideramos também a contribuição dos demais átomos de Be e O da estrutura, mas não verificamos nenhuma contribuição significativa por parte destes, o que mais uma vez concorda com o que é observado na densidade de carga.

Uma análise mais detalhada do arquivo PROCAR permite analisar a contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível  $V_1$ , de modo que podemos assim estabelecer o caráter (s,p,d...) desse nível. Os resultados dessa análise mostram que a maior contribuição vêm dos orbitais  $2p$  dos átomos vizinhos, dando ao nível  $V_1$  um forte caráter do tipo  $p$ .

O mesmo roteiro empregado para estudar o nível ocupado será utilizado para analisar os níveis vazios. Como podemos ver na estrutura de bandas da figura 3.9, para cada ponto  $\vec{K}$  um nível diferente possui o menor autovalor de energia. Dessa forma, optamos novamente por apresentar apenas os resultados da PDOS, calculados como uma média para os três níveis. Isso permitirá obter a origem dos níveis de defeito vazios, e como anteriormente já vimos que a densidade de carga e a PDOS dão resultados similares, garantimos que esta análise é suficiente para as nossas pretensões.

No histograma da figura 3.12 apresentamos a contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito vazios, e podemos ver que os átomos de Be vizinhos à vacância contribuem com cerca de 11,5% cada, totalizando 46% na DOS desses níveis. Uma análise semelhante para os demais átomos da estrutura, mostrou que os 54% restantes são distribuídos de maneira uniforme entre esses átomos, mostrando que os níveis de

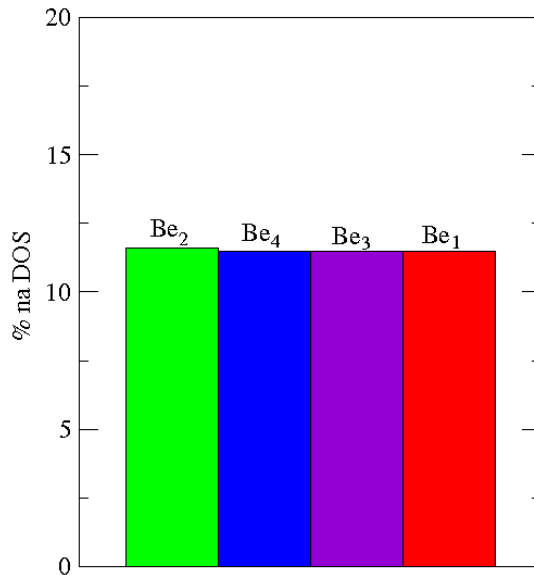


Figura 3.12: Contribuição por átomo para a DOS dos níveis de defeito vazios. A parte em vermelho representa a contribuição do átomo  $Be_1$ , a parte em verde a contribuição do átomo  $Be_2$ , a parte em violeta a contribuição do átomo  $Be_3$ , e a parte em azul representa a contribuição do átomo  $Be_4$ .

defeitos vazios são fortemente localizados sobre os átomos de Be vizinhos ao defeito. Aprofundando ainda mais a nossa análise da PDOS, vimos que os níveis de defeito vazios são provenientes principalmente dos orbitais  $2p$  dos átomos de Be vizinhos à  $V_O$ , dando a esses níveis um forte caráter do tipo  $p$ .

A densidade de carga, como sempre foi ressaltado, é calculada para todos os pontos  $\vec{K}$  usados no cálculo autoconsistente, e sabemos que uma transição entre dois níveis só ocorre para um mesmo valor de  $\vec{K}$ , pois caso contrário violamos a conservação do momento linear. Para dar maior credibilidade aos nossos resultados, calculamos a densidade de carga no centro da zona de Brillouin, que corresponde ao ponto  $\vec{K} = (0, 0, 0)$ , conhecido como ponto  $\Gamma$ , e percebemos uma distribuição da densidade de carga muito parecida com a calculada considerando todos os pontos  $\vec{K}$ , indicando portanto que é possível uma transição entre o nível  $V_1$  e os níveis de defeito vazios. Para exemplificar isto, apresentamos na figura 3.13 a densidade de carga calculada na região de energia do nível  $V_1$  no ponto  $\Gamma$ , e a densidade de carga para o menor autovalor de energia dos níveis vazios nesse ponto.

Concluindo para a vacância de O na estrutura wurtzita do BeO, vimos que este defeito introduz níveis na banda proibida, e através da análise da densidade de carga e da PDOS, obtivemos que estes são originários dos orbitais  $2p$  dos átomos de Be vizinhos ao defeito. O fato do nível ocupado  $V_1$  e os níveis de defeito vazios não estarem localizados sobre o mesmo átomo, possibilita uma transição entre esses níveis, o que é interessante do ponto de vista de dispositivos óticos.

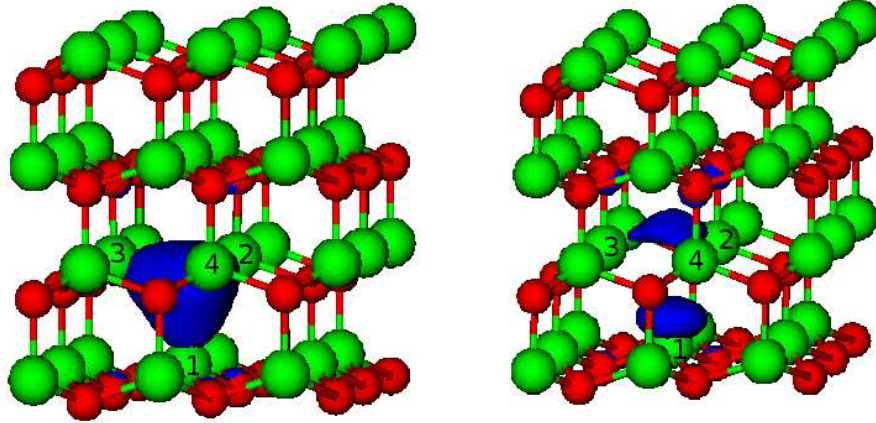


Figura 3.13: Densidade de carga na região de energia do nível de defeito  $V_1$  (a) e para o menor autovalor de energia dos níveis de defeito vazios (b), calculada no ponto  $\Gamma$  e usando um isovalor de  $0,06 e/\text{\AA}^3$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul.

### 3.3.2 Vacância de O na estrutura da blenda de zinco

Na estrutura da blenda de zinco do BeO, cada átomo de O está ligado a quatro átomos de Be, com uma distância de ligação de  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ , sendo  $a$  o parâmetro de rede. No capítulo 1 obtivemos  $a = 3,768 \text{ \AA}$  como o parâmetro que minimiza a energia do sistema, e com isso a distância de ligação entre um átomo de O e os quatro átomos de Be primeiros vizinhos é de  $1,63 \text{ \AA}$ .

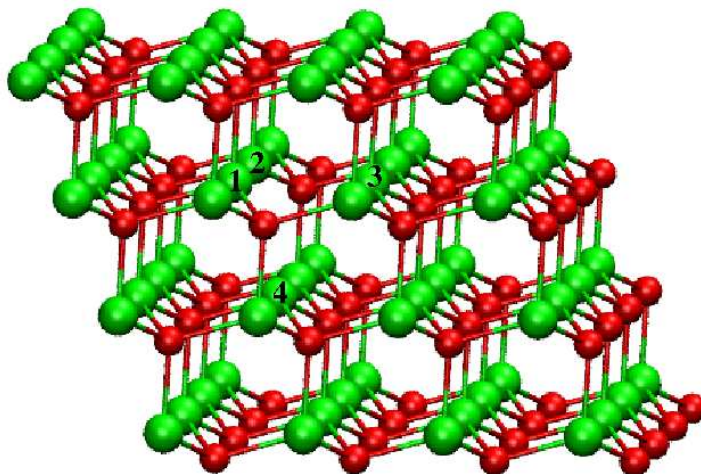


Figura 3.14: Estrutura atômica nas proximidades da  $V_O$  para o BeO na fase cúbica. As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes representam os átomos de Be.

Se um átomo de O é removido da rede ( $V_O$ ), quatro átomos de Be ficarão com uma



ligação pendente, e é natural esperar que a configuração atômica nas proximidades do defeito mude. Em nossos cálculos a célula unitária do BeO na estrutura da blenda de zinco possui 128 átomos (64 de Be e 64 de O), e no caso da presença de uma  $V_O$  ficamos com 64 átomos de Be e 63 de O, sendo a célula unitária portanto de 127 átomos.

Os átomos de Be vizinhos a  $V_O$  (indicados por 1, 2, 3 e 4 na figura 3.14) foram os únicos que tiveram mudanças significativas nas suas posições, e para investigar de que forma eles se rearranjaram, analisamos a distância de cada um dos quatro átomos ao sítio defeitivo, as distâncias entre si, e aos átomos de O aos quais permaneceram ligados.

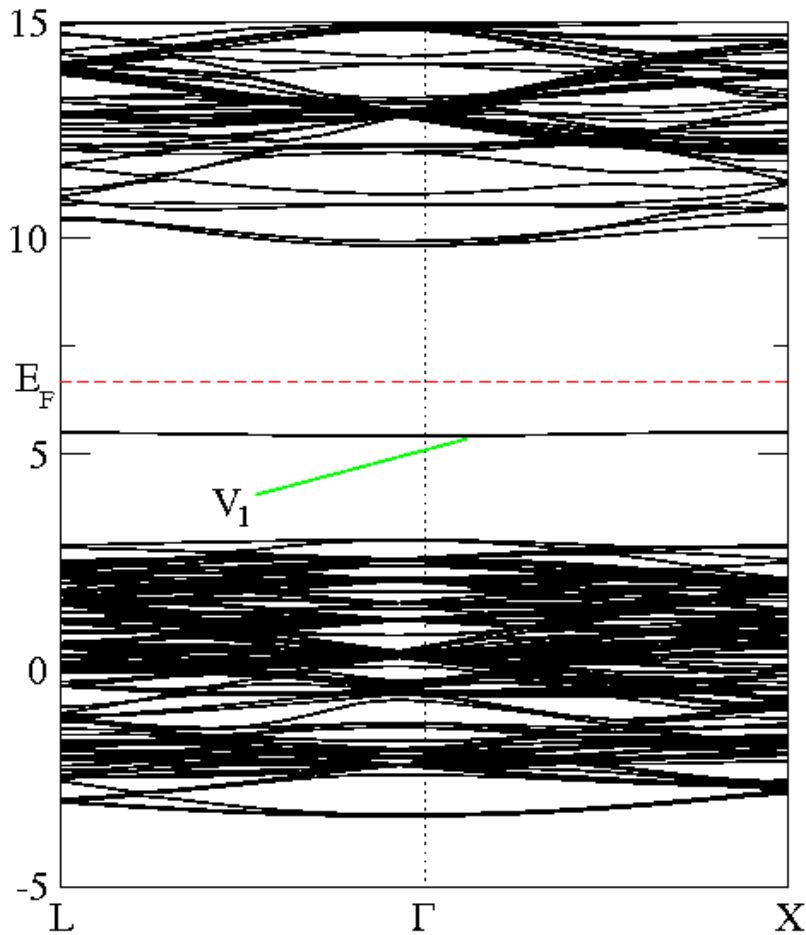


Figura 3.15: Estrutura de bandas do BeO na fase blenda de zinco com a presença de uma  $V_O$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

A distância dos átomos de Be ao sítio defeitivo era de 1,63 Å antes da otimização da estrutura, e após a relaxação essa distância passa a ser de 1,59 Å, sendo observadas as mesmas distâncias para os quatro átomos. Já a distância entre estes átomos que era de 2,66 Å, passou a ser de 2,60 Å após a relaxação atômica e não obser-

vamos mudanças nas distâncias de ligação Be-O entre os átomos de Be vizinhos ao defeito e os átomos de O ligados a estes. Concluímos então que, após a otimização da estrutura, os átomos de Be vizinhos a  $V_O$  se aproximaram do sítio defeitivo de 0,04 Å e a distância entre eles diminuiu de 0,06 Å.

Esperamos observar também alterações nas propriedades eletrônicas, pois temos átomos com ligações pendentes. Estas mudanças podem ser observadas na estrutura de bandas da figura 3.15, onde podemos ver que níveis de defeito são introduzidos na banda proibida, sendo um nível ocupado, indicado por  $V_1$ , e três níveis vazios, próximos ao fundo da banda de condução.

O fato da  $V_O$  introduzir níveis na banda proibida já era esperado. O que poderá trazer uma informação mais rica é a análise da origem desses níveis. Para isso, calculamos a densidade de carga na região de energia dos níveis de defeito, e a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre os átomos da estrutura.

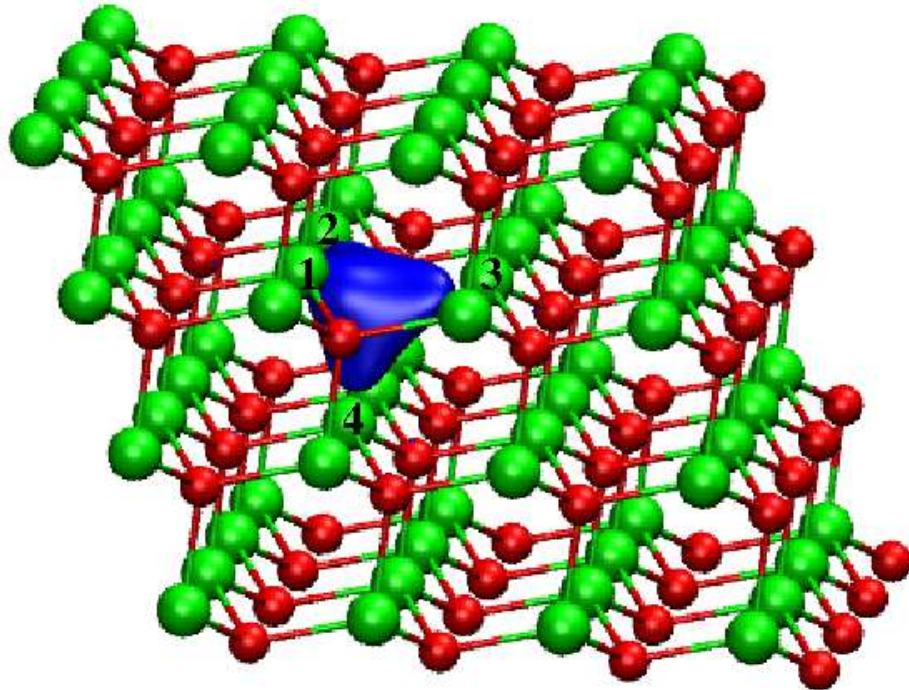


Figura 3.16: Densidade de carga na região de energia do nível de defeito  $V_1$ , calculada considerando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente e um isovalor de  $0,06e/\text{Å}^3$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul.

Começamos a discutir estes resultados para o nível ocupado, indicado como  $V_1$  na figura 3.15, e mais adiante repetiremos a análise para os níveis vazios. A densidade de carga para esse nível, representada na figura 3.16, foi calculada utilizando os pontos  $\vec{K}$  empregados no cálculo autoconsistente e um isovalor de  $0,06 e/\text{Å}^3$ . Podemos ver que esta se concentra sobre os átomos de Be vizinhos ao defeito, indicando que o nível  $V_1$  é bem localizado sobre esses átomos.

Além disso, aliado às conclusões obtidas na análise da estrutura atômica após

a otimização, este resultado nos leva a crer que os quatro átomos de Be vizinhos à  $V_O$  formam fracas ligações Be-Be, e com isso refazem a ligação pendente que cada átomo têm devido à vacância.

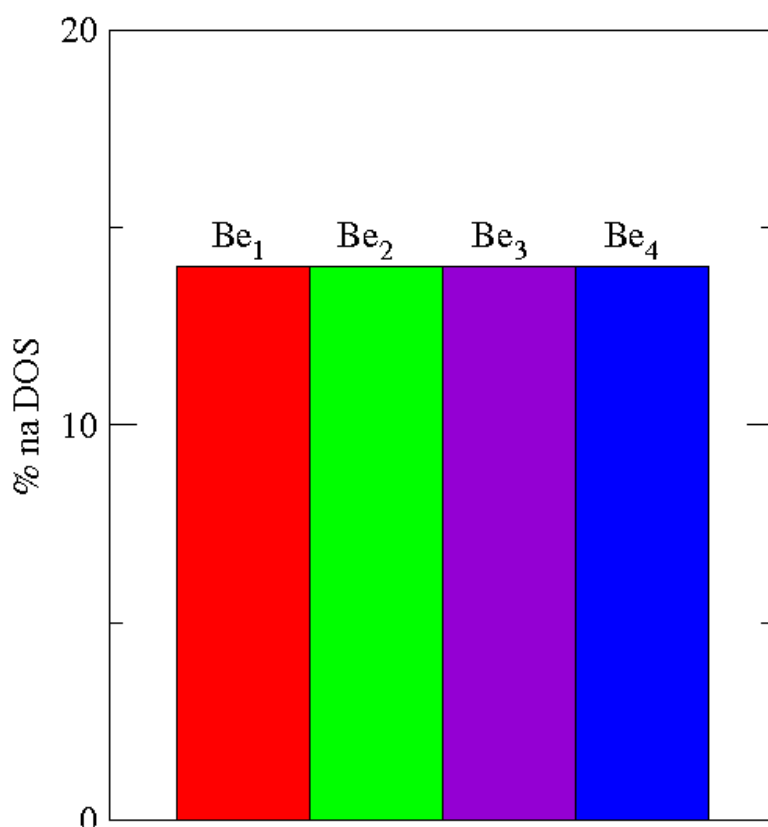


Figura 3.17: Contribuição por átomo na DOS do nível  $V_1$ . A contribuição do átomo  $Be_1$  é representada em vermelho, a do átomo  $Be_2$  em verde, a do átomo  $Be_3$  em violeta, e a do átomo  $Be_4$  em azul.

Para complementar a análise sobre a origem do nível  $V_1$ , na figura 3.17 são representadas as contribuições por átomo para a DOS do nível  $V_1$ , resultados estes obtidos através do cálculo da PDOS. Podemos ver que, cada átomo de Be vizinho ao defeito contribui com 14% na DOS desse nível, de modo que o nível  $V_1$  é originário principalmente desses átomos, já que para os demais átomos de Be e O da estrutura não verificamos nenhuma contribuição mais significativa. Este resultado é coerente com o que é observado na figura da densidade de carga, onde vimos que o nível  $V_1$  é bem localizado sobre os átomos vizinhos ao sítio da vacância.

Analisando a PDOS mais detalhadamente, podemos determinar ainda de quais orbitais se origina o nível em questão. O histograma da figura 3.18 mostra que os orbitais  $2p$  dos átomos de Be vizinhos à  $V_O$ , contribuem com pouco mais de 10%

cada, o que faz com que o nível  $V_1$  tenha um forte caráter do tipo  $p$ . Isto pode ser afirmado pois a análise se estendeu aos demais átomos, onde observamos sempre uma maior contribuição dos orbitais  $2p$  se comparados aos orbitais  $2s$ .

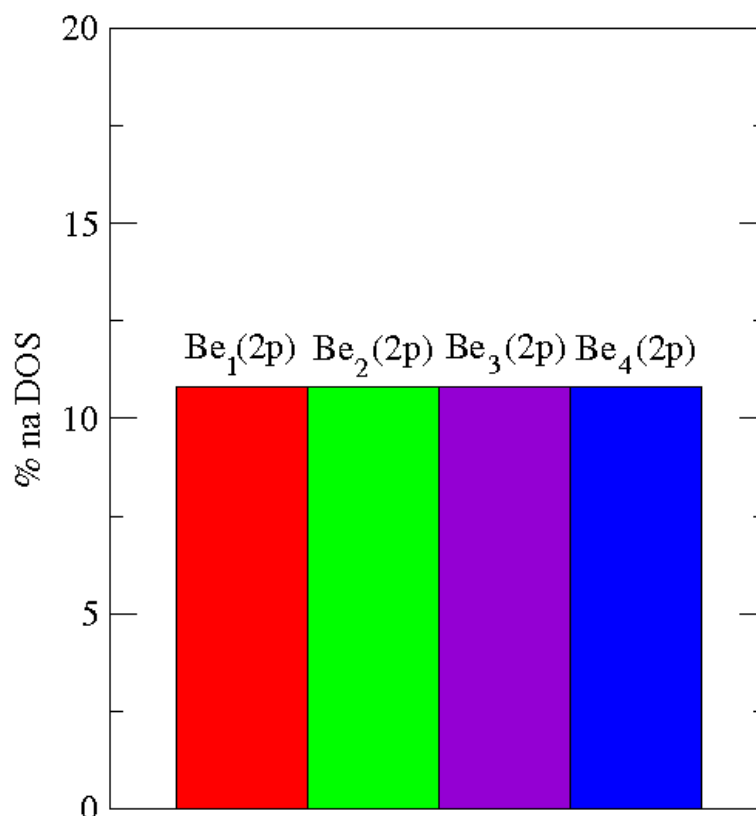


Figura 3.18: Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível  $V_1$ . São representados os orbitais  $2p$  dos átomos de Be vizinhos, em vermelho para o átomo  $Be_1$ , em verde para o átomo  $Be_2$ , em violeta para o átomo  $Be_3$ , e em azul para o átomo  $Be_4$ .

Estes mesmos cálculos, de densidade de carga e PDOS, foram realizados para os níveis vazios, que conforme vimos na estrutura de bandas da figura 3.15, têm praticamente os mesmos autovalores. Como já estamos bem convencidos que a densidade de carga e a PDOS dão resultados bem parecidos, apresentamos apenas a PDOS, calculada como uma média para os três níveis.

O cálculo da PDOS mostrou que, a soma das contribuições dos átomos de Be vizinhos para a DOS dos níveis vazios, não chega a 20%, ficando a contribuição de cada átomo em torno de 5%, como é mostrado no histograma da figura 3.19. Isso comprova que os níveis vazios não são localizados, o que não faz desse material um bom candidato a apresentar níveis doadores rasos, ou seja, teremos um semicondutor do tipo  $n$ . Em todos os átomos de Be e O da estrutura, observamos que praticamente só os orbitais  $2p$  contribuem, o que dá a esses níveis vazios um caráter essencialmente do tipo  $p$ .

Finalizando para a vacância de O na estrutura da blenda de zinco do BeO, vimos

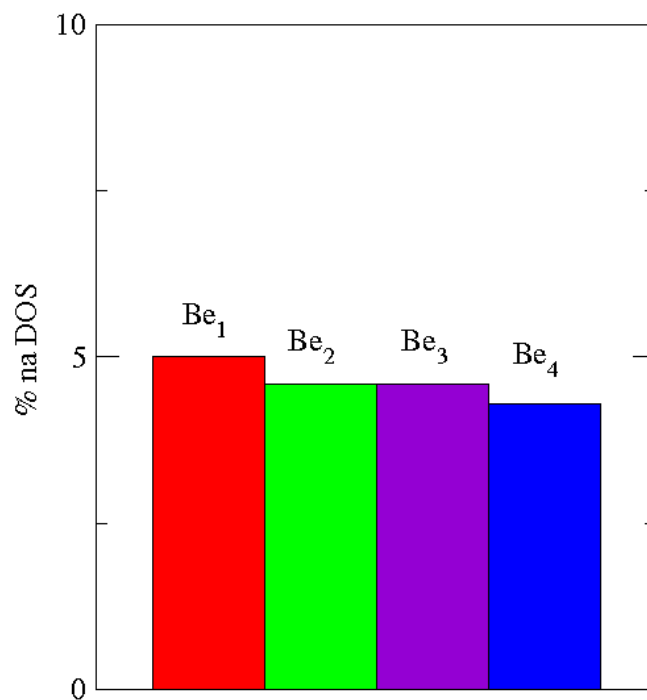


Figura 3.19: Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito vazios. A contribuição do átomo  $Be_1$  é representada em vermelho, a do átomo  $Be_2$  em verde, a do átomo  $Be_3$  em violeta, e a do átomo  $Be_4$  em azul.

que este defeito introduz níveis na banda proibida, sendo um nível ocupado ( $V_1$ ) e bem localizado sobre os átomos de Be vizinhos ao defeito, tendo um forte caráter de orbitais  $p$  do Be, e três níveis vazios e bem delocalizados, também provenientes de orbitais  $p$  do Be. Essa delocalização dos níveis vazios indica que estes interagem fortemente com o fundo da banda de condução do BeO.

# Capítulo 4

## Antissítios em BeO

### 4.1 Introdução

No capítulo anterior, vimos que na formação de um cristal de BeO, pode ocorrer a falta de um átomo de Be ou de O, caracterizando um defeito do tipo vacância. Um outro defeito bastante comum em materiais compostos por mais de uma espécie química é quando um átomo de uma espécie química ocupa o sítio de um átomo de espécie química diferente, defeito este chamado de antissítio. No caso do BeO, há dois possíveis antissítios: um átomo de Be ocupando o sítio de um átomo de O, que representamos por  $Be_O$ , ou um átomo de O ocupando o sítio de um átomo de Be, que representamos por  $O_{Be}$ .

As células unitárias para estudar os antissítios são as mesmas utilizadas para o estudo das vacâncias, 72 átomos para a estrutura da wurtzita e 128 para a estrutura da blenda de zinco, tamanho que acreditamos ser suficiente para evitar que a interação entre defeitos influencie nos resultados. Utilizamos o mesmo conjunto de pontos  $\vec{K}$  usado no cálculo do sistema sem defeito. Calculamos as energias de formação considerando sistemas ricos em Be ou ricos em O, conforme definimos no capítulo anterior. Com a finalidade de verificar possíveis alterações nas propriedades do material devido a presença de antissítios, analisamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas acima descritos através do cálculo de bandas de energia e densidade de estados. Inicialmente apresentamos os resultados para o antissítio  $O_{Be}$  e posteriormente para o antissítio  $Be_O$ .

### 4.2 Antissítio $O_{Be}$ no cristal de BeO

Como definido na introdução deste capítulo, o antissítio  $O_{Be}$  no cristal de BeO ocorre quando um átomo de O ocupa o sítio de um átomo de Be. As células unitárias utilizadas para estudar a presença desse defeito no cristal de BeO, são as mesmas de quando consideramos o cristal sem defeito, mas agora com um átomo de O substituindo um átomo de Be, de forma que para a estrutura wurtzita teremos 37 átomos de O e 35 de Be, e para a estrutura blenda de zinco teremos 65 átomos de O e 63 de Be.

As energias de formação desses defeitos foram obtidas a partir da equação  $E(O_{Be}) = E(BeO + O_{Be}) - E(BeO) - \mu_O + \mu_{Be}$ , onde  $E(BeO + O_{Be})$  é a energia total com a presença do antissítio  $O_{Be}$ ,  $E(BeO)$  é a energia total do sistema sem defeito,  $\mu_O$  e  $\mu_{Be}$  são os potenciais químicos, conforme já foi visto anteriormente.

Calculamos as energias de formação para sistemas ricos em Be e ricos em O, sendo os resultados apresentados na tabela 4.1:

Estrutura	Rico em Be	Rico em O
Wurtzita	16,08	1,76
Blenda de zinco	18,43	4,14

Tabela 4.1: Energias de formação (eV) do  $O_{Be}$  nas estruturas wurtzita e blenda de zinco do BeO

Podemos perceber que o antissítio  $O_{Be}$  no cristal de BeO têm energia de formação mais baixa, independente da estrutura, quando consideramos um sistema de crescimento rico em O, o que é coerente, já que num ambiente de crescimento com maior concentração de O é mais fácil (menos caro energeticamente) um O ocupar o sítio de um Be. Um resultado que julgamos ser relevante é que para qualquer sistema de crescimento (rico em Be e rico em O), o defeito apresenta menor energia de formação quando está presente na estrutura wurtzita, em comparação com a estrutura blenda de zinco, mostrando que o antissítio  $O_{Be}$  possui uma maior probabilidade de ocorrer em sistemas hexagonais (wurtzita) do que em sistemas cúbicos (blenda de zinco).

Como é amplamente conhecido, a presença de antissítios em semicondutores altera de maneira significativa as propriedades eletrônicas do material, e para o BeO não deve ser diferente. Assim, nas seções seguintes vamos analisar essas possíveis mudanças devido à presença do antissítio  $O_{Be}$ , primeiramente para a estrutura wurtzita e em seguida para a blenda de zinco.

### 4.2.1 Antissítio $O_{Be}$ na estrutura da wurtzita do BeO

Na estrutura wurtzita do BeO, cada átomo de Be está ligado a quatro átomos de O, conforme já discutimos anteriormente. Se substituirmos um átomo de Be por um de O, obtendo assim um antissítio  $O_{Be}$ , os átomos de O que antes estavam ligados ao Be removido, devem refazer as suas ligações, provavelmente com o O que está substituindo o Be, e conseqüentemente ligações O-O devem ocorrer, o que provavelmente ocasionará mudanças na configuração atômica do sistema.

Na configuração inicial, ou seja, antes da otimização, a distância de ligação entre o átomo de O substitucional ( $O_{Be}$ ) e três dos átomos de O vizinhos, indicados por  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_5$  na figura 4.1(a), era de 1,65 Å, estando o quarto vizinho (átomo  $O_4$  na figura 4.1(a)) a 1,62 Å. A análise da estrutura atômica após a relaxação, mostra que os átomos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$  se afastam do antissítio, passando a distar deste de 1,70 Å, e o átomo  $O_5$  têm um afastamento maior quando comparado aos outros vizinhos, ficando a 2,38 Å do átomo substitucional. A distância entre os segundos vizinhos (átomos de Be) também aumentou, variando entre 2,93 e 2,99 Å, sendo

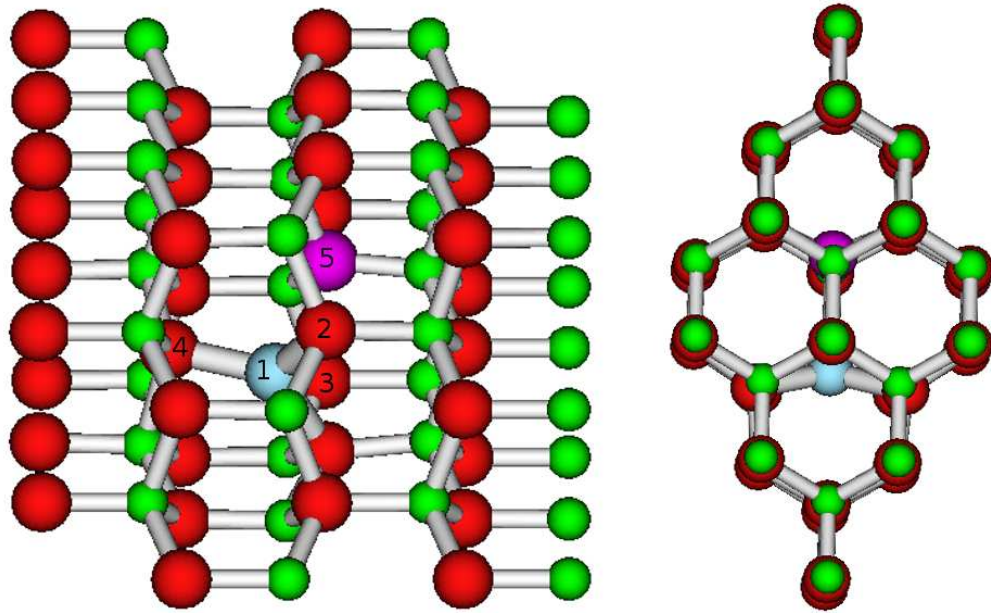


Figura 4.1: (a) Estrutura atômica nas proximidades do defeito após a otimização. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as verdes os átomos de Be. A esfera azul corresponde ao átomo de O substitucional e a esfera roxa corresponde ao átomo de O vizinho ao defeito que mais se afastou. (b) Estrutura atômica representada em uma direção perpendicular ao eixo  $z$ . Nas duas figuras os átomos de Be são representados por esferas menores para melhor visualização da reconstrução atômica, apesar de possuir um raio de covalência maior que o O.

que inicialmente essa distância variava entre 2,66 e 2,70 Å. O maior distanciamento entre os átomos  $O_{Be}$  e  $O_5$  pode ser visto mais claramente na figura 4.1(b).

O leitor deve observar que o átomo vizinho que mais se afastou do sítio do defeito  $O_{Be}$  não foi o átomo  $O_4$ , que inicialmente estava mais distante, mas sim o átomo  $O_5$ . Isto a princípio pode parecer inconsistente, mas analisando a estrutura atômica podemos ver que o átomo substitucional ( $O_{Be}$ ) e os vizinhos indicados por  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$  estão no mesmo plano, enquanto que o átomo  $O_5$  se localiza em outro plano da estrutura. Conforme formos aprofundando a discussão, especialmente em relação a estrutura eletrônica, voltaremos a essa questão. Os átomos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$  mantiveram as distâncias de ligação Be-O praticamente inalteradas, o que é coerente com o pequeno afastamento em relação ao átomo substitucional, menor que 0,1 Å. O átomo  $O_5$  na figura 4.1 não está ligado ao O substitucional, sendo isto uma característica do aplicativo (Molden) usado para ilustração, e não podemos afirmar que esta ligação existe ou não, contudo podemos afirmar que é mais fraca em relação aos demais átomos de O vizinhos. Um outro dado interessante é que a distância de ligação do átomo  $O_5$  com os seus átomos de Be vizinhos diminuiu, ou seja, passou de 1,65 Å para 1,53 Å, ocasionando uma perturbação que vai além dos átomos primeiros vizinhos ao  $O_{Be}$ .

Comparando a estrutura de bandas do BeO na fase hexagonal (wurtzita) na pre-



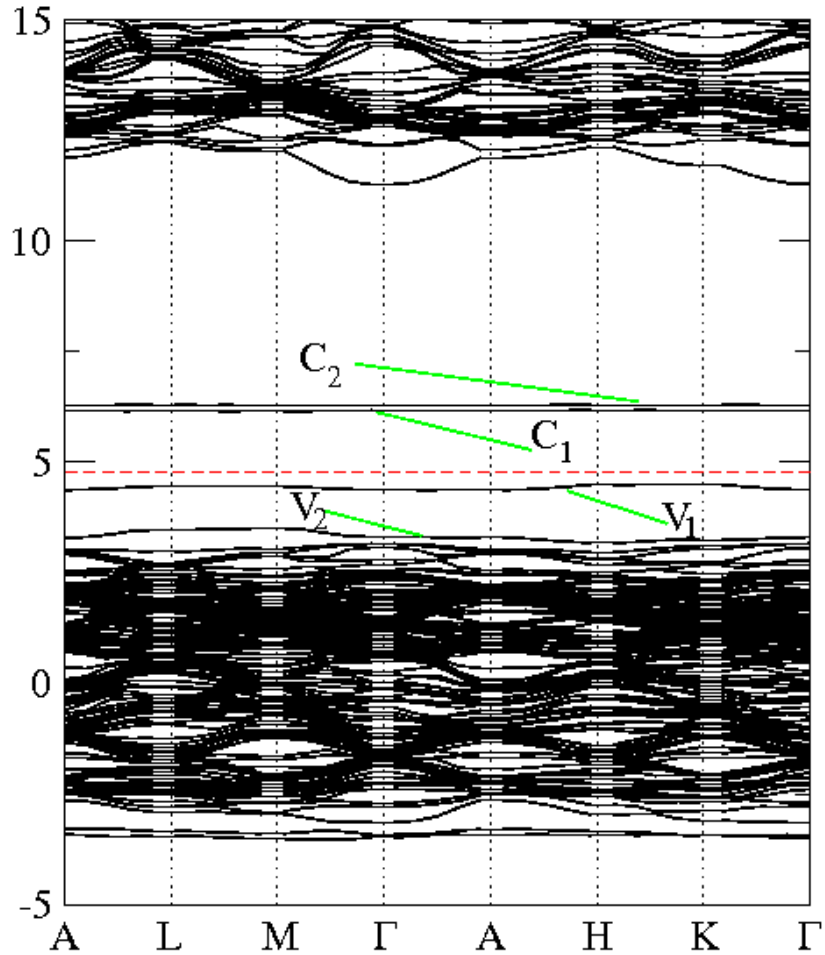


Figura 4.2: Estrutura de bandas para a fase wurtzita do BeO na presença de um antissítio  $O_{Be}$ . A linha horizontal tracejada e em vermelho representa o nível de Fermi.

sença de um antissítio  $O_{Be}$  (figura 4.2) com a estrutura de bandas do BeO hexagonal sem defeito 1.5, vemos que níveis de defeito são introduzidos devido à presença do antissítio, sendo dois níveis ocupados ( $V_1$  e  $V_2$ ) e dois níveis vazios ( $C_1$  e  $C_2$ ). O *gap* de energia (diferença entre o último estado ocupado e o primeiro estado vazio) quando da presença do  $O_{Be}$  é de 1,71 eV, bem menor que aquele observado no sistema sem defeito (7,91 eV).

Uma análise da densidade de cargas na região de energia dos níveis de defeito, indica que estes são originários do átomo de O substitucional e dos seus primeiros vizinhos, já que há uma grande concentração de carga sobre esses átomos. Para estabelecer a origem dos níveis introduzidos pelo defeito, vamos analisar cada um separadamente, iniciando pelos níveis ocupados ( $V_1$  e  $V_2$ ).

Na figura 4.3 analisamos a densidade de carga para o nível  $V_1$ , que foi calculada

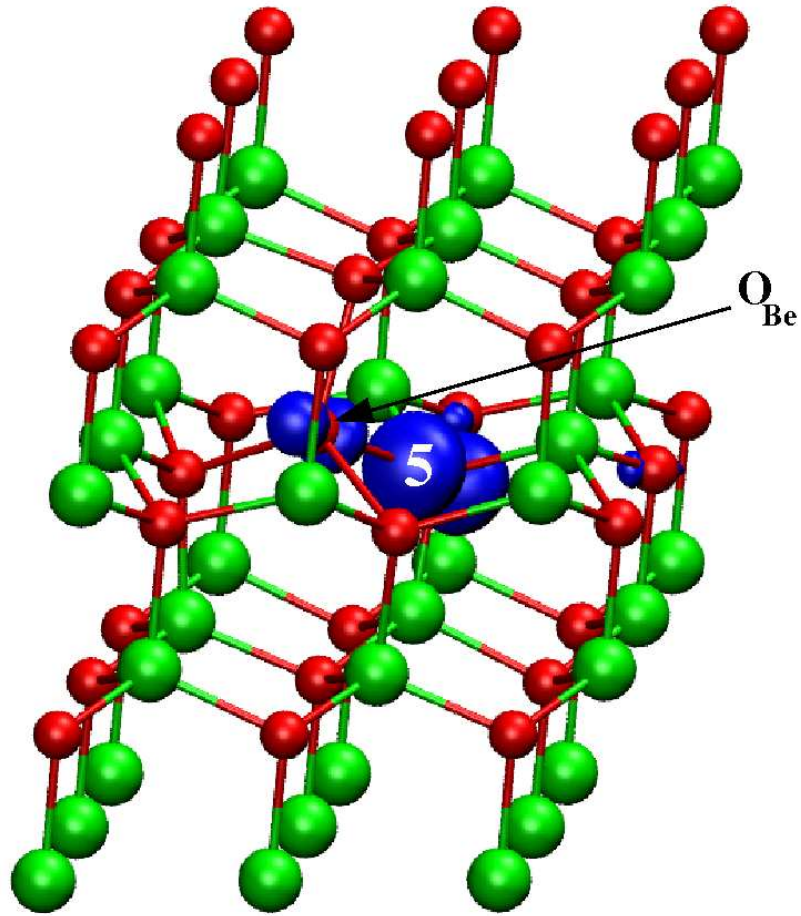


Figura 4.3: Densidade de cargas para o nível  $V_1$  da figura 4.2, calculada usando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente e um isovalor de  $(0,2 e/\text{\AA}^3)$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O e as verdes os átomos de Be. A carga sobre os átomos está em azul.

usando os pontos  $\vec{K}$  do processo autoconsistente e um isovalor de  $0,2 e/\text{\AA}^3$ , e podemos ver que a densidade de carga se concentra principalmente sobre o O que mais se afastou do antissítio (átomo 5), com uma pequena parcela sobre o átomo de O substitucional  $O_{Be}$ . No entanto, não podemos ainda quantificar a real contribuição de cada átomo para esse nível, e por isso devemos calcular a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre os átomos. Para maior clareza, apresentamos uma análise da PDOS através de um histograma (figura 4.4), onde a parte amarela representa a contribuição do átomo de O substitucional e as partes em vermelho, verde, violeta e azul representam as contribuições dos átomos de O identificados como  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$  na figura 4.1, respectivamente.

Analisando o histograma, podemos perceber que o átomo que mais se afastou do defeito (átomo  $O_5$ ), e cuja representação corresponde a parte em azul, contribui com 56,1% na DOS do nível de defeito  $V_1$ , enquanto que o O substitucional (em amarelo) tem uma contribuição em torno de 18%, e os outros átomos de O vizinhos

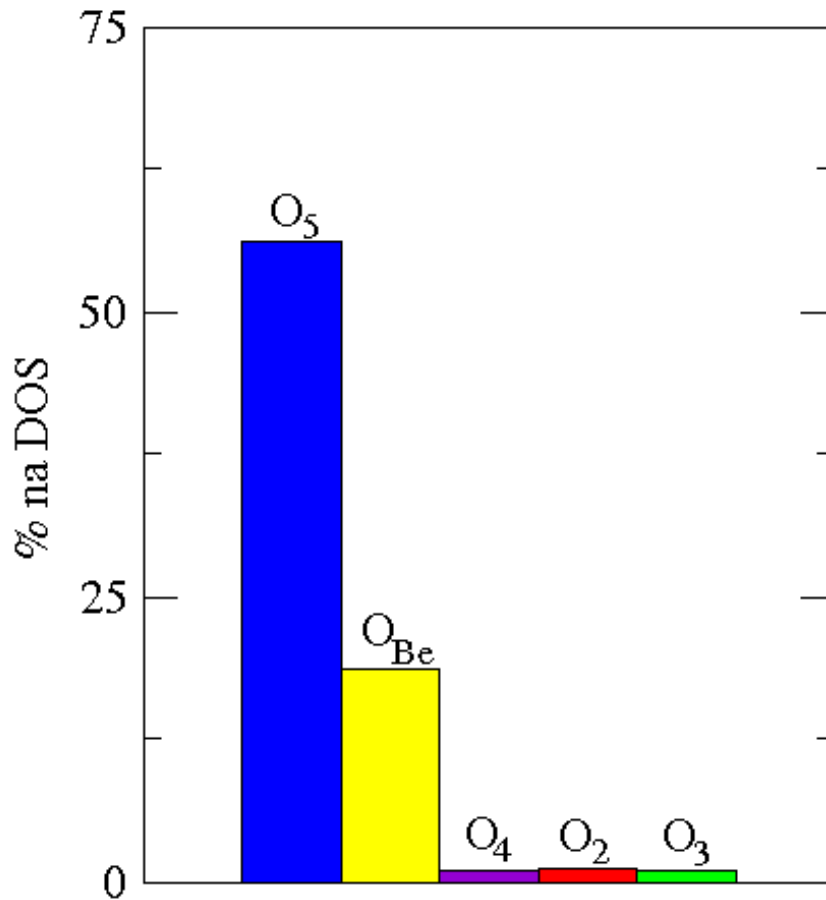


Figura 4.4: Análise da PDOS para o nível indicado por  $V_1$  na figura 4.2, com a porcentagem de contribuição por átomo para a DOS desse nível, onde a parte em amarelo corresponde ao átomo de O substitucional e as partes em vermelho, verde, violeta e azul, correspondem aos átomos vizinhos  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$ , respectivamente.

do defeito não contribuem de forma significativa. Esta mesma análise foi feita para os átomos de O e Be mais afastados do antissítio, e observamos que praticamente não há contribuição desses átomos.

Uma análise mais detalhada da PDOS envolvendo os orbitais eletrônicos foi realizada. Esta análise permite afirmar que, o nível de defeito  $V_1$  se origina dos orbitais  $2p$  dos átomos de O, mais especificamente dos orbitais  $2p$  do antissítio  $O_{Be}$  e do átomo de O vizinho que mais se afastou ( $O_5$ ).

Agora vamos fazer uma análise semelhante para o nível  $V_2$ . A densidade de cargas, novamente calculada usando todos os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente é representada na figura 4.5, para um isovalor de  $(0,2 e/\text{\AA}^3)$ . Observamos que esta se concentra principalmente sobre o átomo substitucional ( $O_{Be}$ ) e sobre os vizinhos representados por  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$  da figura 4.1, não sendo observada nenhuma carga sobre o átomo  $O_5$ . Isto indica que, de modo similar ao observado para o nível

$V_1$ , este é um nível de defeito e está localizado em torno do antissítio ( $O_{Be}$  e suas vizinhanças).

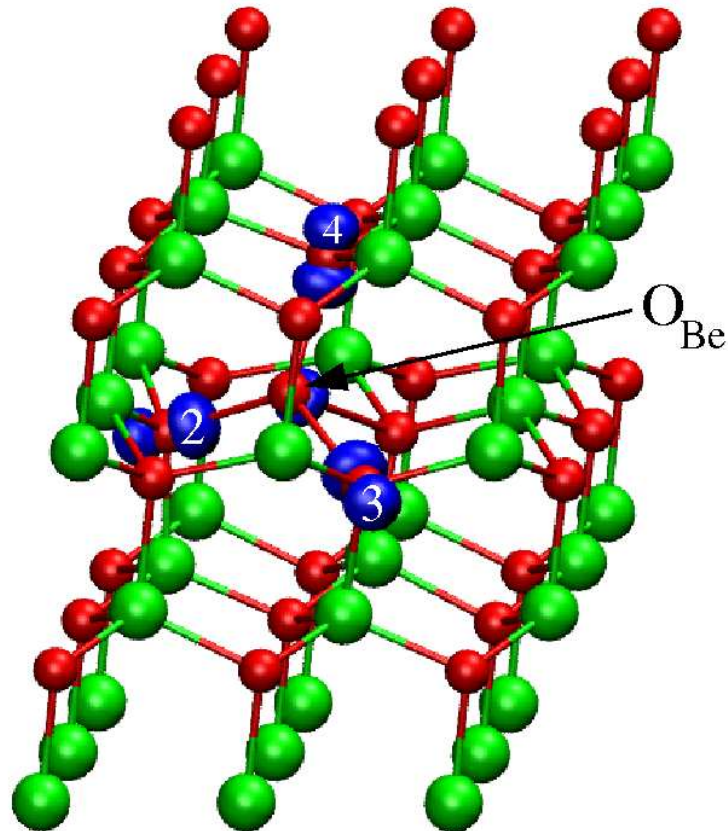


Figura 4.5: Densidade de cargas para o nível de defeito  $V_2$  da figura 4.2. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be. A carga sobre os átomos está representada em azul.

Novamente, quantificar a real contribuição dos átomos para o nível  $V_2$  significa analisar a PDOS, de modo similar ao que foi feito para o nível  $V_1$ . O histograma na figura 4.6 apresenta as contribuições na DOS dos átomos de O no entorno do defeito para o nível de defeito  $V_2$ . Observamos que o átomo de O substitucional, representado pela parte em amarelo, contribui com 10,7%, enquanto que os átomos vizinhos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$  (cuja contribuição é representada pelas partes em vermelho, verde e violeta, respectivamente) contribuem com cerca de 20% cada um. Já o átomo  $O_5$ , representado pela parte em azul no histograma, tem uma contribuição em torno de 2%, e análise similar apresenta que os átomos de O e Be mais afastados (cuja contribuição optamos por não representar no histograma) apresentam uma contribuição inferior a 1%.

Os resultados obtidos pela PDOS estão de acordo com o que foi observado pela análise da densidade de carga, tanto para o nível  $V_1$  quanto para o nível  $V_2$ , ou seja, os resultados da PDOS confirmam que estes são níveis de defeito localizados.

Porém a PDOS, conforme vimos, fornece muito mais informação, permitindo que quantifiquemos a contribuição por átomo e por orbital eletrônico, se assim desejarmos.

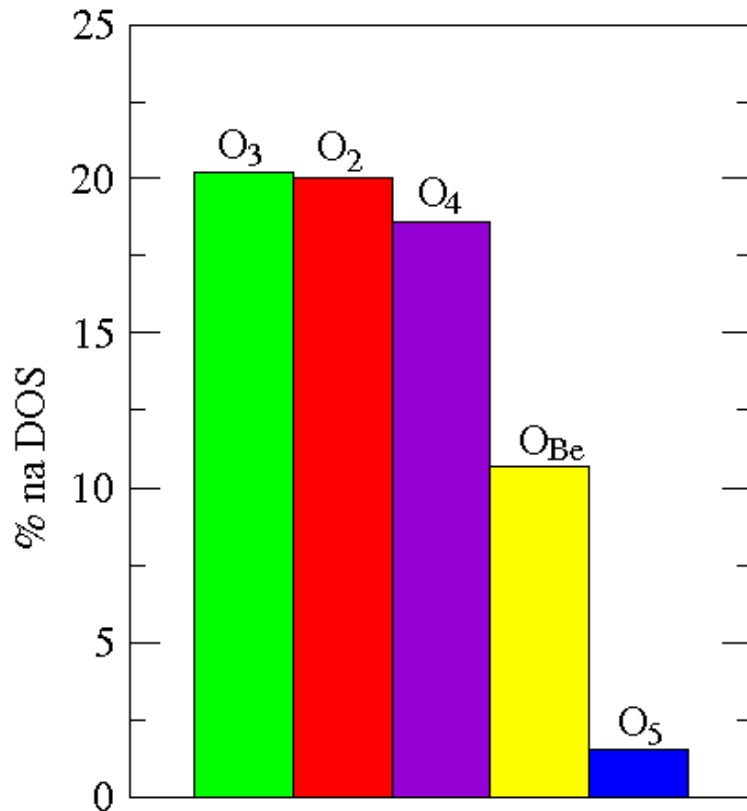


Figura 4.6: Análise da PDOS na região de energia do nível de defeito  $V_2$ . Apresentamos a porcentagem por átomo na DOS do nível  $V_2$ , onde a parte em amarelo representa o átomo de O substitucional ( $O_{Be}$ ), e as partes em vermelho, verde, violeta e azul representam os átomos vizinhos  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$ , respectivamente.

Finalizando, na figura 4.7 representamos a contribuição por orbital eletrônico do átomo substitucional ( $O_{Be}$ ) e dos átomos de O vizinhos ao defeito, indicados como  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$  na figura 4.1. Da mesma forma que o observado para o nível  $V_1$ , o nível  $V_2$  se origina principalmente dos orbitais  $2p$  dos átomos de O, mas é observada também uma contribuição relevante dos orbitais  $2s$  do O substitucional ( $O_{Be}$ ). Esta pequena contribuição de orbitais  $s$  faz com que este nível seja mais similar aos níveis do topo da banda de valência, e além disso esteja mais profundo em energia se comparado ao nível  $V_1$ , o que é coerente com a estrutura de bandas representada na figura 4.2, que apresenta que o autovalor  $\epsilon_{V_2}$  possui mais baixa energia que o autovalor  $\epsilon_{V_1}$ .

Resumindo, verificamos a origem dos níveis de defeito ocupados ( $V_1$  e  $V_2$ ), e vimos que para o nível  $V_1$  a carga se concentra quase exclusivamente sobre o vizinho que está a uma distância maior que os outros do defeito (átomo  $O_5$ ), e para o

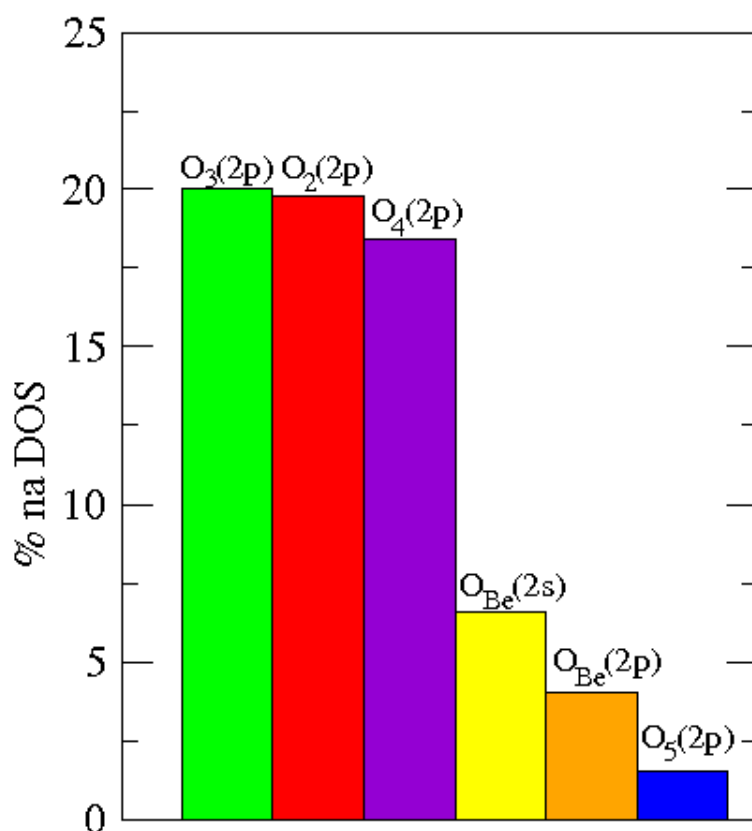


Figura 4.7: Contribuição por orbital eletrônico dos átomos de O próximos ao antissítio na DOS do nível  $V_2$ .

nível  $V_2$  ela se distribui de maneira uniforme entre o átomo substitucional ( $O_{Be}$ ) e os vizinhos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$ . Vimos também que predominam nesses dois níveis os orbitais  $2p$  dos átomos de O localizados nas proximidades do defeito, inclusive do próprio átomo substitucional, com uma pequena contribuição dos orbitais  $2s$  do átomo substitucional no nível  $V_2$ .

Agora passamos a analisar os níveis de defeito vazios, indicados por  $C_1$  e  $C_2$  na figura 4.2, seguindo o mesmo procedimento adotado para os níveis ocupados. Na figura 4.8 é representada a densidade de cargas para o nível  $C_1$ , onde podemos ver que esta se concentra mais sobre o átomo substitucional (átomo  $O_{Be}$ ) e sobre o átomo  $O_4$ , com uma pequena parcela de carga sobre os átomos  $O_2$  e  $O_3$ . Sobre o átomo  $O_5$  e átomos mais afastados não observamos quase nenhuma concentração de densidade de carga.

A exemplo do que já foi feito anteriormente, calculamos a PDOS sobre cada átomo na região de energia onde se encontra o nível  $C_1$ . Na figura 4.9 apresentamos um histograma com as contribuições por átomo na DOS desse nível, onde podemos ver que a maior contribuição vêm do átomo de O substitucional (49%), representado pela parte em amarelo, com uma contribuição importante do átomo  $O_4$  que está

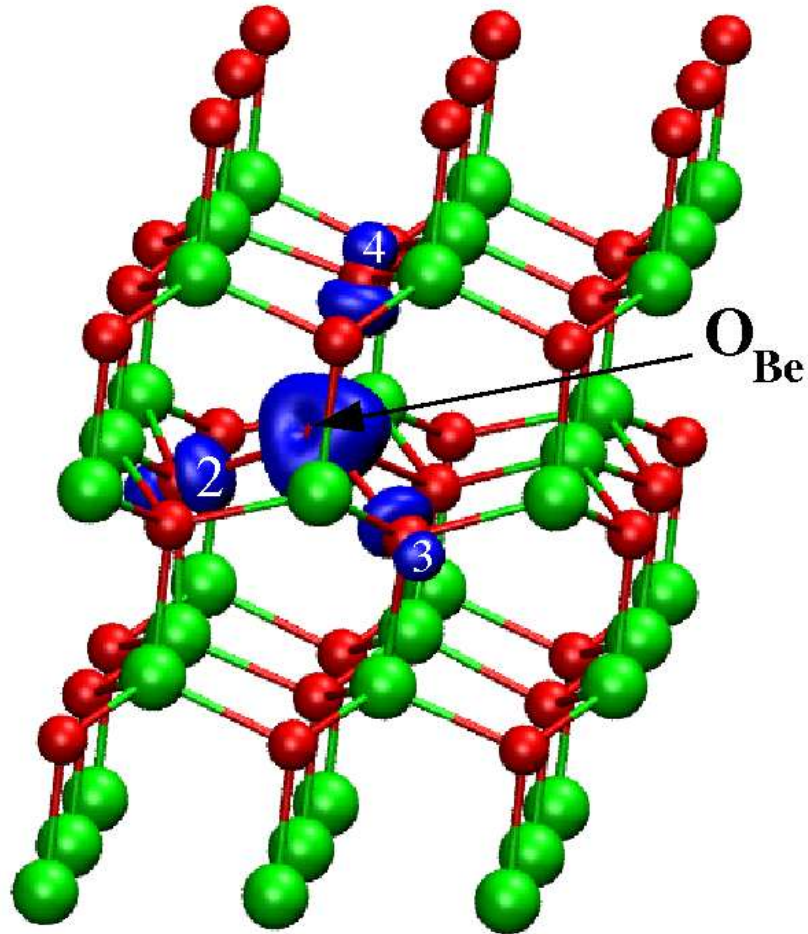


Figura 4.8: Densidade de cargas para o nível indicado por  $C_1$  na figura 4.2. As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be. A densidade de carga sobre os átomos está representada na cor azul.

representado pela parte em violeta, e dos átomos  $O_2$  e  $O_3$ , representados pelas partes em vermelho e verde, respectivamente, que têm uma contribuição em torno de 15% cada.

Embora não apresentada, a análise feita apresenta que o átomo  $O_5$  e átomos de O e de Be mais afastados do defeito não contribuem de forma significativa, com menos de 1% por átomo. Similar ao observado para os níveis ocupados, temos que a PDOS traz a mesma informação da densidade de cargas, mas com a vantagem de quantificar o que já foi observado na densidade de cargas.

Semelhante ao que já fizemos anteriormente, aprofundamos a análise da PDOS, considerando a contribuição por orbital eletrônico. Um histograma com as contribuições por orbital é apresentado na figura 4.10, na qual vemos que o nível  $C_1$  se origina dos orbitais  $2p$  dos átomos de O, principalmente dos átomos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$ , e do átomo substitucional ( $O_{Be}$ ), que como vimos formam ligações O-O após a

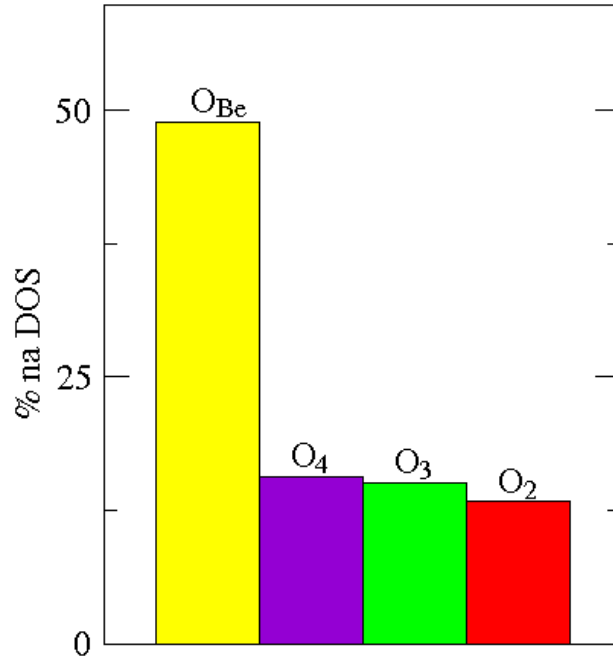


Figura 4.9: Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível de defeito  $C_1$ . O átomo substitucional está representado pela parte em amarelo, e os átomos indicados por  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$  na figura 4.1 estão representados pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente.

otimização da estrutura. Isto significa que se existir uma quantidade de carga extra, por exemplo se o átomo substitucional  $O_{Be}$  estiver ionizado ( $O^-$ ), o elétron extra deverá permanecer na região em torno do defeito.

Da mesma forma, ao fornecer energia a um elétron de um orbital da banda de valência (orbitais  $V_1$  e  $V_2$ ), a probabilidade de que este elétron seja excitado para os orbitais  $2p$  dos átomos  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_{Be}$  poderá ser grande, de modo que esta excitação terá uma atividade ótica bastante grande, e a presença desse defeito deverá ser importante quando tivermos o BeO operando como um material para dispositivo ótico.

O nível  $C_2$  está muito próximo do nível  $C_1$ , como pode ser verificado na figura 4.2, sendo a diferença de energia entre ambos menor que 0,1eV, mas é necessário analisá-los de forma independente, já que cada nível pode ser originado de orbitais diferentes. A densidade de cargas, calculada usando os mesmos pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente e um isovalor de  $(0,2 e/\text{Å}^3)$ , para o nível  $C_2$  é apresentada na figura 4.11, e percebemos uma maior concentração sobre o átomo substitucional, indicado por  $O_{Be}$ , e sobre os átomos vizinhos indicados como  $O_2$  e  $O_3$ . Não é observada nenhuma densidade de carga sobre os átomos  $O_4$  e  $O_5$ , nem sobre átomos mais afastados do defeito. Isto indica uma diferente natureza para os níveis  $C_1$  e  $C_2$ .

O histograma da figura 4.12 apresenta a contribuição por átomo na DOS do nível  $C_2$ , e vemos que novamente o átomo substitucional predomina, com 47,4% de contribuição, como mostra a parte em amarelo no histograma. Entre os vizinhos,



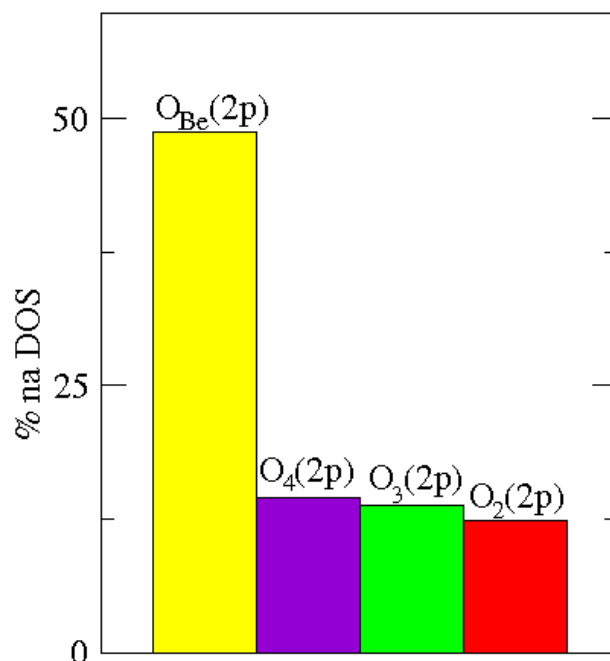


Figura 4.10: Histograma com a porcentagem de contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível  $C_1$ . A parte em amarelo corresponde aos orbitais  $2p$  do átomo  $O_{Be}$ , a parte em violeta corresponde aos orbitais  $2p$  do átomo  $O_4$ , a parte em verde representa os orbitais  $2p$  do átomo  $O_3$ , a parte em vermelho corresponde aos orbitais  $2p$  do átomo  $O_2$ .

os átomos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$ , representados em vermelho, verde e violeta, contribuem com cerca de 15% cada, e o átomo  $O_5$  não tem nenhuma contribuição. Átomos mais afastados do defeito não contribuem de forma significativa, de modo que a sua representação não é apresentada.

As contribuições por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito  $C_2$  também foram analisadas, e de maneira semelhante ao observado para o nível  $C_1$ , o nível  $C_2$  é originário dos orbitais  $2p$  dos átomos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$ , além dos orbitais  $2p$  do átomo substitucional  $O_{Be}$ .

A mesma conclusão que foi obtida para o nível  $C_1$  é válida para o nível  $C_2$ , qual seja, que um elétron da banda de valência ao ser excitado terá uma grande probabilidade de permanecer nas imediações do defeito, pois o nível  $C_2$  é bem localizado sobre o átomo substitucional  $O_{Be}$  e sobre os vizinhos  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$ .

Concluindo vimos que, a presença do antissítio  $O_{Be}$  na estrutura wurtzita do BeO, altera de forma significativa as propriedades estruturais e eletrônicas desse material, introduzindo níveis na estrutura de bandas proibida e reduzindo consideravelmente o *gap* de energia. Esses níveis de defeito se originam exclusivamente do átomo de O substitucional  $O_{Be}$  e dos átomos de O vizinhos, tendo os níveis ocupados ( $V_1$  e  $V_2$ ) e os níveis vazios ( $C_1$  e  $C_2$ ) um caráter do tipo  $p$ , com excessão do nível ocupado  $V_2$  que, além do caráter  $p$  apresenta um pequeno caráter  $s$ .

O fato desses níveis serem bem localizados sobre o defeito e sobre os seus vizinhos,

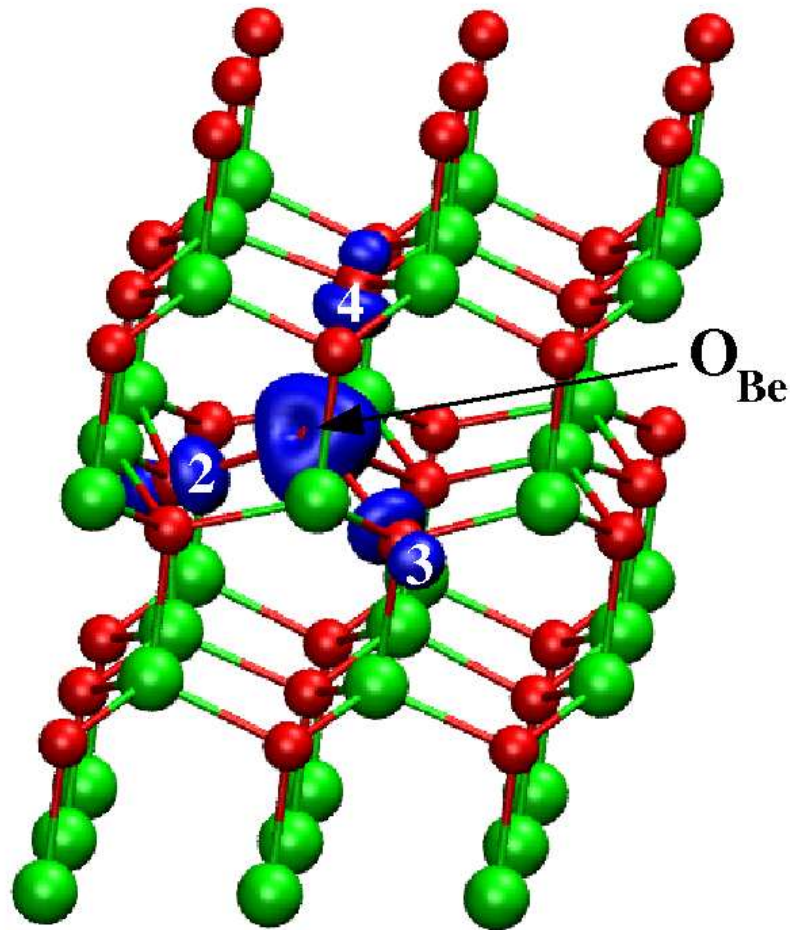


Figura 4.11: Densidade de cargas para o nível indicado por  $C_2$  na figura 4.2. As esferas vermelhas indicam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be. A densidade de carga sobre os átomos está em azul.

juntamente com o fato já mencionado da redução do *gap*, faz com que a estrutura wurtzita do BeO na presença de um antissítio  $O_{Be}$  seja de interesse do ponto de vista de dispositivos óticos. Isto pode ocorrer pelo fato dos níveis não serem originários do mesmo átomo, e portanto devendo possuir  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  diferentes. Aliado a isso, temos o fato do nível  $V_2$  ter uma contribuição de orbitais  $s$ , o que faz com que a transição do nível  $V_2$  para os níveis  $C_1$  e  $C_2$  não seja proibida por dipolo elétrico, pois como sabemos pelas regras de transição, as transições com o mesmo  $l$  são proibidas, e neste caso  $l$  difere de uma unidade.

Na próxima sessão faremos essas mesmas análises para o antissítio  $O_{Be}$ , mas agora na estrutura da blenda de zinco do BeO, cuja energia de formação é maior que a do mesmo defeito na estrutura da wurtzita, mas como vimos este defeito traz profundas modificações nas propriedades do material, justificando essa investigação.

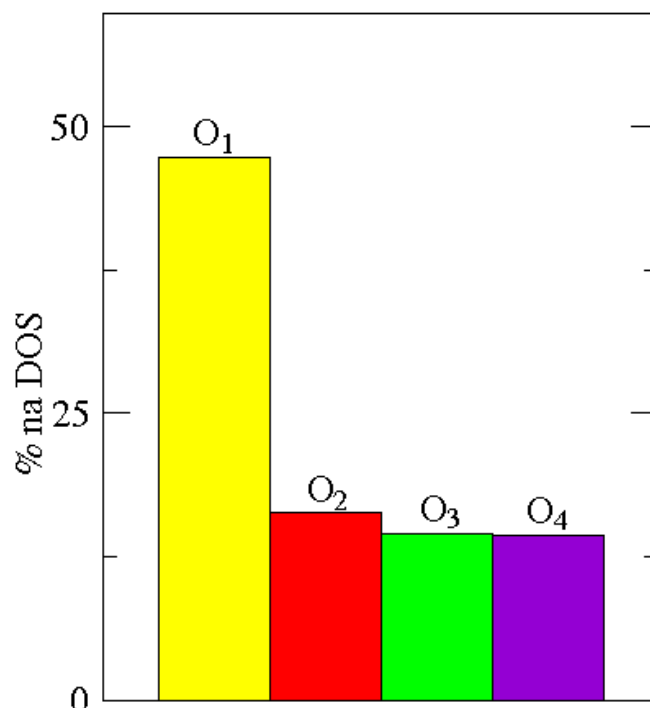


Figura 4.12: Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível  $C_2$ . A contribuição do átomo de O substitucional é representada em amarelo, e as contribuições dos vizinhos 2, 3 e 4 são representadas em vermelho, verde e violeta, respectivamente.

#### 4.2.2 Antissítio $O_{Be}$ na estrutura da blenda de zinco

O mesmo procedimento usado para estudar o antissítio  $O_{Be}$  na estrutura wurtzita do BeO foi utilizado para estudar esse defeito na estrutura da blenda de zinco do mesmo material. A célula unitária, no entanto, contém agora 63 átomos de Be e 65 átomos de O.

Analisando a estrutura atômica após a otimização, observamos que o átomo de O substitucional ao Be não alterou a sua posição inicial. Os átomos de O vizinhos se afastaram do defeito de uma distância igual a  $0,27 \text{ \AA}$ , visto que essa distância era de  $1,63 \text{ \AA}$  e passou a ser de  $1,90 \text{ \AA}$ . Além disso, a distância entre os átomos de O vizinhos ao  $O_{Be}$ , que era de  $2,60 \text{ \AA}$  passou a ser de  $3,11 \text{ \AA}$  após a otimização.

Os átomos de Be e O mais afastados do defeito não sofreram alterações significativas em suas posições, de forma que a distância de ligação Be-O para os átomos de O vizinhos diminuiu de  $1,63 \text{ \AA}$  para  $1,59 \text{ \AA}$ , indicando a formação de uma ligação mais forte entre esses átomos, enquanto que o aumento da distância entre o átomo substitucional e seus vizinhos indica um enfraquecimento das ligações O-O entre esses átomos. Apresentamos na figura 4.13 a estrutura atômica após a otimização da estrutura com o defeito.

Para analisar possíveis alterações nas propriedades eletrônicas devido a presença do antissítio  $O_{Be}$ , calculamos a estrutura de bandas desse sistema, conforme apre-

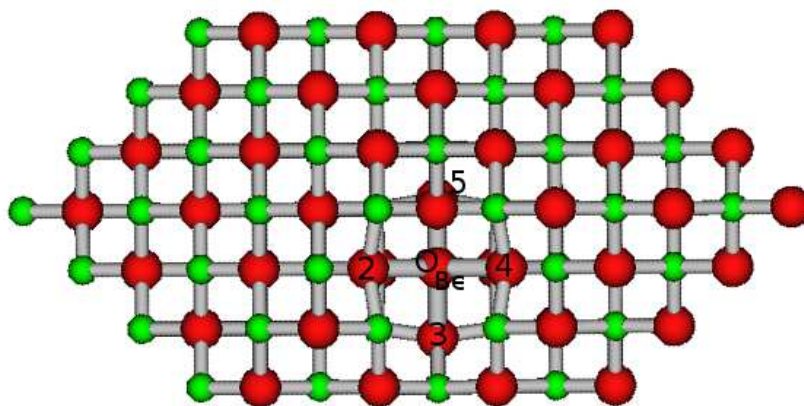


Figura 4.13: Estrutura atômica do BeO na estrutura blenda de zinco na presença de um antissítio  $O_{Be}$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes os átomos de Be.

sentado na figura 4.14. Podemos perceber que níveis de defeito são introduzidos na região do *gap*, sendo um abaixo do nível de Fermi, e portanto ocupado ( $V_1$ ), e três parcialmente ocupados.

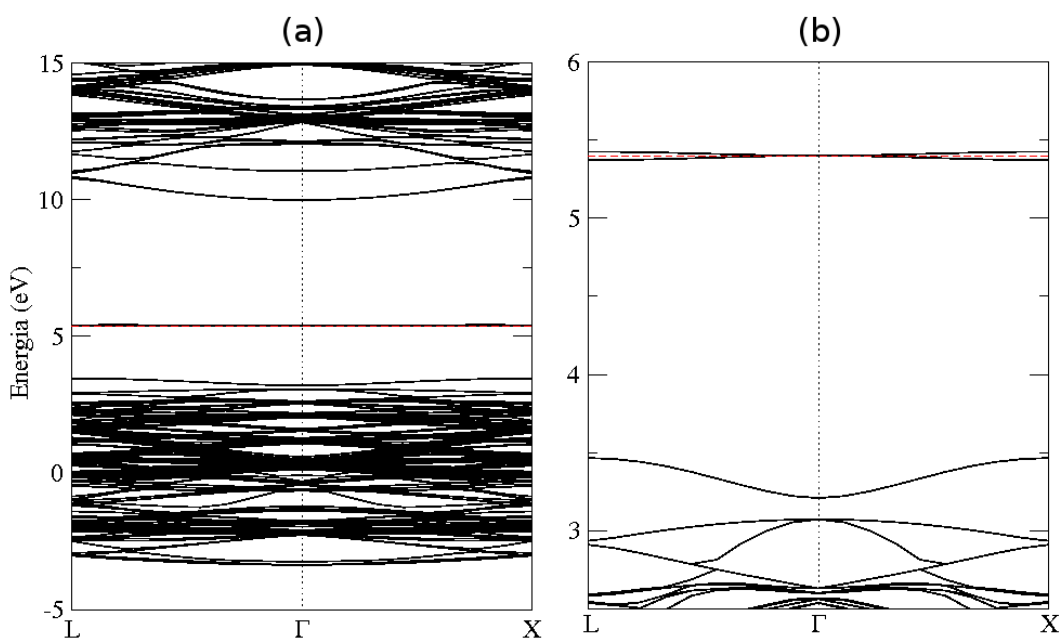


Figura 4.14: (a) Estrutura de bandas para o BeO na fase cúbica (blenda de zinco) contendo um antissítio  $O_{Be}$ . Em (b) a estrutura de bandas na região de energia dos níveis de defeito. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Podemos determinar, ainda de maneira qualitativa, a origem desses níveis de defeito através da análise da densidade de carga, e posteriormente podemos quantificar isto através do cálculo da densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre

os átomos. Faremos isso para cada um dos níveis de defeito observados na estrutura de bandas.

Iniciamos nossa análise pelo nível ocupado, que denominamos de  $V_1$  na figura 4.14. Na figura 4.15 apresentamos a densidade de carga avaliada usando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, na região de energia do nível  $V_1$ , e podemos ver que há uma distribuição uniforme de carga entre os átomos de O vizinhos ao defeito, não sendo observada nenhuma carga sobre o defeito ( $O_{Be}$ ) e nem sobre átomos de Be e O mais afastados.

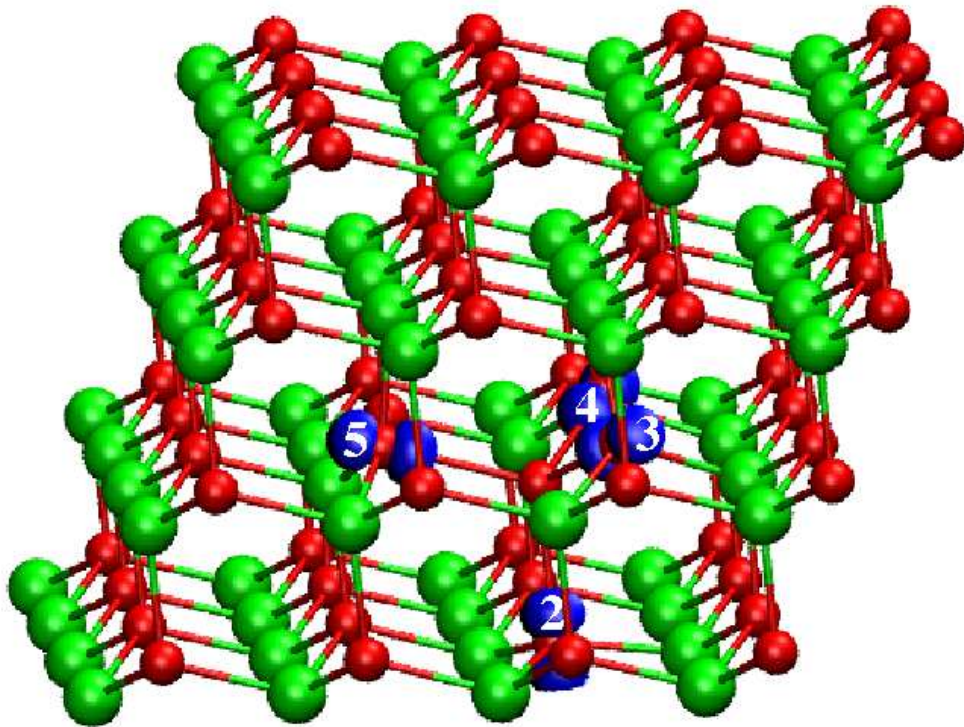


Figura 4.15: Densidade de carga calculada usando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, e um isovalor de  $0,2 e/A^3$ , na região de energia do nível de defeito  $V_1$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga sobre os átomos está representada em azul.

A análise da densidade de carga indica que o nível  $V_1$  é proveniente dos átomos de O vizinhos ao defeito. Para ter uma visão mais detalhada da real contribuição desses átomos, é necessário avaliar a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS), que como vimos nos permite uma análise mais quantitativa da real contribuição por átomo para o nível em questão.

A figura 4.16 apresenta um histograma com as contribuições por átomo para a DOS do nível  $V_1$ . Desse histograma vemos que, o nível em questão se origina principalmente dos átomos de O vizinhos ao defeito, representados pelas partes em violeta, verde, azul e vermelho, sendo que estes átomos contribuem de maneira muito similar, com cerca de 15% para cada um deles. O átomo de O substitucional ( $O_{Be}$ ), representado pela parte em amarelo no histograma, contribui com cerca de

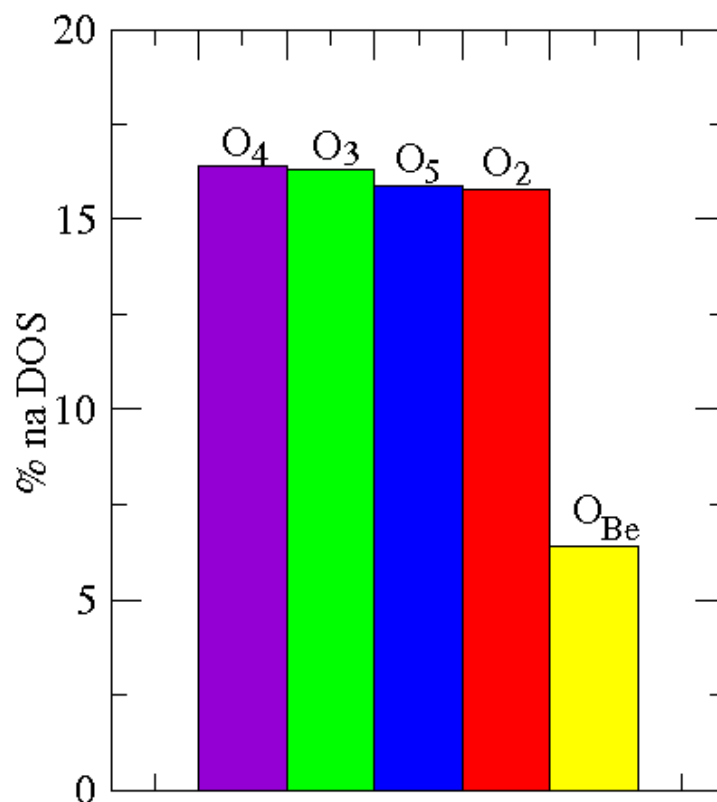


Figura 4.16: Histograma com a contribuição por átomo para a DOS do nível de defeito  $V_1$ . A parte em amarelo corresponde ao átomo substitucional  $O_{Be}$ , as partes em vermelho, verde, violeta e azul correspondem aos átomos  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$ , respectivamente.

6%, e uma análise semelhante foi feita para os átomos de Be e O mais afastados do antissítio, mostrando que estes não contribuem de forma significativa na DOS do nível  $V_1$ .

Com o objetivo de verificar quais os orbitais eletrônicos que originam o nível  $V_1$ , foi feita uma análise mais detalhada da PDOS, como é mostrado no histograma da figura 4.17, onde podemos perceber que os orbitais  $2p$  dos átomos de O vizinhos, representados pelas partes em verde, violeta, vermelho e azul no histograma, dão a maior contribuição para a DOS do nível  $V_1$ , sendo observada também uma contribuição menor dos orbitais  $2p$  do átomo substitucional, representados pela parte em amarelo.

Uma análise semelhante mostrou que os orbitais  $2s$  de todos os átomos da estrutura e os orbitais  $2p$  dos átomos de Be e O mais afastados não contribuem de forma significativa na DOS para o nível  $V_1$ .

Resumindo, através da análise da densidade de carga e da PDOS, vimos que o nível de defeito  $V_1$  é proveniente principalmente dos orbitais  $2p$  dos átomos de O vizinhos ao antissítio  $O_{Be}$ . Como mostra a figura 4.15, a carga está bem localizada sobre os vizinhos, mostrando que o nível  $V_1$  é bem localizado sobre esses átomos.

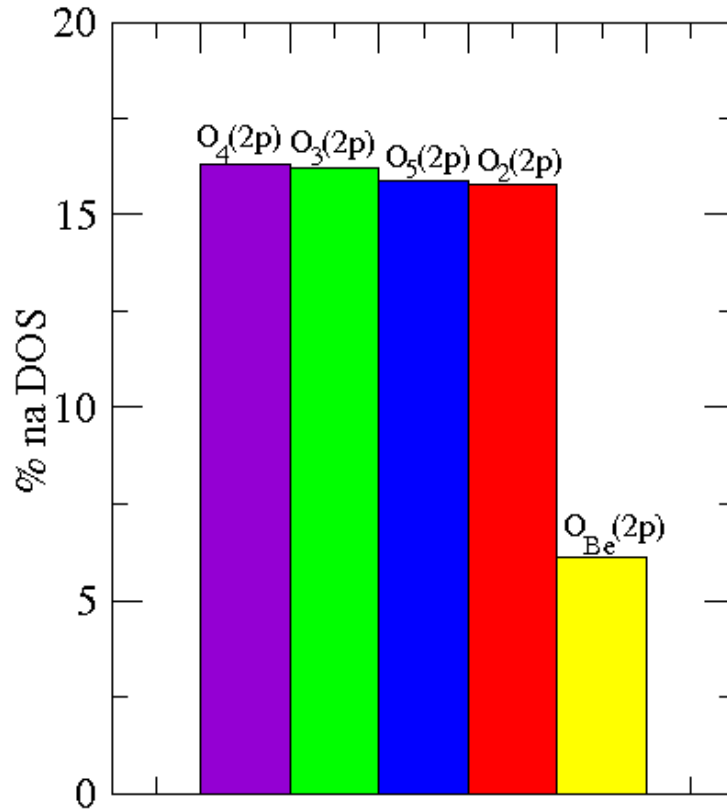


Figura 4.17: Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito  $V_1$ . Os orbitais  $2p$  do átomo  $O_2$  são representados pela parte em amarelo, os orbitais  $2p$  do átomo  $O_3$  pela parte em verde, os orbitais  $2p$  do átomo  $O_4$  pela parte em violeta e os orbitais  $2p$  do átomo  $O_5$  pela parte em azul. Os orbitais  $2p$  do átomo  $O_{Be}$  são representados em amarelo.

Agora vamos analisar os três níveis parcialmente ocupados que aparecem na banda proibida da figura 4.14. Como esses três níveis estão muito próximos, não é possível fazer uma análise individual, pelo simples motivo de que não conseguimos identificar um nível do outro. Dessa forma, calculamos a densidade de carga para o autovalor de energia mais baixo, em cada ponto  $\vec{K}$ , mas não podemos precisar de qual nível se trata, já que em diferentes pontos  $\vec{K}$  não necessariamente o mesmo nível apresentará o mais baixo autovalor de energia.

Usando os mesmos pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, e um isovalor de  $0.2 e/\text{\AA}^3$ , podemos ver na figura 4.18 que a densidade de carga do mais baixo autovalor de energia se localiza principalmente sobre o átomo substitucional ( $O_{Be}$ ), com uma pequena parcela localizada sobre os átomos vizinhos. Não é observada nenhuma carga sobre átomos de Be e O mais afastados do defeito. A análise da densidade de carga indica portanto que, os níveis parcialmente ocupados, são provenientes do átomo substitucional  $O_{Be}$  e dos átomos de O vizinhos.

Conforme já vimos nas seções anteriores, para quantificar a informação obtida através da análise da densidade de carga, temos que calcular a densidade de estados

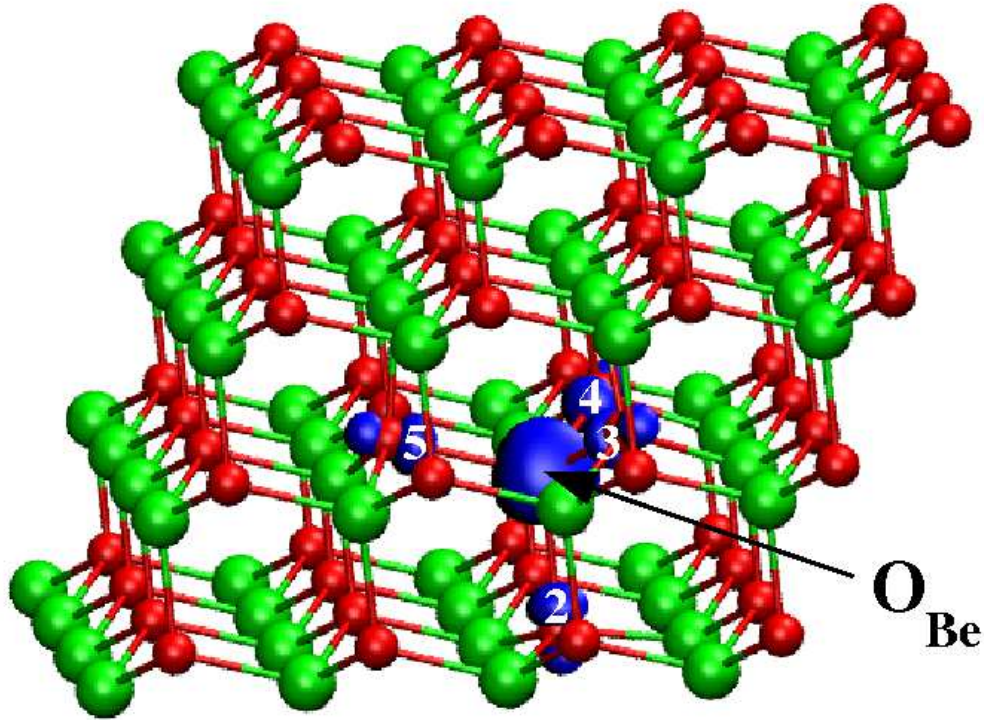


Figura 4.18: Densidade de carga avaliada usando os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente e um isovalor de  $0,2 e/\text{\AA}^3$ , para o mais baixo autovalor de energia, dentre os níveis parcialmente ocupados. As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga sobre os átomos está em azul.

projetada sobre os átomos (PDOS). Apresentamos isto na forma de um histograma, como pode ser visto na figura 4.19, onde vemos que a maior contribuição vem do átomo substitucional  $O_{Be}$ , em torno de 45%, enquanto que os átomos vizinhos  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  e  $O_5$  têm uma contribuição de aproximadamente 11% cada. A mesma análise foi feita para átomos de O e Be mais afastados do antissítio, mostrando que não há contribuição significativa desses átomos para os níveis de defeito parcialmente ocupados.

Novamente, podemos fazer uma análise mais detalhada da PDOS, avaliando a contribuição por orbital eletrônico para os níveis em questão. O resultado dessa análise é também apresentado na forma de um histograma, como pode ser visto na figura 4.20. Dessa figura vemos que os níveis de defeito parcialmente ocupados, são originários dos orbitais  $2p$  dos átomos de O vizinhos e do átomo substitucional  $O_{Be}$ .

Finalizando para o antissítio  $O_{Be}$  na estrutura blenda de zinco do BeO, vimos que este defeito introduz mudanças significativas nas propriedades do material, tanto na estrutura wurtzita quanto na blenda de zinco. Comparando a presença do  $O_{Be}$  nessas duas estruturas, vimos que as mudanças nas propriedades não são as mesmas. No caso da wurtzita o átomo substitucional se afastou da posição inicial após a otimização, fato não observado na blenda de zinco, onde este permaneceu praticamente na mesma posição. O comportamento dos átomos de O vizinhos ao defeito



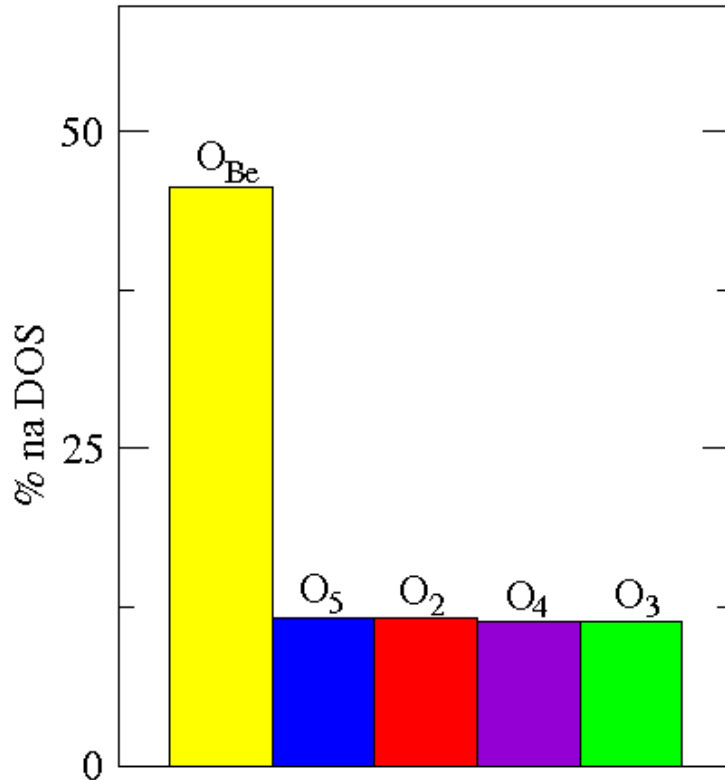


Figura 4.19: Contribuição na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados da estrutura de bandas da figura 4.14. A parte em amarelo dá a contribuição do antissítio  $O_{Be}$ , a parte em azul corresponde ao átomo  $O_5$ , a parte em vermelho ao átomo  $O_2$ , a parte em verde ao átomo  $O_3$  e a parte em violeta ao átomo  $O_4$ .

também não foi o mesmo, pois na blenda de zinco todos se afastaram a mesma distância do sítio do defeito, enquanto que na wurtzita observamos que um dos átomos se afastou bem mais do que os outros vizinhos.

Como as alterações nas propriedades estruturais não foram as mesmas para as duas estruturas estudadas, não é de surpreender que as propriedades eletrônicas sejam modificadas de forma diferente. Isto de fato ocorreu, pois na estrutura de bandas da fase hexagonal (wurtzita) são introduzidos dois níveis ocupados e dois níveis vazios, enquanto que na fase cúbica (blenda de zinco) observamos um nível ocupado e três parcialmente ocupados. Assim o BeO na estrutura wurtzita contendo um antissítio  $O_{Be}$  permanece com um caráter semiconductor, enquanto o BeO na estrutura da blenda de zinco passa a ter um caráter metálico quando um antissítio  $O_{Be}$  está presente. Este comportamento metálico não deverá ser perdido se usarmos uma célula maior, pois a nossa análise mostrou que os níveis responsáveis pelo caráter metálico são fortemente localizados, e portanto o tamanho de célula não influenciará na estrutura eletrônica.

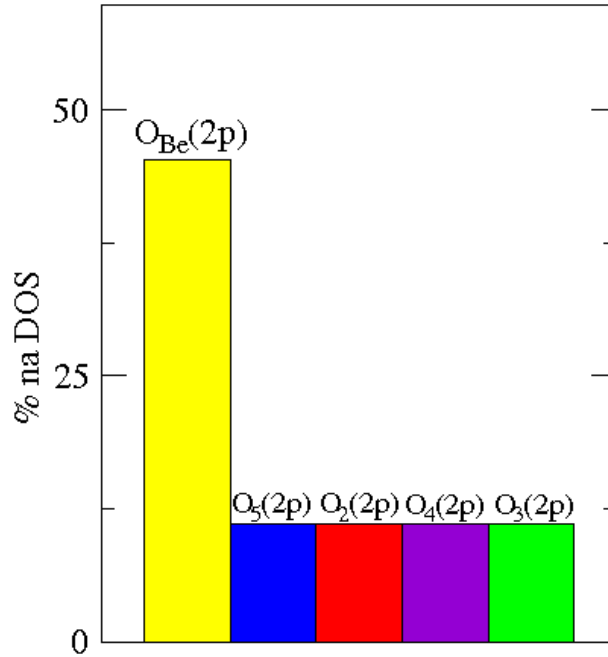


Figura 4.20: Contribuição por orbital eletrônico na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. São representados os orbitais  $2p$  do átomo substitucional  $O_{Be}$  (em amarelo), do átomo  $O_5$  (em azul), do átomo  $O_2$  (em vermelho), do átomo  $O_3$  (em verde), e do átomo  $O_4$  (em violeta).

### 4.3 Antissítio $Be_O$ no cristal de BeO

No processo de formação do cristal de BeO, um átomo de Be pode ocupar o sítio de um átomo de O, gerando assim um defeito do tipo antissítio, que representamos por  $Be_O$ . Para estudar este defeito segundo a metodologia já descrita, removemos um átomo de O da estrutura e colocamos um átomo de Be neste sítio, de maneira que a célula unitária da wurtzita fica com 37 átomos de Be e 35 átomos de O, e a célula unitária de blenda de zinco com 65 átomos de Be e 63 átomos de O.

As energias de formação dos antissítios  $Be_O$  foram obtidas da equação  $E(BeO) = E(BeO + Be_O) - E(BeO) - \mu_{Be} + \mu_O$ , onde  $E(BeO + Be_O)$  é a energia total quando o antissítio  $Be_O$  está presente,  $E(BeO)$  é a energia total do sistema sem defeito,  $\mu_O$  é o potencial químico do O e  $\mu_{Be}$  o potencial químico do Be. Essas energias foram calculadas para sistemas ricos em Be e para sistemas ricos em O, conforme apresentado na tabela 4.2.

Estrutura	Rico em Be	Rico em O
Wurtzita	6,69	20,95
Zinc blend	8,90	23,19

Tabela 4.2: Energias de formação do  $O_{Be}$  (eV) nas estruturas wurtzita e blenda de zinco do BeO

De todos os defeitos estudados, o antissítio  $Be_O$  é o que apresenta as maiores energias de formação, e da mesma forma que observado para as vacâncias e para o antissítio  $O_{Be}$ , a presença do defeito na estrutura wurtzita tem uma energia de formação menor quando comparado a blenda de zinco, de modo que é mais provável obter um antissítio  $Be_O$  na fase hexagonal (wurtzita) do BeO do que na fase cúbica (blenda de zinco).

Além disso, a energia de formação é menor quando consideramos um sistema de crescimento rico em Be, se comparado a um sistema de crescimento rico em O, o que é coerente já que uma maior concentração de Be é favorável ao surgimento de um defeito do tipo  $Be_O$ . As altas energias de formação indicam alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas do sistema, e essa análise será feita nas seções seguintes, primeiro para o antissítio  $Be_O$  na estrutura hexagonal (wurtzita) do BeO e em seguida para o antissítio  $Be_O$  na estrutura cúbica (blenda de zinco).

### 4.3.1 Antissítio $Be_O$ na estrutura da wurtzita do BeO

Quando removemos um átomo de O da estrutura wurtzita do BeO, quatro átomos de Be ficarão com uma ligação pendente cada, e ao introduzir um átomo de Be nesse sítio esperamos que ocorra um rearranjo na estrutura atômica. Para verificar essas possíveis mudanças, analisamos as posições dos átomos na estrutura após a otimização, comparando com as posições iniciais.

Após a otimização da estrutura, observamos uma mudança considerável na configuração atômica do sistema, especialmente do átomo de Be substitucional, como pode ser visto na figura 4.21. Podemos ver que o átomo  $Be_O$  se moveu em direção ao centro do hexágono, afastando-se dos quatro átomos de Be vizinhos, indicados como  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$ .

Os átomos  $Be_1$  e  $Be_3$  ficaram a 1,81 Å e a 1,74 Å do defeito, respectivamente, enquanto que os átomos  $Be_2$  e  $Be_4$  tiveram um afastamento maior, de 1,99 Å e 2,19 Å. Devemos ressaltar que, as alterações nas posições dos átomos vizinhos não foram tão significativas, mas sim o deslocamento do átomo substitucional ( $Be_O$ ), conforme é facilmente verificado na figura 4.21. Para explicar esse comportamento do átomo  $Be_O$ , devemos lembrar que inicialmente ele estava a 1,65 Å dos átomos de Be vizinhos, e sendo a distância de ligação Be-Be no berílio metálico de 2,29 Å, é compreensível que o átomo substitucional se afaste dos seus vizinhos, ficando assim em uma posição onde as distâncias de ligação são mais próximas desse valor (distância Be-Be do berílio metálico).

De todos os defeitos estudados, esse foi o que apresentou uma maior relaxação atômica, pois observamos mudanças nas posições atômicas até terceiros vizinhos, mesmo que estas não tenham sido tão significativas, o que condiz com as altas energias de formação desses defeitos. Assim, esperamos que sejam observadas alterações apreciáveis nas propriedades eletrônicas do sistema, o que nos leva a calcular a estrutura de bandas para o sistema em estudo.

A estrutura de bandas para o sistema em questão é apresentada na figura 4.22, onde, devido a presença do antissítio  $Be_O$ , observamos que níveis de defeito são introduzidos na banda proibida (*gap*), sendo dois níveis ocupados, indicados como

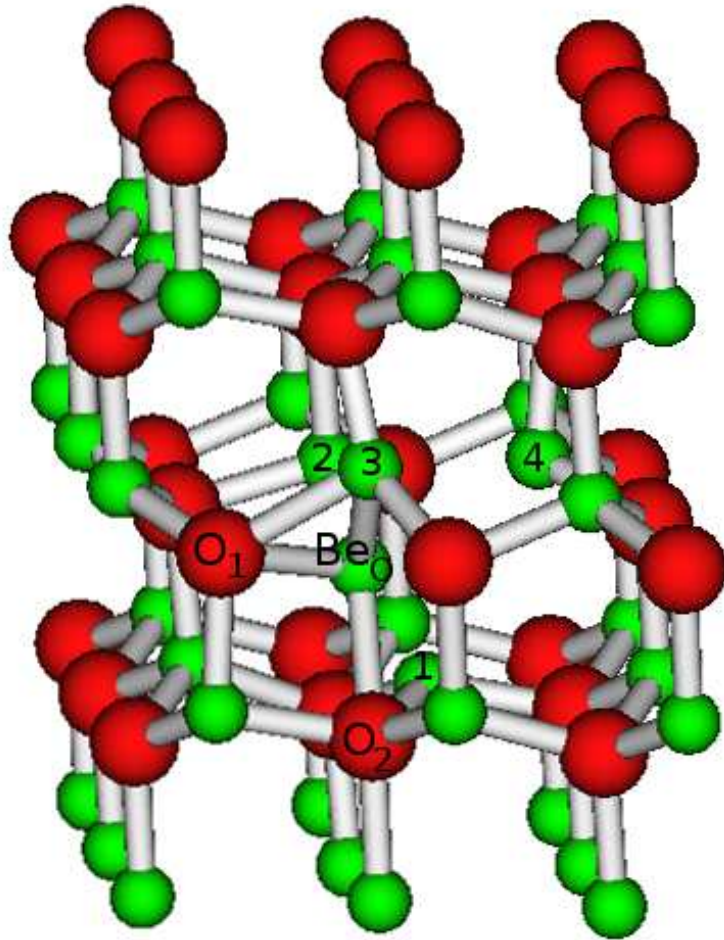


Figura 4.21: Estrutura atômica do cristal de BeO na fase hexagonal (wurtzita) com um antissítio  $Be_O$  após a otimização. Os átomos de O são representados pelas esferas vermelhas e os átomos de Be pelas esferas verdes.

$V_1$  e  $V_2$ , e dois níveis vazios, representados por  $C_1$  e  $C_2$ . Há uma redução significativa no *gap*, de 7,91 eV no sistema sem defeito, para 1,95 eV no sistema contendo um antissítio  $Be_O$ . Este resultado indica uma possível utilização do BeO em dispositivos óticos e eletrônicos, e para verificar isso vamos analisar a origem desses níveis de defeito, o que nos permitirá concluir algo sobre as transições entre os níveis ocupados ( $V_1$  e  $V_2$ ) e os níveis vazios ( $C_1$  e  $C_2$ ).

Seguindo o mesmo procedimento já utilizado quando analisamos os outros defeitos no BeO, calculamos a densidade de carga e a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre os átomos, conforme iremos apresentar agora, inicialmente para o nível  $V_1$  e depois para os demais níveis de defeito.

Calculamos a densidade de carga na região de energia do nível  $V_1$ , usando todos os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, sendo esta densidade apresentada na figura 4.23. Podemos ver que esta se concentra entre o átomo substitucional ( $Be_O$ ) e os

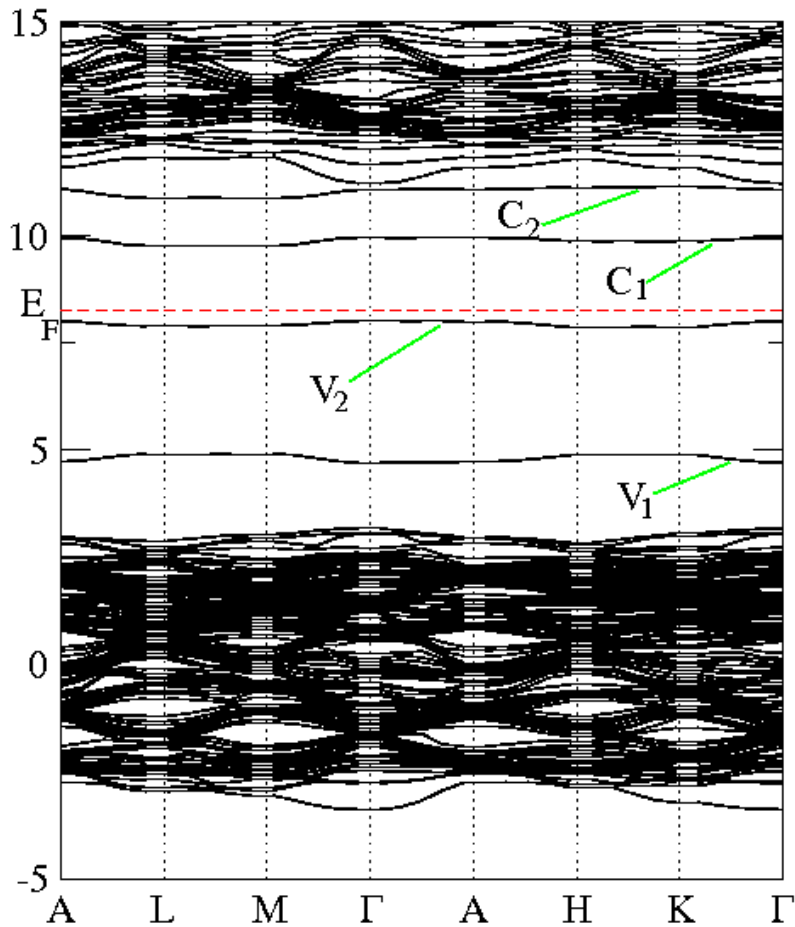


Figura 4.22: Estrutura de bandas para o cristal de BeO na fase hexagonal (wurtzita) na presença de um antissítio  $Be_O$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi,  $V_1$  e  $V_2$  indicam os níveis de defeito ocupados, e  $C_1$  e  $C_2$  indicam os níveis de defeito vazios.

átomos vizinhos  $Be_2$  e  $Be_4$ , o que indica que o átomo  $Be_O$  forma ligações Be-Be com esses dois vizinhos. Para o isovalor utilizado ( $0,2 e/\text{\AA}^3$ ), não observamos nenhuma densidade de carga sobre os átomos  $Be_1$  e  $Be_2$ , e nem sobre átomos de Be e O mais afastados, o que mostra que o nível  $V_1$  está bem localizado sobre os átomos  $Be_O$ ,  $Be_2$  e  $Be_4$ .

Determinamos assim quais os átomos que originam o nível  $V_1$ , mas uma análise da PDOS permite avaliar de maneira mais precisa a origem desse nível, no sentido que é possível quantificar a contribuição de cada átomo, e estabelecer de quais orbitais eletrônicos ele é proveniente. A contribuição por átomo para a DOS do nível  $V_1$ , é apresentada na forma de um histograma, conforme pode ser visto na figura 4.24.

A maior contribuição para a DOS do nível  $V_1$  é do átomo  $Be_O$ , representado pela parte em amarelo no histograma, com 25,7%, seguido do átomo vizinho  $Be_4$ , representado em azul, com 12,5 %, e do átomo vizinho  $Be_2$ , em verde, que contribui com 10,8%. Os átomos  $Be_1$  e  $Be_3$ , representados em vermelho e violeta, contribuem

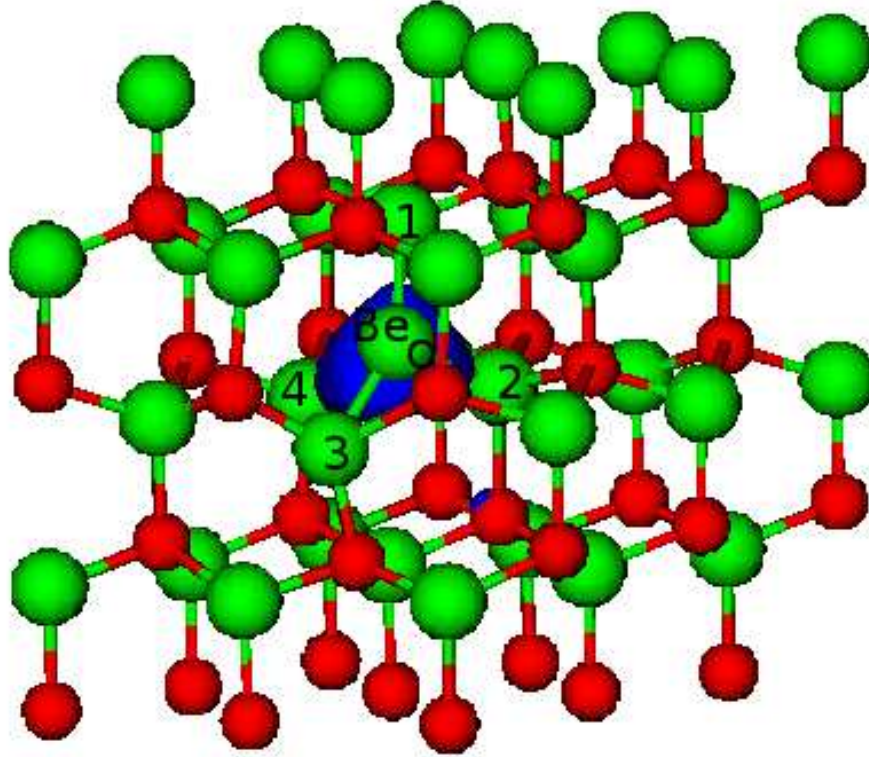


Figura 4.23: Densidade de carga na região de energia do nível  $V_1$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está representada em azul. A isosuperfície utilizada foi obtida usando um isovalor de  $0,2 e/\text{\AA}^3$ .

com cerca de 5% cada, e uma análise semelhante para átomos de Be e O mais afastados mostra que estes não dão uma contribuição significativa na DOS do nível  $V_1$ .

Através de uma análise mais aprofundada da PDOS sobre os átomos do sistema em questão, podemos avaliar de quais orbitais eletrônicos o nível  $V_1$  é proveniente. Este resultado também é apresentado na forma de um histograma, como vemos na figura 4.25.

Os orbitais  $2s$  do átomo substitucional  $Be_O$  dão a maior contribuição para o nível  $V_1$ , como mostra a parte em amarelo do histograma, mas os orbitais  $2s$  dos demais átomos da estrutura não têm uma contribuição tão significativa, prevalecendo em um âmbito geral, a contribuição dos orbitais  $2p$ , principalmente dos átomos  $Be_O$ ,  $Be_2$  e  $Be_4$ , como mostram as partes em laranja, verde e azul no histograma da figura 4.25.

Concluindo para o nível  $V_1$ , vimos que esse nível se origina principalmente dos orbitais  $2p$  dos átomos de Be próximos ao defeito,  $Be_2$  e  $Be_4$ , e do próprio defeito ( $Be_O$ ), sendo que  $Be_2$  e  $Be_4$  são os vizinhos mais afastados do defeito. Além disso, uma contribuição importante dos orbitais  $2s$  do átomo  $Be_O$  foi observada. A seguir,

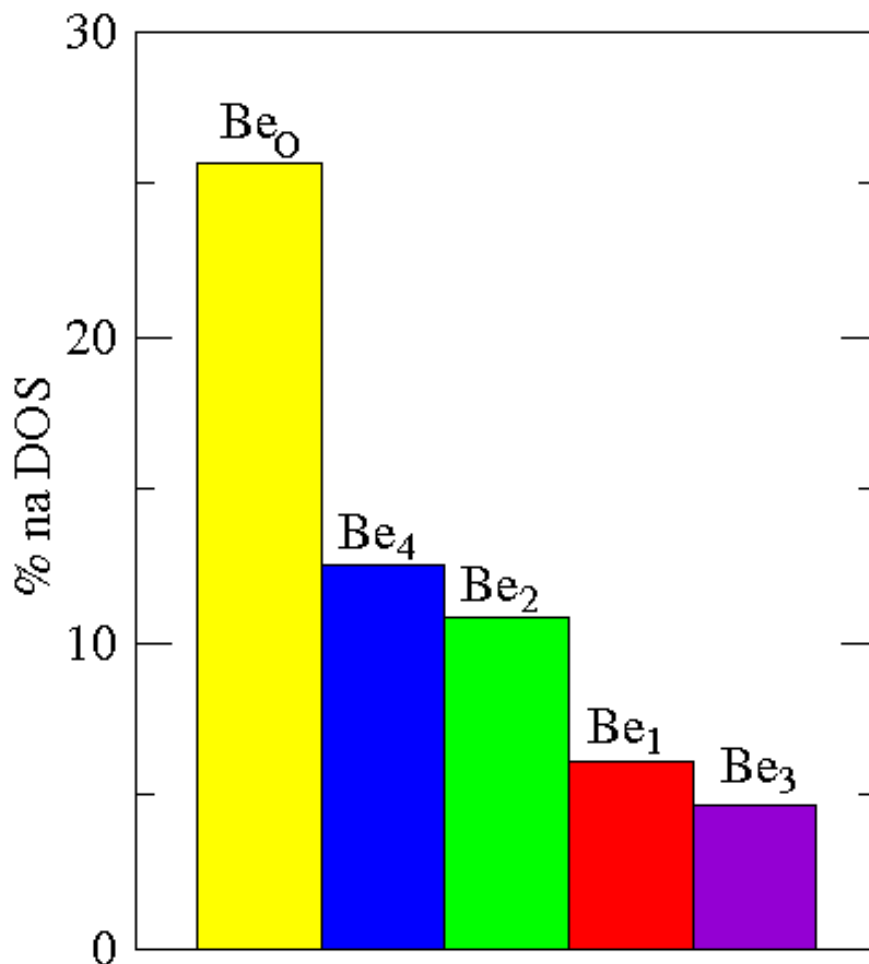


Figura 4.24: Histograma com as contribuições por átomo para a DOS do nível de defeito  $V_1$ . A parte em amarelo representa o átomo substitucional  $Be_O$ , a parte em vermelho o átomo  $Be_1$ , a parte em verde o átomo  $Be_2$ , a parte em violeta o átomo  $Be_3$  e a parte em azul o átomo  $Be_4$ .

faremos análise similar para o nível  $V_2$ .

A densidade de carga na região de energia do nível  $V_2$  se concentra entre o átomo substitucional, representado por  $Be_O$ , e os átomos vizinhos mais próximos ao defeito, que chamamos de  $Be_1$  e  $Be_3$ , como pode ser visto na figura 4.26, onde indicamos os átomos vizinhos apenas pelos seus índices, afim de não poluir excessivamente a figura e permitir uma melhor visualização. Este resultado, aliado a análise das distâncias de ligação feita anteriormente, indica que o átomo substitucional  $Be_O$  está fazendo uma ligação com os átomos  $Be_1$  e  $Be_3$ .

Os resultados obtidos da análise da PDOS são novamente apresentados na forma de um histograma (ver figura 4.27), e confirmam o que já havia sido previsto na densidade de carga. O átomo substitucional, representado pela parte em amarelo, contribui com cerca de 30% na DOS do nível  $V_2$ , seguido do átomo  $Be_3$ , representado

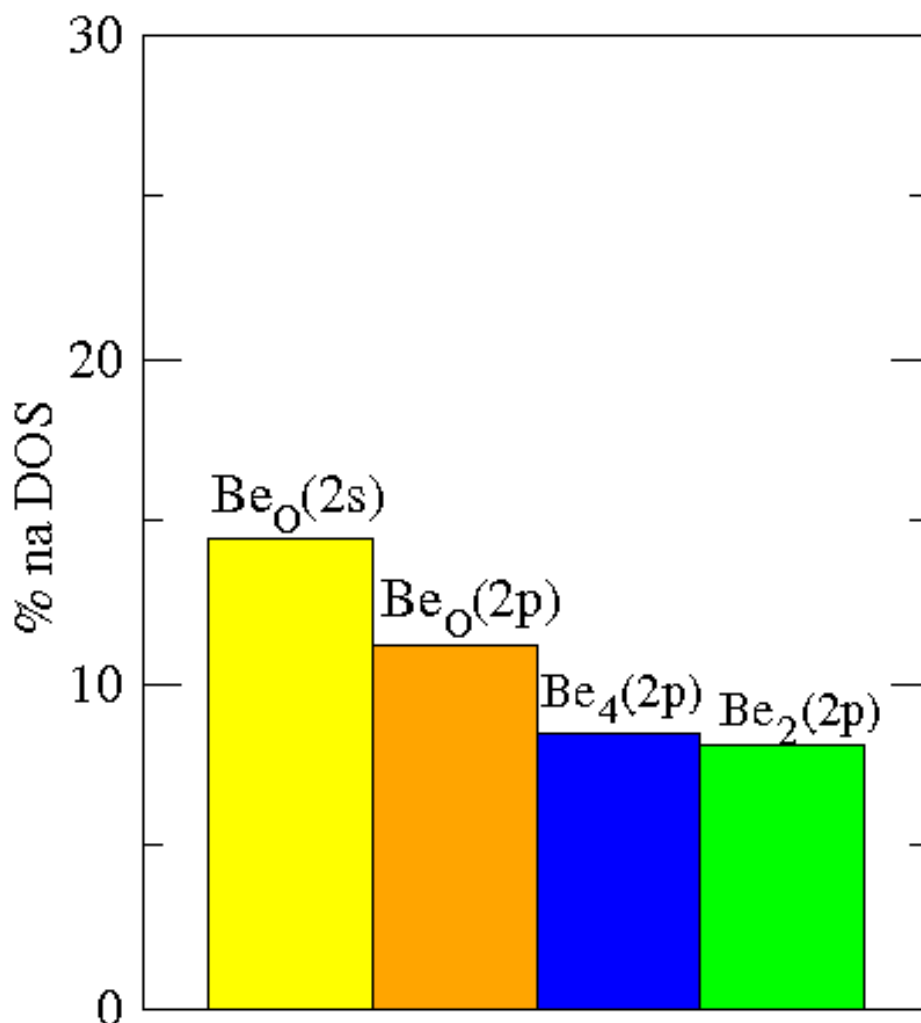


Figura 4.25: Histograma com as contribuições por orbital eletrônico para a DOS do nível de defeito  $V_1$ . Os orbitais  $2s$  e  $2p$  do átomo  $Be_O$  são representados em amarelo e laranja, respectivamente. A parte em azul representa os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_4$  e a parte em verde representa os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_2$ .

em violeta, com 17,5%, e do átomo  $Be_1$ , em vermelho no histograma, com 11%. Os átomos  $Be_2$  (em verde) e  $Be_4$  (em azul) contribuem com cerca de 5% cada, e uma análise semelhante para átomos de Be e O mais afastados do defeito mostrou que estes não tem uma contribuição muito significativa na DOS do nível  $V_2$ .

Dessa forma vemos que, os átomos sobre os quais é observada uma grande concentração da densidade de carga são os que contribuem de maneira mais significativa para a DOS do nível  $V_2$ , conforme foi concluído a partir da análise da PDOS. Isso mostra que, os resultados obtidos das duas análises, densidade de carga e PDOS, são coerentes.

Podemos ir além, e determinar de quais orbitais eletrônicos o nível  $V_2$  é originário,



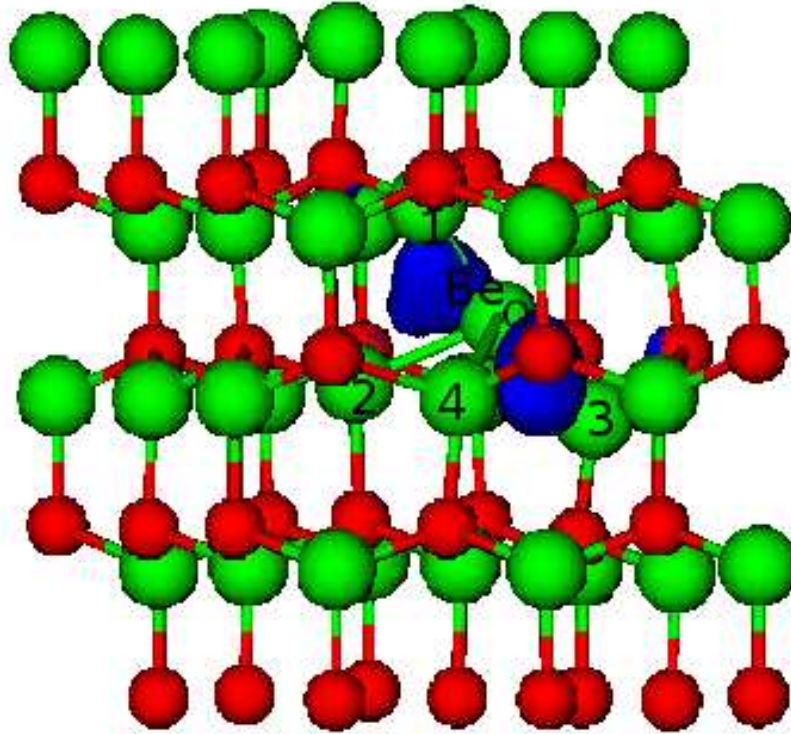


Figura 4.26: Densidade de carga calculada sobre todos os pontos  $\vec{K}$ , na região de energia do nível de defeito  $V_2$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes os átomos de Be, sendo a densidade de carga representada na cor azul. A isosuperfície utilizada foi obtida com um isovalor de  $0,2 e/\text{Å}^3$ .

informação esta que é importante se quisermos considerar possíveis transições eletrônicas, que como já discutimos anteriormente, devem respeitar as regras de transição. Para isso, uma análise mais detalhada da PDOS foi feita, e os resultados são apresentados também na forma de um histograma, como mostrado na figura 4.28, o que a nosso ver permite uma maior clareza na discussão desses resultados.

Dessa análise concluímos que, o nível de defeito  $V_2$  têm um caráter predominantemente do tipo  $p$ , visto que a maior contribuição para a DOS vêm dos orbitais  $2p$  dos átomos de Be, especialmente do átomo substitucional e dos seus vizinhos  $Be_1$  e  $Be_3$ . Diferentemente do que é observado para o nível  $V_1$ , os orbitais  $2s$ , tanto de átomos de Be quanto de átomos de O, não trazem uma contribuição significativa para a DOS do nível  $V_2$ .

Estabelecemos portanto que, os níveis de defeito ocupados,  $V_1$  e  $V_2$ , têm origem principalmente dos orbitais  $2p$  do átomo de Be substitucional  $Be_O$  e dos átomos de Be vizinhos ao defeito. No entanto, o nível  $V_1$  está mais localizado sobre os átomos  $Be_2$  e  $Be_4$ , além do  $Be_O$ , enquanto que o nível  $V_2$  se localiza principalmente sobre o átomo substitucional e os vizinhos  $Be_1$  e  $Be_3$ . Para avaliar possíveis transições eletrônicas nesse sistema, vamos repetir essa mesma análise para os níveis vazios,

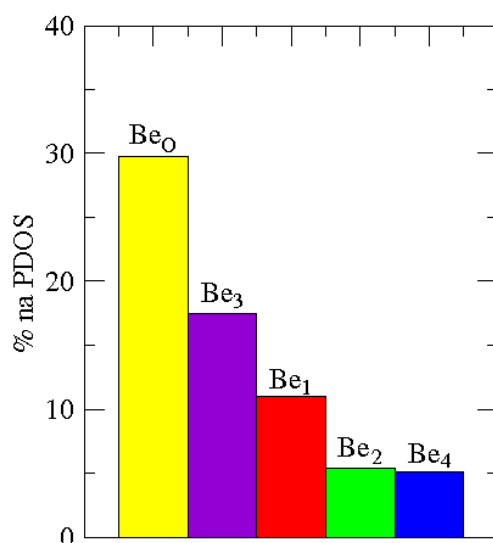


Figura 4.27: Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível de defeito  $V_2$ . A parte em amarelo representa o átomo substitucional  $Be_O$ , a parte em vermelho o átomo  $Be_1$ , o átomo  $Be_2$  é representado pela parte em verde, a parte em violeta representa o átomo  $Be_3$ , e a parte em azul o átomo  $Be_4$ .

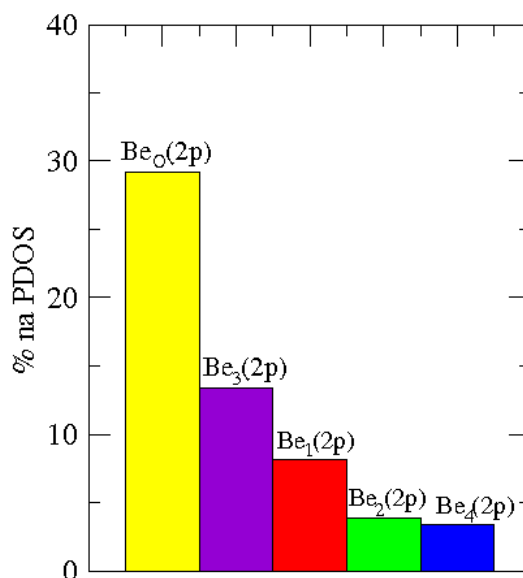


Figura 4.28: Histograma com as contribuições por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito  $V_2$ . Os orbitais  $2p$  do átomo substitucional  $Be_O$  são representados pela parte em amarelo, os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_1$  pela parte em vermelho, os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_2$  pela parte em verde, os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_3$  pela parte em violeta, e a parte em azul representa os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_4$ .

indicados como  $C_1$  e  $C_2$  na estrutura de bandas (ver figura 4.22).

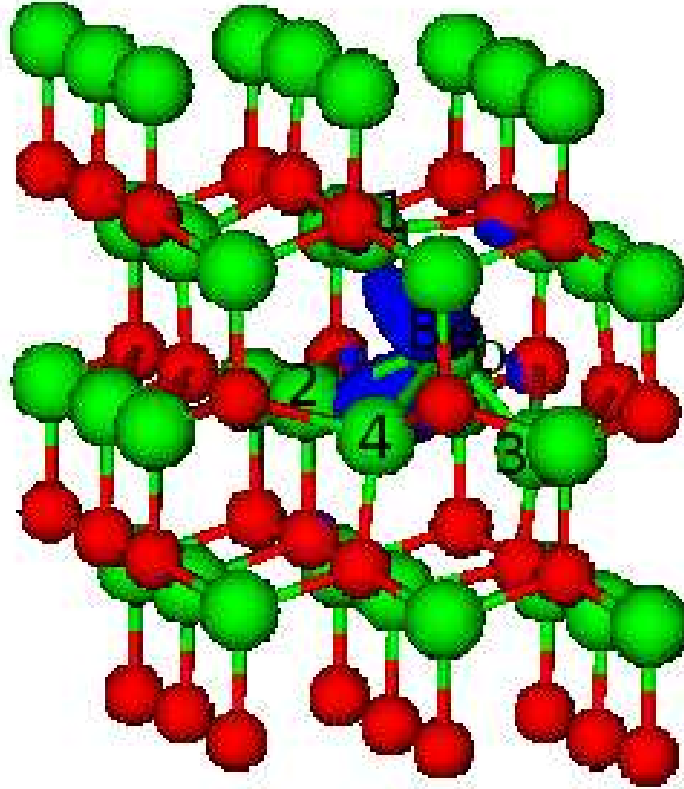


Figura 4.29: Densidade de carga calculada sobre todos os pontos  $\vec{K}$ , na região de energia do nível de defeito  $C_1$ . Os átomos de Be são representados pelas esferas verdes, os átomos de O pelas esferas vermelhas, e a densidade de carga é representada na cor azul. A isosuperfície utilizada foi obtida com um isovalor de  $0,2 e/\text{Å}^3$ .

Analisando a densidade de carga calculada usando todos os pontos  $\vec{K}$  do processo de autoconsistência e na região de energia do nível  $C_1$ , verificamos que esta se concentra principalmente entre o átomo  $Be_O$  e os átomos vizinhos  $Be_1$  e  $Be_2$ , como pode ser visto na figura 4.29. Há uma pequena dispersão sobre alguns átomos de O localizados nas proximidades do defeito, mas a concentração da densidade de carga sobre esses átomos é pequena se comparada àquela observada sobre os átomos de Be citados acima. Nos átomos vizinhos  $Be_3$  e  $Be_4$ , assim como sobre átomos de Be e O mais afastados não observamos nenhuma densidade de carga.

O cálculo da PDOS apresenta resultados coerentes com os obtidos através da densidade de carga, mostrando que há uma maior contribuição na DOS do nível  $C_1$  exatamente daqueles átomos sobre os quais foi observada a densidade de carga. Apresentamos estes resultados através de um histograma, como vemos na figura 4.30, onde observamos que o átomo substitucional  $Be_O$ , representado pela parte em amarelo, têm a principal contribuição na DOS do nível  $C_1$ , com 26,9%, enquanto que o átomo  $Be_1$ , em vermelho, contribui com 10% e o átomo  $Be_2$ , em verde no

histograma, contribui com 12,4%. Os átomos vizinhos  $Be_3$  (em violeta) e  $Be_4$  (em azul) apresentam uma contribuição menor, de 1,7% e 5,1%, respectivamente.

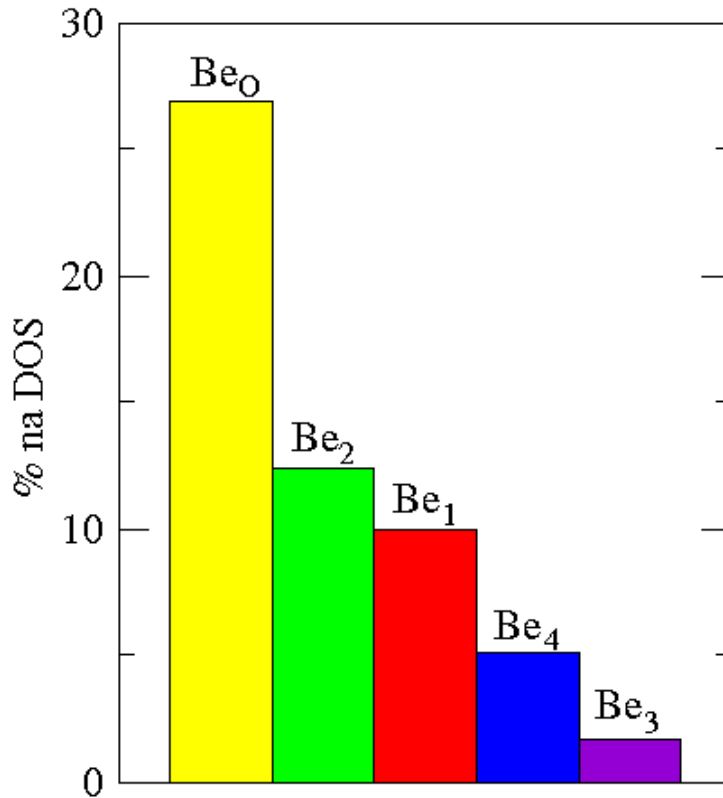


Figura 4.30: Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível de defeito  $C_1$ . A parte em amarelo representa a contribuição do átomo substitucional  $Be_O$ , a parte em vermelho representa a contribuição do átomo  $Be_1$ , a parte em verde representa a contribuição do átomo  $Be_2$ , a contribuição do átomo  $Be_3$  é dada em violeta, e a contribuição do átomo  $Be_4$  em azul.

Essa mesma análise foi feita para os demais átomos da estrutura, e observamos que os átomos de O segundos vizinhos contribuem com cerca de 4% cada, enquanto que para átomos de Be e O mais afastados do defeito obtivemos uma contribuição de cerca de 1% por átomo. Da análise conjunta dos resultados da densidade de carga e da PDOS, concluímos que o nível  $C_1$  é originário dos átomos  $Be_O$ ,  $Be_1$  e  $Be_2$ , e para obter uma informação ainda mais completa, analisamos mais detalhadamente a PDOS, avaliando agora a contribuição por orbital eletrônico.

O nível  $C_1$  é originário dos orbitais  $2p$  dos átomos  $Be_O$ ,  $Be_1$  e  $Be_2$ , conforme pode ser verificado no histograma da figura 4.31. A parte em amarelo no histograma corresponde aos orbitais  $2p$  do átomo substitucional, que contribuem com 25,2%, sendo a contribuição dos orbitais  $2p$  do átomo  $Be_2$ , representados pela parte em verde, de 8,2%, e dos orbitais  $2p$  do átomo  $Be_1$ , representados pela parte em vermelho, de 7,3%. Para os orbitais  $2s$ , tanto dos átomos de Be quanto dos átomos de O, não observamos uma contribuição significativa, tendo assim o nível  $C_1$  um caráter do

tipo  $p$ .

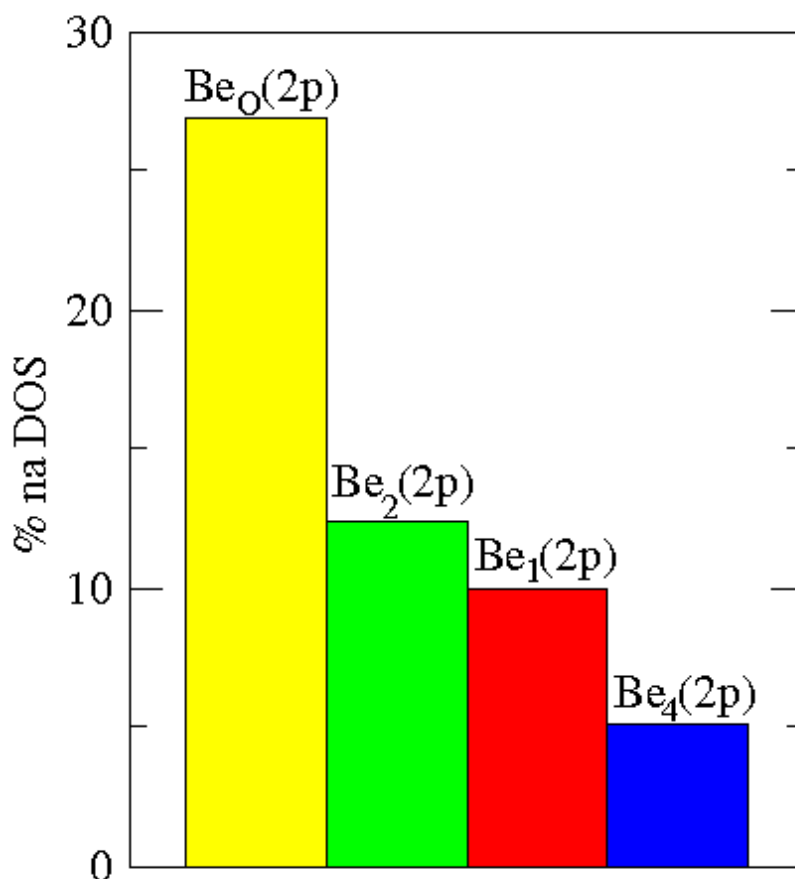


Figura 4.31: Histograma com as contribuições por orbital eletrônico na DOS do nível de defeito  $C_1$ . A contribuição dos orbitais  $2p$  do átomo substitucional  $Be_O$  é representada em amarelo, a contribuição dos orbitais  $2p$  do átomo  $Be_1$  está em vermelho, a parte em verde representa os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_2$ , e a parte em azul representa a contribuição dos orbitais  $2p$  do átomo  $Be_4$ .

Finalizando para o antissítio  $Be_O$  na estrutura wurtzita do BeO, vamos analisar agora o nível de defeito  $C_2$ . Na figura 4.22, vimos que este nível está localizado nas proximidades do fundo da banda de condução, ocasionando uma maior dispersão desse nível se comparado aos outros níveis de defeito já estudados, conforme pode ser visto na figura 4.32, onde apresentamos a densidade de carga calculada sobre todos os pontos  $\vec{K}$ , na região de energia do nível  $C_2$ .

Observamos que há uma maior concentração da densidade de carga em duas regiões: entre o átomo substitucional  $Be_O$  e o átomo  $Be_1$ , e entre os átomos  $Be_2$  e  $Be_4$ . Vemos também uma pequena dispersão sobre o átomo  $Be_3$ , e sobre os átomos de O segundos e terceiros vizinhos.

Através da análise da PDOS, obtivemos uma informação mais clara da real contribuição de cada átomo na DOS do nível  $C_2$ , e representamos isto na forma de

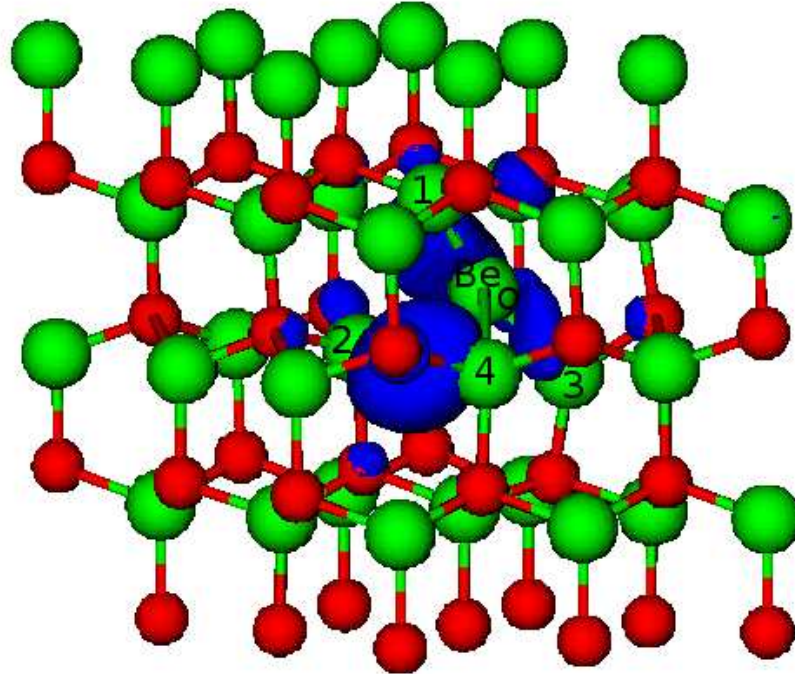


Figura 4.32: Densidade de carga calculada usando todos os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, na região de energia do nível  $C_2$ . As esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul. Usamos um isovalor de  $0,05 e/\text{\AA}^3$  para obter essa isosuperfície.

um histograma, conforme pode ser visto na figura 4.33. Essa análise mostra que os átomos  $Be_O$  e  $Be_4$  dão a maior contribuição na DOS desse nível, sendo o primeiro representado em amarelo, e contribuindo com 13,4%, e o segundo, representado em azul no histograma, com uma contribuição de 12,6%. Os vizinhos  $Be_1$ ,  $Be_2$  e  $Be_3$ , cujas contribuições são representadas no histograma pelas partes em vermelho, verde e azul, respectivamente, contribuem com cerca de 6%. Análise similar foi feita para átomos de O e Be mais afastados, e a única contribuição significativa observada foi a dos átomos de O segundos vizinhos, em torno de 5% por átomo, o que condiz com o que é observado na densidade de carga.

Para ter um maior entendimento sobre a origem do nível  $C_2$ , aprofundamos a análise da PDOS, considerando a contribuição por orbital eletrônico, como é mostrado na figura 4.34. Observamos que, a maior contribuição vêm dos orbitais  $2s$  do átomo substitucional, cuja contribuição é dada em amarelo, tendo 9,5% da DOS do nível  $C_2$ . Já os orbitais  $2p$  do átomo  $Be_4$ , representados pela parte em azul no histograma, contribuem com 8,9%. Os orbitais  $2p$  dos átomos  $Be_1$ ,  $Be_2$  e  $Be_3$  contribuem com cerca de 4% cada, como mostram as partes em vermelho, verde e violeta, respectivamente.

Semelhante ao observado para o nível de defeito  $V_1$ , no nível  $C_2$  a maior con-

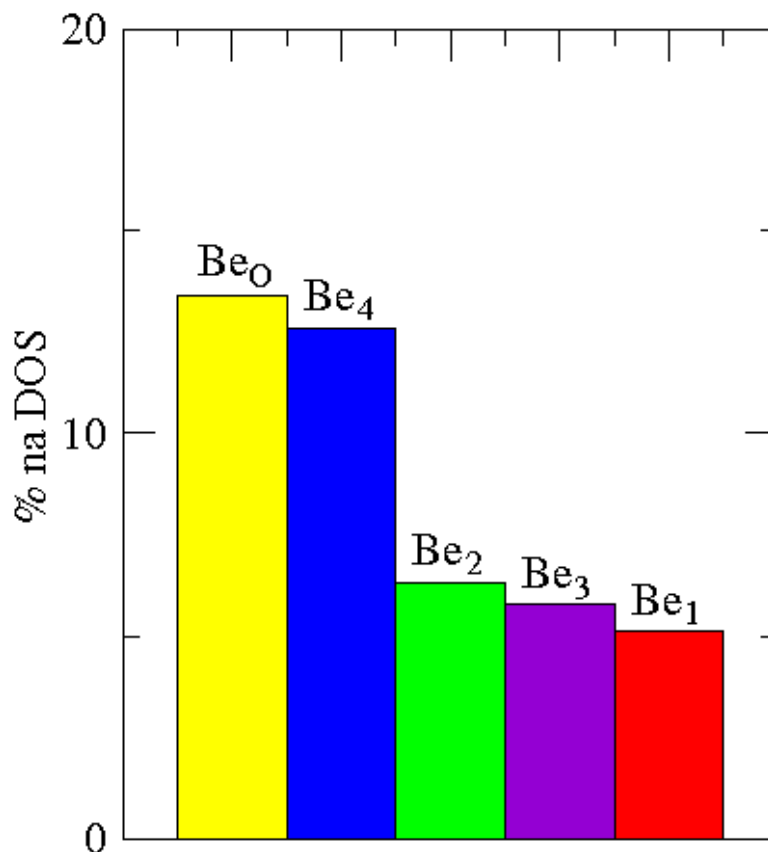


Figura 4.33: Histograma com as contribuições por átomo na DOS do nível  $C_2$ . A parte em amarelo representa a contribuição do átomo substitucional  $Be_O$ , a parte em vermelho a do átomo  $Be_1$ , a parte em verde a do átomo  $Be_2$ , a parte em violeta a do átomo  $Be_3$  e a parte em azul a do átomo  $Be_4$ .

tribuição por orbital eletrônico é dos orbitais  $2s$  do átomo  $Be_O$ , mas analisando a soma das contribuições, vemos que prevalece o caráter  $p$ .

Concluindo para o antissítio  $Be_O$  na estrutura wurtzita do BeO, vimos que devido a presença deste defeito, níveis são introduzidos na banda proibida, sendo dois níveis ocupados ( $V_1$  e  $V_2$ ) bem localizados sobre o átomo substitucional e sobre os seus vizinhos, e dois níveis vazios ( $C_1$  e  $C_2$ ) que apresentam uma maior dispersão, porém ainda provenientes do átomo  $Be_O$  e de seus vizinhos.

Das possíveis transições eletrônicas nesse sistema, a que tem uma maior probabilidade de ocorrer seria do nível  $V_2$  para o nível  $C_1$ , basicamente por duas razões. Primeiro porque são os níveis de defeito cujos autovalores de energia estão mais próximos, o que significa que é mais barato energeticamente para o sistema ocorrer esta transição do que qualquer outra; e além disso, esses níveis são originários de átomos diferentes, o que não viola as regras de transição.

Sempre salientamos que, a densidade de carga é calculada como uma média

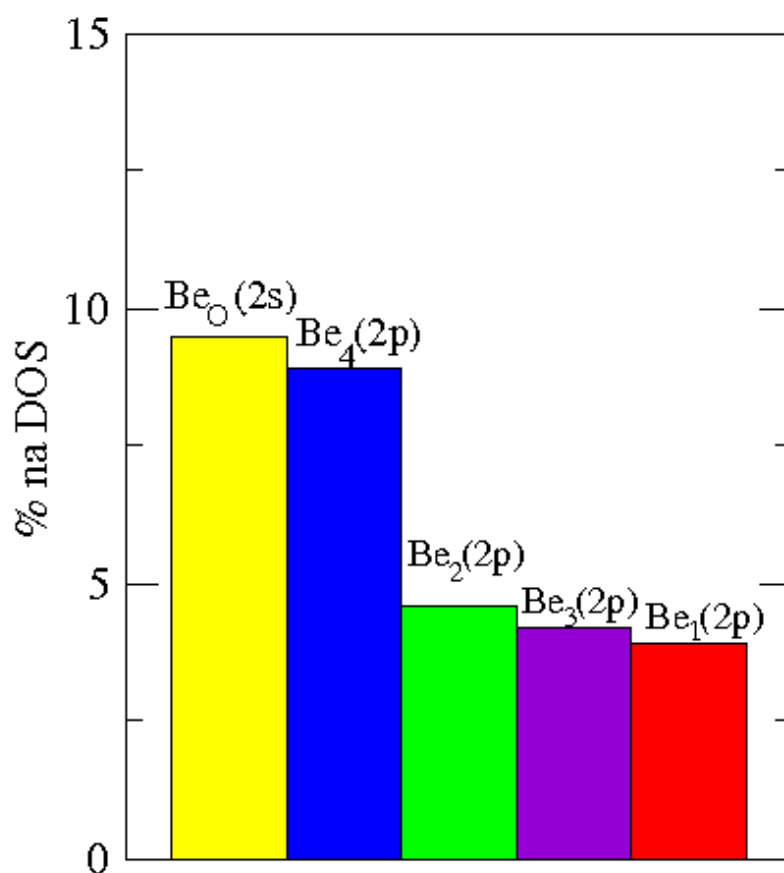


Figura 4.34: Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível  $C_2$ . A parte em amarelo representa a contribuição dos orbitais  $2s$  do átomo substitucional  $Be_O$ , e as contribuições dos orbitais  $2p$  dos átomos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$  são dadas pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente.

sobre todos os pontos  $\vec{K}$ , mas sabemos que uma transição entre dois níveis só pode ocorrer para o mesmo valor de  $\vec{K}$ , devido a conservação do momento linear. Como um exemplo, calculamos a densidade de carga para os níveis  $V_2$  e  $C_1$  no centro da zona de Brillouin, que é o ponto  $\vec{K} = (0, 0, 0)$ , ou ponto  $\Gamma$ , e mostramos que para esse ponto os dois níveis são bem localizados, como mostra a figura 4.35.

Com isso, temos uma evidencia mais forte de que pode ocorrer uma transição do nível  $V_2$  para o nível  $C_1$ , tornando o BeO na presença de um antissítio  $Be_O$  um material com possibilidades de aplicação em dispositivos óticos. Além disso, com o reduzido valor de gape ( $\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$ ) temos que este se comporta como um semiconductor com gape muito similar aos semicondutores usados na eletrônica. Na sessão seguinte, faremos uma análise similar para o antissítio  $Be_O$  na estrutura cúbica (blenda de zinco) do BeO.



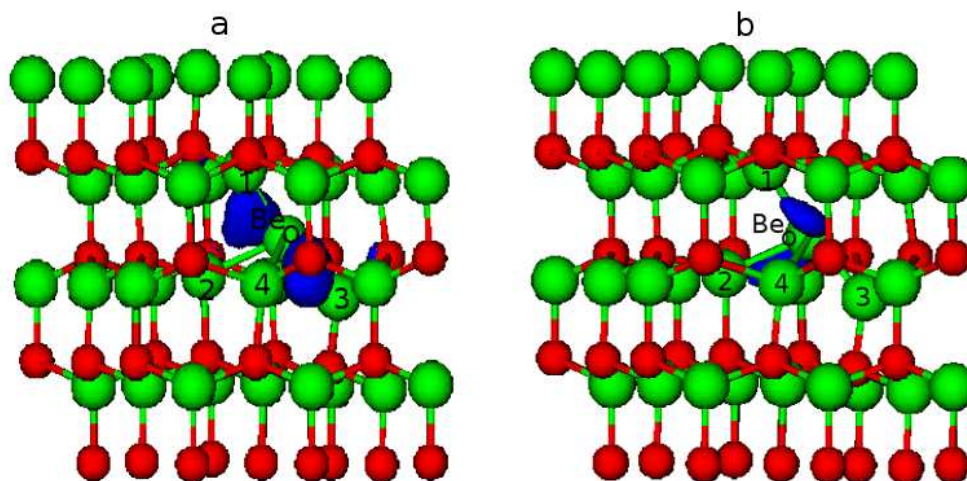


Figura 4.35: Densidade de carga calculada no ponto  $\Gamma$  para o nível de defeito  $V_2$  na parte (a), e na parte (b) para o nível  $C_1$ . Nas duas figuras as esferas vermelhas representam os átomos de O, as esferas verdes os átomos de Be, e a densidade de carga está na cor azul. A isosuperfície utilizada foi obtida com um isovalor de  $0,2e/\text{\AA}^3$  em ambos os casos.

### 4.3.2 Antissítio $Be_O$ na estrutura blenda de zinco do BeO

O procedimento para estudar o antissítio  $Be_O$  na estrutura cúbica (blenda de zinco) do BeO, é o mesmo utilizado para estudar este defeito na estrutura hexagonal (wurtzita), ou seja, remover um átomo de O da rede, colocando neste sítio um átomo de Be. Dessa forma, a célula unitária fica com 65 átomos de Be, e 63 átomos de O.

Com a retirada de um átomo de O, quatro átomos de Be que estavam ligados a ele ficarão com uma ligação pendente, que pode ser refeita com o átomo de Be substitucional, o qual denominamos de  $Be_O$ . A análise da estrutura atômica após a otimização, cuja representação é mostrada na figura 4.36, deve indicar de que forma esses átomos refizeram as suas ligações.

Ao contrário do que foi observado na estrutura da wurtzita, onde o átomo substitucional  $Be_O$  teve uma mudança apreciável na sua posição, no caso da estrutura da blenda de zinco ele permanece praticamente na sua posição inicial. O que observamos é um afastamento dos átomos vizinhos em relação ao sítio do defeito, ficando a distância entre o  $Be_O$  e seus vizinhos de  $1,90 \text{ \AA}$ , lembrando que antes da otimização era de  $1,63 \text{ \AA}$ .

Como a distância de ligação Be-Be no berílio metálico é de  $2,19 \text{ \AA}$ , a análise da configuração atômica após a otimização indica que o átomo  $Be_O$  forma ligações com os quatro átomos de Be vizinhos. No entanto, essa análise não é ainda conclusiva, mas o estudo das propriedades eletrônicas desse sistema deverá nos dar informações que permitam concluir algo a esse respeito.

O roteiro para analisar possíveis alterações nas propriedades eletrônicas, começa pelo cálculo da estrutura de bandas, onde a presença do defeito deve introduzir níveis na banda proibida. É o que de fato observamos, como pode ser verificado na estrutura de bandas da figura 4.37, onde um nível ocupado, indicado por  $V_1$ , e três

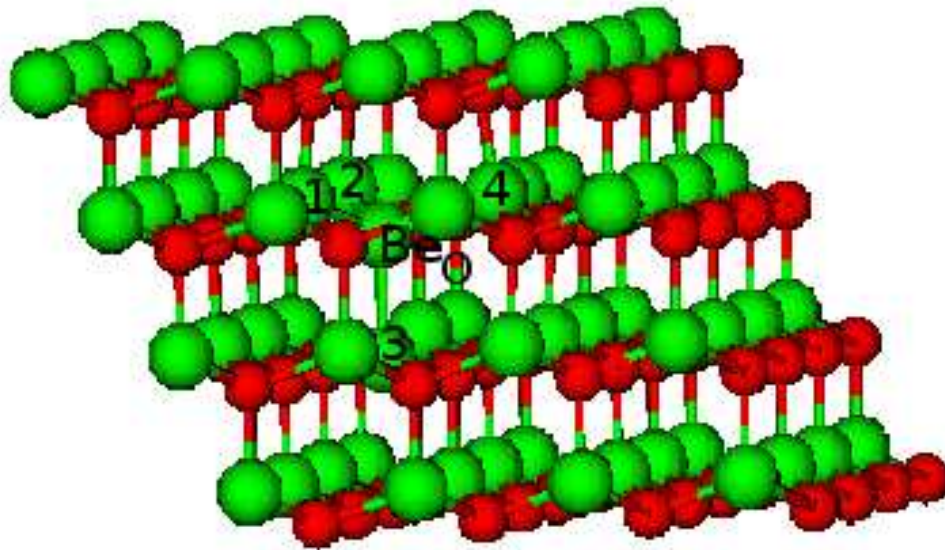


Figura 4.36: Estrutura atômica do cristal de BeO (blenda de zinco) na presença de um antissítio  $Be_O$  após a otimização. As esferas vermelhas representam os átomos de O e as esferas verdes representam os átomos de Be.

níveis parcialmente ocupados são introduzidos na banda proibida. A presença de níveis parcialmente ocupados faz com que o sistema tenha um caráter metálico, o que é interessante, já que a presença de um defeito do tipo  $Be_O$  altera profundamente as características do material.

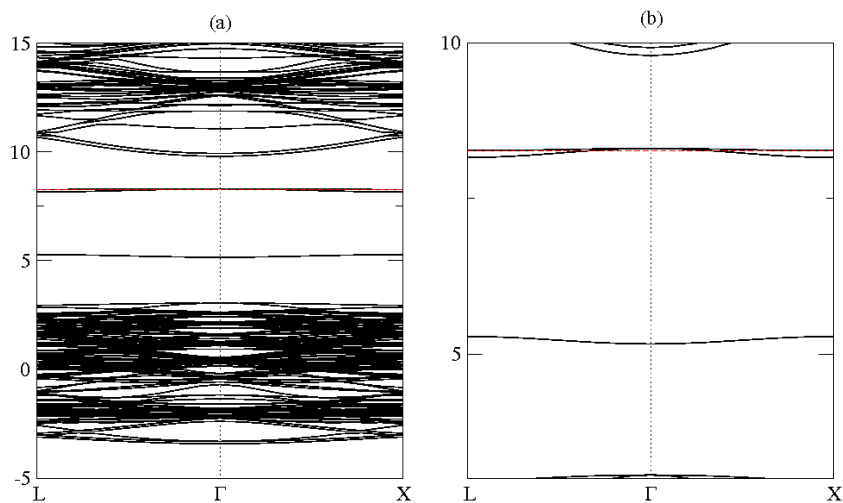


Figura 4.37: Estrutura de bandas do cristal de BeO na estrutura da blenda de zinco, quando um antissítio  $Be_O$  está presente. O nível de Fermi está indicado pela linha vermelha.

Avaliar a origem desses níveis de defeito, como já vimos anteriormente, significa calcular e analisar a densidade de carga e a densidade de estados eletrônicos pro-

jetada (PDOS) sobre os átomos. Novamente essa análise é feita para cada nível de defeito, primeiro para o nível ocupado  $V_1$ , e na sequência para os três níveis parcialmente ocupados.

A densidade de carga calculada na região de energia do nível  $V_1$ , utilizando todos os pontos  $\vec{K}$  do cálculo autoconsistente, mostra que este nível está localizado principalmente sobre o átomo substitucional  $Be_O$ , como pode ser verificado na figura 4.38. Observamos que a densidade de carga se distribui de maneira idêntica na região em torno do átomo  $Be_O$ , não estando mais direcionada a um dos átomos de Be vizinhos ao antissítio, indicando que o átomo substitucional forma ligações Be-Be com os seus vizinhos.

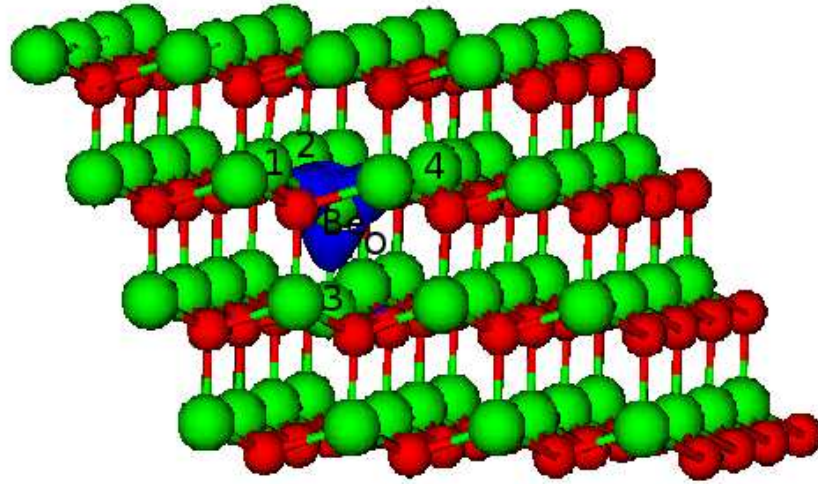


Figura 4.38: Densidade de carga na região de energia do nível de defeito  $V_1$ , calculada sobre todos os pontos  $\vec{K}$  usados no processo de autoconsistência. As esferas vermelhas representam os átomos de O, e as esferas verdes os átomos de Be. A densidade de carga é representada na cor azul. Utilizamos um isovalor de  $0,15 e/\text{\AA}^3$ .

Com o objetivo de determinar a real contribuição de cada átomo para o nível de defeito  $V_1$ , calculamos a PDOS sobre todos os átomos do sistema em questão, sendo os resultados deste cálculo apresentados na forma de um histograma, como mostrado na figura 4.39. O nível  $V_1$  é originário principalmente do átomo substitucional, que contribui com 34,4% na DOS desse nível, conforme mostra a parte em amarelo no histograma. Os átomos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$ , representados respectivamente pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul, contribuem com cerca de 6% cada.

Uma análise similar foi feita para os átomos de Be e O mais afastados do sítio do defeito, e nenhuma contribuição significativa foi observada, ficando em torno de 1% por átomo para segundos e terceiros vizinhos, e a partir dos quartos vizinhos não há nenhuma contribuição. Estes resultados são coerentes com o que é observado na densidade de carga, onde vimos que esta se concentra quase que exclusivamente sobre o átomo do antissítio  $Be_O$ .

Para tornar a informação sobre a origem do nível  $V_1$  mais completa, analisamos a PDOS de maneira mais aprofundada, considerando agora a contribuição por orbital

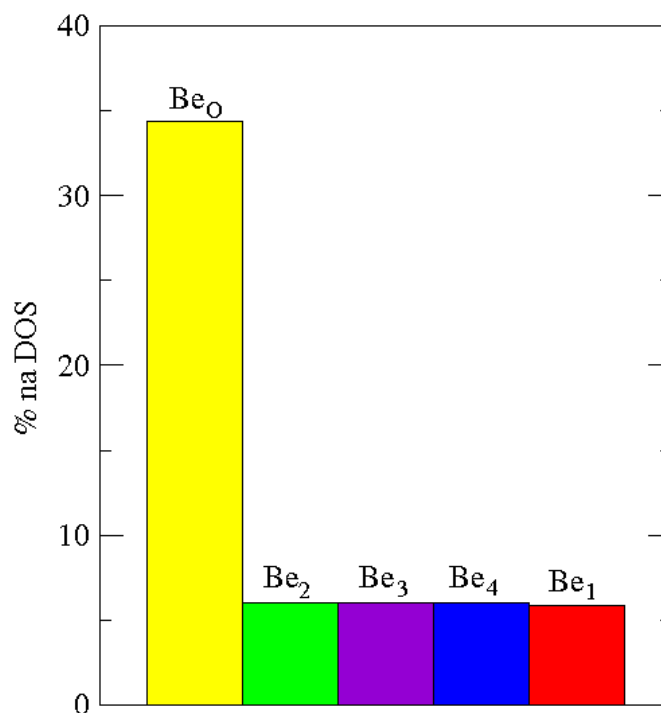


Figura 4.39: Contribuição por átomo na DOS do nível de defeito  $V_1$ . A contribuição do átomo substitucional está representada em amarelo, e a contribuição dos átomos vizinhos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$  é representada em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente.

eletrônico. No histograma da figura 4.40 apresentamos os resultados dessa análise, e concluímos que os orbitais  $2s$  do átomo substitucional, cuja representação está em amarelo, contribuem com 34,4% na DOS do nível  $V_1$ , o que faz com que esse nível tenha um forte caráter  $s$ . Os orbitais  $2p$  dos átomos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$ , respectivamente em vermelho, verde, violeta e azul, contribuem com 5% cada.

Concluindo para o nível  $V_1$ , vimos através do cálculo da densidade de carga que este é bem localizado sobre o átomo substitucional, e da densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) sobre os átomos, obtivemos que este nível se origina dos orbitais  $2s$  do átomo  $Be_O$ , com uma importante contribuição dos orbitais  $2p$  dos átomos vizinhos.

Agora vamos utilizar essas mesmas ferramentas para estudar os níveis de defeito parcialmente ocupados. Assim como foi observado para o antissítio  $O_{Be}$  na estrutura da blenda de zinco do BeO, os três níveis parcialmente ocupados têm autovalores de energia praticamente iguais, dificultando a análise individual de cada nível. Além disso, nos defeitos anteriormente discutidos, verificamos que o cálculo da densidade de estados projetada (PDOS) apresenta resultados bastante similares aos do cálculo de densidade de carga, o que justifica apresentarmos somente a PDOS para estes níveis.

Um cálculo da PDOS sobre cada átomo da estrutura, permite verificar a contribuição por átomo para a DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. Como

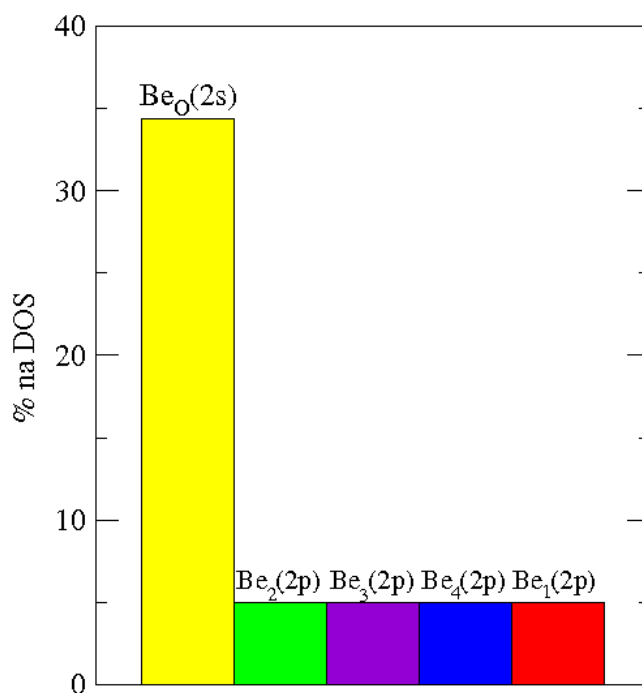


Figura 4.40: Contribuição por orbital eletrônico na DOS do nível  $V_1$ . A parte em amarelo representa os orbitais  $2s$  do átomo substitucional  $Be_O$ , e os orbitais  $2p$  dos átomos vizinhos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$  são representados, respectivamente, pelas partes em vermelho, verde, violeta e azul.

esses níveis estão muito próximos, fizemos uma média das contribuições de cada átomo na DOS dos três níveis, o que permite determinar a sua origem. Estes resultados estão representados na figura 4.41, onde podemos ver que, os níveis de defeito parcialmente ocupados são originários principalmente do átomo substitucional, cuja representação é dada pela parte em amarelo no histograma, correspondendo a 38% da DOS desses níveis. Os átomos vizinhos têm uma contribuição muito similar, de 7,9% para os átomos  $Be_1$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$ , indicados em vermelho, violeta e azul no histograma, e de 6,2% para o átomo  $Be_2$ , representado pela parte em verde.

Analisamos também os átomos de Be e O mais afastados do defeito, e verificamos uma contribuição em torno de 1% por átomo para segundos e terceiros vizinhos, enquanto que praticamente nenhuma contribuição foi observada a partir dos quartos vizinhos.

Completando a análise dos níveis parcialmente ocupados, determinamos a partir da PDOS de quais orbitais esses níveis são originários, e constatamos que os orbitais  $2p$  do átomo substitucional  $Be_O$  contribuem com 37,7% na DOS dos níveis parcialmente ocupados. Além disso, os orbitais  $2p$  dos átomos de Be vizinhos, contribuem com 6,1% cada, de modo que estes níveis apresentam um caráter essencialmente do tipo  $p$ . Não observamos uma contribuição relevante para os orbitais  $2s$ , nem para orbitais  $2p$  de átomos de Be e O mais afastados do defeito. Estes resultados são apresentados no histograma da figura 4.42.

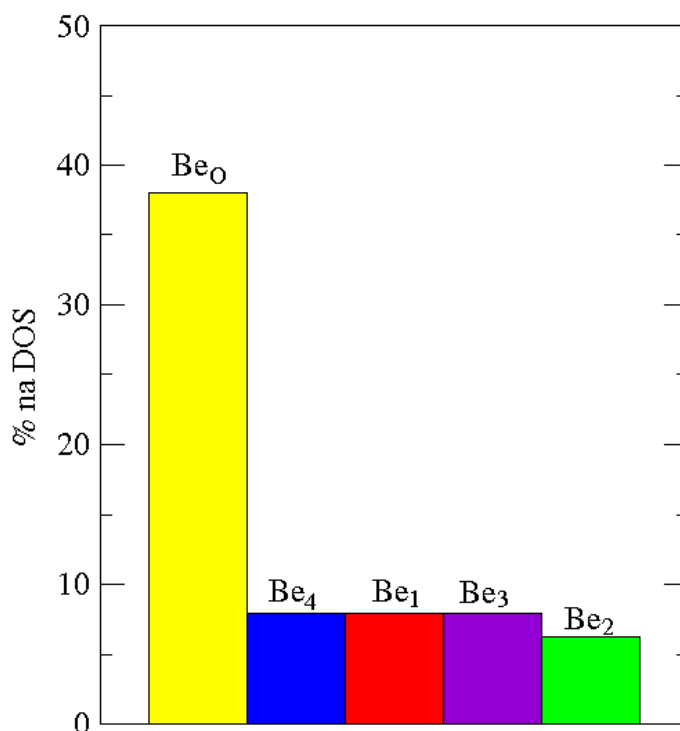


Figura 4.41: Contribuição por átomo na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. Em amarelo temos a contribuição do átomo  $Be_O$ , e a contribuição dos átomos vizinhos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$  está em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente.

Concluindo, para o antissítio  $Be_O$  na estrutura da blenda de zinco do BeO, vimos que a presença deste defeito introduz níveis na banda proibida, um ocupado e três parcialmente ocupados, sendo que estes últimos conferem um caráter metálico ao sistema. Analisando os nossos resultados para cálculos de densidade de carga e PDOS, observamos que os níveis de defeito são fortemente localizados, especialmente sobre o átomo substitucional e sobre os átomos de Be vizinhos.

O comportamento metálico do sistema não deve ser perdido se uma célula unitária maior for utilizada, já que as nossas análises mostraram que os níveis responsáveis por esse caráter metálico estão fortemente localizados, o que indica que o tamanho da célula não influenciará na estrutura eletrônica.

Os resultados obtidos para este defeito mostram que, dependendo da estrutura que considerarmos, no nosso caso wurtzita ou blenda de zinco, as alterações nas propriedades do sistema são diferentes. Na estrutura da wurtzita, observamos que o átomo substitucional  $Be_O$  tem um deslocamento considerável após a otimização, e já na estrutura blenda de zinco esse átomo substitucional praticamente não altera a sua posição na estrutura.

Da mesma forma, quando observamos as propriedades eletrônicas, vimos que no caso da wurtzita permanece o caráter semicondutor, com uma forte redução no *gap*, enquanto que no caso da blenda de zinco, o sistema passa a ter um comportamento metálico na presença de um antissítio  $Be_O$ . Como iremos discutir com mais

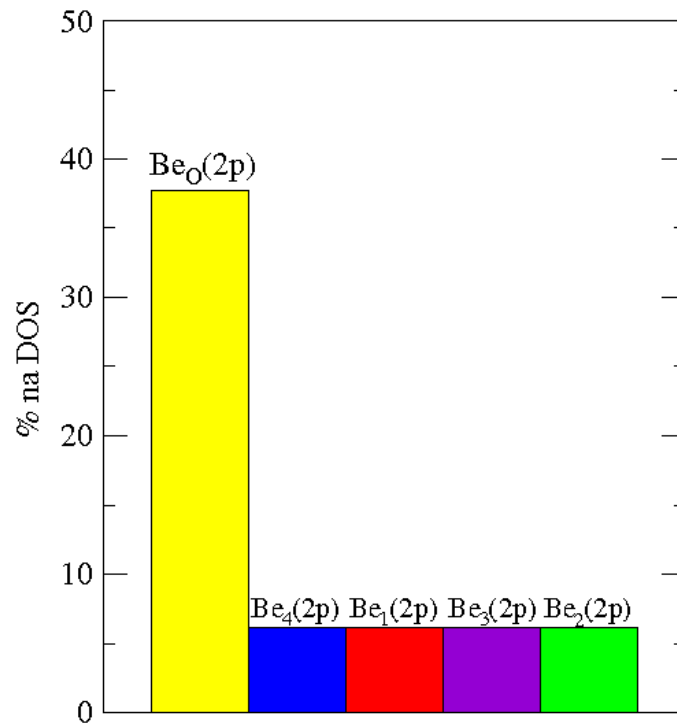


Figura 4.42: Contribuição por orbital eletrônico na DOS dos níveis de defeito parcialmente ocupados. A parte em amarelo representa a contribuição dos orbitais  $2p$  do átomo substitucional  $Be_O$ . As contribuições dos orbitais  $2p$  dos átomos vizinhos  $Be_1$ ,  $Be_2$ ,  $Be_3$  e  $Be_4$  são representadas em vermelho, verde, violeta e azul, respectivamente.

detalhes adiante, os dois antissítios estudados,  $O_{Be}$  e  $Be_O$ , introduzem mudanças muito similares no BeO.

# Capítulo 5

## Conclusão

Usando cálculos de primeiros princípios, dentro da Teoria do Funcional da Densidade, com a aproximação LDA para o termo de troca e correlação, ondas planas para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham e pseudopotenciais de norma não conservada, realizamos cálculos da estabilidade e da estrutura eletrônica para o cristal de BeO, onde simulamos o material nas estruturas da wurtzita e da blenda de zinco. Nossos cálculos apontam a wurtzita como a estrutura mais estável para o BeO, o que está de acordo com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Obtivemos os parâmetros geométricos que minimizam a energia do sistema, para as duas estruturas, utilizando células unitárias de 2 (para a blenda de zinco) e 4 (para a wurtzita) átomos.

Estudamos também defeitos nativos presentes nestas estruturas, do tipo vacância e antissítio, utilizando células unitárias maiores, de 72 átomos para a wurtzita e de 128 átomos para a blenda de zinco. No caso das vacâncias, há duas possibilidades: a vacância de Be e a vacância de O, e obtivemos que ambas possuem energia de formação menor quando presentes na estrutura wurtzita do BeO, se comparadas a estrutura da blenda de zinco. Observamos que a presença da vacância de Be, em ambas estruturas estudadas, dá um caráter metálico ao BeO, introduzindo três níveis de defeito parcialmente ocupados na banda proibida do BeO. Já na presença de uma vacância de O, o BeO mantém o caráter semicondutor, mas com uma redução significativa do *gap* de energia, e nas duas estruturas, observamos níveis de defeito no *gap*, sendo que um nível de defeito está ocupado e três níveis estão vazios. Cálculos da densidade de carga e da PDOS (densidade de estados eletrônicos projetada) mostraram que estes níveis são bem localizados sobre os átomos de Be vizinhos à vacância de O, e como os níveis ocupados e vazios não são originários do mesmo átomo, o BeO contendo uma vacância de O pode ser empregado em dispositivos óticos e eletrônicos, já que as transições entre estes níveis provavelmente são permitidas.

Para os antissítios, há também duas possibilidades: um átomo de Be no sítio de um átomo de O (antissítio  $Be_O$ ), e um átomo de O no sítio de um átomo de Be (antissítio  $O_{Be}$ ). Novamente, as menores energias de formação foram obtidas quando os defeitos estavam presentes na estrutura da wurtzita, se comparada a estrutura da blenda de zinco. Para os dois antissítios na estrutura da wurtzita do BeO, os



resultados foram semelhantes. O caráter semicondutor do material é mantido, e níveis de defeito são introduzidos na banda proibida, sendo dois ocupados e dois vazios, o que provoca a redução do *gap* de energia. Através de cálculos de densidade de carga e PDOS, mostramos que esses níveis são bem localizados sobre os antissítios e seus vizinhos, e como os níveis ocupados e vazios têm origem em átomos diferentes, transições eletrônicas entre estes níveis provavelmente são permitidas. Isto indica que, as propriedades óticas do BeO podem estar associadas a presença de antissítios.

Quando presentes na estrutura da blenda de zinco do BeO, os antissítios  $Be_O$  e  $O_{Be}$  alteram o caráter do material de semicondutor para metálico. O antissítio  $O_{Be}$  introduz três níveis parcialmente ocupados no *gap*, e o antissítio  $Be_O$  também introduz três níveis com essas mesmas características, além de um nível ocupado. A análise dos resultados obtidos com cálculos de densidade de carga e PDOS, mostram que esses níveis se originam dos próprios antissítios e dos átomos (de O para o antissítio  $O_{Be}$  e de Be para o antissítio  $Be_O$ ) vizinhos a eles.

Assim, vimos que a presença de defeitos nas estruturas wurtzita e blenda de zinco do BeO, altera significativamente as propriedades do material. O controle da inclusão desses defeitos, pode tornar o BeO um material útil na fabricação de dispositivos óticos e eletrônicos, já que há a possibilidade de ocorrerem transições óticas quando defeitos estão presentes, como mostraram nossos resultados.

Nossos resultados confirmam que o BeO é um material com grande potencialidade de ser utilizado em várias aplicações, não só pelas suas propriedades físicas como dureza, alta condutividade térmica, etc., mas também por apresentar propriedades bastante interessantes quando defeitos nativos (vacâncias e antissítios) estão presentes.

# Referências Bibliográficas

- [1] G.A. FEFFREY, G.S. PARRY e R.L. MOZZI. Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. I. Structures of Aluminum Nitride and Beryllium Oxide. **Journal of Chemical Physics** v. 25, n. 5, p. 1024, 1956.
- [2] K.J. CHANG, S. FROYEN e M.L. COHEN. The electronic band structures for zinblende and wurtzite BeO. **Journal of Physics C - Solid State Physics** v. 16, n. 18. p. 3475-3480, 1983.
- [3] K.J. CHANG e M.L. COHEN. Theoretical-study of BeO - structural and electronic properties. **Solid State Communications** v. 50, n. 6, p. 487-491, 1984.
- [4] H.J. MONKHORST e J.D. PACK. Special points for Brillouin zone integrations. **Physical Review B** v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [5] R.M. HAZEN e L.W. FINGER. High-pressure and high-temperature crystal-chemistry of Beryllium-oxide. **Journal of Applied Physics** v. 59, n. 11, p. 3728-3733, 1986.
- [6] C.J. PARK, S.G. LEE, Y.J. KO, K.J. CHANG. Theoretical study of the structural phase transformation of BeO under pressure. **Physical Review B** v. 59, n. 21, p. 13501-13504, 1999.
- [7] J.C. BOETTGER e J.M. WILLS. Theoretical structural phase stability of BeO to 1 TPa. **Physical Review B** v. 54, n. 13, p.8965-8968, 1996.
- [8] M.J. WEBER (ed.). Handbook of Laser Science and Technology. Cleveland, OH: CRC Press. v. 3, 1986.
- [9] G. KRESSE e J. FURTHMULLER. Efficient iterative schemes for *ab-initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B** v. 54, n. 16, p. 11169-11186, 1996.
- [10] A. CONTINENZA, R.M. WENTZCOVITCH e A.J. FREEMAN. Theoretical investigation of graphitic BeO. **Physical Review B** v. 15, n. 41, p.3540-3545, 1989.
- [11] B. BAUMEIER, P. KRUGER e J. POLLMANN. Structural, elastic, and electronic properties of SiC, BN, and BeO nanotubes. **Physical Review B** v. 76, n. 8, 2007.

- [12] P.B. SOROKIN, A.S. FEDOROV e L.A. CHERNOZATONSKII. Structure and properties of BeO nanotubes. **Physics of the Solid State** v. 48, n. 2, p. 398-491, 2006.
- [13] Z.R.R. TIAN, J.A. VOIGT, J. LIU, B. McKENZIE, M.J. McDERMOTT, M.A. RODRIGUEZ, H. KONISHI e H. XU. Complex and oriented ZnO nanostructures. **Nature Materials** v. 2, n. 12, p. 821-826, 2003.
- [14] A. JANOTTI e C.G. VAN de WALLE. Native point defects in ZnO. **Physical Review B** v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.
- [15] L.H. THOMAS. The calculation of atomic fields. **Proc. Cambridge Phil. Soc.** v. 23, n. 5, p. 542-548, 1927.
- [16] E. FERMI. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei** v. 6, p. 602-607, 1927.
- [17] K. HOHENBERG e W. KOHN. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review** v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [18] W. KOHN e J. SHAM. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [19] D. VANDERBILT. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B** v. 41, n. 11, p.7892-7895, 1990.
- [20] L. KLEINMAN e D.M. BYLANDER. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters** v. 48, n. 20, p.1425-1428, 1982.
- [21] D.J. CHADI e M.L. COHEN. Special points in Brillouin zone. **Physical Review B** v. 8, n. 12, p. 5747-5753, 1973.
- [22] R.C. DuVARNEY, A.K. GARRISON e R.H. THORLAND. Electron paramagnetic and nuclear double resonance of  $F^+$  centers in BeO single crystals. **Phys. Rev.** v. 188, n. 2, p. 657-661, 1969.
- [23] B. MAFFEO, A. HERVE e R. COX. EPR identification of neutral charge state of beryllium vacancy in irradiated BeO. **Solid State Communications** v. 8, n. 24, p. 2169-2171, 1970.
- [24] A.K. GARRISON e R.C. DuVARNEY. Electron-Nuclear-Double-Resonance study of the  $F^+$  center in BeO: interactions with the next-nearest-neighbor beryllium nuclei. **Physical Review B** v. 7, n. 10, p. 4689-4695, 1973.
- [25] B. MAFFEO e A. HERVE. ESR and ENDOR studies of holes trapped at cation vacancies in BeO. **Physical Review B** v. 13, n. 5, p. 1940-1959, 1976.

- [26] A.V. KRUZHALOV, V.Y. IVANOV, K.V. BAUTIN, O.V. RYABUKHIN, A.V. KOROTAEV E V.A. PUSTOVAROV. Metastable defects in beryllium oxide crystals. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A - Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment** v. 486, n. 1-2, p. 325-329, 2002.
- [27] G.D. WATKINS. Intrinsic defects in II-VI semiconductors. **Journal of Crystal Growth** v. 159, n. 1-4, p. 338-344, 1996.
- [28] I.R. SHEIN e A.L. IVANOVSKII. Vacancy-induced magnetism of beryllium monoxide. **Journal of Structural Chemistry** v. 48, n. 6, p. 1145-1147, 2007.
- [29] I.R. SHEIN, M.A. GORBUNIVA, YU.N. MAKURIN, V.S. KIIKO e A.L.IVANOVSKII. Magnetization of beryllium monoxide (BeO) without magnetic impurities: a first-principles study. **International Journal of Modern Physics B** v. 22, n. 28, p. 4987-4992, 2008.