

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA

Mažena Mackoit

BORO IR AZOTO VAKANSIJŲ h-BN TEORINIS TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų

studijų programa

Studentas:

Mažena Mackoit

Darbo vadovas:

dr. Audrius Alkauskas

Recenzentas:

dr. Ernestas Žąsinas

Katedros vedėjas:

prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2016

Turinys

1	Įvadas	2
2	Literatūros apžvalga	3
	2.1 Pagrindinės h-BN savybės	3
	2.2 h-BN auginimas	5
	2.3 Kvantinė emisija iš defektų	7
	2.4 Defektų taškinė simetrija	9
3	Darbo metodologija	12
	3.1 Tankio funkcionalo metodas	12
	3.2 Sukinio-poliarizuotos sistemos	14
	3.3 Pusiausvirosios geometrijos optimizavimas	15
	3.3.1 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimizacijos algoritmas	15
	3.4 Defektų formavimosi energija	17
	3.5 Programiniai paketai	19
	3.5.1 ABINIT	19
4	Rezultatai ir jų aptarimas	21
	4.1 Primityvaus narvelio sudarymas	21
	4.2 Konvergavimo testai ir struktūros geometrijos optimizavimas	22
	4.3 Tarpsluoksninio ryšio analizė	23
	4.4 Tūrinio h-BN juostinė sandara	24
	4.5 2D h-BN juostinė sandara	26
	4.6 h-BN supergardelė	27
	4.7 Konvergavimo tikslumo įvertinimas supergardelei su defektu	29
	4.8 Defektų dispersijos tyrimas	30
	4.9 Boro vakansija	32
	4.9.1 Neutrali boro vakansija	32
	4.9.2 Įkrauta boro vakansija	34
	4.10 Azoto vakansija	36
	4.10.1 Neutrali azoto vakansija	36
	4.10.2 Įkrauta azoto vakansija	37
	4.11 Boro ir azoto vakansijų atmainos	39
	4.12 Atrankos taisyklės optiniams šuoliams	39
5	Išvados	44
6	Rezultatų viešinimas	45
	Literatūros sąrašas	46
	Santrauka	50

1 Įvadas

Paskutiniu metu vis didesnis dėmesys skiriamas defektų tyrimams dėl jų galimo pritaikymo kvantiniam informacijos apdorojimui arba kvantiniams emiteriams [1]. Tinkamos medžiagos pasirinkimas yra ypač svarbus gerų kandidatų defektams paieškai [2]. Norint tirti kvantinius reiškinius labai svarbu valdyti pavienius defektus.

Šiandien vienas iš svarbiausių defektų yra NV centras deimante, kuris davė pradžią visai šiai tyrimų sričiai, kai 2004 m. pagaliau pavyko nuskaityti signalą kvantinio aido pavidalu iš vieno defekto [3]. Nepaisant pritaikymo galimybių spektro ir pasiektų rezultatų, deimanto naudojimas turės savo technologinių trūkumų ateities taikymuose. Šiuo metu deimanto mažas gabaliukas kainuoja lygiai tiek pat kiek švarus didelis gabalas SiC. Deimantą sunku pagaminti ir apdirbti.

Nuo 2010 m. prasidėjo kitų alternatyvių medžiagų paieškos, kuriose galėtume realizuoti panašią fizikinę sistemą. Novatoriškas kelias integruotai nanoelektronikai tai panašių optinių komponentų paieška dvidimensinėse medžiagose (2D) [4] [5] [6]. Kvantinės sistemos realizavimui reikalingi dideli draustinės juostos tarpai, kad optiniam inicializavimui galima būtų panaudoti matomos šviesos lazerius. Ne mažiau svarbus yra tokios susintetintos medžiagos stabilumas.

Nuo 2011 m. didelio susidomėjimo susilaukė heksagoninio boro nitrido (h -BN) lakštai plačiai kombinuojami su grafenu [7]. h -BN draustinis tarpas žymiai didesnis negu kitų 2D medžiagų [8], todėl šioje medžiagoje galima būtų sukurti gilus ir optiškai aktyvius defektus [2]. Taip pat šios medžiagos auginimo metodai yra labai gerai išvystyti [9], [10].

2015 ir 2016 m. mokslininkams pagaliau pavyko išmatuoti kvantinę emisiją kambario temperatūroje 3D ir 2D h -BN [11] [12]. Tačiau minėtuose darbuose nėra nagrinėjami defektai sąlygojantys šią emisiją. Taip pat paskutiniu metu pasirodė įdomių darbų, kuriuose numatomos pavienių defektų manipuliavimo galimybės, todėl ne tik defektų, bet ir jų krūvio būsenų nustatymas tampa ypač svarbus [13].

Tūrinio ir 2D h -BN auginimo metu neišvengiamai sukuriama taškiniai defektai tokie kaip boro ar azoto vakansijos (V_B, V_N), deguonies arba anglies priemaišos sudarančios kompleksus su minėtais defektais (pvz.: $[V_B-O_N]$, $[N_B-V_N]$) [14].

Apie tokių defektų tinkamumą kvantiniams emiteriams ar kvantiniam informacijos apdorojimui galima spręsti remiantis *ab-initio* metodu atliktais skaičiavimais, suteikiančiais daug naudingos informacijos apie mus dominančios medžiagos, kurioje yra defektas, savybes [15].

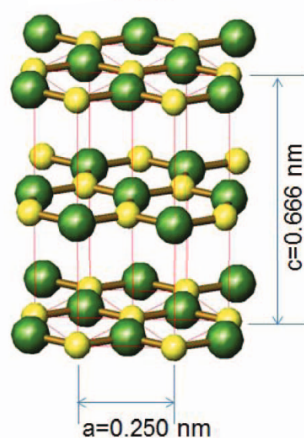
Darbo tikslas yra pritaikius *ab-initio* metodą atlikti nuoseklų pagrindinių h -BN defektų V_B ir V_N teorinį tyrimą.

Darbo uždaviniai: nustatyti defektų poliarizacijas; įvertinti leistinus perėjimus tarp defektų būsenų; suskaičiuoti defektų formavimosi energijas; bendrai ištirti tokius šių defektų kompleksus ir alternatyvias formas: $[V_B-O_N]$, $[N_B-V_N]$.

2 Literatūros apžvalga

2.1 Pagrindinės h-BN savybės

Boro nitridas (BN) - sintetinė medžiaga, kuri natūraliai gamtoje nėra aptinkama [14]. Šis dvinaris III-V grupės junginys panašiai kaip ir anglis turi kubinę ir heksagoninę struktūros atmainas. *h*-BN yra sluoksniuota izostrukūrinė grafitui medžiaga (t. y. šių medžiagų kristalinės struktūros yra panašios). Atskiras atomines plokštumas sudaro heksagoniniai žiedai, suformuoti iš B ir N atomų (1 pav.). Kovalentiniai ryšiai tarp atomų, formuojančių žiedus plokštumoje (σ -ryšys, sp^2 -hibridizacija), yra labai stiprūs. Tuo tarpu, tarp atominių plokštumų veikia silpnos van der Valso jėgos. Plokštumos yra sudėtos viena virš kitos be horizontalių poslinkių. Dėl didesnio azoto elektroneigiamumo, π -elektronas lokalizuotas ant azoto. Turime AA' sluoksnių išsidėstymą, nes boro ir azoto atomai keičiasi *vice versa* išilgai *c* ašies. Grafito, priešingai negu *h*-BN, yra AB plokštumų išsidėstymas. Nors boro nitridas ir anglies dariniai turi labai panašią kristalinę struktūrą, jų elektroninės savybės yra labai skirtingos, pvz.: *h*-BN yra netiesiatarpis dielektrikas, o grafitas yra pusmetalis [16]. Draustinio tarpo vertė siekia 5.955 eV [8], nors dėl žemos bandinių kokybės ankstesniuose darbuose gautos vertės buvo mažesnės. Taip pat, dėl stiprių kovalentinių ryšių, mechaninis stiprumas ir šiluminis laidumas išilgai plokštumos yra labai panašus į grafeno, bet cheminis stabilumas *h*-BN yra aukštesnis nei grafeno. Jis gali būti stabilus ore iki 1000 °C, grafenas iki 600 °C [17]. Dėl tokių savybių jis plačiai taikomas aukštos temperatūros keramikai [18].



1 pav. Sluoksniuota heksagoninio boro nitrido struktūra [19].

Kubinė boro nitrido (*c*-BN) atmaina turi į deimantą labai panašias mechanines, šilumines ir elektronines savybes. Kaip ir deimante, čia B ir N atomai koordinuoti tetraedriškai, turime sp^3 hibridizaciją. Deimantas ir *c*-BN yra dielektrikai. Aukštas jų šiluminis laidumas yra sąlygotas fononų. Dėl trumpo ryšio ilgio tai labai kieta medžiaga. BN gali būti ir superkietas heksagoninėje fazėje t.y. viurcito atmainoje (*w*-BN), kuri gaunama esant aukštam slėgiui, bet

ši atmaina mažiau stabili už *c*-BN. BN turi ir kitų atmainų pvz.: romboedrinę (*r*-BN), kuri panaši į *h*-BN, bet sluoksnių sudėjimas tokiu atveju yra ABC. Cheminio garų nusodinimo metu (CVD), parinkus temperatūras ir slėgį, gali vykti perėjimas iš *c*-BN į *r*-BN, o iš jos į *h*-BN [14].

Priešingai negu *c*-BN, *h*-BN yra minkšta medžiaga, kurios minkštumas sąlygotas jos sluoksniuotos heksagoninės kristalinės struktūros. Sluoksniuotas *h*-BN, nors mechanškai silpnesnis, turi didesnę cheminį ir mechaninį stabilumą už tokius tradicinius puslaidininkus kaip GaN ar AlN. Dėl savo anizotropinės struktūros (kuomet monosluoksnis bazinėje plokštumoje nėra lengvai sulaužomas, nes plokštumos ryšiai yra stiprūs, o tarp sluoksnių silpnesni), *h*-BN pasižymi įdomiomis optinėmis savybėmis, pvz.: didele eksitonų ryšio energija [8], [20]. Kietumas, elektrinis ir šiluminis laidumas žymiai didesni plokštumose negu statmenai joms. Priešingai negu *c*-BN ir *w*-BN, kuriose visos savybės yra homogeniškos ir izotropiškos.

Taip pat, *h*-BN pasižymi unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis tokiomis kaip mažas tankis, aukšta lydimosi temperatūra, stabilumas aukštoje temperatūroje, didelis šiluminis laidumas ir cheminis inertiškumas (1 Lentelė). Visos šios savybės padaro *h*-BN įdomia medžiaga skirtinguose elektronikos ir optoelektronikos taikymuose. Vieni iš įdomesnių taikymų tai neutronų detektoriai [21] ir gilaus UV šviestukai. Priklausomai nuo užaugintų *h*-BN kristalų kokybės buvo stebėta gilaus UV emisija nuo 215 iki 227 nm [20], [22], [8]. Taip pat jis pasižymi lubrikuojančiomis savybėmis. Plačiai taikomas kosmetikoje, skaidrioms membranoms, dielektriniam sluoksniams ir apsaugančioms dangoms. Išpopuliarėjus grafenui, *h*-BN pradėtas naudoti kaip padėklas, kuris duoda lygų ir plokščią paviršių reikalingą krūvininkų judriui padidinti aukštos kokybės grafeno elektronikoje, nes grafeno ir *h*-BN gardelių nesutapimas yra tik 1.3 % [23].

1 lentelė. Cheminės ir fizikinės *h*-BN, grafito, *c*-BN ir deimanto savybės [14], [8].

Savybės:	<i>h</i> -BN	grafitas	<i>c</i> -BN	deimantas
Kristalinė struktūra:	heksagoninė	heksagoninė	kubinė	kubinė
Gardelės konstanta (Å):	$a = 2.504$ $c = 6.661$	$a = 2.461$ $c = 6.708$	3.615	3.567
Tankis (g/cm ³):	2.34	2.2	3.45	3.515
E_g (eV):	netiesiatarpis 5.955	pusmetalas -	netiesiatarpis 6.4	netiesiatarpis 5.5
Elektrinis laidumas (($\Omega \cdot cm$) ⁻¹):	$a < 10^{-15}$ $c < 10^{-16}$	$a = 9.8 \cdot 10^{-4}$ $c = 4.1 \cdot 10^{-3}$	10^{-13}	10^{-18}
Šiluminis laidumas (W/mK):	$a = 63$ $c = 1.5$	$a = 250$ $c = 70$	400-700	2000
Ryšio ilgis (Å):	1.466	1.421	1.56	1.545
Lydimosi temperatūra (K):	3273	4200	3246	4500

Kombinacija puikių *h*-BN savybių kartu su galimybe sudėti pavienius jo sluoksnius ant skirtingų medžiagų atvers naujas galimybes 2D elektronikos ir optoelektronikos srityse.

2.2 h-BN auginimas

Dabartiniams taikymams reikalingi aukštos kokybės ir didelių matmenų pavieniai *h*-BN kristalai ir monosluoksniai. Iki šiol sėkmingiausiu būdu gauti pavienį *h*-BN kristalą laikomas auginimas iš tirpalų (pvz.: Mg-B-N tirpiklių sistema), tuo tarpu monosluoksnių auginimui plačiausiai naudojama CVD auginimo metodika.

Tūrinių kristalų auginimui yra testuojami skirtingi tirpikliai. Vienas iš sintezės būdų yra nešančiųjų medžiagų panaudojimas. Boro rūgštis (H_3BO_3) su amoniaku reaguoja esant nešančiosioms medžiagoms, tokioms kaip $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, CaO ar BN . Kitoks būdas, tai H_3BO_3 reakcijos su organiniais azoto junginiais (pvz.: karbamidu) azoto atmosferoje. N_2 atmosferoje reakcijos vyksta aukštesnėse temperatūrose (iki $2000\text{ }^\circ C$). Visos nesureagavusios medžiagos išplaunamos su metanoliumi. Deguonies priemaišos pašalinamos atkaitinimo metu [14].

Daug tirpiklių išbandyta tūrinio *c*-BN kristalizacijai prie aukšto slėgio ir aukštos temperatūros (HPHT) sąlygų, pvz.: Fe-Al, Co, Co-Al ir Ni-Al. HPHT sąlygos artimos *c*-BN/*h*-BN fazių pusiausvirai, t.y. pagaminamas dviejų fazių mišinys. Kristalo dydis mažesnis ir jautrumas tirpiklių orui ir drėgmei didelis. Atlikus tokią sintezę su Ni tirpikliu, gautų kristalų dydžiai mažesni, bet jie stabilesni.

Taigi, pagal anksčiau minėtus tyrimus sintezei vyksti reikalingos HPHT sąlygos. Bet pagal fazines diagramas *h*-BN fazė ties žemais slėgiais yra dominuojanti, todėl galime užauginti *h*-BN su tais pačiais tirpikliais žemesnėse temperatūrose. Vieni iš pirmųjų bandymų auginti *h*-BN kristalus atlikti naudojant ištirpintą borą silicio sraute N_2 atmosferoje. Atšaldžius mišinį nuo $1850\text{ }^\circ C$ temperatūros, buvo gauti 2 mm išilgai ir 0.02 mm storio kristalai. Tačiau, dėl anglies priemaišų, kristalai buvo pageltonavę ir turėjo didelę azoto vakansijų koncentraciją. Vėliau, vienas geresnių rezultatų auginime pasiektas panaudojus skirtingų rūšių tirpiklius (Ni, Ni-Mo, Ni-Cr). Aukštos kokybės ir didelių matmenų *h*-BN kristalai buvo gauti panaudojus Mg-B-N tirpiklio sistemą ir boro miltelius esant aukštam slėgiui [24].

Iki šiol cheminis garų nusodinimas (CVD) yra labiausiai paplitusia ir plačiausiai ištirta metodika kelių sluoksnių *h*-BN sintezėje. Šio proceso metu, prekursoriai turintys savo sudėtyje boro ir azoto, teka per reakcijos kamerą, kurioje jie atitinkamai kaitinami ir nusodinami cheminių reakcijų metu ant padėklo. Vieni iš plačiau naudojamų prekursorių tai BF_3 , BCl_3 , B_2H_6 su amoniaku. Tokių sluoksnių, pagamintų CVD metodu, kokybė priklauso nuo temperatūros, slėgio ir molinės prekursorių srauto spartos. Įprasta, kad šios reakcijos vyksta esant $1300\text{ }^\circ C$. Molinės srautų spartos koreguojamos siekiant užtikrinti stochiometrinį B-N nusodinimą.

Visai neseniai išplito CVD sintezė naudojanti tik vieną prekursorių, kurio sudėtyje yra ir B ir N, pvz.: borazolas, borazinas ir amonio boranas. Privalumai tokių pavienių prekursorių prieš dvigubus junginius: žemesnės reakcijos temperatūros ir nereikalingas prekursorių srauto spartų santykio optimizavimas. Taip pat, užteršimas ypač anglimi ir deguonimi tampa tikra problema, kai naudojame kompleksinius prekursorius [10].

Auginimas ant didelių plotų, kelių *h*-BN sluoksnių, įgyvendintas dar 2010 m., pasinaudojus cheminiu garų nusodinimu ant metalinių padėklų [9], [10]. Užauginus kelis *h*-BN monosluoksnius, juos galima perkelti ir ant kitų padėklų. CVD metu naudojami įvairūs prekursoriai, dažniausiai tokie kaip borazolas [9] arba borazinas [10], abiejų stochiometrija yra 1:1 (B:N). Šios CVD sintezės buvo atliktos esant normaliomis sąlygomis davė kelių sluoksnių *h*-BN, kurių storis siekė 5-50 nm. Pavienio *h*-BN sluoksnio užauginti taip ir nepavyko.

Tik 2012 m. pagaliau pavyko užauginti vieną *h*-BN sluoksnį ant Cu folijos. Tyrimo metu buvo pasinaudota žemo slėgio cheminiu garų nusodinimo būdu (LPCVD). Vienas iš tokios sintezės privalumų tas, kad toks augimas yra ribojamas paviršinės reakcijos ant Cu. Taip pat *h*-BN sluoksnio augimas mažai priklauso nuo padėklo geometrijos arba įleidžiamų dujų srauto [25]. Kaip prekursorius pasirinktas borazolas, kurio stabilumas tokiomis sąlygomis yra geresnis. *h*-BN sintezė vykdoma dviejų zonų šiluminėje sistemoje panaudojančioje borazolo miltelius [26].

Įdomu tai, kad pradinės užuomazgos *h*-BN buvo trikampio formos, o ne šešiakampio, kaip grafeno atveju (energetiškai azoto briaunos užbaigtos). Viskas dėl mažesnio gardelių atitikimo. Prailginus augimo laiką salelės suauga ir sudaro vientisą užbaigtą sluoksnį ant Cu. Folijos morfologija paveikia išsidėstymą ir tankį *h*-BN salelių, t.y. pagerinę Cu morfologiją, galėtume kontroliuoti sluoksnio augimą. Tokią briaunų augimo elgseną priklausomai nuo Cu orientacijos gerai išaiškinama DFT skaičiavimais. *h*-BN domenų kraštai linę būti išdėstyti išilgai aukštos krypties simetrijos katalizatoriaus paviršiuje. Vis dar tęsiami skaičiavimai fundamentiniam augimo mechanizmų supratimui [27].

2014 m. didelio ploto pavieniai sluoksniai buvo užauginti ir ant Pt folijos. Tokių sluoksnių ploto dydį riboja tik pačios Pt folijos plotas. Kaip prekursorius naudotas borazilo šaltinis, kuris kataliziškai suskyla ant Pt paviršiaus. Gautas sluoksnis dengė visą Pt foliją ($2 \times 5 \text{ cm}^2$). Tokių sluoksnių storis priklauso nuo slėgio ir Pt plokštuminės gardelės orientacijos, nes skiriasi katalitinių reakcijos centrų padėtis. Borazino skaldymas priklauso nuo kristalo orientacijos [28]

Kita alternatyva - pavienių sluoksnių auginimas ant Ni pasinaudojus $(\text{CIBNH})_3$ prekursoriumi. Šių ciklinių molekulių dėka gauti sluoksniai pasižymi labai maža defektų koncentracija [29]. Kitas būdas užauginti sluoksnius ant Ni folijos realizuojamas pasinaudojus jau molekuline pluoštelio epitaksija (MBE). Tai labai preciziškas auginimo sąlygų valdymas. Kuomet CVD remiasi molekulinio pirmtako skaidymu, kurio sparta stipriai sąlygota katalitinio padėklo ploto. Toks katalitinio proceso nebuvimas yra geras, jeigu norime užauginti vertikaliai sudėtas struktūras. Panaudojus organinius prekursorius su CVD galima *h*-BN užauginti ir ant Al_2O_3 ir ant 6H-SiC [30], [31]. 2013 m. įgyvendintas ir MOCVD auginimo būdas. Kiti būdai, tai mikromechaninė atskėlimo technika nuo *h*-BN kristalų su lipnia juosta [16].

Tūrinio ir 2D *h*-BN auginimo metu, gardelėje neišvengiamai sukuriama taškiniai defektai tokie kaip vakansijos, deguonies arba anglies priemaišos.

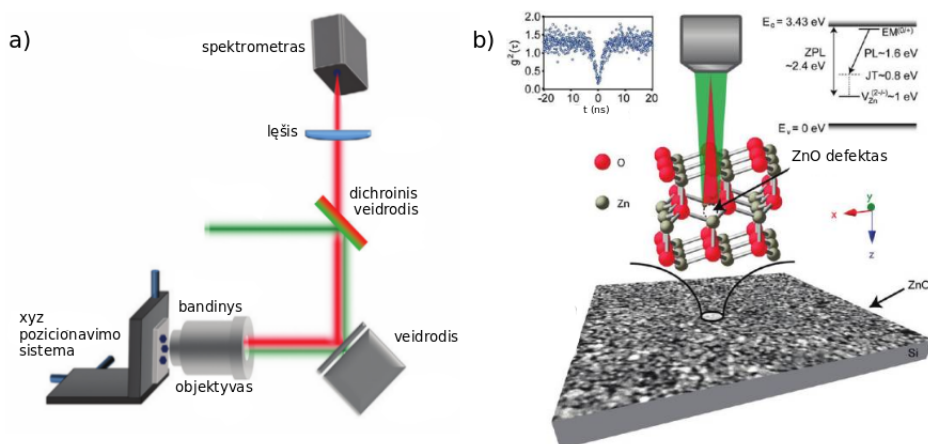
2.3 Kvantinė emisija iš defektų

Kvantinių įrenginių pagrindines sudedamąsias dalis sudarys atskiros pavienės fizikinės sistemos. Emisija iš tokių pavienių defektų (t.y. kvantinė emisija) yra labai svarbi norint realizuoti tokius kvantinius protokolus kaip kvantinė metrologija ar kvantinė kriptografija [32].

Atskirų pavienių defektų, sukurtų pagrindinėje medžiagoje (ang. *host*), emisijos ir sugerties spektruose stebimi du charakteringi signalai - befononinė linija, kuri siejama su befononiais šuoliais (ang. *zero phonon line*, ZPL) ir fononinė juosta, atsirandanti dėl fononinių pakartojimų (ang. *phonon side band*, PSB).

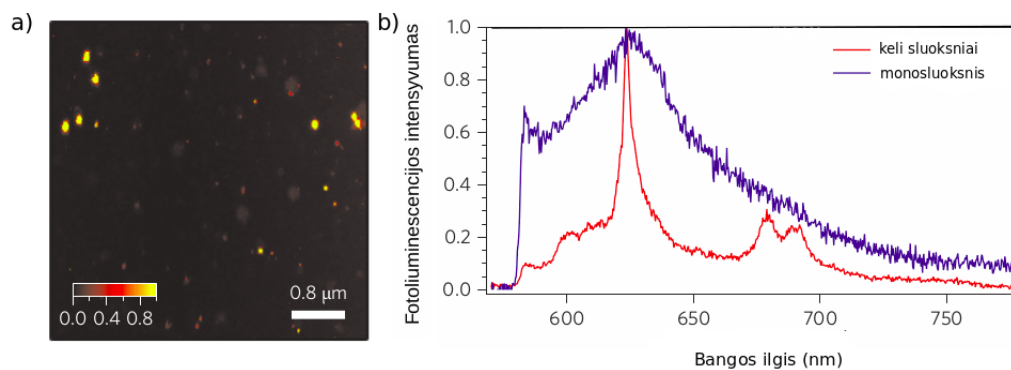
Jeigu medžiagoje sukursime daug defektų, kiekvienas iš jų prisidės savo ZPL ir PSB indėliu į emisijos spektrą. Pavienio defekto spektro forma gali išplisti dėl aplinkos poveikio (dėl defektus supančių atomų) ir energija reikalinga optiniams perėjimams įvykti pasikeis (Franko-Kondono principas). Kambario temperatūroje šiluminės energijos gali pakakti sukurti dideliame fononų skaičiui, todėl tikimybė įvykti ZPL perėjimui tokioje sistemoje sumažėja iki nulio. Būtent dėl šios priežasties pavienio fotono emisija dažniausiai stebima žemose temperatūrose.

Iki šiol, pasinaudojus konfokalinės mikroskopijos pagalba, kvantinę emisiją pavyko stebėti kambario temperatūroje tik plataus draustinio tarpo puslaidininkiuose, tokiuose kaip deimantas, silicio karbidas ar anglies nanovamzdėliai. Dvidimensinėse (2D) medžiagose tokia emisija buvo stebėta tik kriogeninėse temperatūrose.



2 pav. a) Konfokalinio matavimo eksperimentinė schema [11], b) ZnO paviršius žadinamas su 532 nm spinduliuote. Stebėta raudonoji emisija priskirta cinko vakansijai. Viršutinėje kairėje pusėje pateikta antros eilės koreliacijos funkcija su charakteringuoju minimumu patvirtinančiu vieno fotono emisiją. Viršutinėje dešinėje pusėje pateikta energijos lygmenų diagrama cinko vakansijai, nustatyta remiantis *ab initio* skaičiavimais [33].

2015 m. *T. T. Tran ir kt.* paskelbė, kad pagaliau jiems pavyko išmatuoti poliarizuotą ir ypatingai ryškią pavienio fotono emisiją iš 2D *h*-BN spalvinio centro kambario temperatūroje [11]. Stebėti pavieniai šviesūs luminescuojantys taškai, dalis kurių priskirta emisijai iš atskirų defektų (3 pav.).



3 pav. a) Skenuojančios konfokalinės mikroskopijos žemėlapis kelių sluoksnių h -BN, b) kambario temperatūroje išmatuoti kelių sluoksnių ir vieno sluoksnio h -BN FL spektrai (raudona ir mėlyna linijos atitinkamai). Žadinama su 532 nm šviesa [11].

Kaip matome fotoluminescencijos (FL) spektruose, išmatuotose tiek vienam tiek keliems h -BN sluoksniams, stebėta smailė ties 623 nm (1.99 eV) bangos ilgiu. Ši emisija priskirta pavienio defekto befononiam šuoliui. Kelių sluoksnių h -BN ZPL juosta yra žymiai siauresnė nei vieno sluoksnio. Taip pat spektre stebimas PSB dubletas su gerai atskirtomis smailėmis ties 680 nm ir 693 nm. Kadangi ZPL juostos stebėtos tik vienoje bandinio srityje, jos buvo priskirtos pavieniams defektams [11]. Tikėtina, kad šie emisijos šaltiniai yra su vakansijomis susiję defektai. Tikėtiniausi kandidatai: azoto vakansijos V_N , boro vakansijos V_B arba vakansijų kompleksai $N_B V_N$. Divakansijų tikimybė atmetama dėl jų nestabilumo. Vieno fotono emisija buvo patvirtinta panaudojus tą patį luminescencijos signalą, registruojant antros eilės koreliacijos funkcija. Stebėta ZPL forma yra asimetrinė, manoma, kad tai gali būti nulemta sąveikos su fononais. Siekiant įvertinti elektronų-fononų sąveikos įtaką, suskaičiuotas Debye–Waller (DW) faktorius kaip ZPL intensyvumo ir pilnutinės emisijos santykis. DW faktoriaus vertė siekė 0.82. Iki šiol tai didžiausia skelbta vertė kvantiniams šaltiniams [11]. Defektų centrai su dideliu DW faktoriumi labai naudingi daugelyje optoelektronikos, nanofotonikos ir bio-vaizdavimo taikymų, kur reikalingas aukštas signalo ir triukšmo santykis.

Atskirų defektų emisiją pavyko stebėti ir c -BN kristaluose. *S. Juodkazis ir kt.* išmatavo FL signalą iš tuštumų, sukurtų femtosekundinio lazerio impulsais c -BN. Žadinama su UV šviesa. Siaura FL smailė stebėta raudonoje srityje siejama su azoto vakansijų formavimusi [34].

2016 m. *T. T. Tran ir kt.* ištyrė tūrinio h -BN kristalo, užauginto HPHT metodu, optines savybes regimoje spektro srityje [12]. Žemiems žadinimams buvo naudojamas nuolatinės veikos (ang. *continuous wave*) 675 nm lazeris. Kvantinė emisija stebėta 770-900 nm srityje, kambario temperatūroje.

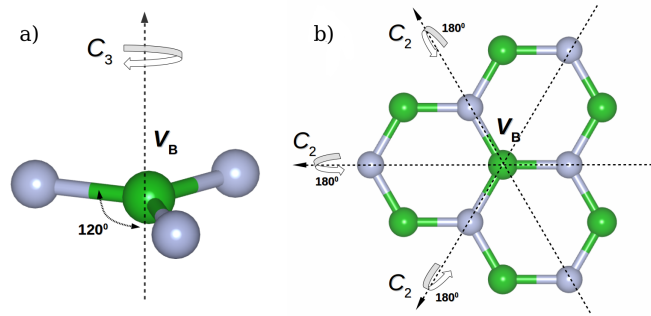
Per pastaruosius metus mokslininkams pagaliau pavyko išmatuoti kvantinę emisiją 3D [11] ir 2D h -BN [12]. Tačiau minėtuose darbuose nėra nagrinėjami defektai sąlygojantys šią emisiją. Paskutiniu metu pasirodė įdomių darbų, kuriuose numatomos pavienių defektų manipuliavimo galimybės [13], todėl ne tik defektų, bet ir jų krūvio būsenų nustatymas tampa ypač svarbus.

2.4 Defektų taškinė simetrija

Atomų simetrijos nagrinėjimas yra glaudžiai susijęs su grupių teorijos taikymu. Grupių teorija, aprašanti banginės funkcijos simetriją taškinių grupių simetrijos operacijų požiūriu, gali parodyti kokiomis simetrijos savybėmis pasižymi mūsų tiriama sistema.

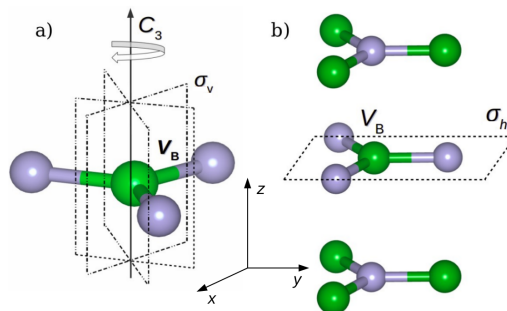
Boro arba azoto vakansijos įvedimas (V_B ir V_N atitinkamai) į tūrinį h -BN pažemina jo taškinę simetriją į D_{3h} . Įdomu paminėti, kad 2D h -BN taškinė simetrija yra lygiai tokia pati kaip ir tūrinės h -BN medžiagos turinčios taškinį defektą pvz.: vakansiją.

V_B ir V_N defektai, priklausantys D_{3h} simetrijos grupei, pasižymi 5 simetrijos elementais: tapatumo operacija E , posūkio ašimis $2C_3$ ir $3C_2$, atspindžiu veidrodinėse plokštumose $3\sigma_v$ ir σ_h . Tapatumo operacija E reiškia, kad nepaveikta atomų sistema sutampa su savimi. Tokioje sistemoje yra viena vertikalioji posūkio ašis. Vertikaliai per V_B (arba V_N) eina C_3 ašis, apie kurią sukant mūsų supergardenę 120° kampu, supergardenė sutaps pati su savimi. Taip pat yra C'_3 ašis, t.y. sukant 240° kampu irgi gausime tą patį vaizdą. Plokštumoje xy yra trys simetrijos ašys C_2 , aplink kurias pasukus, 180° kampu, gausime tą patį vaizdą (4 pav.).



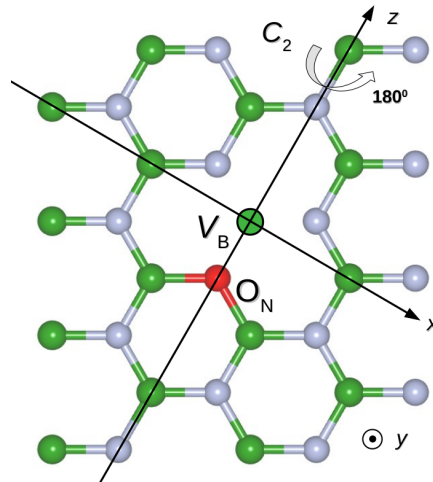
4 pav. Simetrijos ašys: a) C_3 ašis sukama 120° kampu apie vertikaliją ašį, b) trys C_2 ašys sukamos 180° kampu horizontalioje plokštumoje.

Supergardelei su boro vakansija egzistuoja trys vertikalios σ_v ir viena horizontali σ_h plokštumos, kurių atžvilgiu visi atomai yra išsidėstę simetriškai, t.y. kitose plokštumų pusėse turėsime jų veidrodinius atspindžius (5 pav.). Šios simetrijos operacijos (σ_v ir σ_h) sukeičia ekvivalentiškus atomus vietomis.



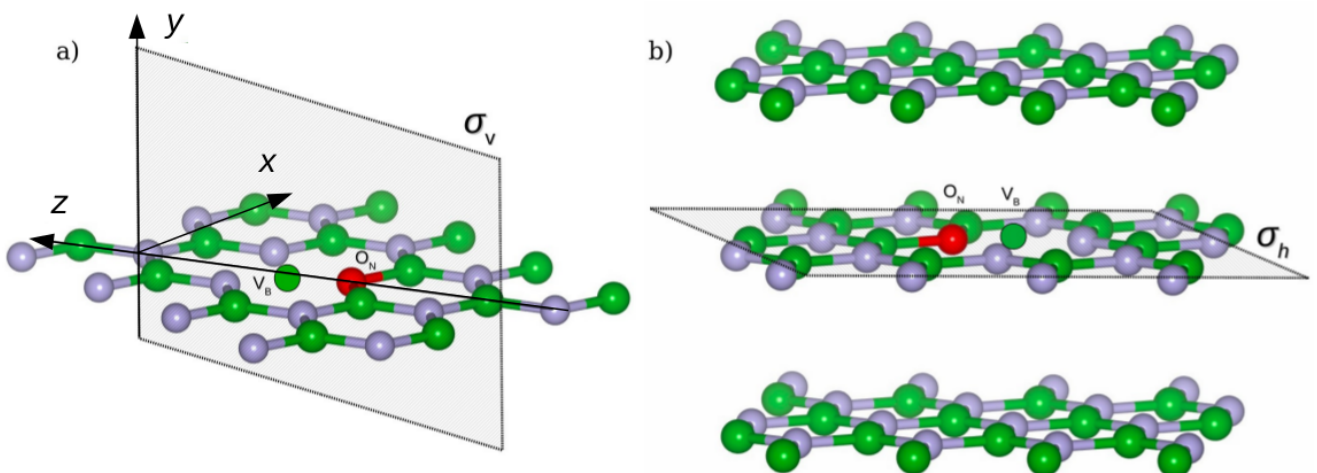
5 pav. Simetrijos plokštumos: a) trys σ_v plokštumos, b) viena atspindžio plokštuma σ_h .

Be boro ir azoto vakansijų, arba jų divakansijų $[V_B-V_N]$, h -BN auginimo metu, labai tikėtinos yra deguonies ir anglies priemaišos. Taip pat galimos ir kitokios boro vakansijos atmainos kaip pvz.: $[N_B-V_N]$, kai kaimyninis azotas užima boro vakansijos vietą. Susidarius boro vakansijos kompleksui su deguonimi $[V_B-O_N]$, arba migravus azotui ir sudarius $[N_B-V_N]$, taškinė grupės simetrija pamažėja iki C_{2v} . Ši simetrijos grupė pasižymi 3 simetrijos elementais: C_2 , σ_v ir σ_h . Tokioje sistemoje vietoj vieno simetrijos centro, turėsime horizontalią simetrijos ašį, einančią per šį defektą. Ši simetrijos ašis sutampa su horizontalia C_2 posūkio ašimi (6 pav.).



6 pav. h -BN lakštas su $[V_B-O_N]$ kompleksu. Simetrijos ašis sutampa su C_2 posūkio ašimi.

$[V_B-O_N]$ defektas turi po vieną atspindžių plokštumą vertikalia σ_v ir horizontalia σ_h kryptimis (7 pav.). Taip pat galime sudaryti veidrodinę posūkio ašį S_N , kuri susideda iš dviejų nuosekliai atliktų operacijų: $C_2 \times \sigma_h = S_2$.



7 pav. h -BN lakštas su $[V_B-O_N]$ kompleksu. Simetrijos ašis sutampa su C_2 posūkio ašimi.

Pagal h -BN branduolių slenkamųjų ir sukamųjų judesių simetriją skirtingoms simetrijos operacijoms galima sudaryti neredukuojamų įvaizdžių charakterių lenteles (2 lentelė, 3 lentelė).

Simetriški judesiai žymimi +1, antisimetriški -1. Nagrinėjant simetrijos operacijų matricinį atvaizdavimą C_{2v} grupei, galime išskirti šiai grupei keturis judėjimo tipus: judėjimą, kuris yra simetrinis visų simetrijos operacijų atžvilgiu (A_1); judėjimą simetrinį C_2 atžvilgiu ir antisimetrinį σ_v atžvilgiu (A_2); judėjimą antisimetrinį C_2 atžvilgiu bet simetrinį σ_v atžvilgiu (B_1); antisimetrinį judėjimą visų simetrijos operacijų atžvilgiu (B_2).

2 lentelė. C_{2v} taškinės simetrijos grupės charakterių lentelė.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_h	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

Lentelėje branduolių sukamasis judėjimas apie koordinatinių ašis žymimas R_x, R_y, R_z , slenkamojo judėjimo poslinkio dedamosios x, y, z . Simboliai A ir B parodo virpesių simetriškumą ir antisimetriškumą simetrijos ašies atžvilgiu, 1 ir 2 indeksai - virpesių simetriškumą ir antisimetriškumą σ_v atžvilgiu.

Tokiu pat būdu galima nagrinėti simetrijos operacijų matricinį atvaizdavimą D_{3h} grupei. D_{3h} turi du simetrijos tipų rinkinius: A'_1, A'_2, E' ir A''_1, A''_2, E'' . Šie rinkiniai skiriasi tarpusavyje savo simetrija σ_h plokštumos atžvilgiu. Keli simetrijos tipų rinkiniai egzistuoja tuomet, jeigu yra kelios tos pačios eilės posūkio ašys. E', E'' klasės simetrijoms priklauso du kartus išsigimę virpesiai e'_x, e'_y ir e''_x, e''_y .

3 lentelė. D_{3h} taškinės simetrijos grupės charakterių lentelė.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	
A'_2	1	1	-1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	0	(x, y)
A''_1	1	1	1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	0	(R_x, R_y)

Simetrijos nustatymas svarbus konstruojant molekulinės defekto orbitales. Pasinaudojus grupių teorija galima gauti kokybišką vaizdą, kuris leis suprasti bazinę simetriją ir elektroninių lygmenų fiziką, nes visos banginės funkcijos D_{3h} ir C_{2v} taškinės simetrijos grupės transformuojasi pagal šiuos neredukuojamus įvaizdžius. Analizuojant DFT skaičiavimais gautas bangines funkcijas galime nustatyti defekto būseną.

3 Darbo metodologija

Ab-initio metodai leidžia modeliuoti medžiagų sandarą, sluoksnių padėtis, įvairius galimų išorinių jėgų poveikius. Šiame skyriuje bus aptarta tankio funkcionalo teorija, kuria yra paremti darbo metu atlikti skaičiavimai. Taip pat trumpai bus aptartas naudotas programinis paketas, kuriame yra įdiegti šie metodai.

3.1 Tankio funkcionalo metodas

Pilnam kvantinės sistemos aprašymui sprendžiama Šredingerio lygtis, bet dėl daugelio kūnų problemos lygtį tenka spręsti apytiksliai. Didėjant nagrinėjamam atomų skaičiui sistemoje, kompiuterinių skaičiavimų sąnaudos auga eksponentiškai, todėl sukurti efektyvūs sprendimo būdai.

Kieto kūno fizikiniuose skaičiavimuose pagrindą sudaro skaičiavimai paremti tankio funkcionalo teorija (DFT). Tai vienas labiausiai išvystytų ir patikimiausių metodų atliekant kietojo kūno skaičiavimus, tyrinėjant medžiagų elektroninę struktūrą. Taip pat DFT metodas duoda gerus rezultatus optimizuojant geometrijos parametrus. Gaunamų skaičiavimų rezultatai daugeliu atveju yra labai artimi eksperimentiniams.

DFT pagrindą sudaro dvi Hohenbergo ir Kohno teoremos [35]. Pagal pirmąją teoremą, daugelio elektronų sistemos pagrindinės elektroninės būsenos savybės yra elektronų tankio funkcija. Kadangi elektronų tankis priklauso tik nuo trijų erdvinųjų koordinačių, vietoje $3N$ kintamųjų, mūsų sistema gali būti nusakyta 3 erdvinėmis koordinatėmis.

Pagal antrąją teoremą, elektronų tankis, kuris duoda energijos funkcionalo minimalią vertę, yra pagrindinės būsenos elektronų tankis. Minimali funkcionalo energijos vertė yra tiriamos sistemos pagrindinės būsenos energija [36]. Pagrindinės būsenos tankiui $n_0(\mathbf{r})$ galima suskaičiuoti atitinkamą pagrindinės būsenos banginę funkciją $\psi_0(\mathbf{r})$, t.y. banginė funkcija yra unikalus $n_0(\mathbf{r})$ funkcionalas.

DFT teorijoje pilnutinė tiriamos sistemos energija nagrinėjama kaip elektronų tankio funkcija:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

Čia $n(\mathbf{r})$ - elektronų tankio funkcija, $\psi_i(\mathbf{r})$ - banginė funkcija.

Sumavimas (1) atliekamas per visas elektrono bangines funkcijas $\psi_i(\mathbf{r})$, kurios užimtos elektronais. Sumavimo dėmuo susidedantis iš šių banginių funkcijų sandaugos nusako tikimybę, kad elektronas su atskira bazine funkcija $\psi_i(\mathbf{r})$ bus lokalizuotas padėtyje \mathbf{r} . Sandaugos faktorius 2 įvedamas atsižvelgus į Paulio draudimo principą. Pagal Paulio draudimo principą, kiekvieno elektrono banginė funkcija gali būti užimta dviem elektronais su skirtingais sukiniais. Šiuo specifiniu atveju nagrinėjame sistemą su suporuotais elektronais.

Kohnas ir Šamas (KS) parodė, kad elektronų tankis gali būti surastas išsprendus vieno elektrono tikrinių verčių lygčių rinkinį. Viendalelę KS tikrinių verčių lygtį sudaro:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Čia pirmasis hamiltoniano narys aprašo N nesąveikaujančių elektronų kinetinę energiją, $V_{ion}(\mathbf{r})$ - kuloninę sąveiką tarp elektronų ir branduolių, $V_H(\mathbf{r})$ - Hartrio potencialą, $V_{XC}(\mathbf{r})$ - funkcionalą, aprašantį elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus. Hartrio potencialas aprašo Kulono sąveiką tarp vieno elektrono (iš KS tikrinių verčių lygties (2)) ir pilnutinio elektronų tankio (1) (visi nagrinėjami elektronai, kuriems sprendžiamo Šredingerio lygtį):

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'. \quad (3)$$

Elektronas aprašytas KS lygtyse (2) įeina ir į pilnutinės energijos tankio išraišką Hartrio potenciale (3) (t.y. elektronas sąveikauja pats su savimi). Tokia elektrono sąveika neturi fizinės prasmės, todėl į bendrą KS lygtį yra įvedama korekcija, kuri atsižvelgia į šiuos efektus. Funkcionalas aprašantis elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus $V_{XC}(\mathbf{r})$ apibrėžiamas kaip:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (4)$$

Tiksli V_{XC} funkcionalo, aprašančio elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus, išraiška yra žinoma tik sąveikaujančioms homogeninėms elektronų dujoms. Pirmieji funkcionalai pateikiantys sistemos termocheminius duomenis, paremti nesąveikaujančių homogeninių elektronų dujų modelių, kur $n(\mathbf{r}) = const$, vadinami lokalaus tankio artiniu (LDA). Dabar plačiai naudojami apibendrinto gradiento artiniai (GGA). Elektronų tankio gradientas gali būti įskaitomas į funkcionalus skirtingai, todėl turime didelę GGA artinių įvairovę. Du plačiausiai taikomi GGA funkcionalai: *Pardew-Wang* (PW91) ir *Pardew-Burke-Ernerhof* (PBE). Taip pat, prie GGA artinio pridedami ir empiriniai duomenys, taip gaunami tikslesni funkcionalai pvz.: *Lee-Yang-Parro* (BLYP) [36].

Visi skaičiavimai atliekami suderintinio lauko (SCF) metodu. Pradžiai kaip atskaitos taškas pasirenkamas pradinis elektronų tankis $n(\mathbf{r})$. Tada pasinaudojus šiuo tankiu sprendžiamos KS lygtys (2) ir surandamos pavienių dalelių banginės funkcijos $\psi_i(\mathbf{r})$. Suradus bangines funkcijas skaičiuojamas naujas elektronų tankis ir lyginamas su pradiniu elektronų tankiu. Jeigu tankiai yra vienodi, surastas tankis atitinka pagrindinės būsenos elektronų tankį $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$, kuris toliau bus naudojamas pilnutinės energijos skaičiavimuose. Jeigu tankiai skirtingi, tankis pakeičiamas ir skaičiavimai kartojami iš naujo.

3.2 Sukinio-polarizuotos sistemos

Sukinio-polarizuoti skaičiavimai - svarbus įrankis tiriant magnetines kietojo kūno savybes. KS suporuotų elektronų atveju turime dvigubai užimtas molekulinės orbitales, t.y. apribotus uždarus apvalkalus. Tokie skaičiavimai vadinami nepolarizuotais, nes skirtingų sukinių orbitalės turi vienodas erdvinės ir sukinių dalis. Sistemoje, su įvestu defektu, elektronai nėra suporuoti, todėl tokiuose skaičiavimuose svarbu įvertinti susidariusį sukinio magnetinį momentą. Tokiems skaičiavimams Kohno ir Šamo teorija yra išplečiama įvedant elektroninį tankį, sudarytą iš dviejų nepriklausomų kanalų, su sukinių tankiu nukreiptu į viršų ir į apačią:

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \uparrow + n(\mathbf{r}) \downarrow. \quad (5)$$

Tokiu būdu KS tikrinių verčių lygtis atrodys:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + V_{XC}[n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow] \right\} \phi_{i,s}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,s} \phi_{i,s}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Tankio funkcija:

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^{N/2} |\phi_{i,s}(\mathbf{r})|^2. \quad (7)$$

Svarbu paminėti, kad tokioje sistemoje su defektu, skirtingų kanalų tankiai nebūtinai turi būti vienodi $n(\mathbf{r}) \uparrow \neq n(\mathbf{r}) \downarrow$. Sukinių polarizacija $\zeta(\mathbf{r})$ užrašoma kaip skirtingų kanalų, sukinyms į viršų ir į apačią, tankių skirtumas:

$$\zeta(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \uparrow - n(\mathbf{r}) \downarrow. \quad (8)$$

Kohno ir Šamo energijos funkcionalas lygus:

$$E_{KS}[n] = T[n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow] + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Čia $T[n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow]$ kinetinė energija:

$$T[n(\mathbf{r}) \uparrow, n(\mathbf{r}) \downarrow] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \phi_{i,s} | \nabla^2 | \phi_{i,s} \rangle. \quad (10)$$

Kaip matome, kinetinio ir elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus aprašančio funkcionalo (9) energijos yra skaičiuojamos kiekvienam sukinio kanalui $n(\mathbf{r}) \uparrow$ ir $n(\mathbf{r}) \downarrow$ atskirai. Tuo tarpu kuloninės sąveikos ir Hartrio potencialo energijos skaičiuojamos jau pilnutiniam sistemos tankiui $n(\mathbf{r})$. Atskiri elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus aprašantys operatoriai kiekvienam sukiniui užduoda skirtingus KS hamiltonianus. Tie patys hamiltonianai yra susieti su pilnutiniu tankiu $n(\mathbf{r})$ per Kulono operatorių šiuose hamiltonianuose, todėl turi būti sprendžiami vienu

metu, t.y. tos pačios SCF iteracijos metu.

3.3 Pusiausvirošios geometrijos optimizavimas

Pusiausvirošios geometrijos nustatymo algoritmai pagal naudojamą išvestinių informaciją skirstomi į nulinės eilės (pvz.: auksinės paieškos, kvadratinės aproksimacijos), pirmos eilės (pvz.: greičiausio nusileidimo) ir antros eilės (pvz.: Niutono, Niutono konjuguotų gradientų) metodus. Klasikiniai pusiausvirošios geometrijos optimizavimo metodai apsiriboja pirmos eilės išvestinėmis. Nors Niutono metodas yra efektyvesnis už greičiausio nusileidimo metodą, tačiau jis negarantuoja minimumo radimo (vietoj minimumo rasta padėtis gali būti maksimumas arba plokštuma). Vienas iš plačiau naudojamų algoritmų tai Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) metodas. BFGS yra viena iš Niutono metodo aproksimacijų arba konjuguotų gradientų metodo modifikacijų, ieškanti stacionaraus pilnutinės energijos taško. Šis skaitmeninis optimizavimas išsprendžia netiesinės optimizacijos problemas.

3.3.1 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimizacijos algoritmas

BFGS algoritmo tikslas yra relaksuoti sistemos geometriją, tokiu būdu optimizuojant pilnutinę energiją [37]. Atomų padėtys gardelėje kinta tol, kol pasiekama žemiausios pilnutinės energijos pusiausviroji padėtis E_{tot} , kuriai esant jėgos veikiančios kiekvieną atomą gardelėje tampa lygios nuliui. Elektroninės sąveikos skaičiuojamos vidinio SCF ciklo metu, po SCF ciklo skaičiuojama pilnutinė energija ir atskiros jėgų komponentių dedamosios. Pusiausviroje padėtyje jos lygios nuliui $\mathbf{F}_{ij} = 0$, jeigu ši sąlyga neišpildoma, atomų padėtys yra paslenkamos ir geometrija optimizuojama toliau. Sprendžiant šį uždavinį pagrindinė sąlyga - energijos gradientas turi būti lygus nuliui. Energijos funkcija E_{tot} sudaryta iš n kintamųjų x_i . Šios funkcijos gradientas:

$$g_i = \frac{dE_{tot}}{dx_i}. \quad (11)$$

Čia x_i - visų atomų koordinatės.

Algoritmo tikslas po užduoto žingsnių skaičiaus p , surasti stacionarų tašką E_{tot} , kuriame: $\mathbf{g} = 0$. Tarkime, algoritmas atliko p žingsnių skaičių, x_0 - dabartinis taškas, x_1 - prieš tai buvęs taškas, x_m - pradinis taškas. Tokiu būdu $p = x_0 + x_1 + \dots + x_m$. Todėl ties žingsniu $p + 1$, turėsime energijos E^a ir gradiento g^a vertes $m + 1$ taškuose, kurių aibė ($0 \leq a \leq m \leq p$).

Iš prieš tai ėjusio žingsnio p sudaroma aproksimuotų antros eilės pilnutinės energijos išvestinių matrica:

$$F_{ij} = \frac{d^2 E_{tot}(x)}{dx_i dx_j}. \quad (12)$$

Otimizacijos procesą galima suskirstyti į 3 dalis: korekcijų matricai įvedimas; minimumo paieška palei tiesę jungiančią dabartinį ir prieš taiėjusį taškus; stacionaraus taško padėties įvertinimas visoje erdvėje panaudojant gradientus ir aproksimuotą antros eilės išvestinių matricą.

Pradžiai yra konstruojamas ortonormuotų vektorių r^a rinkinys t.y. visa erdvė sugraduojama į $x^a - x^0$ vektorius. Nepriklausomų vektorių rinkinio pertvarkymui į ortogonalium vektorių rinkinį pasinaudojama Gramo-Schmidto ortogonalizacija. Gramo-Schmidto metodo esmė tai tiesiškai nepriklausomų vektorių rinkinio pertvarkymas į ortogonalium vektorių rinkinį unitarinėje sistemoje. Tokios sistemos yra tapačios, todėl šis metodas naudojamas bazei ortogonalizuoti. Bendra vektoriaus r^a ortogonalizavimo išraiška:

$$r^a = (x_i^a - x_i^0) - \sum_{b=1}^{a-1} \text{proj}_{r_i^b}(r_j^a) = (x_i^a - x_i^0) - \sum_{b=1}^{a-1} r_i^b \sum_j (x_j^a - x_j^0) r_j^b. \quad (13)$$

Per toli nuo dabartinio taško esantys taškai ($|x^a - x^0| > r_{max}$) ir beveik kolinearūs taškai neįskaitomi. Naujo taško ir prieš taiėjusio taško antros eilės išvestinių įverčiai k_n^{ab} ir k_0^{ab} atitinkamai:

$$k_n^{ab} = \frac{\sum_i (g_i^a - g_i^0) r_i^b - \sum_{c=1}^{a-1} k_n^{cb} \sum_i (x_i^a - x_i^0) r_i^c}{\sum_i (x_i^a - x_i^0) r_i^a}; \quad (14)$$

$$k_0^{ab} = k_0^{ba} = \sum_{ij} r_i^a F_{ij} r_j^b. \quad (15)$$

Nustatytos antros eilės išvestinių vertės (14) ir (15) toliau naudojamos dabartiniam matricos F_{ij} įverčiui atnaujinti:

$$F_{ij}^{naujas} = F_{ij}^{senas} + \sum_{b \geq a}^m (k_n^{ab} - k_0^{ab}) \{r_i^a r_j^b + (1 - \delta_{ab}) r_j^a r_i^b\}. \quad (16)$$

Antros eilės išvestinių vertės k_n^{ab} ir k_n^{ba} bendru atveju nevienodos, jeigu E_{tot} nėra kvadratinė funkcija. Nėkvadratinio indėlio dydis į gradientinio vektoriaus žingsnį ($g^a - g^0$) didėja su atstumu $|x^a - x^0|$. Kiekvienas žingsnis duoda tašką artimesnį minimumui, todėl šis skirtumas išdėstytas didėjančią nėkvadratinium indėliu tvarka. Jei gradientinio vektoriaus dydis labai didelis, matrica neatnaujinama tol, kol vektoriaus dydis neviršys užduoto dydžio.

Energijos E_{tot} minimumo paieška ($x^a - x^0$) kryptimi atliekama tapatinant gautus: E^0, g^0, E^1, g^1 taškus su bėkvadratine funkcija (dvi energijos ir du krypties gradientai), kuri apribota antros eilės išvestinėmis $d^2E/dx^2 \geq 0$. Tokios funkcijos privalumas: vienas lokalus minimumas, kuris yra globaliu minimumu.

Sudarius matricą F_{ij} , įvertinama kito stacionaraus taško padėtis:

$$x_i^{naujas} = x_i - \sum_j F_{ij}^{-1} g_j; \quad (17)$$

Matricos inversija (16) suskaičiuojama iš pradžių ją diagonalizuojant. Tikrinių verčių įvertinimas užtikrina, kad gautoji matrica yra teigiama ir optimizacija atliekama minimumo kryptimi. Taigi, šis algoritmas naudoja hesianą, o ne jo atvirkštinę formą. Viendimensinei paieškai naudojama ketvirtos eilės polinomo funkcija, kuri yra tinkamesnė už kubinę, atliekant geometrijos optimizaciją.

3.4 Defektų formavimosi energija

Defekto X formavimosi energija (Gibso energija) E^f esant q krūvio būsenai yra aprašoma:

$$E^f[X^q] = E_{tot}[X^q] - E_{tot}[bulk] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{kor}. \quad (18)$$

Čia $E_{tot}[X^q]$ - pilnutinė energija suskaičiuota supergardeniui su defektu X ; $E_{tot}[bulk]$ - pilnutinė energija suskaičiuota idealiam kristalui (supergardelės ekvivalentas); n_i - atomų skaičius, įterptų ($n_i > 0$) arba išimtų ($n_i < 0$) iš supergardelės formuojant joje defektą; μ_i - šių atomų cheminis potencialas, qE_F - elektronų cheminis potencialas, kai defektas yra įkrautas; E_{kor} - korekcijos narys, įskaitantis baigtinį \mathbf{k} -taškų skaičių, elektrostazines sąveikas tarp supergardenių.

Cheminiai potencialai atvaizduoja energijos rezervuarą reikalingą atomams sukeisti (atomams, kurie dalyvauja susidarant defektui). Grynų fazių cheminiai potencialai priklauso nuo užduoto slėgio ir temperatūros, todėl eksperimentinės sąlygos, kurioms esant susikuria defektai, nusako šių rezervuarų energijų vertes [38]. Keisdami cheminį potencialą kaip laisvąjį parametą skaičiavimuose galime ištirti visą skirtingų eksperimentinių sąlygų diapazoną, kurios užduodamos medžiagos auginimo metu. Šios sąlygos turi savo kraštines ribas, pvz.: h -BN auginimo metu, B ir N cheminiai potencialai yra susieti per stabilią h -BN fazę:

$$\mu_B + \mu_N = \mu(BN). \quad (19)$$

Kraštinės sąlygos B ir N cheminiams potencialams nusakomos metalinio boro ir molekulinio azoto fazių formavimosi: $\mu_B \leq \mu_{B_{metal}}$ ir $\mu_N \leq \frac{1}{2}\mu_{N_2}$, atitinkamai. Šias apatines kraštines sąlygas μ_B ir μ_N galime transformuoti į viršutines kraštines sąlygas:

$$\begin{cases} \mu(BN) - \frac{1}{2}\mu_{N_2} \leq \mu_B \\ \mu(BN) - \mu_{B_{metal}} \leq \mu_N \end{cases}. \quad (20)$$

Priemaišų atveju, jų cheminis potencialas μ_i turi panašias kraštinių ribas, kurios nustatomos per stabilų fazių formavimąsi su pagrindinės medžiagos elementais arba tarpusavyje

(priklauso nuo nagrinėjamo atvejo). Elektroninės struktūros skaičiavimuose, cheminis potencialas atitinka pilnutinę energiją E_{tot} elementarios fazės ties $T = 0$ K. Eksperimentinių sąlygų standartinės vertės $T = 298.15$ K arba $p = 101.325$ kPa. Skaičiuojant cheminius potencialus turi būti pasirinktos vienodos sąlygos:

$$\begin{cases} \Delta\mu_B = \mu_B - \mu_{B_{metal}} \\ \Delta\mu_N = \mu_N - \frac{1}{2}\mu_{N_2}(p, T) \\ \Delta_f G(BN) = \Delta\mu_B + \Delta\mu_N \end{cases} \quad (21)$$

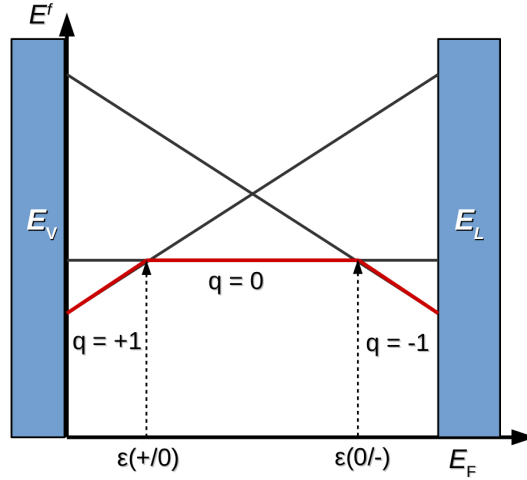
Gibso formavimosi energija (iš (21)) negali būti tiesiogiai lyginama su eksperimentu. Tačiau esant termodinaminei pusiausvirai $\Delta_f G$ nusako pusiausvirąją defektų koncentraciją naginėjamoje sistemoje, o tai jau dydis, kuris gali būti nustatytas eksperimentiškai.

Puslaidininkiuose ir dielektrikuose, defektų būsenos dažniausiai būna įkrautos. Krūvis yra apkeičiamas su elektronų rezervuaru, kurio energija atitinka elektronų cheminį potencialą, t.y. Fermi energiją E_F . Svarbu paminėti, kad ši Fermi energija E_F nėra dirbtinė Fermi energija, kuri naudojama DFT skaičiavimuose. Pastaroji yra koreguojama siekiant išlaikyti bendrą elektronų skaičių supergordelės su defektu skaičiavimuose, kai KS nariai yra užpildomi pagal Fermi-Dirako pasiskirstymą. Taigi, ši E_F atitinka tikros medžiagos Fermi energiją ir priklauso nuo defektų arba priemaišų esančių joje koncentracijos. E_F nustatoma iš krūvio neutralumo sąlygos:

$$\sum_{X,q} qc(X^q) + n_h - n_e = 0. \quad (22)$$

Čia $c(X^q)$ - defektų koncentracija, n_h - laisvos skylės, n_e - laisvi elektronai. Laisvųjų krūvininkų koncentracija gaunama suintegravus elektroninį būsenų tankį ir atėmus iš jo neutralios (neįkrautos) tūrinės gardelės elektronų skaičių. Kadangi defekto koncentracija $c(X^q)$ priklauso nuo E_F , galime teigti, kad neutralumo sąlyga (22) apibrėžia medžiagos E_F .

Diagrama vaizduojanti defekto formavimosi energijas kaip funkcija nuo Fermi energijos skirtingoms krūvio būsenoms q parodyta 8 pav. Neutralaus defekto krūvis $q = 0$, išėmus vieną elektroną $q = +1$, pridėjus vieną elektroną $q = -1$. Metaluose tokių perėjimų nėra, nes tik neutralūs defektai gali juose susidaryti. Tuo tarpu puslaidininkiuose ir dielektrikuose defektai gali turėti skirtingas krūvio būsenas. Apsikeisdami elektronais su elektronų rezervuaru, kurio energija yra elektronų cheminis potencialas (arba Fermi energija E_F) valentinės juostos atžvilgiu (tūrinės medžiagos). Supergardelės potencialas turi būti išlygintas su tūrinės medžiagos potencialu. Taigi, defektai sąveikauja tarpusavyje tik per elektronų rezervuarą. Kadangi visa sistema su visais defektais joje turi turėti nekintantį elektronų skaičių ir išlikti neutrali, elektrono rezervuaro padėtis parenkama tokia, kuriai esant sistema tampa neutrali. Toks artinys leidžia nustatyti defektų koncentracijas ir Fermi lygmenį medžiagoje kaip funkciją nuo užduotų auginimo sąlygų.



8 pav. Formavimosi energijos E^f priklausomybė nuo Fermi energijos E_F defektui, kuris turi tris krūvio būsenas q : +1, 0 ir -1. Ištininės linijos atitinka formavimosi energijas. Defektas turi du krūvio būsenų perėjimus: gilus donoro lygmuo $\varepsilon(+0)$ ir gilus akceptorius lygmuo $\varepsilon(0/-)$. Raudonos ištininės linijos parodo energetiškai tikimiausias krūvio būsenas duotai Fermi energijai [38].

3.5 Programiniai paketai

Kvantinės mechanikos uždaviniai sprendžiami naudojant specialius programinius paketus. Šiame darbe tūrinio ir vieno sluoksnio h -BN savybės buvo tiriamos su ABINIT programa.

3.5.1 ABINIT

ABINIT naudojamas surasti pilnutinę sistemos energiją, krūvio tankį ir elektroninę struktūrą pasitelkus DFT. Programa leidžia optimizuoti struktūros geometriją (galima atsižvelgti į vidines jėgas ir įtempimus). Taip pat galima atlikti molekulinės dinamikos modeliavimus.

Programa naudoja plokščias bangas kaip pagrindinį rinkinį KS orbitalėms išplėsti. Periodiniam kietajam kūnui taikoma Blocho teorema, pagal kurią elektrono banginė funkcija išreiškia kaip plokščios bangos ir periodinės funkcijos $u_{i,k}(\mathbf{r})$, kuri yra susijusi su periodine gardelės struktūra, sandauga:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (23)$$

Čia \mathbf{k} - banginis vektorius, kurio vertės nusakomos primityvaus narvelio dydžio.

Periodinė funkcija gali būti išplėsta plokščiomis bangomis per atvirkštinės gardelės translacijos vektorių \mathbf{G} . Tokiu būdu banginė funkcija gali būti išreikšta kaip plokščių bangų suma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (24)$$

Čia Ω - primityvaus narvelio tūris.

Plokščių bangų skaičių pasirinktame taške \mathbf{k} nustatome su maksimalia energija E_{cut} . Įvedę maksimalios energijos sąlygą apribojame galimų plokščių bangų rinkinį:

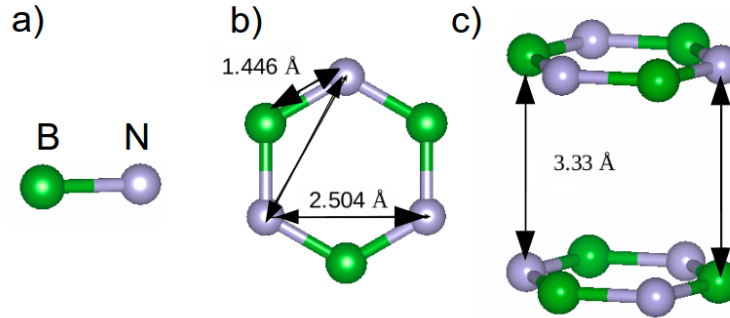
$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \leq E_{cut}. \quad (25)$$

Visos plokščios bangos tokios sferos viduje (25) yra įtrauktos į pagrindinį plokščių bangų rinkinį, kuris naudojamas skaičiavimuose. Nuo E_{cut} parametro priklauso atliekamų skaičiavimų kokybė. Kuo didesnė E_{cut} vertė, tuo labiau konvergavę skaičiavimai.

4 Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 Primityvaus narvelio sudarymas

Primityvų *h*-BN narvelį sudaro 4 atomai (2 boro ir 2 azoto). Naudojami pseudopotencialai boro ir azoto atomams buvo sugeneruoti pagal *Troullier ir Martins* schemą [39]. Skaičiavimuose, kurie aptariami pradžioje, naudojamas LDA artinys.



9 pav. a) B ir N atomų ryšio atvaizdavimas, b) heksagoninis žiedas sudarytas iš 3 B ir 3 N atomų. Ryšio ilgis $R = 1.446 \text{ \AA}$, primitivios gardelės vektoriaus ilgis $a = 2.504 \text{ \AA}$; c) atstumas tarp plokštumų $h = 3.33 \text{ \AA}$, primitivaus gardelės vektoriaus ilgis z kryptimi $c = 6.661 \text{ \AA}$.

Heksagoninį narvelį sudarantys primitivūs translacijos vektoriai realioje erdvėje:

$$\vec{a}_1 = R\left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \vec{a}_2 = R\left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \vec{a}_3 = c(0, 0, 1).$$

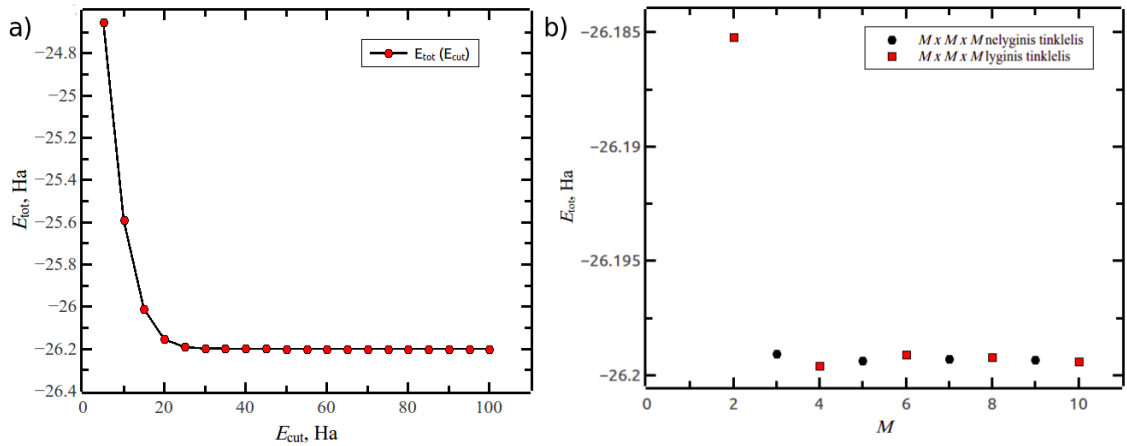
Narvelio sudarymui panaudotos teorinės gardelės parametrų vertės (4 lentelė), 4 atomų, sudarančių primitivų narvelį, padėtys buvo paimtos pagal AA' sluoksnių sudėjimą. SCF metodu atliktų iteracijų skaičius 50, maksimali energija $E_{cut} = 100 \text{ Ha}$ ($1 \text{ Ha} = 27.211 \text{ eV}$). Primityvus narvelis sukonstruotas remiantis tiriamosios praktikos rezultatais [40].

4 lentelė. *h*-BN gardelės parametrai pateikiami literatūroje.

Straipsnis:	Metodas	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$R, \text{ \AA}$
<i>G. Cappellini et al.</i> (2001) [41]	Eksperimentas	2.486	6.480	1.435
<i>Y. F. Zhukovskii et al.</i> (2008) [42]	B3PW	2.510	7.000	1.449
	PWGGA	2.520	6.900	1.455
	Eksperimentinis	2.500	6.700	1.443
	Teorinis	2.504	6.661	1.446
<i>W. Orellana et al.</i> (2001) [43]	GGA	2.483	6.701	1.434

4.2 Konvergavimo testai ir struktūros geometrijos optimizavimas

Tiriamos struktūros pusiausvirąją geometriją galima gana tiksliai įvertinti atlikus optimizavimą. Tačiau prieš atliekant h -BN narvelio geometrijos optimizavimą, reikia atlikti sistemos pilnutinės energijos konvergavimo testus priklausomai nuo E_{cut} ir \mathbf{k} -taškų tinklelio dydžio. Praktiniams skaičiavimams Brillouino zonos tyrimui naudojamas baigtinis \mathbf{k} -taškų rinkinys. Dažniausiai taikomas $M \times M \times M$ dydžio, stačiakampio formos Monkhorst-Pack tinklas, kuriame \mathbf{k} taškai tolygiai pasiskirstę per visą Brillouino zoną (BZ) [44]. Nuo pasirinkto M tinklo dydžio priklauso kokį turėsime \mathbf{k} -taškų skaičių kiekviena kryptimi atvirkštinėje erdvėje. Tokie tinklai ypač naudingi skaičiuojant defektus didelėse gardelėse. Kuo didesni Monkhorst-Pack tinklo išmatavimai, tuo trumpesnis ir tikslesnis BZ tyrimas. BZ dydis nulemia reikalingų \mathbf{k} taškų skaičių, pvz.: nedideliems narveliams atvirkštinė erdvė yra didelė ir reikalingas didelis \mathbf{k} taškų skaičius, didelėms sistemoms atvirkščiai užtenka ir vieno \mathbf{k} -taško BZ tyrimui.



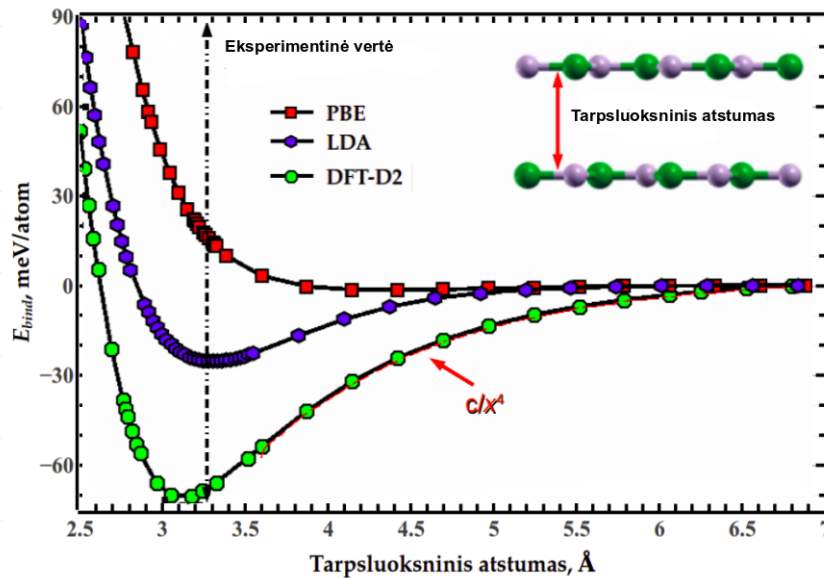
10 pav. Pilnutinės energijos E_{tot} priklausomybė a) nuo E_{cut} , b) nuo $M \times M \times M$ \mathbf{k} -taškų tinklelio dydžio.

Iš grafiko matosi kaip pilnutinės energijos vertės E_{tot} priklauso nuo E_{cut} vertės ir užduoto tinklelio dydžio (10 pav. a). Iš atliktų konvergavimo testų pasirinkta optimali E_{cut} energijos vertė 55 Ha (1496.7 eV) duoda reikalingą pilnutinės energijos 0.001 eV tikslumą, kurio pakaks tolesniuose skaičiavimuose, įvertinant energijų skirtumus.

Gautoji pilnutinės energijos priklausomybė, nuo \mathbf{k} -taškų tinklo dydžio, osciliuoja (10 pav. b). Nelyginiams \mathbf{k} -taškų tinkleliams buvo atliktas tinklelio poslinkis per 0.5 atitinkamai pagal x , y , z ašis. Visuose Monkhorst-Pack tinkleliuose tarp aprašytų \mathbf{k} taškų yra Γ taškas (0, 0, 0). Toliau numatytiems skaičiavimams iš testuojamų tinklelių taikomas optimaliausias $4 \times 4 \times 4$ dydžio tinklelis (z kryptimi būtų pakakę ir $M = 2$ dydžio). Panaudojus LDA artinį ir iš konvergavimo testų įvertintas parametrų vertes, atliktas geometrijos optimizavimas. Gauti optimizuotos gardelės vektorių ilgai $a = 2.496 \text{ \AA}$ ir $c = 6.552 \text{ \AA}$, nuo eksperimentinių skiriasi per 0.4 % ir 1.09 %, atitinkamai.

4.3 Tarp sluoksninio ryšio analizė

Tarp sluoksninius ryšius h -BN nulemia van der Valso jėgos, todėl labai svarbu tiksliai jas įvertinti. Tam reikia parinkti atitinkamą DFT artinį, kuris įskaito šią dispersiją. Sukurta speciali DFT funkcionalų klasė, kuri įskaito tokius nelokalios koreliacijos dėmenis pvz. DFT-D2. Siekiant suprasti tarp sluoksninį ryšį šioje medžiagoje, šiame skyriuje bus palyginti skaičiavimų rezultatai, gauti pasinaudojus trimis skirtingais funkcionalais: LDA, PBE ir DFT-D2. Primityvų narvelį, kuris buvo naudotas tarp sluoksninei energijai įvertinti tūriniam h -BN, sudarė du AA' sluoksniai. Skaičiavimams pritaikytos periodinės kraštinės sąlygos, todėl šie du sluoksniai atvaizduoja visą periodinį kristalą. Tarp sluoksniniai atstumai buvo keičiami varijuojant narvelio dimensijas išilgai z -ašies atstumu 2.5-7 Å. Naudotas Monkhorst-Pack k -taškų tinklelis $4 \times 4 \times 4$ vienam h -BN narveliui, kurio energijos konvergavo 0.001 eV tikslumu. Ryšio energijos



11 pav. Ryšio energija kaip funkcija nuo tarp sluoksninio atstumo h -BN su AA' sluoksnių sudėjimu. Skaičiavimai atlikti pasinaudojus PBE, LDA ir DFT-D2 artiniais. DFT-D2 didesniuose atstumuose atitinka $\frac{c}{x^4}$ elgseną.

tarp sluoksnių tūrinėje medžiagoje buvo suskaičiuotos atėmus dvigubą izoliuoto monosluoksnio h -BN energiją E_l iš tūrinio h -BN lakšto energijos E_{vol} ir padalinus gautąją vertę iš atomų, sudarančių primitivų narvelį, skaičiaus N :

$$E_{bind} = \frac{E_{vol} - 2E_l}{N}. \quad (26)$$

Suskaičiuotoji ryšio energija (26) parodo koks yra energijos skirtumas, tarp tūrinių ir izoliuotų sluoksnių, tenkantis vienam sluoksniui. Buvo parodyta, kad ši tarp sluoksninė energija atitinka energiją, reikalingą norint nuimti viršutinį sluoksnį nuo medžiagos paviršiaus (*Zacharia ir kt.* eksperimentas [45]).

Suskaičiuotas su LDA ir DFT-D2 artiniais taškų pasiskirtymas primena *Buckingham* potencialo formą. *Buckingham* potencialas yra *Lennardo-Jones* potencialo supaprastinimas. *Buckingham* potencialas aprašo Pauli stūmos energiją ir van der Valso energiją, dviejų atomų sąveikai atvaizduoti, kurie neturi tiesioginio ryšio, kaip funkcija nuo tarpatominio atstumo:

$$E = a \cdot e^{(-bx)} + \frac{c}{x^6}. \quad (27)$$

Čia a , b , c - konstantos, x - tarpsluoksninis atstumas.

Pirmasis narys aprašo stūmą, antrasis trauką tarp sluoksnių (pirmoji išvestinė pagal x neigiama pirmam nariui ir teigiama antrajam). Stūmos narys įskaito stūmą tarp persidengiančių elektronų debesėlių aplink atomus, priklausančius skirtingoms plokštumoms (sluoksniams). Suintegravus šią išraišką pagal paviršių, antrasis narys nuo atstumo priklausys kaip $\frac{c}{x^4}$. Svarbu gerai aprašyti ilgesnių atstumų dalį.

Iš 11 pav. matome, kad PBE funkcionalas (priklausantis GGA artinių klasei) negali atkurti svarbių tarpsluoksninių ryšių (neįskaito van der Valso jėgų).

Tuo tarpu LDA funkcionalas duoda geras tūrinės medžiagos savybes, kurios yra artimesnės eksperimento vertėms. Suskaičiuotas LDA tarpsluoksninis atstumas siekia 3.22 Å, eksperimentinis atstumas 3.33 Å. LDA ryšio energijos minimumas pakankamai gerai sutampa su eksperimentiniais rezultatais (paklaida 3.3 %), bet ryšio energija neteisingai slopsta (eksponentinis slopimas), kuomet atitoliname sluoksnius toliau negu 3.33 Å. Kaip matome ilgesnių atstumų dalį LDA artinys aprašo neteisingai. Geri LDA rezultatai yra tam tikra prasme atsitiktiniai, nes juose nėra nelokalinių sąveikų.

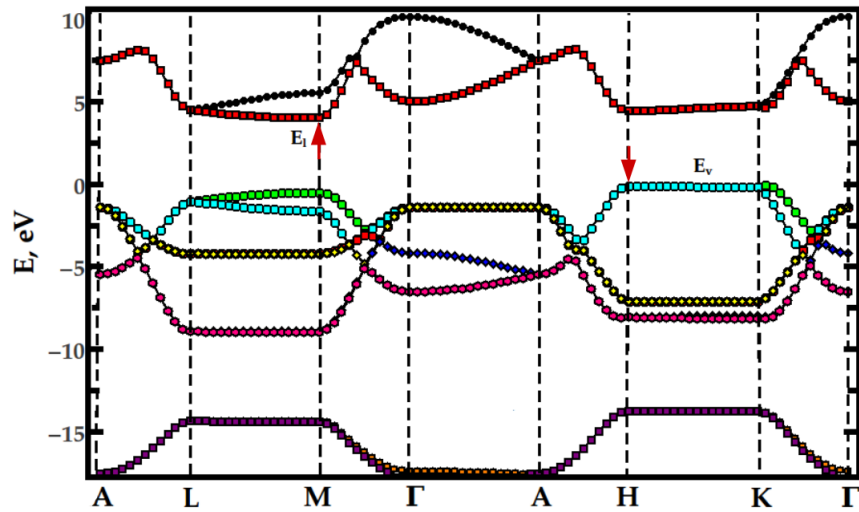
Van der Valso jėgas prideda artinys paremtas empirine dispersijos korekcija pagal *Grimme* DFT-D2. DFT-D2 - pusiau empirinis artinys, pridantis korekcijas prie PBE artinio [46]. Kaip matome, DFT-D2 pakankamai gerai atkartoja tarpsluoksninio ryšio ilgį 3.15 Å, gautas atstumas su 5.4 % paklaida. Traukos jėgos didesniuose atstumuose taip pat gerai aprašytos. Gautas geras sutapimas DFT-D2 metodu suskaičiuotų taškų su $\frac{c}{x^4}$ (Van der Valso narys iš *Buckingham* potencialo). Suskaičiuoti rezultatai panašūs į *G. Graziano ir kt.* [47] įvertintus tarpsluoksninius atstumus.

4.4 Tūrinio h-BN juostinė sandara

Iki pat 2015 m. kilo daug nesutarimų dėl tūrinio *h*-BN draustinio tarpo prigimties. Nepaisant atliekamų tyrimų skaičiaus, elektroninės ir optinės savybės ilgą laiką liko iki galo neišsiaiškintos ir nebuvo galutinio sutarimo kokia gi yra draustinio tarpo vertė ir prigimtis. Literatūroje pateikiamos eksperimentinės vertės labai skiriasi, verčių diapazonas nuo 4 iki 7 eV (dėl prastos bandinių kokybės). Pagerėjus bandinių kokybei verčių diapazonas sumažėjo nuo 4 iki 5.5 eV. 2004 m. *Watanabe ir kt.* įrodė, kad tūrinio *h*-BN tarpas yra tiesus ir lygus 5.765 eV. Eksperimentas atliktas su aukštos kokybės *h*-BN kristalu. Gautas dydis yra vienas plačiausių

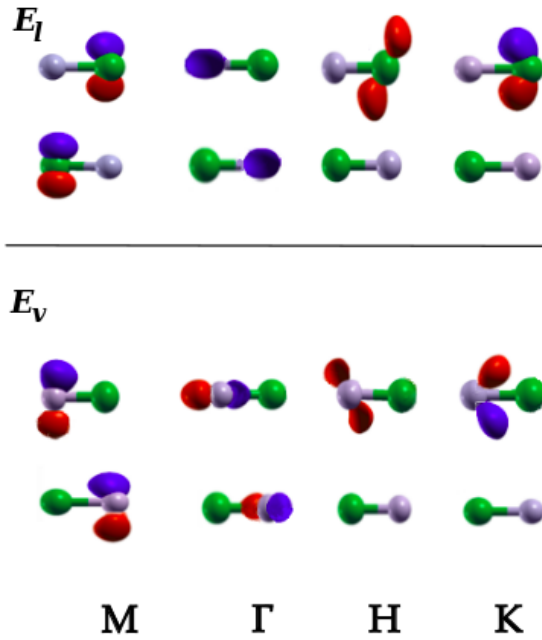
draustinių tarpų III-nitridinių puslaidininkių šeimoje [20]. Tuo tarpu, *ab-initio* elektroninės struktūros skaičiavimai neatitiko eksperimentinių rezultatų. Pasinaudojus GW aproksimacijomis *Arnaud ir kt.* gavo netiesų tarpą, kurio vertės 5.5-6 eV diapazone. Eksitonų indėlis į optinį spektrą šioje medžiagoje labai didelis [48]. Tik 2016 m. pakartojus eksperimentus, įrodyta, kad vis dėlto *h*-BN yra netiesiatarpis, draustinio tarpo vertė siekia 5.955 eV. Taip pat, pademonstruotas fononų dalyvavimas optiniuose perėjimuose, eksitonų ryšio energija siekia net 130 meV [8]. Tokiu būdu parodytas teorinių skaičiavimų praktiškumas.

Šiame skyriuje tūrinio *h*-BN juostinė struktūra buvo suskaičiuota pasinaudojus LDA artiniu. Skaičiavimai atlikti pasirinktuose Brillouino zonos k -taškuose. Iš viso buvo skaičiuojami 7 BZ segmentai su 8 pagrindiniais k taškais: A-L-M- Γ -A-H-K- Γ . Panaudota 100 k taškų, ištirta 10 juostų.



12 pav. *h*-BN juostinė struktūra, suskaičiuota pasinaudojus LDA artiniu. Struktūroje nurodytas kelias Brillouino zonoje: **A-L-M- Γ -A-H-K- Γ** .

Gautoji juostinė struktūra atitinka suskaičiuotąją pagal *X. Blase ir kt.* [49]. Įdomu pažymėti, kad valentinės juostos maksimumas yra ne Γ taške kaip įprasta daugumoje III-V grupės puslaidininkių. Valentinės juostos maksimumas yra *H* taške, juosta jame yra dvigubai išsigimusi. Pagal *X. Blase* *H* taške taip pat turime dvigubą išsigimimą. Laidumo juostos apačia yra *M* taške, kuris yra neišsigimęs. Lyginant su *H* tašku jo padėtis yra žemiau. Γ taškas yra keturgubai išsigimęs. Pagal suskaičiuotąją juostinę struktūrą gauname, kad *h*-BN yra netiesiatarpis puslaidininkis. Juostos tarpas Γ taške yra 6.3 eV ir mažiausias skirtumas tarp laidumo juostos minimumo ir valentinės juostos maksimumo siekia $\Delta E = 4.09$ eV (pagal *Blase* šios vertės: 5.95 eV ir 3.9 eV, atitinkamai). Atliktų skaičiavimų vertės didesnės nei pagal *X. Blase*, tai galėtų būti nulemta pasirinkto tinklelio ir E_{cut} energijos dydžių. Gautoji 4.09 eV draustinio tarpo vertė mažesnė negu gautoji eksperimentuose 5.955 eV dėl "draustinio tarpo problemos" (ang. *DFT band-gap problem*) [50].



13 pav. Banginės funkcijos $\Psi_i(\mathbf{r})$ pasirinktuose h -BN juostinės struktūros laidumo ir valentinės juostos taškuose: **M**, Γ , **H**, **K**.

13 pav. atvaizduotos banginės funkcijos skirtinguose juostinės struktūros taškuose: **M**, Γ , **H** ir **K**. Toks banginių funkcijų atvaizdavimas leidžia pamatyti kaip yra sudarytos orbitalės (iš kurių kyla juostos) skirtinguose juostos taškuose.

2014 m. panašiu būdu buvo parodyta juostų prigimtis ir evoliucija MoS_2 , pereinant iš monosluoksnio į tūrinį kristalą. Jų darbe juostinės struktūros buvo sudarytos atskiroms orbitalių projekcijoms. Toks atvaizdavimas leido paaiškinti kaip medžiaga nuo tiesiatarpės pereina į netiesiatarpę [51].

Mūsų atveju matome, kad **M** taške valentinėje juostoje banginę funkciją sudaro π orbitalės ant azoto atomų, o laidumo juostą π orbitalės ant boro atomų. Γ valentinės juostos taške turime σ orbitales ant azoto. **H** taške valentinės juostos π orbitalės ant azoto atomų kas antrame sluoksnyje, laidumo juostoje ant boro. Aiškiai matome, kad **M** taške būseną neišsigimusi, nes π elektronas yra ant abiejų atomų. **H** taške būseną išsigimusi, todėl π elektronas tik ant vieno atomo (pav. 12 ir pav. 13).

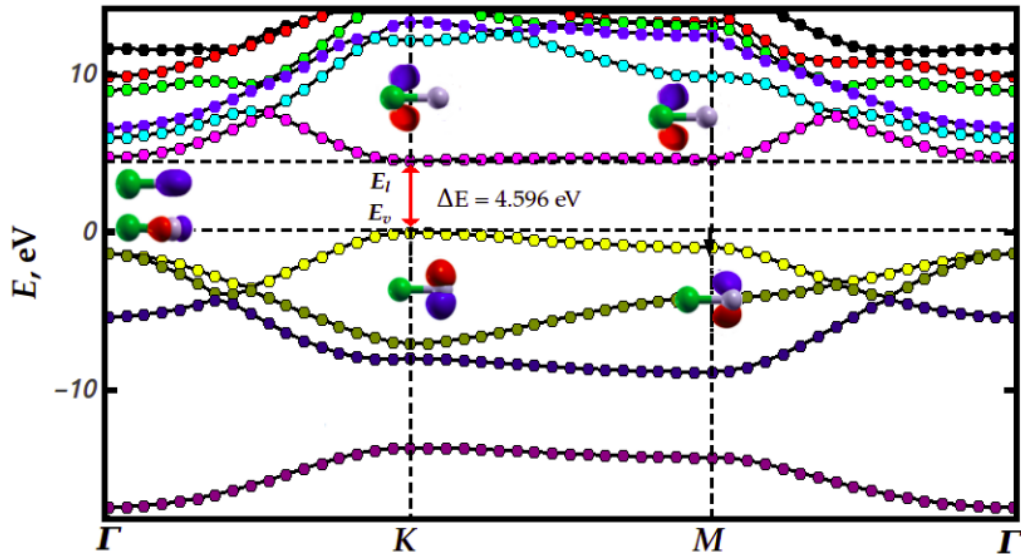
Įdomu paminėti, kad *G. Pastori Parravicini ir kt.* bandė gauti juostinę h -BN struktūrą taikydami stipraus ryšio modelį, bet tokiu paprastu metodu juostinės struktūros h -BN nuskaičiuoti [52].

4.5 2D h -BN juostinė sandara

2D h -BN juostinės struktūros skaičiavimams monosluoksniai buvo izoliuoti (atitolinti 13.1 Å atstumu). Vieno h -BN sluoksnio juostinė struktūra pavaizduota 14 pav (naudotas LDA artinys). Minimalus suskaičiuotas draustinės juostos tarpas siekia 4.60 eV. Ši vertė atitinka suskaičiuotąją

pagal *Rodrigo G Amorim ir kt.* 2013 m., kurie naudojo PBE artinį [53]. Valentinės juostos maksimumas ir laidumo juostos minimumas yra aukštos simetrijos \mathbf{K} taške. Pereinant į vieną sluoksnį, draustinis tarpas padidėjo. Jis yra ties \mathbf{K} tašku, panašiai kaip ir grafene.

Vieno sluoksnio h -BN kristalas yra tiesiatarpė medžiaga. Skirtingai negu tūriniam h -BN, kur kristalas turėjo netiesų tarpą. Nepaisant draustinio tarpo poslinkio į K tašką, minimali jo vertė išliko kaip ir tūriniam kristale.



14 pav. Vieno h -BN sluoksnio juostinė struktūra suskaičiuota pasinaudojus LDA artiniu. Struktūroje nurodytas kelias *Brillouino* zonoje: $\Gamma - K - M - \Gamma$. Pasirinktuose laidumo ir valentinės juostos taškuose atvaizduotos banginės funkcijos $\Psi_i(\mathbf{r})$.

Panašūs juostinės struktūros tarpo pokyčiai pereinant iš tūrinės medžiagos į vieną monosluoksnį kol kas stebėti tik MoS_2 ir WSe_2 [51].

4.6 h -BN supergardelė

Defektai supergardelėje yra apsupti baigtinio atomų skaičiaus. Jeigu užtikriname efektyvų defektų atskirimą (pagrindinė sąlyga, kad defektai nesąveikautų tarpusavyje), galime nustatyti pavienių defektų savybes. Naudojant supergardelės modelį, pasinaudojame sistemos translacijos periodiškumu. Kelių sluoksnių ortorombinis narvelis su defektu yra periodiškai kartojamas. Pagrindinės medžiagos, kurioje yra defektas, juostinėje struktūroje galime stebėti atsiradusius defekto lygmenis. Supergardelės modelis yra geresnis už klasterinį modelį, kuriame baigtinis atomų skaičius išdėstytas paviršiuje ir dėl to paviršius turi būti hidrogenizuotas (siekiant pašalinti paviršines būsenas).

Suskaičiavus 4.2 skyriuje a ir c vertes elementariam narveliui buvo sugeneruota supergardelė. Optimizuotos LDA ir DFT-D2 artiniais a , c ir R parametru vertės elementariems narveliams pateiktos 5 lentelėje. Supergardelės generavimui naudotos LDA artiniu gautos vertės. Tiriant

defektus bus panaudota lygiai tokia pati supergirdelė. Tokios supergirdelės geometrija bus optimizuojama nekeičiant elementarios girdelės konstantų verčių X , Y , Z .

5 lentelė. Primityvių h -BN girdelės vektorių ir ryšių ilgiai, gauti LDA ir DFT-D2 metodais. Palyginimui pridėtos eksperimentinės vertės.

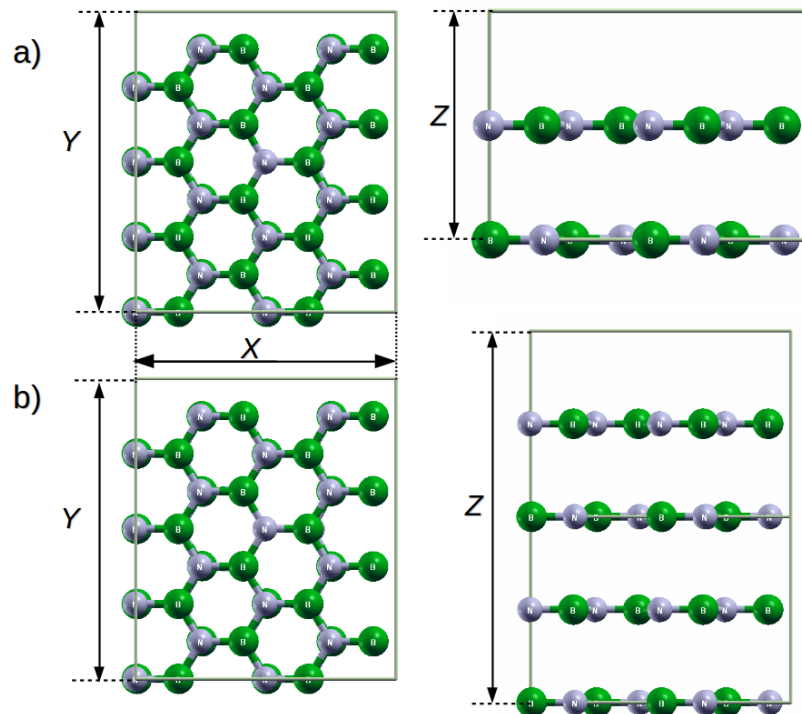
Metodas	a , Å	c , Å	R , Å
LDA	2.496	6.552	1.441
DFT-D2	2.497	6.141	1.442
Eksperimentinės vertės	2.504	6.661	1.446

Pradžiai sukonstruotos dvi skirtingų dydžių ortorombinės supergirdelės: $4 \times 4 \times 2$ (64 atomai) ir $4 \times 4 \times 4$ (128 atomai)(15 pav.). Supergirdelių dydis:

$$4 \times 4 \times 2 : X = 2\sqrt{3}a = 6R, Y = 4a = 4\sqrt{3}R, Z = 2c; \quad (28)$$

$$4 \times 4 \times 4 : X = 2\sqrt{3}a = 6R, Y = 4a = 4\sqrt{3}R, Z = 4c. \quad (29)$$

Pilnutinė supergirdelės energija yra primityvaus narvelio pilnutinės energijos kartotinis skaičius, todėl pagal šių pilnutinių energijų santykį galima įvertinti atliktų skaičiavimų paklaidas. Suskaičiuotos pilnutinės energijos paklaida 64 atomų supergirdelai yra 0.03 eV/atomui, o 128 atomų supergirdelai 0.01 eV/atomui.



15 pav. h -BN supergirdelės: a) 64 atomų, $4 \times 4 \times 2$ dydžio, b) 128 atomų, $4 \times 4 \times 4$ dydžio. Kairėje pusėje pateikti vaizdai iš viršaus į vieną plokštumą, dešinėje vaizdai iš šono į sluoksnius.

Tolesniems skaičiavimams pasirinkta 64 atomų supergirdelė. Ją sudaro dvi plokštumos,

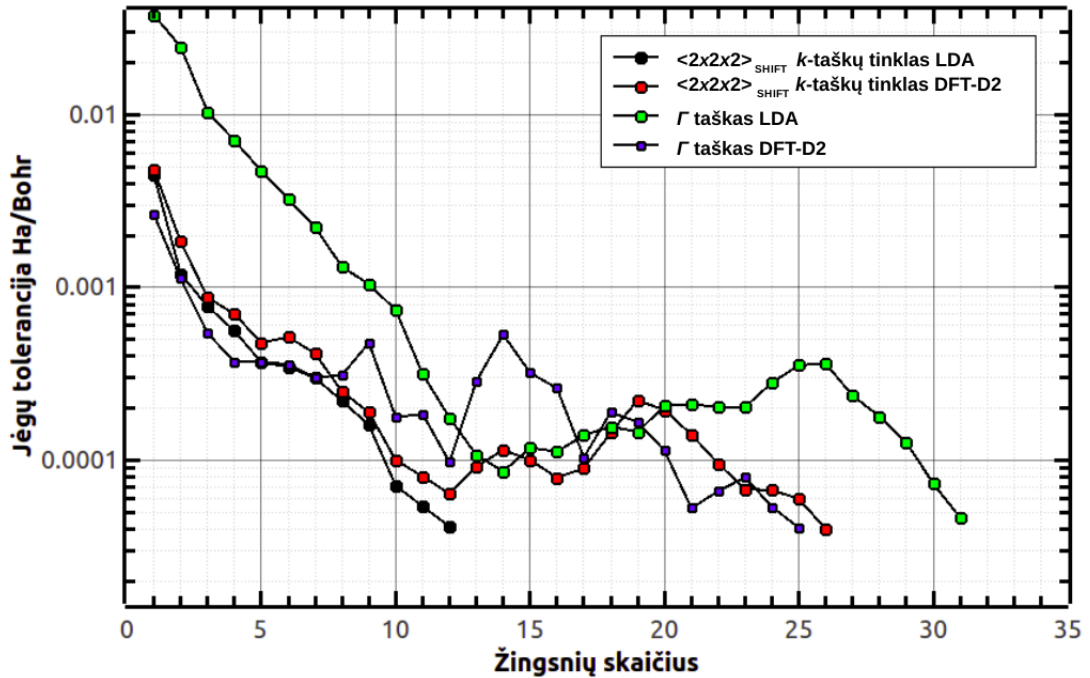
kiekvienoje iš jų 32 atomai. Pilnutinės energijos paklaida daugiausiai sąlygota k -taškų tinklelio, bet ji yra pakankamai maža, todėl galima atlikti skaičiavimus ir pradėti pirminius defekto skaičiavimus.

4.7 Konvergavimo tikslumo įvertinimas supergardelei su defektu

Skirtingos jėgų tolerancijos vertės iširtos siekiant įsivertinti kokia jų verte galima apsiriboti relaksuojant pusiausvirąją geometriją. Toks tyrimas leidžia įvertinti pokytį tarp pradinių atomų padėčių nerelaksuotoje supergardeleje ir po jos relaksavimo.

Jeigu maksimalus geometrijos pokytis yra 0.1 \AA , leistina paklaida $1 - 5\%$ ribose, pagal ją pasirenkama jėgų tolerancijos vertė (leidžianti pasiekti tokį tikslumą), pvz.: su $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ha/Bohr}$, leidžiamame 0.001 \AA .

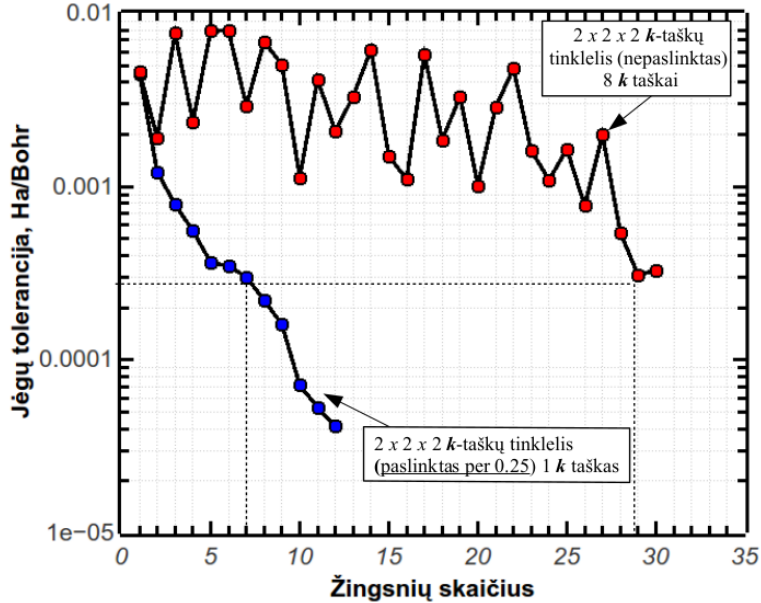
Įvertintas atomų padėčių pokytis mūsų nagrinėjamai supergardelei taikant LDA metodą Δx , Δy , Δz kryptimis. Jis siekia $\Delta_{x,y,z} = 0.05 \text{ \AA}$, pagal jį pasirinkta jėgų tolerancijos vertė $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ha/Bohr}$. Toks geometrijos pokytis nėra didelis palyginus su defektais ZnO (0.4 \AA) ar GaN (0.2 \AA). Pagal šį įsivertinimą jėgų tolerancijos vertė parinkta ir kitiems šiame darbe tiriamiems defektams (V_N , $[V_B-O_N]$, $[N_B-V_N]$).



16 pav. Neutralios V_B geometrijos relaksacija pasinaudojus BFGS algoritmu. Geometrijos relaksacija atlikta LDA ir DFT-D2 metodui vienam Γ taškui ir per $0.25 \ 0.25 \ 0.25$ paslinktam $2 \times 2 \times 2$ k -taškų tinklui. Pasiekta $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ha/Bohr}$ jėgų tolerancija.

Iš 16 pav. matome V_B geometrijos relaksaciją pasinaudojus BFGS algoritmu. Relaksacijos greitis priklauso nuo pasirinkto metodo ir nuo BZ tyrimo su k taškais. Akivaizdus skirtumas

tarp LDA metodu atliktos relaksacijos, atliekant integravimą viename Γ taške ir sudarius k -taškų tinklą $2 \times 2 \times 2$ paslinkta per 0.25, t.y. ta pati jėgų tolerancijos vertė pasiekama per mažesnį iteracijų skaičių.



17 pav. Geometrijos relaksacijos efektyvumo ir greičio palyginimas taikant $2 \times 2 \times 2$ k -taškų tinklą ir per $[0.25, 0.25, 0.25]$ paslinktą $2 \times 2 \times 2$ k -taškų tinklą. Relaksacija atlikta V_B su BFGS algoritmu LDA metodu.

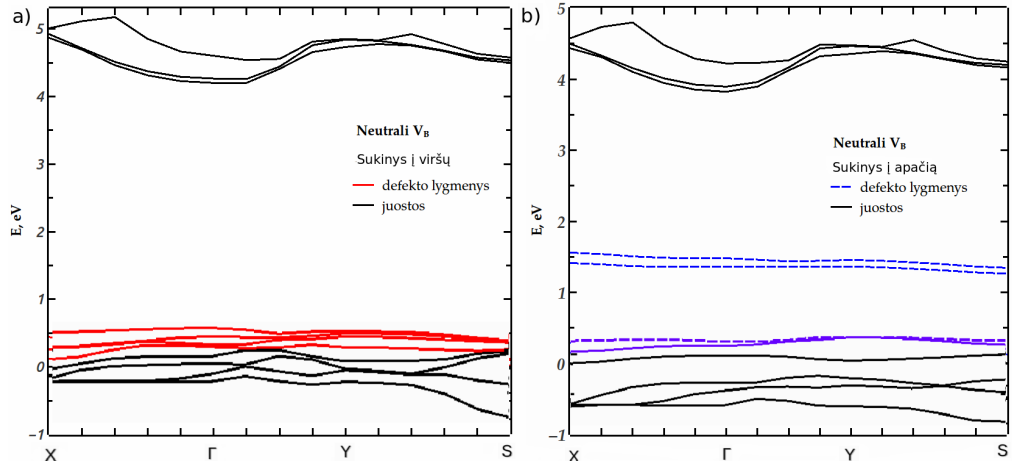
Nebūtina atlikti integravimo per visus k taškus, užtenka apsiriboti neekvivalentiškais taškais. Paslinkę k -taškų tinklą, sumažiname integravimui reikalingų neekvivalentiškų k taškų skaičių. Taikydami nepaslinktą $2 \times 2 \times 2$ k -taškų tinklą (vienodai pasiskirsčiusį atvirkštinėje erdvėje) iš viso turime 8 neekvivalentiškus taškus su vienodais svoriais $1/8$. Paslinkę šį tinklą per 0.25 sumažiname neekvivalentiškų taškų skaičių iki 1 taško (taško padėtis: 0.25, 0.25, 0.25), programa pritaiko simetrijos operacijas ir pagal jį gauna visus k vektorius BZ. Matome, kad esant tai pačiai jėgų tolerancijos vertei (17 pav.) iteracijų skaičius skiriasi daugiau nei 4 kartus, t.y. greičiau pasiekiamas konvergavimas ir relaksacija parinkus optimalų paslinktą k -taškų tinklą.

4.8 Defektų dispersijos tyrimas

Kadangi supergirdelė nėra be galo didelė, BZ stebėsime defekto lygmenų dispersiją $E(\mathbf{k})$. Brillouino zonos tyrimui pasirinktas kelias plokštumoje per aukštos simetrijos taškus X- Γ -Y-S. Atidėtose $E(\mathbf{k})$ priklausomybėse, draustiniame h -BN tarpe matome atsiradusius defekto lygmenis V_B ir V_N (18 pav., 19 pav.).

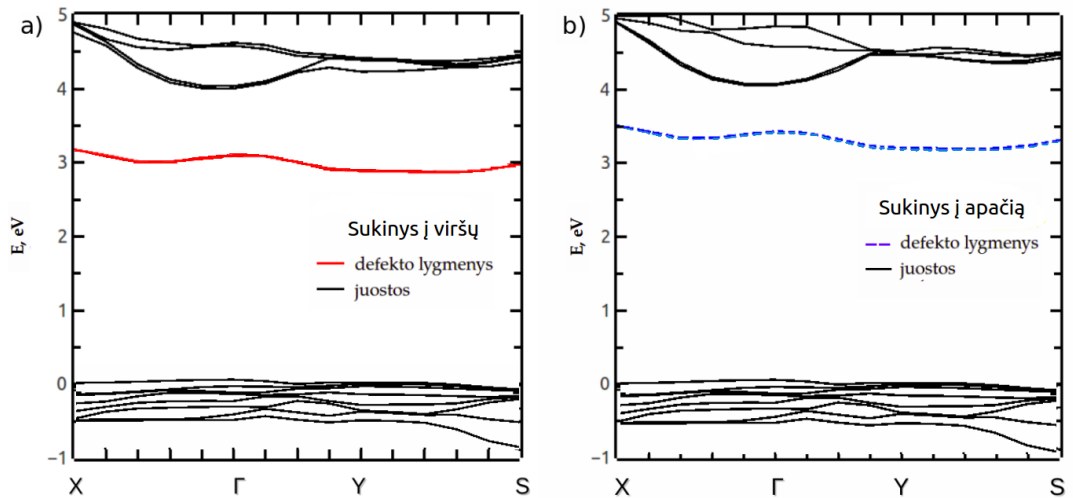
Įdomu pažymėti, kad defektų lygmenų dispersijos visoje X- Γ -Y-S srityje nėra didelės, jos siekia tik apie 0.3 eV (pvz.: SiC ši vertė yra didesnė). Taigi, kuo didesnis nagrinėjamos medžia-

gos draustinis tarpas E_g , tuo labiau yra lokalizuoti defekto lygmenys jame. Nuo lokalizacijos priklauso šių lygmenų persidengimas t.y. kuo labiau lokalizuoti, tuo mažiau vieni su kitais persidengia.



18 pav. Neutralios V_B k -taškų dispersija ortorombinėje gardelėje esant $S = 3/2$ poliarizacijai. Naudotas $2 \times 2 \times 2$ k -taškų tinklelis paslinktas per 0.25. Juostinės diagramos atvaizduotos skirtingiems poliarizacijos kanalams: a) sukiny s į viršų, b) sukiny s į apačią. Punktyrinės linijos žymi neužimtas elektronais juostas.

Defektų lygmenų pasiskirstymas $E(\mathbf{k})$ buvo atidėtas skirtingiems poliarizacijos kanalams. Kaip matome, sudėtinga įvertinti defekto lygmenis poliarizacijos kanalui su sukiniu į viršų V_B , nes jie yra išsidėstę labai arti valentinės juostos krašto, skirtingai negu V_N , kurios lygmenys yra giliai draustiniame juostos tarpe.



19 pav. Neutralios V_N k -taškų dispersija ortorombinėje gardelėje esant $S = 1/2$ poliarizacijai. Naudotas $2 \times 2 \times 2$ k -taškų tinklelis paslinktas per 0.25. Juostinės diagramos atvaizduotos skirtingiems poliarizacijos kanalams: a) sukiny s į viršų, b) sukiny s į apačią. Punktyrinės linijos žymi neužimtas elektronais juostas.

Rezultatų tikslumas gautiems defektų lygmenims buvo papildomai įvertintas atlikus skaičiavimus su skirtingu \mathbf{k} taškų skaičiumi: vienas Γ taškas, $2 \times 2 \times 2$ \mathbf{k} -taškų nepaslinktas tinklelis su 8 \mathbf{k} taškais ir paslinktas tinklelis su vienu neekvivalentišku tašku. Taip pat skaičiavimai atlikti nerelaksuojant supergadelės geometrijos t.y. skaičiuojant tik bangines funkcijas. Užsilikusi dispersija (banginių funkcijų uodegų persidengimas) gali nulemti energijų skirtumus net iki 0.3 eV, todėl svarbu patikrinti tikslumą ir atsižvelgti į gautus skirtumus.

6 lentelė. \mathbf{k} -taškai naudojami BZ tyrimui ir gautų e'_1, e'_2, e''_1, e''_2 defekto lygmenų palyginimas.

	Γ taškas	$2 \times 2 \times 2$ relaksuotas	$2 \times 2 \times 2$ relaksuotas ir paslinktas	$2 \times 2 \times 2$ nerelaksuotas	$2 \times 2 \times 2$ nerelaksuotas ir paslinktas
e''_1, eV	1.570	1.644	1.590	1.652	1.595
e''_2, eV	1.428	1.517	1.486	1.525	1.494
e'_1, eV	0.262	0.340	0.316	0.341	0.319
e'_2, eV	0.160	0.174	0.142	0.174	0.144

Gauti skirtumai tarp 1 ir 8 naudojamų \mathbf{k} taškų yra tik 0.05-0.02 eV eilės. Tokiu būdu parodyta, kad paslinktas tinklelis yra puiki aproksimacija. Efektyvus būdas, kurio skaičiavimai konverguoja greičiau duodami gerą defekto lygmenų energijų tikslumą.

4.9 Boro vakansija

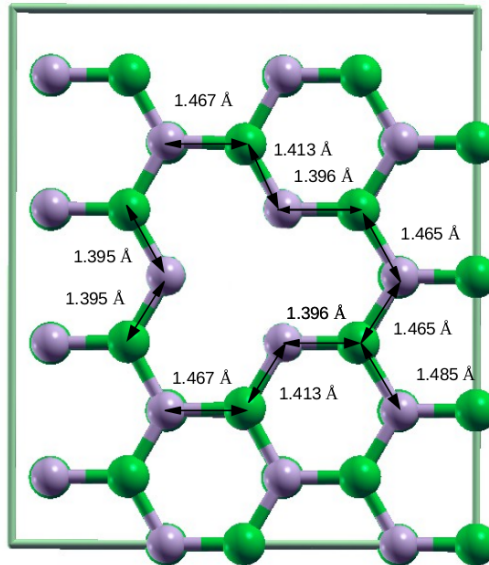
4.9.1 Neutrali boro vakansija

Defektai atlieka svarbų vaidmenį nustatant medžiagos fizikines savybes. Struktūriniai defektai gali būti įvedami sintezės metu arba atsirasti spontaniškai augimo metu. Vakansijos ir priemaišos stipriai veikia medžiagos luminescenciją, todėl svarbu juos suprasti.

Boro vakansija V_B - vienas iš dominuojančių defektų gaminant h -BN monosluoksnius su elektronų pluošteliu spinduliuote. Boro vakansijos įvedimas į sistemą reiškia, kad turėsime vienu B atomu mažiau. Pilnas elektronų skaičius sistemoje sumažėja trimis valentiniais elektronais. Kadangi naudojame pseudopotencialo metodą, mes nenagrinėjame giluminių $1s$ elektronų. Trys kabančios jungtys ant supančių azoto atomų turėtų sukurti tris defektų būsenas.

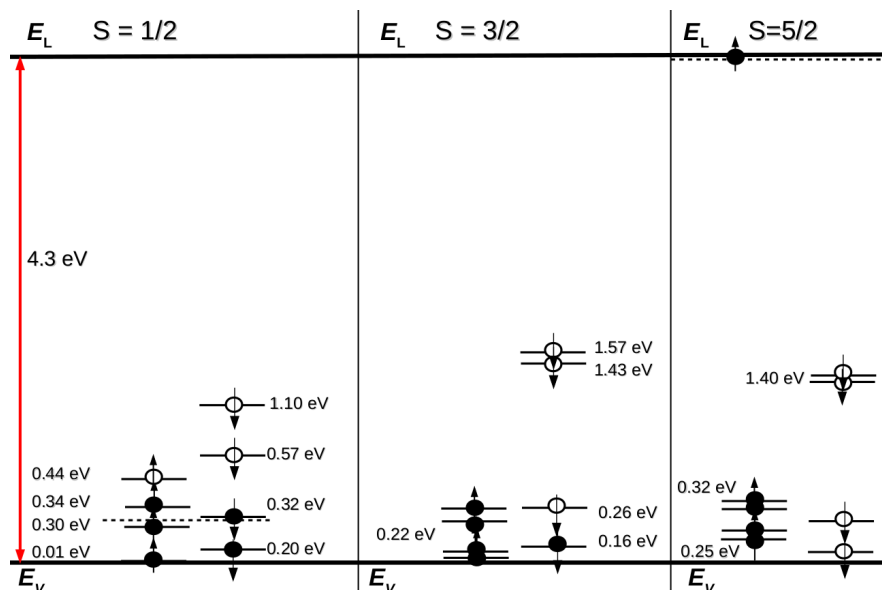
Neatliekant jokių optimizacijų iš $4 \times 4 \times 2$ supergadelės, sudarytos iš 64 atomų, pašalinamas vienas boro atomas. Jungčių ilgiai paliekami kaip tūrinėje medžiagoje. Taip sudaroma neutrali boro vakansija supergadelėje su trimis nutrūkusiomis BN jungtimis. Prie sudarytos vakansijos nesusiformuoja naujos jungtys, trys atomai lieka savo vietose, išsidėstę atitinkamais kampais. Skaičiavimai atlikti pasinaudojus LDA artiniu tik viename \mathbf{k} -taške $\Gamma(0,0,0)$. Pasirinkti parametrai $E_{cut} = 1497 \text{ eV}$ (55 Ha), liekamosios jėgos $0.026 \text{ eV}/\text{\AA}$.

Vietoj D_{3h} taškinės simetrijos gautoji struktūra pasižymi C_{2v} taškine simetrija. Trys azoto atomai, supantys V_B defekto centrą, patraukia elektronus nuo artimiausių B-N ryšių, todėl B-N ryšiai pasidaro trumpesni (sumažėja iki 1.396 Å) palyginus su idealiu B-N ryšiu 1.441 Å (gautų Γ taške LDA metodu).



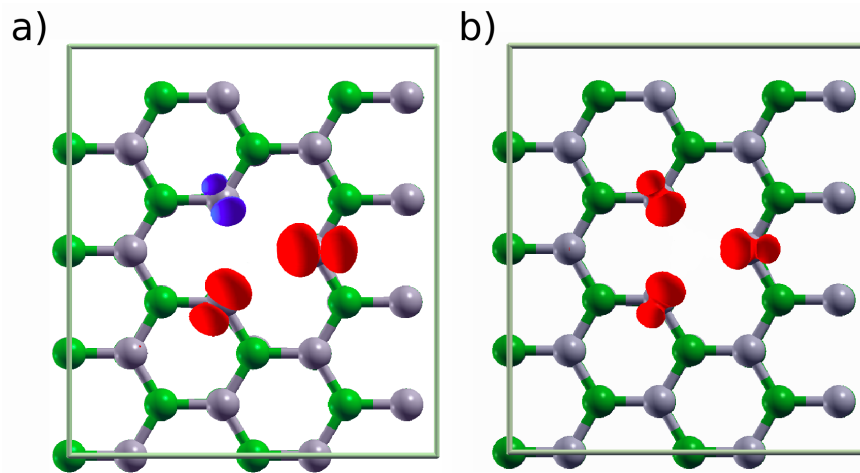
20 pav. Supergardelė su V_B . Aplink boro vakansiją sužymėti pakitę jungčių ilgiai.

Nagrinėjamos sistemos sukiniui nustatyti atlikti sukinių-polarizuoti skaičiavimai (21 pav.). Pašalinus boro atomą sistemoje turime 253 elektronus. Galimos sukinių konfigūracijos tokioje sistemoje: $S = 1/2$, $S = 3/2$, $S = 5/2$, ir t.t.



21 pav. V_B polarizacijos įvertinimas esant $S = 1/2$, $S = 3/2$ ir $S = 5/2$ sukinių konfigūracijai. Energetiškai stabiliausia būseną $S = 3/2$.

Nustatytoji energetiškai stabiliausia sukinių konfigūracija yra $S = 3/2$, kuri per $\Delta E = 0.00015$ Ha = 0.004 eV stabilesnė už $S = 1/2$. Įdomu pastebėti, kad daugumoje straipsnių V_B (tiek V_N) nagrinėjama kaip $S = 1/2$ konfigūracija, kas nėra teisinga. $h - BN$ monosluoksniui ši vertė taip pat lygi $S = 3/2$. Matome, kad su $S = 5/2$ sukinių konfigūracija gauname laisvąjį elektroną laidumo juostoje ir skylę valentinėje juostoje, kurie vos jiems susidarius rekombinuos tarpusavyje ir sudarys $S = 3/2$ konfigūraciją, t.y. $S = 5/2$ nestabili būseną. Taigi, V_B įveda į sistemą 4 užimtus defekto lygmenis su sukiniu į viršų poliarizacijos kanale (lygmenys arti valentinės juostos 0.3 eV); 2 neužimtus ir 2 užimtus lygmenis su sukiniu į apačią poliarizacijos kanale (1.57 eV, 1.43 eV, 0.26 eV, 0.16 eV) (21 pav.).

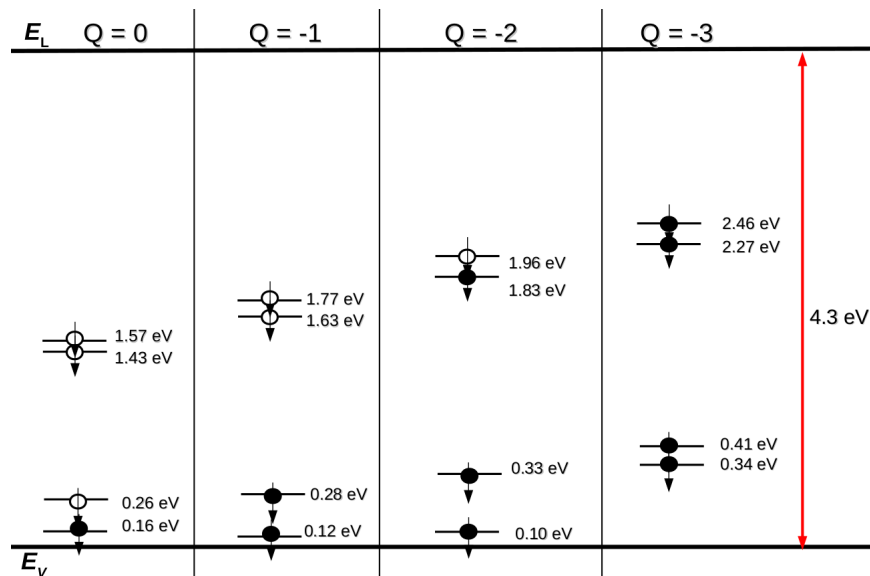


22 pav. Magnetizacijos $\zeta(\mathbf{r})$ atvaizdavimas V_B esant a) $S = 1/2$ ir b) $S = 3/2$ sukinių konfigūracijoms.

Iš magnetizacijos atvaizdavimo $\zeta(\mathbf{r})$ boro vakansijai, esant $S = 1/2$ ir $S = 3/2$ sukinių konfigūracijoms (22 pav.), matome kodėl gauti energijų skirtumai tarp jų buvo tokie maži (t.y. tik 0.004 eV). Iš tikrųjų abi šios sukinių sistemos vaizduoja tą pačią S^2 būseną, bet skirtingas projekcijas S_z . Pasirinktąją $S = 3/2$ yra lengviau analizuoti, pilnutinis nagrinėjamos sistemos magnetinis momentas tada lygus $3\mu_B$. Įsitikinimui skaičiavimai atlikti su $2 \times 2 \times 2$ \mathbf{k} -taškų paslinktu tinkleliu, gautas energijų skirtumas 0.091 eV. Banginės funkcijos lokalizuotos simetriškai ant visų trijų kaimyninių N atomų ir rodo sp^2 hibridizaciją.

4.9.2 Įkrauta boro vakansija

Pagal nustatytą sukinių konfigūraciją ($S = 3/2$) boro vakansijai, matome, kad toks defektas yra vienareikšmiškai akceptorius ir gali būti įkrautas $Q = -1, -2, -3$ pridėjus 1, 2 ir 3 elektronus į poliarizacijos su sukiniu į apačią kanalą. Įkraunant šį defektą sukinių būsenos keisis iš $S = 3/2$ į $S = 1 \rightarrow S = 1/2 \rightarrow S = 0$, atitinkamai. Taip pat matome, kad optiniai perėjimai tokioje sistemoje teoriškai galėtų vykti ne tik neutralioje, bet ir $Q = -1, -2$ įkrautose šio defekto būsenose (23 pav.).



23 pav. Pateikti V_B lygmenys draustiniame juostos tarpe sukini į apačią poliarizacijos kanalui. Iš kairės į dešinę atvaizduotos: neutrali ir įkrauta $Q = -1, -2, -3$ boro vakansija.

Prieš skaičiuojant V_B formavimosi energijas buvo įvertinta BN formavimosi energija:

$$\Delta H_f = -2.63 \text{ eV}.$$

Eksperimentinė vertė ($\Delta H_f = -2.95 \text{ eV}$) yra per 0.32 eV stabilesnė. Formavimosi energijos neutraliai ir įkrautai boro vakansijai buvo suskaičiuotos nepridedant korekcijų (įskaitančių elektrostatines sąveikas, baigtinį k -taškų skaičių ir t.t.). Elektronų cheminis potencialas μ_e , skaičiuojant formavimosi energijas, buvo keičiamas per visą h -BN draustinio tarpo diapazoną (suskaiciuotą su LDA metodu): nuo 0 iki 4.3 eV.

Defektų perėjimo energijos lygmenys $\epsilon_X(q/q')$ - tokia Fermi energijos vertė, kuriai esant, defekto formavimosi energija krūvio būsenoje q tampa lygi kitai to paties defekto krūvio būsenai q' :

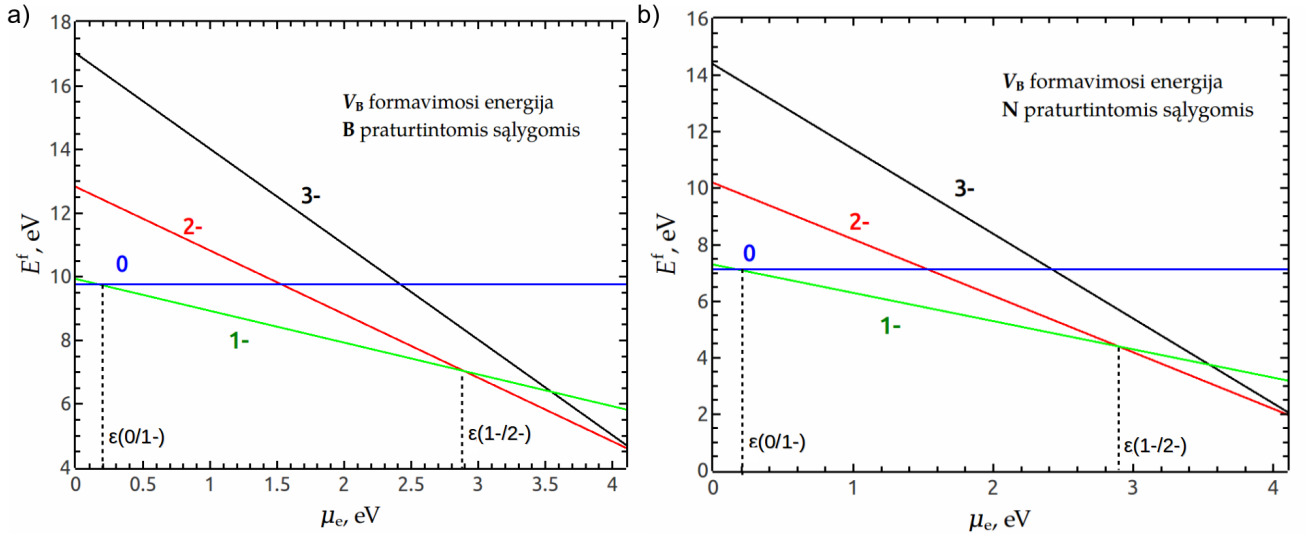
$$\epsilon_X(q/q') = [E_{tot}[X^q] - E_{tot}[X^{q'}]] / (q' - q).$$

Iš šių defektų perėjimo lygmenų energijos verčių atimta valentinės juostos maksimumo vertė. Suskaičiuotos perėjimo energijos pateiktos 7 lentelėje.

7 lentelė. Defekto perėjimo į kitas krūvio būsenas energijos.

	$\epsilon_X(0/-1)$	$\epsilon_X(0/-2)$	$\epsilon_X(0/-3)$
V_B	$\epsilon_v + 0.159 \text{ eV}$	$\epsilon_v + 1.527 \text{ eV}$	$\epsilon_v + 2.416 \text{ eV}$

Matome, kad V_B yra seklos akceptorius ir ties perėjimu iš 0 į -1 krūvio būseną yra 0.159 eV virš valentinės juostos. Laidumas priklauso ir nuo formavimosi energijos. Kiekvienai elektronų cheminio potencialo vertei μ_e pateiktos ne tik energetiškai stabiliausios krūvio būsenos (su žemiausia formavimosi energija), bet pilna formavimosi energijos elgsena per visą sritį. Punktyrinės linijos žymi vietas ties kuriomis koegzistuoja dvi krūvio būsenos.



24 pav. Boro vakansijos formavimosi energijos E^f priklausomybės nuo elektronų cheminio potencialo μ_e : a) boru ir b) azotu praturtintomis sąlygomis. Punktyrinės linijos žymi defekto krūvio būsenų perėjimus.

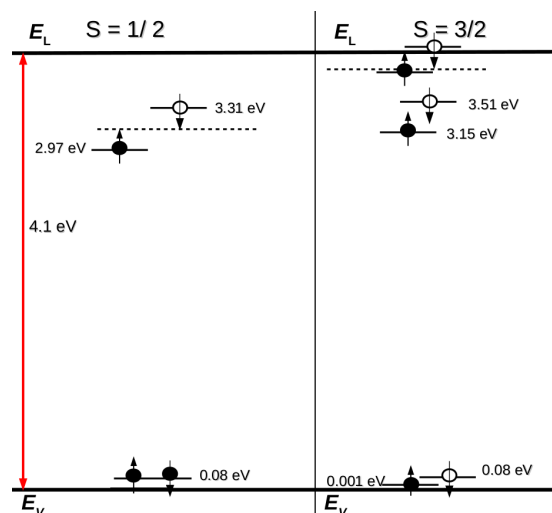
Esant B praturtintomis tiek N praturtintomis sąlygomis, stabiliausia yra V_B $Q = -2$ krūvio būseną. Tokio tipo defektas veikia kaip elektronų gaudyklė, t.y. jeigu susikuria tokio tipo defektas, tai legiravimo metu jis turėtų būti įkrautas -1 arba -2. V_B tampa energetiškai stabilus, kai elektronų cheminis potencialas artį h -BN laidumo juostos. Jo formavimosi energijos yra aukštos, tai reiškia, kad tokių defektų koncentracijos bus nedidelės.

4.10 Azoto vakansija

4.10.1 Neutrali azoto vakansija

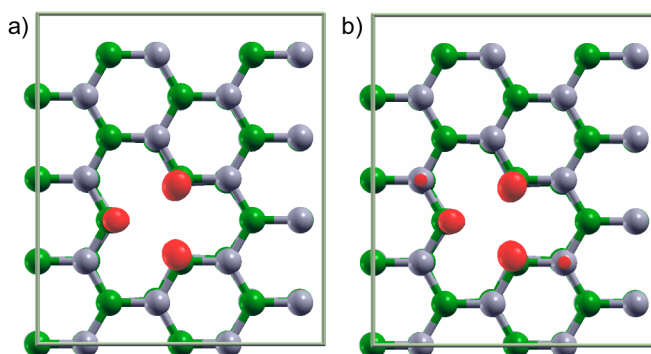
Tiriant neutralią azoto vakansiją irgi pastebėti geometrijos pokyčiai t.y. ryšiai aplink azoto vakansiją pasidarė ilgesni (iki 1.463 Å). Taškinė V_N simetrijos grupė sumažėjo iki C_{2v} .

Kaip ir V_B , azoto vakansijai buvo atlikti sukinio-polarizuoti skaičiavimai (25 pav.): $S = 1/2$ ir $S = 3/2$ sukinio konfigūracijoms. Azoto vakansijos atveju, skirtumas tarp $S = 1/2$ ir $S = 3/2$ yra žymiai didesnis. $S = 1/2$ sukinio būseną yra energetiškai stabilesnė net per 0.147 eV. Draus-tiniame juostos tarpe artį laidumo juostos turime po vieną užpildytą ir tuščią lygmenis. Prie valentinės juostos apačios pastebėtas vienas lygmuo.



25 pav. V_N poliarizacijos įvertinimas esant $S = 1/2$, $S = 3/2$ sukinių konfigūracijoms. Energetiškai stabilesnė $S = 1/2$ būseną.

Iš atidėtos magnetizacijos $\zeta(\mathbf{r})$, matome, kad banginės funkcijos yra jau ne σ tipo kaip V_B atveju, o π tipo ir visos lokalizuotos ant kaimyninių B atomų (26 pav.).



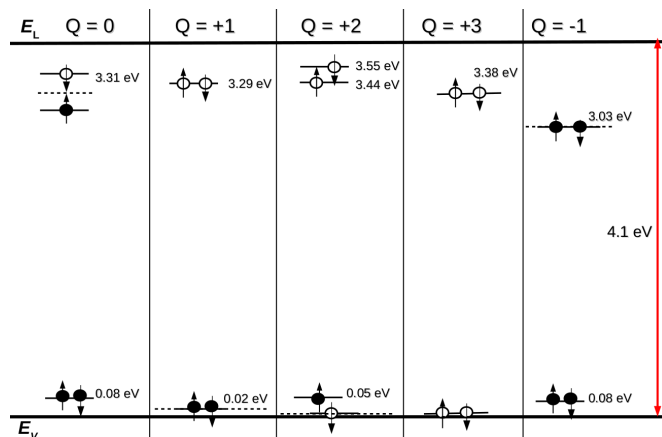
26 pav. $\zeta(\mathbf{r})$ atvaizdavimas V_N esant a) $S = 1/2$ ir b) $S = 3/2$ sukinių konfigūracijoms.

4.10.2 Įkrauta azoto vakansija

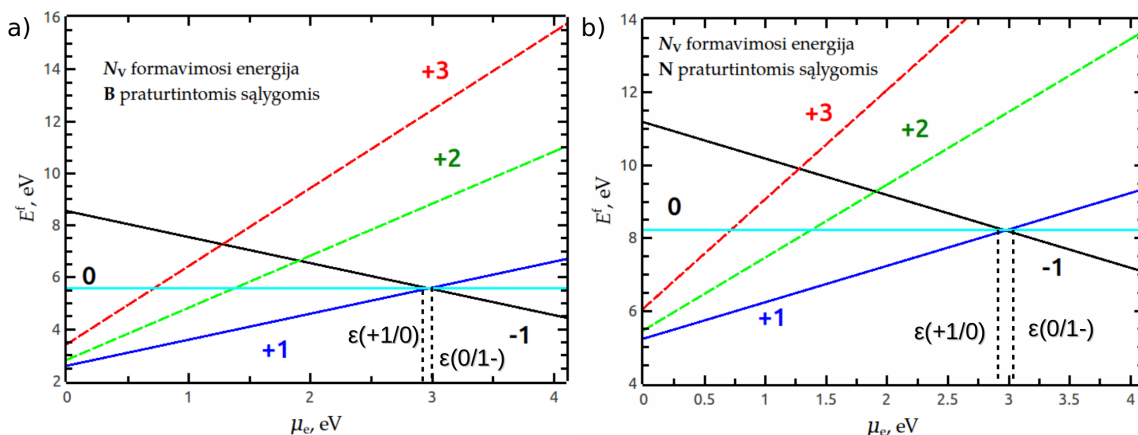
Azoto vakansija elgiasi kaip donoras, formuodama užimtą lygmenį giliai draustiniame juostos tarpe (2.97 eV) ir vieną laisvą ties 3.31 eV. V_N lygmenys buvo ištirti skirtingoms krūvio būsenoms Q : +1, +2, +3 ir -1 (27 pav.). Matome, kad lygmuo, esantis arti valentinės juostos, keičiantis krūvio būsenoms lieka nepakitęs, t.y. tai nėra defekto lygmuo, o valentinė juosta. Kiti D_{3h} taškinės grupės defekto lygmenys turėtų būti susimaišę laidumo juostoje.

8 lentelė. Azoto vakansijos jonizacijos ir perėjimo į kitas būsenas energijos.

	$\epsilon_X(0/+1)$	$\epsilon_X(0/+2)$	$\epsilon_X(0/+3)$	$\epsilon_X(0/-1)$
V_N	$\epsilon_l - 1.118$ eV	$\epsilon_l - 2.725$ eV	$\epsilon_l - 3.385$ eV	$\epsilon_v + 2.964$ eV



27 pav. V_N lygmenys draustiniame juostos tarpe sukinių į apačią poliarizacijos kanalui. Iš kairės į dešinę atvaizduotos: neutrali ir įkrauta $Q = +1, +2, +3, -1$ azoto vakansija.



28 pav. Azoto vakansijos formavimosi energijos E^f priklausomybės nuo elektronų cheminio potencialo μ_e : a) boru ir b) azotu praturtintomis sąlygomis. Juodos punktyrinės linijos žymi defekto krūvio būsenų perėjimus. Formavimosi energijos pateiktos punktyrinėmis linijomis rodo energetiškai nestabilias krūvio būsenas, kurios nagrinėjamoje sistemoje nesusidarys.

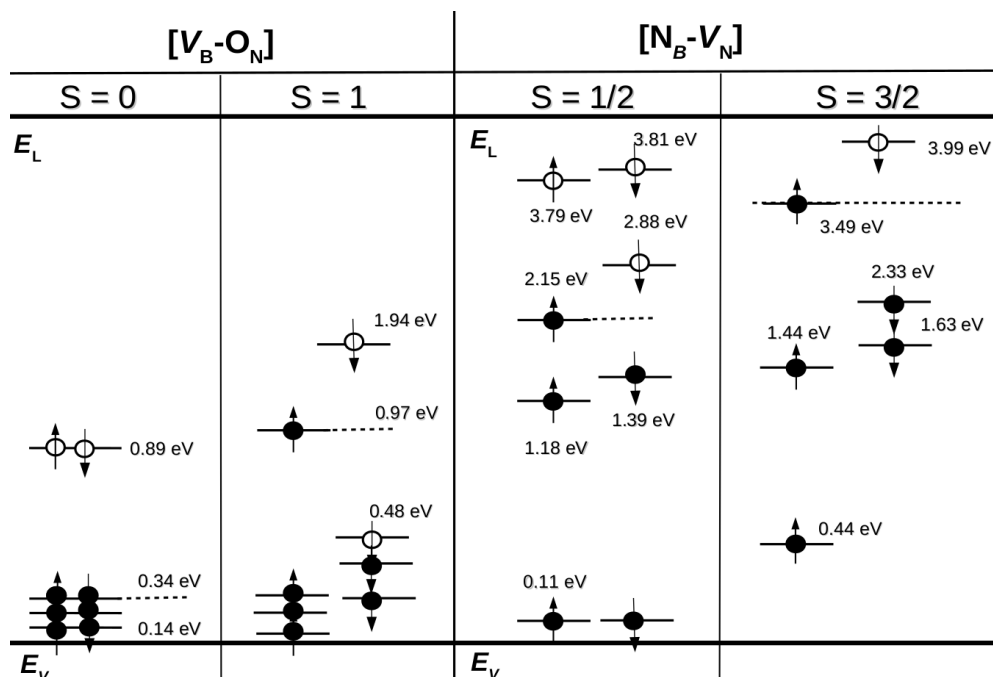
Azoto vakansijai suskaičiuotos jonizacijos ir perėjimo energijos ϵ_X pateiktos 8 lentelėje. Jonizaciją į $+1, +2$ ir $+3$ krūvio būsenas pateikta laidumo juostos, o perėjimas iš $(0/-1)$ pateiktas valentinės juostos, atžvilgiu. Kaip matome azoto vakansija yra gilus donoras.

Azoto vakansijos formavimosi energijos parodo kokių krūvio būsenų galime tikėtis (28 pav.). Eksperimento metu sukūrus tiek azotu, tiek boru praturtintas sąlygas negausime stabilių $Q = +2, +3$ būsenų, t.y. jos h -BN net nesusidarys. Suskaičiuotos priklausomybės parodo, kad V_N yra stabili, kai atiduoda elektroną ($Q = +1$), esant aukštai Fermi energijai šios vakansijos elgsena pasikeičia ir ji pradeda veikti kaip akceptorius priimdama elektroną ($Q = -1$). Boru praturtintos sąlygos yra palankesnės tokio defekto formavimuisi.

4.11 Boro ir azoto vakansijų atmainos

h -BN auginimo metu, labai tikėtinos yra deguonies ir anglies priemaišos. Taip pat galimos ir kitokios boro vakansijos atmainos kaip pvz.: $[N_B - V_N]$, kai kaimyninis azotas užima boro vakansijos vietą. Susidarius boro vakansijos kompleksui su deguonimi $[V_B - O_N]$, arba migravus azotui ir sudarius kompleksą $[N_B - V_N]$, taškinė grupės simetrija pamažėja iki C_{2v} .

Aukščiau išvardintiems defektų kompleksams atlikti sukinio-poliarizuoti skaičiavimai ir įvertintos jų sukinio būsenos. Energetiškai stabilesnė boro vakansijos kompleksui su deguonimi yra $S = 0$ būseną (per 0.473 eV stabilesnė už $S = 1$ būseną). $[N_B - V_N]$ kompleksui stabilesnė yra $S = 1/2$ būseną per 2.194 eV.



29 pav. Poliarizacijos įvertinimas $[V_B - O_N]$ ir $[N_B - V_N]$ kompleksams esant $S = (0, 1)$ ir $S = (1/2, 3/2)$ sukininių konfigūracijoms. Energetiškai stabilesnės būsenos $S = 0$ ($[V_B - O_N]$) ir $S = 1/2$ ($[N_B - V_N]$).

Įvertinus poliarizaciją, matome, kad $[N_B - V_N]$ turi 3 defektų lygmenis giliai draustiniame juostos tarpe (poliarizacijos kanalas su sukiniu į viršų: 1.18 eV, 2.15 eV, 3.79 eV, su sukiniu į apačią: 1.39 eV, 2.88 eV ir 3.81 eV) ir 1 lygmenį prie pat valentinės juostos (0.11 eV). $[V_B - O_N]$ kompleksas turi 1 lygmenį draustiniame tarpe ir 3 prie pat valentinės juostos (29 pav.).

4.12 Atrankos taisyklės optiniams šuoliams

Ankstesniuose rezultatų skyriuose buvo parodyta, kad boro ir azoto vakansijos, taip pat jų kompleksai turi vidinius lygmenis draustiniame tarpe tarp kurių galėtų vykti optiniai perėjimai. Pritaikius grupių teoriją (neatliekant sužadintų būsenų skaičiavimų) galima įvertinti ar tokie šuoliai tarp būsenų yra galimi ir jeigu galimi, tai kokia kryptimi jie būtų poliarizuoti.

Taikant grupių teoriją galima bet kokią banginę funkciją įsivaizduoti kaip bazinių funkcijų superpoziciją. Kiekviena iš šių bazinių funkcijų priklauso tam tikram neredukuojamam šios taškinės simetrijos grupės įvaizdžiui, todėl defektų bangines funkcijas galime klasifikuoti pagal neredukuojamus tos taškinės grupės įvaizdžius.

V_B turi 6 neredukuojamus grupės įvaizdžius: $a'_1, a'_2, e', a''_1, a''_2, e''$, kur x' žymi σ tipo orbitales, o x'' - π tipo orbitales. Išsigimusios būsenos e', e'' turi savo x ir y klases. Optiniai šuoliai boro vakansijoje gali vykti tiek esant neutraliai, tiek įkrautai $Q = -1, -2$ būsenoms. Defekto lygmenims pagal banginių funkcijų simetriją buvo priskirtos klasės (30 pav.).

Atrankos taisyklės leidžia įvertinti ar dipolinis momentas (jo matricinis elementas) nėra lygus nuliui. Perėjimas iš pagrindinio lygmens (nesužadinto) ψ_i į sužadintą lygmenį ψ_j , sugerus energijos kvantą, kai dipolinis momentas sąveikauja su krentančia šviesa, tai tikimybė, kuri yra proporcinga perėjimo momentui:

$$M(\mathbf{r}) = \int \psi_i \boldsymbol{\mu} \psi_j d\mathbf{r}.$$

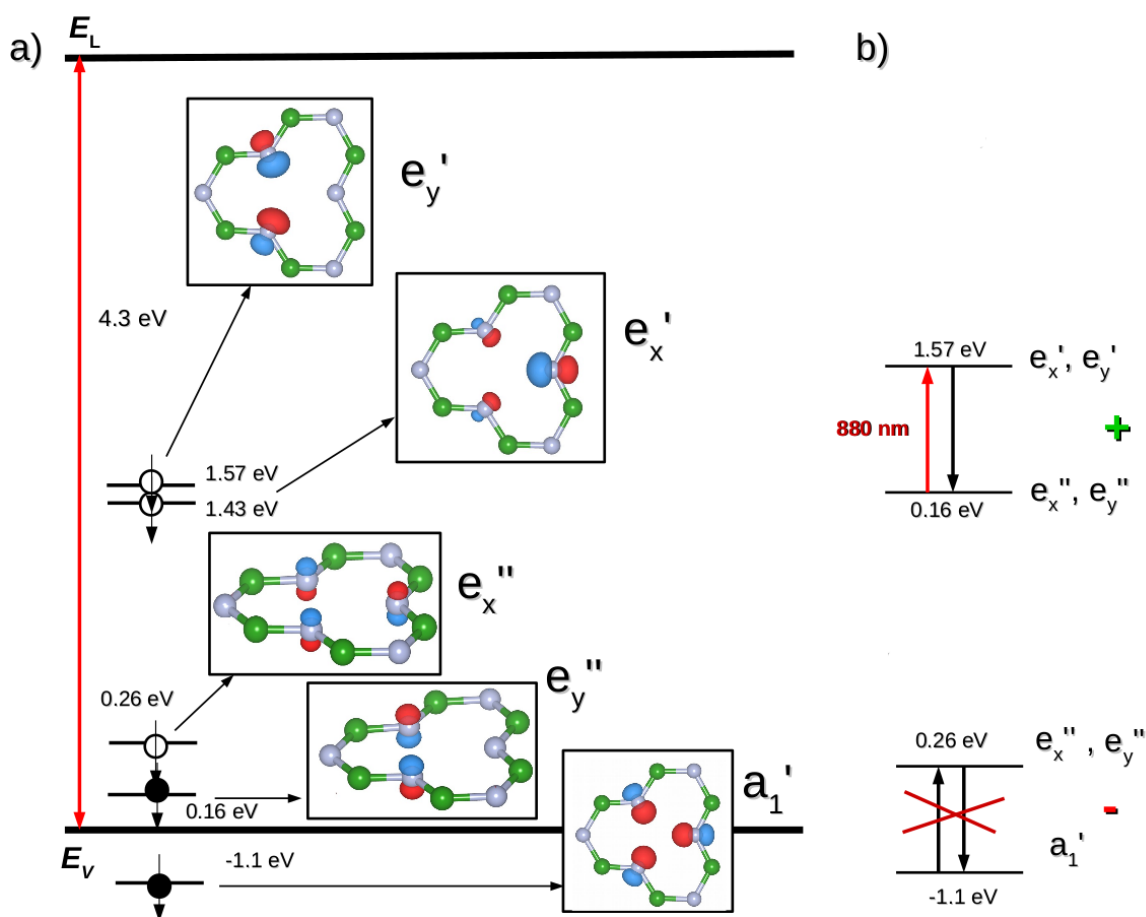
Perėjimas vadinamas draudžiamu, jeigu šio integralo vertė yra lygi nuliui ($M = 0$), nes tokiu būdu perėjimo tikimybė lygi nuliui, t.y. nebus stebima sugertis. Taigi, perėjimas galimas tada ir tik tada, kai sandauga $\psi_i \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \psi_j$ turi pilnai simetrišką reprezentaciją, kurios charakteris $+1$ visoms simetrijos operacijoms tiriamo defekto taškinės grupės, t.y. kai $M = 1$.

Pats vektorius $\boldsymbol{\mu}$ yra suskaidomas į 3 komponentes μ_x, μ_y, μ_z palei pasirinktą koordinačių sistemą, perėjimui įvykti užtenka, kad bent viena iš jų nebūtų lygi nuliui, o $+1$, t.y. poliarizuotas tam tikra kryptimi. Pasinaudoję mūsų taškinės simetrijos grupės D_{3h} charakterių lentelę (2.4 skyrius) galime sudaryti naują tų charakterių daugybės lentelę.

9 lentelė. Atrankos taisyklės elektriniam dipolio momentui $M(\mathbf{r})$ D_{3h} simetrijos grupei: \times - draudžiami šuoliai, x, y, z - leistinų šuolių kryptys.

	A'_1	A'_2	A''_1	A''_2	E'	E''
A'_1	\times	\times	\times	z	x, y	\times
A'_2	\times	\times	z	\times	x, y	\times
A''_1	\times	z	\times	\times	\times	x, y
A''_2	z	\times	\times	\times	\times	x, y
E'	x, y	x, y	\times	\times	x, y	z
E''	\times	\times	x, y	x, y	z	x, y

Užtenka parodyti neutralios boro vakansijos defektinius lygmenis (30 pav.), suklasifikavę šių defektų bangines funkcijas pagal neredukuojamus įvaizdžius, turime: e'_y, e'_x, e''_x, e''_y klases ir giliai valentinėje juostoje a'_1 klasės defekto lygmenį. Pritaikę atrankos taisyklės galime įvertinti leistinus optinius šuolius tokioje sistemoje. Iš viso galimi 2 šuoliai, iš kurių tik 1 yra leistinas.



30 pav. $V_B S = 3/2$ juostinė diagrama su defektiniais lygmenimis: a) defekto būsenoms pagal bangines funkcijas priskirtos klasės, b) naudojantis atrankos taisyklėmis D_{3h} simetrijos grupei įvertinti galimi optiniai perėjimai tarp būsenų.

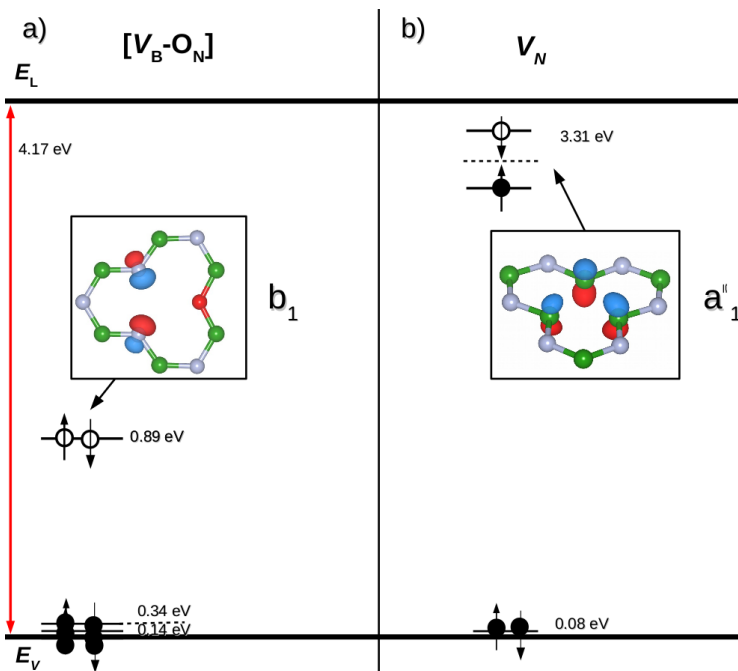
Optinis perėjimas iš a'_1 į e''_x būseną yra draudžiamas. Šuolis iš e''_y į e'_x būseną yra galimas. Toks šuolis poliarizuotas z kryptimi ir būtų stebimas ties 880 nm.

$[V_B-O_N]$ ir V_N defekto lygmenų banginės funkcijos irgi buvo suklasifikuotos (31 pav.). Neutralioje būsenoje $[V_B-O_N]$ kompleksas neturi jokių galimų optinių šuolių. Kiti galimi lygmenys (ties 0.34 eV) ateina iš valentinės juostos. Kitose krūvio būsenose $Q = -1, -2$, defekto lygmenys turėtų pakilti ir būti atskirti nuo valentinės juostos. Šiame darbe šio komplekso kitos krūvio būsenos nenagrinėjamos.

V_N neturi vidinių optinių šuolių esant neutraliai ir $Q = +1, +2, +3, -1$ krūvio būsenoms. Įdomu paminėti, kad giliai laidumo juostoje (ties 4.9 eV) aptiktas defekto lygmuo e' klasės (σ tipo), todėl šiam defektui reikėtų patikrinti -2 ir -3 krūvio būsenas.

Remiantis atrankos taisyklėmis elektriniam dipolio momentui $M(r)$ ir charakterių lentele (2.4 skyrius) C_{2v} simetrijos grupei sudaryta draudžiamų ir leistinų šuolių lentelė (10 lentelė).

$[N_B-V_N]$ komplekso defekto lygmenys, kuriuos turime giliai draustiniame tarpe pagal banginių funkcijų neredukuojamus įvaizdžius buvo suklasifikuoti: a_1, b_2 . Neutralioje krūvio būsenoje



31 pav. Defektai neturintys pakankamai lygmenų draustiniame juostos tarpe vidiniams šuoliams įvykti: a) neutralioje būsenoje $[V_B-O_N]$ defektas esant $S = 0$. Kiti defektų lygmenys gali iškilti įkrautoje būsenoje; b) V_N $S = 1/2$ neturi vidinių optinių perėjimų.

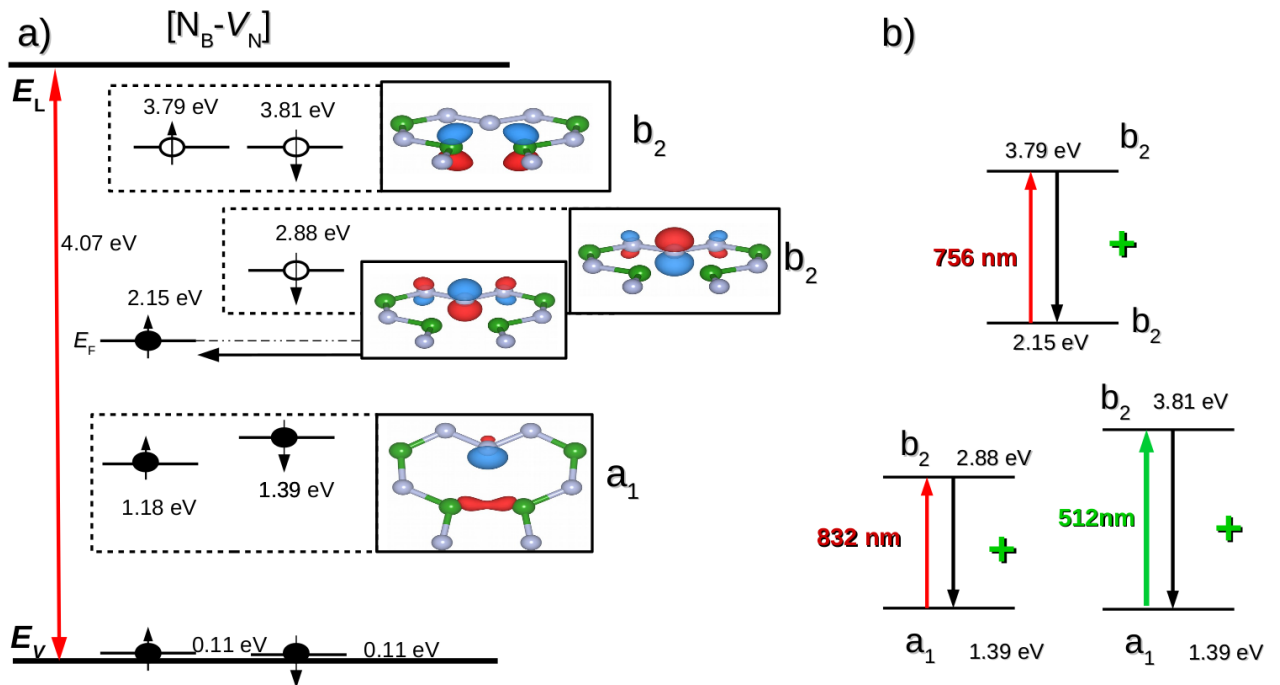
10 lentelė. Atrankos taisyklės elektriniam dipolio momentui $M(\mathbf{r})$ C_{2v} simetrijos grupei: \times - draudžiami šuoliai, x, y, z - leistinų šuolių kryptys.

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	z	\times	x	y
A_2	\times	z	y	x
B_1	x	y	z	\times
B_2	y	x	\times	z

galime stebėti 3 galimus (visi jie leistini) optinius perėjimus. Šuolis iš a_1 būsenos į b_2 gali būti stebimas tiek raudonoje (832 nm), tiek žalioje (512 nm) spektro srityse. Pirmu atveju perėjimas vyktų tarp $1.39 \text{ eV} \rightarrow 2.88 \text{ eV}$, kitu atveju tarp $1.39 \text{ eV} \rightarrow 3.81 \text{ eV}$. Šie šuoliai būtų poliarizuoti y kryptimi. Taip pat galimas šuolis tarp b_2 ir b_2 būsenų raudonoje srityje (756 nm) z kryptimi. Tiriant įkrautą būseną $Q = -1$ turėtume dar 1 galimą perėjimą tokioje sistemoje.

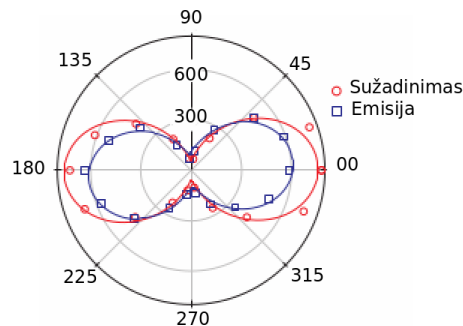
Eksperimentiniai kvantinės emisijos matavimai 2D h -BN sluoksniuose parodė, kad išmatuota kvantinės emisijos ZPL yra apie 2 eV. Emisijos poliarizacija x ir y kryptimis (33 pav.), žadinant su 532 nm lazerio šviesa [11]. 3D h -BN emisija buvo stebima 770-900 nm srityje žadinant su 532 ir 568 nm lazerio šviesa [12].

Poliarizuoti perėjimai x ir y kryptimis boro vakansijoje gali vykti raudonoje srityje kas atitiktų eksperimentą [11] [12]. Įdomu, bet eksperimentuose poliarizacija z kryptimi nebuvo



32 pav. $V_B S = 3/2$ juostinė diagrama su defektiniais lygmenimis: a) defekto būsenoms pagal bangines funkcijas priskirtos klasės, b) naudojantis atrankos taisyklėmis D_{3h} simetrijos grupei įvertinti galimi optiniai perėjimai tarp būsenų.

matuojama. Išmatuotąją ZPL galėtų paaiškinti perėjimas $[N_B-V_N]$ komplekse tarp a_1 ir b_2 lygmenų (2.4 eV), kuris yra poliarizuotas y kryptimi.



33 pav. Kvantinė emisija iš h -BN monosluoksnių. Sužadinimo (raudoni apskritimai) ir emisijos (mėlyni apskritimai) poliarizacijos kreivės iš pavienio defekto [11].

5 Išvados

- Tiriant neutralią V_B buvo nustatyta sukinio poliarizacija $S = 3/2$ ir įvertinti optiniai perėjimai, kurie vyktų 880 nm srityje, poliarizuoti z kryptimi.
- Neutraliai V_N nustatyta sukinio poliarizacija yra $S = 1/2$ ir visose krūvio būsenose šis defektas neturės optinių perėjimų.
- Tiriant $[V_B-O_N]$ kompleksą neutralioje būsenoje ($S = 0$) nustatyta, kad jis neturės optinių perėjimų.
- Nustatyta, kad $[N_B-V_N]$ kompleksas neutralioje būsenoje ($S = 1/2$) gali turėti 3 optinius perėjimus plačioje spektro srityje 512 - 832 nm, perėjimai poliarizuoti y ir z kryptimis, todėl eksperimentuose turėtų būti išmatuota poliarizacija z kryptimi.

6 Rezultatų viešinimas

Šiame darbe pateikiami rezultatai pristatyti **2 mokslinėse konferencijose**:

- Mažena Mackoit, Audrius Alkauskas, "FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF POINT DEFECTS IN h-BN", The Coins 2016 - International Conference of Natural and Life Sciences (2016 vasario 29 d. - kovo 3 d.).

- Mažena Mackoit, Audrius Alkauskas, "AB-INITIO STUDIES OF POINT DEFECTS IN h-BN", 59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences "Open Readings 2016"(2016 kovo 15 d. - 18 d.). Gautas apdovanojimas už geriausią žodinį pranešimą.

Būsimos konferencijos:

- Mažena Mackoit, Audrius Alkauskas, "THEORETICAL INVESTIGATION OF BORON AND NITROGEN VACANCIES", 18 International Conference-School "Advanced Materials and Technologies 2016" (2016 rugpjūčio 27 d.- 31 d.).

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam darbo vadovui dr. Audriui Alkauskui už vertingas mokslines konsultacijas, už patarimus, pastabas ir nuolatinį skatinimą tobulėti.

Literatūros sąrašas

- [1] L. Childress, R. Walsworth, and M. Lukin. Atom-like crystal defects: From quantum computers to biological sensors. *Physics Today*, 67(10):38, 2014.
- [2] J. R. Weber, W. F. Koehl, and J. B. Varley et al. Quantum computing with defects. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 107(19):8513–8518, 2010.
- [3] F. Jelezko, T. Gaebel, and I. Popa et al. Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin. *Phys. Rev. Lett.*, 92(7):076401, 2004.
- [4] H. Zhang. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, 9(10):9451–9469, 2015.
- [5] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(10):419–425, 2013.
- [6] S. Z. Butler, S. M. Hollen, and L. Cao et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*, 7(4):2898–2926, 2013.
- [7] Z. Liu, L. Ma, and G. Shi et al. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nature Nanotechnology*, 8:119–124, 2013.
- [8] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*, (10):262–266, 2016.
- [9] L. Song, L. Ci, and H. Lu et al. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Lett.*, 10(8):3209–3215, 2010.
- [10] Y. Shi, C. Hamsen, and X. Jia et al. Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.*, 10(10):4134–4139, 2010.
- [11] T. T. Tran, K. Bray, and M. J. Ford et al. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology*, (arXiv:1504.06521), 2015.
- [12] T. T. Tran, C. Zachreson, and A. M. Berhane et al. Quantum emission from defects in single-crystalline hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. Appl.*, 5(034005):1–5, 2016.
- [13] D. Wong, J. Velasco, and L. Ju. Characterization and manipulation of individual defects in insulating hexagonal boron nitride using scanning tunnelling microscopy. *Nature nanotechnology*, 10:949–954, 2015.
- [14] R. Haubner, M. Wilhelm, and R. Weissenbacher et al. *Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications. High Performance Non-oxide Ceramics II*. Springer-Verlag, New York, 2002.

- [15] A. Alkauskas, M. D. McCluskey, and C. G. Van de Walle. Tutorial: Defects in semiconductors—Combining experiment and theory. *J. Appl. Phys.*, 119(181101):253–268, 2016.
- [16] D. Pacile, J. C. Meyer, and C. O. Girit et al. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Appl. Phys. Lett.*, 92(133107):404–409, 2008.
- [17] L. Song, L. Ci, and H. Lu et al. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Lett.*, 10(8):3209–3215, 2010.
- [18] X. Duan, M. Wang, and D. Jia et al. Anisotropic mechanical properties and fracture mechanisms of textured h-BN composite ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 607:38–43, 2014.
- [19] M. R. Uddin, T. C. Doan, and J. Li et al. Electrical transport properties of (BN)-rich hexagonal (BN)C semiconductor alloys. *AIP Advances*, 4(087141), 2014.
- [20] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3:404–409, 2004.
- [21] S. Majety, J. Li, and X. K. Cao et al. Metal-semiconductor-metal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epitaxial layers. *Proc. SPIE*, 8507(85070R), 2012.
- [22] K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Kuroda et al. Effects of deformation on band-edge luminescence of hexagonal boron nitride single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89(14), 2006.
- [23] C. R. Dean, A. F. Young, and I. Meric et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5:722–726, 2010.
- [24] N.D. Zhigadlo. Crystal growth of hexagonal boron nitride (hBN) from Mg–B–N solvent system under high pressure. *J. Cryst. Growth*, 402:308–311, 2014.
- [25] S. Bhaviripudi, X. Jia, and M. S. Dresselhaus et al. Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. *Nano Lett.*, 10(10):4128–4133, 2010.
- [26] K. K. Kim, A. Hsu, and X. Jia et al. Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.*, 12(1):161–166, 2012.
- [27] X. Song, J. Gao, and T. Gao et al. Wafer-scale CVD Growth of Monolayer Hexagonal Boron Nitride with Large Domain Size by Cu Foil Enclosure Approach. *arXiv:1501.01740*, 2015.

- [28] J. Park, J. C. Park, and S. J. Yun et al. Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foil. *ACS Nano.*, 8(8):8520–852, 2014.
- [29] W. Auwärter, H. U. Suter, and H. Sachdev et al. Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine ClBNH₃. *Chem. Mater.*, 16(2):343–345, 2004.
- [30] R. Dahal, J. Li, and S. Majety et al. Epitaxially grown semiconducting hexagonal boron nitride as a deep ultraviolet photonic material. *Appl. Phys. Lett.*, 98(211110), 2011.
- [31] S. Majety, J. Li, and W.P. Zhao et al. Epitaxially grown semiconducting hexagonal boron nitride as a deep ultraviolet photonic material. *Appl. Phys. Lett.*, 102(213505), 2013.
- [32] V. Giovannetti, S. Lloyd, and L. Maccone. Quantum Metrology. *Phys. Rev. Lett.*, 96(010401):1, 2006.
- [33] A. J. Morfa, B. C. Gibson, and M. Karg et al. Single-Photon Emission and Quantum Characterization of Zinc Oxide Defects. *Nano Lett.*, 12:949–954, 2012.
- [34] R. Buividas, I. Aharonovich, and G. Seniutinas et al. Photoluminescence from voids created by femtosecond-laser pulses inside cubic-BN. *Optics Letters*, 40(24), 2015.
- [35] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(B864), 1964.
- [36] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory*. John Wiley and Sons, New Jersey, 2009.
- [37] H. B. Schlegel. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *Journal of Computational Chemistry*, 3(2):214–218, 1982.
- [38] C. Freysoldt, B. Grabowski, and T. Hickel et al. First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of Modern Physics*, 86:253–268, 2014.
- [39] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3), 1991.
- [40] M. Mackoit. Taškiniai defektai h-BN kvantiniam informacijos apdorojimui. *Mokslinės tiriamosios praktikos ataskaita, VU Fizikos fakultetas*, 1(1):31, 2016.
- [41] G. Cappellini, G. Satta, and M. Palummo et al. Optical properties of BN in cubic and layered hexagonal phases. *Phys. Rev. B*, 64(035104), 2001.
- [42] Y. F. Zhukovskii, S. Piskunov, and N. Pugno et al. Ab initio simulations on the atomic and electronic structure of single-walled BN nanotubes and nanoarches. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70:796–803, 2009.

- [43] Walter Orellana and H. Chacham. Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride. *Physical Review B*, 63(125205), 2001.
- [44] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(5188):13–15, 1976.
- [45] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 69(15), 2004.
- [46] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [47] G. Graziano, J. Klimeš, and F. Fernandez-Alonso et al. Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(424216):8 p, 2012.
- [48] B. Arnaud, S. Lebègue, and P. Rabiller et al. Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2), 2006.
- [49] X. Blase, A. Rubio, and S. G. Louie et al. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Physical review. B*, 51(11):6868–6875, 1995.
- [50] J. P. Perdew. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28:497–523, 1985.
- [51] J. E. Padilha, H. Peelaers, and A. Janotti. Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: From monolayer to bulk. *Phys. Rev. B*, 90(205420):1–5, 2014.
- [52] E. Doni and G. Pastori Parravicini. Energy bands and optical properties of hexagonal boron nitride and graphite. *IL Nuovo Cimento B*, 64(1):117–144, 1969.
- [53] X. Blase, A. Rubio, and S. G. Louie et al. Strain- and electric field-induced band gap modulation in nitride nanomembranes. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25(195801):7 p, 2013.

THEORETICAL STUDY OF BORON AND NITROGEN VACANCIES IN *h*-BN

Summary

In recent years, a lot of attention started shifting towards the investigation of point defects in view of their potential applications in quantum information processing and quantum emitters. Nowadays, one of the most interesting defects is the NV center in diamond, but the diamond has its technological shortcomings in real world applications, such as high costs and fabrication difficulties [3]. Therefore, it is important to search for defects analogous to the diamond NV center in other wide-bandgap semiconductors [2].

h-BN has one of the largest band gaps among III-V compounds. Its value was determined to be 5.955 eV by means of optical spectroscopy [8], so it is expected to host optically active defects that have ground and excited states within the gap.

In 2016 scientists were able to measure quantum emission from localized defects in *h*-BN monolayers and bulk crystal even at room temperature [11], [12]. However, it is still not clear what defects are probable source of the measured emission.

Ab-initio calculations which are based on density functional theory (DFT), could bring a lot of valuable information about defects: they can predict whether a desired defect is likely to form in a given material and would it be stable once formed, etc.

In this study we investigate boron and nitrogen vacancies, which are likely to form in *h*-BN during the growth process [14]. Spin-polarized calculations were performed to examine neutral and charged states of these defects and their alternative forms.

Formation energies of V_B and V_N were calculated. In both cases (boron-rich and nitrogen-rich conditions) formation energies are very high (8–10 eV for V_B , 6–8 eV for V_N), therefore concentration of these type of defects in *h*-BN is not expected to be high.

Spin state of the neutral V_B was determined to be $S = 3/2$. According to the selection rules, optical transitions could appear at about 880 nm, polarized in the z direction. Spin of the neutral V_N was determined to be $S = 1/2$. It was shown that there is no intra-defect transition in any of the charge states. The spin state of the neutral V_B complex with oxygen ($[V_B-O_N]$) is $S = 0$. No intra-defect transitions are expected in the neutral state. An alternative form of the boron vacancy $[N_B-V_N]$ has spin state of $S = 1/2$ in its neutral state. It can have three optical transitions in the 512–832 nm region. Such transitions would be polarized in either y (along the symmetry axis) or z (perpendicular to the boron nitride planes) directions. Measurements of the excitation and emission polarization from a single defect in the z direction need to be carried out.

MACKOIT, Mažena. *Boro ir azoto vakansijų h-BN teorinis tyrimas*: Optoelektronikos medžiagų ir technologijų magistrantūros studijų programos baigiamasis darbas. Vad. Audrius Alkauskas. Vilnius: Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, 2016, 51 p.