

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS  
DOS NITRETOS DO GRUPO III  
E DE SUAS LIGAS

Adriano Manoel dos Santos

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite



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

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Roberto Leite (IFUSP) *José Roberto Leite*  
Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta (IFUSP)  
Prof. Dr. Antonio Yukio Ueta (INPE)  
Prof. Dr. Sebastiao William da Silva (UnB)  
Prof. Dr. Valder Nogueira Freire (UFC)

São Paulo  
2004

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP



305M810T4028

def. 23/04/04

537.622

5337

7

Ex. 4

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Santos, Adriano Manoel dos

Propriedades Vibracionais dos Nitretos do Grupo III e  
de suas Ligas. São Paulo, 2004.

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

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite  
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Nitretos Binários;
2. Ligas Ternárias;
3. Fônons;
4. Impurezas;
5. Valence Force Field Method.

USP/IF/SBI-027/2004

*Esta Tese é dedicada aos meus  
Pais, Manoel e Elisa, e a mi-  
nha noiva Andréia.*



# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pela oportunidade de trabalhar no grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores, pelas discussões e sugestões que sempre resultaram em uma orientação segura e sempre presente, e pelo apoio nos momentos de maior necessidade.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Euzi Conceição Fernandes da Silva, cujas discussões e auxílio foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Horácio W. Leite Alves, pelas valiosas sugestões e pelo apoio durante o trabalho.

Ao Prof. Dr. Kazunori Watari, pela amizade e pelo apoio computacional.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luisa Maria Ribeiro Scolfaro, pela leitura e sugestões para a finalização do trabalho.

Aos meus amigos José Carrijo de Faria Jr., Liliana Yolanda Ancalla Dávila, Nilo Mauricio Sotomayor Choque, Marcelo Marques e Rolando Larico Mamani.

A meus Pais e à minha noiva, pela paciência, carinho e apoio recebido durante os anos de doutorado.

À todos os professores e colegas com quem trabalhei no Instituto de Física.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM) e à Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS), que forneceram o apoio necessário para que fosse possível concluir este trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.



# Sumário

Resumo	1
Abstract	2
Introdução	3
<b>1 Dinâmica da Rede</b>	<b>8</b>
1.1 Matriz Dinâmica	9
1.2 Constantes de Força e Carga Efetiva	15
1.2.1 <i>Valence Force Field Method</i>	16
1.2.2 Método do Íon Rígido	19
1.3 Densidade de Estados: Função de Green do Cristal Perfeito	22
1.4 Método das Funções de Green para o Cristal com Defeito	24
1.4.1 Determinação da Matriz de Defeito $L$	25
1.4.2 Equação de Dyson	28
1.4.3 Simetria do Aglomerado	31
1.5 Métodos <i>Ab Initio</i>	35
1.5.1 <i>Frozen-Phonon</i>	36
1.5.2 <i>Planar Force-Constant</i>	36
1.5.3 <i>Density-Functional Perturbation Theory (DFPT)</i>	37
<b>2 Propriedades Vibracionais dos Nitretos Binários</b>	<b>43</b>
2.1 Nitretos Cúbicos (Estrutura <i>Zinblende</i> )	44
2.2 Nitretos Hexagonais (Estrutura <i>Wurtzita</i> )	57
2.3 Conclusão	67

<b>3</b>	<b>Propriedades Vibracionais das Ligas Ternárias</b>	<b>69</b>
3.1	Fônons <i>one-mode</i> e <i>two-mode</i> e o Método <i>REI</i> . . . . .	70
3.2	<i>VFF</i> e o Método do Íon Rígido aplicados às Ligas Ternárias . . . . .	73
3.2.1	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .	79
3.2.2	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .	83
3.3	Conclusão . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Propriedades Vibracionais de Impurezas de As e C em GaN</b>	
	<b>Cúbico</b>	<b>90</b>
4.1	Aglomerado de 17 Átomos - Impureza Substitucional . . . . .	92
4.2	GaN:As . . . . .	104
4.3	GaAs:C . . . . .	110
4.4	GaN:C . . . . .	114
4.5	Conclusão . . . . .	123
<b>5</b>	<b>Entropia de Formação de Defeitos em GaN: Vacâncias nos</b>	
	<b>Nitreto</b>	<b>125</b>
5.1	Obtenção de $S_F$ em Altas Temperaturas . . . . .	131
5.2	Cálculo da Entropia de Formação de Vacâncias no GaN Cúbico	134
5.3	Conclusão . . . . .	143
	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>144</b>
	<b>A Função de Green</b>	<b>148</b>
	<b>B Matrizes <math>L^\circ</math> e <math>L</math> para o Aglomerado de 17 Átomos</b>	<b>151</b>
	<b>C Matriz de Coordenadas Coletivas</b>	<b>159</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>163</b>



# Lista de Figuras

1.1	<i>Estrutura cristalina bidimensional referente à posição de mínima energia vibracional. Os símbolos <math>l</math>, <math>K</math> e <math>R</math> permitem classificar a posição dos átomos nos planos <math>s</math> na rede cristalina.</i>	10
1.2	<i>Alteração na posição dos planos <math>s</math>, designadas por <math>u_s</math>, provocadas por uma perturbação. O deslocamento da posição de equilíbrio do átomo <math>lK</math> será representada por <math>\bar{u}(lK)</math>.</i>	11
1.3	<i>Aglomerado de 17 átomos na simetria tetraédrica. A interação entre o átomo central e seus segundos vizinhos não é representada na figura, porém, esta interação ocorre, juntamente com a interação do átomo central com seus primeiros vizinhos.</i>	18
1.4	<i>Distribuição de carga no GaN, como obtida através do método Full Potential Linear-Augmented Plane Wave [52], indicando que a interação iônica também é necessária para a descrição das propriedades vibracionais da rede cristalina.</i>	20
1.5	<i>Aglomerado de 5 átomos com simetria <math>T_d</math>, juntamente com suas ligações entre primeiros vizinhos.</i>	33
1.6	<i>Representação de uma matriz bloco-diagonalizada de ordem 15, referente ao aglomerado de cinco átomos descrito na Figura 1.5.</i>	34
2.1	<i>Construção da estrutura zinblende a partir de uma rede cúbica de face centrada com uma base de dois átomos.</i>	45
2.2	<i>Primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada. Nela estão designados pontos e linhas de alta simetria no espaço <math>\vec{k}</math>.</i>	47

2.3	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Diamante Cúbico (C).</i>	51
2.4	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Silício (Si).</i>	52
2.5	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Arseneto de Gálio (GaAs).</i>	53
2.6	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Boro cúbico (BN).</i>	55
2.7	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Alumínio cúbico (AlN).</i>	55
2.8	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Gálio cúbico (GaN).</i>	56
2.9	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Índio cúbico (InN).</i>	56
2.10	<i>Comparação entre as estruturas zinblende e wurtzita. Os desenhos mostram a diferença estrutural associada à distribuição dos átomos. Enquanto na estrutura zinblende os vizinhos mais próximos de um par de átomos estão em oposição de fase, na estrutura wurtzita os primeiros vizinhos de um par de átomos estão em fase.</i>	58
2.11	<i>Célula unitária da wurtzita. Os átomos mais claros representam os átomos da base.</i>	59
2.12	<i>Primeira zona de Brillouin de uma rede direta hexagonal, juntamente com seus pontos de alta simetria.</i>	61
2.13	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Diamante hexagonal.</i>	65
2.14	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do BN hexagonal.</i>	65
2.15	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do AlN hexagonal.</i>	66
2.16	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do GaN hexagonal.</i>	66

2.17	<i>Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do InN hexagonal. . . . .</i>	67
3.1	<i>Exemplo de ligas ternárias que apresentam modos vibracionais com comportamento de fônons one-mode (a) e two-mode (b) para <math>TO_{\Gamma}</math> e <math>LO_{\Gamma}</math>. . . . .</i>	72
3.2	<i>Estrutura zinblende construída a partir de uma rede cúbica com uma base de oito átomos. . . . .</i>	75
3.3	<i>Primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica simples, juntamente com os pontos e as direções de alta simetria. . . . .</i>	76
3.4	<i>Curva de dispersão e densidade de estados vibracionais (DEV) do AlN cúbico. . . . .</i>	78
3.5	<i>Curva de dispersão e densidade de estados vibracionais (DEV) do GaN cúbico. . . . .</i>	78
3.6	<i>Curva de dispersão e densidade de estados vibracionais (DEV) do InN cúbico. . . . .</i>	79
3.7	<i>Valores dos parâmetros do GaN e AlN, que foram usados para determinar os parâmetros intermediários, segundo a Lei de Vegard, para cada concentração da liga AlGa<sub>x</sub>N. . . . .</i>	80
3.8	<i>Variação da densidade de estados vibracionais da liga Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N para as concentrações designadas no gráfico. As linhas pontilhadas representam a variação na posição dos fônons <math>LO_{\Gamma}</math> e <math>TO_{\Gamma}</math> para cada concentração, juntamente com o novo ramo denominado TO-AlN(like). . . . .</i>	81
3.9	<i>Energia dos fônons <math>TO_{\Gamma}</math> e <math>LO_{\Gamma}</math> da liga AlGa<sub>x</sub>N. Os pontos representados por símbolos são resultados de medidas utilizando espectroscopia Raman [49, 50, 113, 141], enquanto as linhas contínuas correspondem aos nossos resultados. A linha aproximadamente horizontal é resultante do comportamento do tipo two-mode dos fônons <math>TO_{\Gamma}</math> e é associada ao movimento vibracional do Al. . . . .</i>	82

3.10	<i>Os auto-vetores da matriz dinâmica, representados pelos deslocamentos coletivos dos átomos da base, correspondem às frequências dos auto-valores (a) 576,14 e (b) 654,08 cm<sup>-1</sup> obtidos para a liga Al<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,75</sub>N.</i>	83
3.11	<i>Espectros de medidas de micro-Raman realizadas à temperatura ambiente em camadas epitaxiais de c-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N.</i>	84
3.12	<i>Valores dos parâmetros do GaN e InN, que foram usados para determinar os parâmetros intermediários, segundo a Lei de Vegard, para cada concentração da liga InGaN.</i>	85
3.13	<i>Variação da densidade de estados vibracionais da liga In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N para as concentrações designadas no gráfico. As linhas pontilhadas representam a variação na posição dos fônons LO<sub>Γ</sub> e TO<sub>Γ</sub> para cada concentração.</i>	86
3.14	<i>Energia dos fônons TO<sub>Γ</sub> e LO<sub>Γ</sub> da liga InGaN. Os símbolos indicam resultados de medidas utilizando refletância no infravermelho e espectroscopia Raman, enquanto as linhas contínuas representam o comportamento dos modos ópticos obtidos com o nosso modelo. A ligação entre os símbolos adotados e as respectivas referências é feita na Tabela III.1.</i>	87
4.1	<i>Aglomerado de 17 átomos que será usada no estudo dos modos vibracionais relativos às impurezas substitucionais na estrutura zinblende. O átomo central e os segundos vizinhos estão na cor escura, enquanto os primeiros vizinhos estão na cor clara.</i>	94
4.2	<i>Matriz bloco-diagonalizada de ordem 51, referente ao aglomerado de 17 átomos da Figura 4.1, que apresenta uma simetria pontual T<sub>d</sub>.</i>	99

- 4.3 *Os espectros correspondem a uma varredura espacial realizada com a técnica micro-Raman em uma amostra de GaN crescida sobre GaAs. A designação à direita fornece uma idéia sobre qual a região da amostra onde a medida foi realizada. De acordo com estes espectros as linhas que aparecem na região de baixa energia têm origem na camada de GaN, possibilitando associá-las a difusão do As para a camada de GaN [74]. . . . . 105*
- 4.4 *Espectroscopia Raman de uma amostra de GaN:As/GaAs. Os picos entre as linhas pontilhadas na região de baixa energia correspondem aos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  do substrato de GaAs, enquanto as linhas pontilhadas em  $555$  e  $745\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  do GaN. Os picos na região de baixa energia, que têm suas frequências designadas no gráfico menor, são associados à incorporação de As [149]. . . . . 107*
- 4.5 *A linha tracejada representa a densidade de estados vibracionais do GaN, enquanto a linha contínua representa a variação na densidade de estados do cristal perturbado ( $\text{GaN:As}_N$ ) em relação ao cristal perfeito (GaN). As setas correspondem aos valores experimentais que coincidem com posições onde a variação da densidade de estados vibracionais não é nula. . . . . 109*
- 4.6 *A análise por meio da espectroscopia de absorção no infravermelho, para diferentes resoluções, indica que o modo relativo a incorporação de C em uma amostra de GaAs é composto por cinco picos que se sobrepõe àquele observado com baixa resolução [151]. . . . . 112*

4.7	<i>Resultado do cálculo teórico para as energias dos modos vibracionais da impureza de C no GaAs (GaAs:C<sub>As</sub>). O gráfico à direita representa a densidade de estados vibracionais do bulk, enquanto as circunferências à esquerda representam as energias dos modos vibracionais oriundos do <sup>12</sup>C e <sup>13</sup>C. O traço vertical no gráfico indica a posição correspondente ao fator de escala que possibilita o cálculo das constantes de força ligadas ao C, que fornece resultados próximos aos valores experimentais. (s=0,23) . . . . .</i>	115
4.8	<i>Espectros Raman de diferentes amostras de GaN crescidas com diferentes concentrações de C. A identificação de cada amostra encontra-se na Tabela IV.4. . . . .</i>	117
4.9	<i>Espectros Raman de duas amostras de GaN dopadas com C ((a) e (c)) e de uma amostra de GaN dopada com As (b) onde são identificados os picos que podem estar relacionados a incorporação de C. Os espectros (a) e (c) correspondem às amostras A e D da Tabela IV.4, respectivamente. . . . .</i>	119
4.10	<i>As energias dos modos vibracionais ligados ao C substitucional, para cada constante de força, são representadas por circunferências no gráfico à esquerda, enquanto o gráfico à direita mostra a densidade de estados vibracionais do GaN. O traço vertical em s=-0,20, indica a posição do resultado teórico (579 cm<sup>-1</sup>) mais próximo do valor experimental (584 cm<sup>-1</sup>). . . . .</i>	120
4.11	<i>As energias dos modos vibracionais ligados ao C substitucional, para cada constante de força, são representadas por circunferências no gráfico à esquerda, enquanto o gráfico à direita mostra a densidade de estados vibracionais do GaN. O traço vertical em s=-0,20, indica a posição do resultado teórico correspondente ao valor experimental 584 cm<sup>-1</sup>. . . . .</i>	121

5.1	(A) Aglomerado de 17 átomos com simetria $T_d$ referente a uma estrutura zinblendé; (B) aglomerado com uma vacância central, que seria responsável por uma reestruturação nas ligações, representadas pelas novas ligações, onde procura-se evidenciar um possível fortalecimento das ligações entre os primeiros vizinhos da vacância. . . . .	135
5.2	A linha tracejada representa a densidade local de estados vibracionais (DEV) do GaN, enquanto a linha contínua representa a densidade local de estados do cristal com defeito (GaN: $V_N$ ). Onde a vacância é descrita pela presença do átomo com a quebra de suas ligações com os demais átomos do aglomerado. . . . .	141
5.3	Cálculo da variação da entropia de formação ( $S_F$ ) em função do aumento das constantes de força entre os primeiros vizinhos da vacância (representadas por $s$ ) e da alteração percentual das constantes de força que ligam os primeiros vizinhos aos outros átomos do cristal (representadas por $\delta$ ). . . . .	142

# Lista de Tabelas

I.1	<i>Energias dos fônons (<math>\text{cm}^{-1}</math>) dos nitretos cúbicos referentes aos pontos de alta simetria <math>\Gamma</math> e X. Os dados entre parenteses representam resultados teóricos (primeiro valor) [104] e resultados experimentais (segundo valor) . . . . .</i>	41
I.2	<i>Energias dos fônons (<math>\text{cm}^{-1}</math>) dos nitretos hexagonais referentes ao ponto de alta simetria <math>\Gamma</math>. Os dados entre parenteses representam resultados teóricos (primeiro valor) e resultados experimentais (segundo valor). . . . .</i>	42
II.1	<i>Valores das massas e das constantes de rede, utilizados no cálculo do espectro vibracional do diamante cúbico, Si, GaAs e nitretos binários. As massas dos átomos são dadas em unidades de massa atômica (u.m.a) e as constantes de rede em Angstrom (<math>\text{Å}</math>). . . . .</i>	48
II.2	<i>Constantes de força e cargas elétricas efetivas calculadas a partir do ajuste entre os resultados obtidos com o nosso modelo e resultados teóricos e experimentais. As constantes de força para o diamante, Si e GaAs foram obtidas de resultados experimentais e de cálculos disponíveis na literatura, enquanto para os nitretos cúbicos utilizamos resultados de nossos cálculos ab initio em <math>\Gamma</math> e X apresentados na Tabela II.1. As constantes de força são dadas em <math>\text{eV}/\text{Å}^2</math> e a carga elétrica efetiva em <math>1,6 \times 10^{-19} \text{C}</math>. . . . .</i>	50



II.3	<i>Valores teóricos e experimentais do bulk modulus para o diamante cúbico, Si, GaAs e os nitretos cúbicos. O bulk modulus é dado em Mbar. (1Mbar=100GPa)</i> . . . . .	53
II.4	<i>Valor das massas e das constantes de rede utilizadas nos cálculos dos espectros vibracionais do diamante hexagonal e dos nitretos hexagonais. As massas dos átomos são dadas em unidades de massa atômica (u.m.a) e as constantes de rede a e c em Angstrom (Å).</i> . . . . .	62
II.5	<i>Constantes de força e cargas elétricas efetivas calculadas a partir do ajuste entre os resultados obtidos com o nosso modelo a resultados teóricos e experimentais. Para o diamante hexagonal as constantes foram obtidas de resultados de cálculos disponíveis na literatura. Para os nitretos hexagonais utilizamos resultados de nossos cálculos ab initio em <math>\Gamma</math> apresentados na Tabela I.2. As constantes de força são dadas em <math>eV/\text{Å}^2</math> e a carga elétrica efetiva em <math>1,6 \times 10^{-19} C</math>.</i> . . . . .	63
II.6	<i>Valores teóricos e experimentais do bulk modulus para o diamante hexagonal e os nitretos hexagonais. O bulk modulus é dado em Mbar. (1Mbar=100GPa)</i> . . . . .	64
III.1	<i>Energia dos fônons <math>TO_{\Gamma}</math> e <math>LO_{\Gamma}</math> para camadas de <math>In_xGa_{1-x}N</math> cúbico (l) e double heterostructures (DHs) obtidas por medidas de espectroscopia Raman (R) e Refletância no Infravermelho (IR). O x indica a concentração de In na liga. Os símbolos fazem a ligação entre as medidas e a Figura 3.14. As energias estão em <math>cm^{-1}</math>.</i> . . . . .	88
IV.1	<i>Tabela de Caracteres do grupo pontual <math>T_d</math>.</i> . . . . .	95
IV.2	<i>Tabela de Caracteres referente a representação redutível <math>\Gamma_{aglom}</math> que está associada ao aglomerado de 17 átomos descrito pela Figura 4.1.</i> . . . . .	96
IV.3	<i>Classificação dos átomos e suas posições no aglomerado. As posições são dadas em função do parâmetro de rede (a).</i> . . . .	97

---

IV.4	<i>Lista das amostras de GaN analisadas, com suas respectivas espessuras e concentrações de C.</i> . . . . .	116
V.1	$\Delta N_V$ obtidos utilizando a primeira, segunda e terceira representações, aplicadas ao cálculo do número de modos vibracionais do GaN com uma vacância central. O $\Delta N_V$ representa a variação no número de modos entre o cristal com defeito e o cristal perfeito. As representações são definidas no texto. . .	138
V.2	<i>Variação da Entropia de Formação (<math>S_F</math>) da vacância de nitrogênio em GaN. Nestes cálculos realizou-se uma variação nas constantes de força que ligam os primeiros vizinhos da vacância, representada pelo fator de escala (<math>s</math>), enquanto as ligações com os outros átomos do cristal foram mantidas iguais às do bulk.</i> . . . . .	139
B.1	Representação da matriz $\mathbf{L}$ , juntamente com seus componentes. Os números presentes na primeira linha e primeira coluna representam os átomos que constituem o aglomerado da Figura 4.1 e os elementos $L_i$ representam matrizes 3x3. . . . .	152
C.1	A matriz de coordenadas coletivas referente ao aglomerado de 17 átomos da Figura 4.1. Nesta Tabela é feita a ligação entre os modos de vibração do aglomerado e as representações irredutíveis referentes a simetria $T_d$ . Por falta de espaço, nesta Tabela estão somente as coordenadas coletivas referentes ao átomo central e seus primeiros vizinhos. . . . .	160
C.2	Continuação da Tabela C.1. As coordenadas coletivas associadas aos átomos 5 a 10 são dadas explicitamente na Tabela, enquanto as coordenadas ligadas aos átomos 11 a 16 são obtidas pela multiplicação de cada linha pelo sinal indicado na última coluna. . . . .	161
C.3	Continuação da Tabela C.2. . . . .	162

# Resumo

Os nitretos do grupo III (BN, AlN, GaN e InN) e suas ligas ternárias Al-GaN e InGaN proporcionaram, recentemente, um extraordinário avanço na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos operando na região do espectro correspondente ao verde-azul-UV e na produção de dispositivos eletrônicos de alta frequência, alta temperatura e alta potência. Estes materiais semicondutores de *gap* largo atraíram enorme atenção dos pesquisadores nos últimos anos. O objetivo desta Tese é o estudo das propriedades vibracionais dos nitretos do grupo III referente tanto ao cristal perfeito, quanto ao cristal com defeito. Utilizamos como base a Teoria Clássica do Cristal Harmônico e o Método das Funções de Green. Com a Teoria Clássica do Cristal Harmônico, juntamente com o Método do *Valence Force Field* e o Método da Soma de Ewald, que permitem gerar a matriz dinâmica do sistema, determinamos o comportamento vibracional dos nitretos binários e das ligas ternárias. A utilização destes métodos permitiu a obtenção do espectro de fônons dos nitretos binários, e o estudo do comportamento dos modos ópticos em  $\Gamma$  para as ligas ternárias. A partir da Função de Green do cristal perfeito e da Função de Green do cristal com defeito, obtivemos as frequências e os modos vibracionais localizados e ressonantes introduzidos pela impureza de C e As em GaN. A partir das densidades de estados do cristal perfeito e do cristal com defeito, calculamos a entropia de formação da vacância de N em GaN. Os resultados obtidos foram usados na interpretação de dados experimentais disponíveis na literatura, relativos às propriedades vibracionais dos nitretos na estrutura wurtzita, e na predição e análise de dados experimentais obtidos pelo grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores do Instituto de Física da USP para os nitretos *zincblende*.

# Abstract

The group-III nitrides (BN, AlN, GaN and InN) and their ternary alloys AlGaN and InGaN generated recently an extraordinary progress in the production of optoelectronic devices operating in the green-blue-UV region of the spectrum, and in the production of electronic devices of high frequency, high temperature and high power. These wide gap semiconductor materials attracted enormous attention in the last years. The objective of this Thesis was to study the vibrational properties of the bulk III nitrides, without and with defects. To accomplish this study we used the Classic Theory of the Harmonic Crystal and the Method of the Green's Functions. With the Classic Theory of the Harmonic Crystal, together with the Valence Force Field Method and the Method of the Ewald's Sum, that allow to generate the dynamic matrix of the system, we determined the vibrational behavior of the binary nitrides and of the ternary alloys. The use of these methods allowed us to obtain the phonon spectra of the binary nitrides and to study the behavior of the optical modes at  $\Gamma$  of the ternary alloys. Starting from the Green's Function of the perfect crystal and the Green's Function of the crystal with defect, we obtained the frequencies and the localized and resonant vibrational modes introduced by the C and As impurities in GaN. Starting from the densities of states of the perfect crystal and of the crystal with defect, we calculated the formation entropy of the N vacancy in GaN. The obtained results were used in the interpretation of experimental data related to the vibrational properties of the wurtzite nitrides available in the literature, and in the prediction and analysis of experimental results obtained for zincblende nitrides by the group of the New Semiconductors Materials Laboratory of the Physics Institute at USP.

# Introdução

Nestes últimos anos, as pesquisas realizadas com semicondutores de *gap* largo levaram a avanços científicos e tecnológicos que propiciaram a criação de novos dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos [1–4]. Na década de 60 foram fabricados diodos emissores de luz (LED's) e diodos laser (LD's), operacionais na região do espectro visível correspondente a cor vermelha [5, 6]. A partir da década de 90 vieram surgir materiais que atuassem na região de baixos comprimentos de onda, e que possuíam características que permitiram aplicações tecnológicas. Durante estas três décadas, vários materiais semicondutores foram testados, embora, certas limitações apresentadas por estes dificultaram as aplicações tecnológicas. O maior problema na fabricação dos dispositivos de *gap* largo foi a criação de materiais que apresentassem uma elevada estabilidade térmica e mecânica a altas temperaturas, permitindo uma maior vida útil, já que ocorre uma degradação natural proveniente da constante injeção de corrente no dispositivo.

Como resultado das pesquisas em busca de materiais que atendessem a estas necessidades, temos os nitretos semicondutores do grupo III, que são considerados únicos sejam como detectores ou emissores de luz, podendo operar dentro de uma faixa do espectro que vai desde o verde ao ultravioleta (UV). Apesar de suas recentes aplicações, os nitretos já eram conhecidos há muito tempo. O AlN foi sintetizado pela primeira vez em 1907, enquanto o GaN teve sua estrutura determinada em 1937, com seus primeiros filmes fabricados em 1969 [7]. Porém, dificuldades envolvidas no processo de crescimento, que resultavam em filmes extremamente rugosos e cheios de irregularidades, coibiram o estudo e a utilização destes semicondutores. Na década de 80, Yoshida e colaboradores [8], Amano e colaboradores [9], e Nakamura [10] conseguiram crescer os primeiros filmes de GaN com boa qualidade cristalina. Estes filmes

apresentavam baixas concentrações de portadores residuais, alta mobilidade e forte luminescência. Já em 1992, Nakamura e Mukai [11] cresceram as primeiras amostras de InGaN, e um ano após Nakamura e colaboradores [12] fizeram o primeiro LED de poços quânticos InGaN/GaN.

Com a fabricação e a rápida comercialização do LED azul de Nakamura e a fabricação, pelo mesmo pesquisador, do primeiro laser operando na região do ultravioleta [13,14], desencadeou-se uma verdadeira revolução na área da optoeletrônica e na Física de Semicondutores de *gap* largo, envolvendo os nitretos e suas ligas. Com o aprimoramento das técnicas de epitaxia por feixe molecular, tipo MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), foi possível crescer filmes de nitretos com boa qualidade cristalina. Imediatamente, iniciou-se uma verdadeira cruzada para fabricar dispositivos de alta potência, alta frequência e alta temperatura com estes materiais. Do ponto de vista da pesquisa fundamental os nitretos, principalmente as ligas ternárias, atraíram enorme atenção, revelando-se materiais com propriedades muito interessantes.

As propriedades usadas em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e básicas têm sido objeto de vários artigos de revisão na literatura [15–23]. Devido a abrangência no espectro que vai do verde ao UV, os nitretos também podem emitir no azul, cor que compõe as três cores básicas do espectro visível, permitindo que estes semicondutores possam ser utilizados na construção de *displays* planos e como fontes de luz de baixo consumo, com uma luminosidade semelhante a das lâmpadas incandescentes. A emissão na região do UV também possibilita a criação de sistemas ópticos que possam armazenar grandes quantidades de informação.

Em condições ambientes, os nitretos do grupo III cristalizam-se na fase hexagonal (estrutura wurtzita), que é a fase mais estável, exceto para o BN. Contudo, os nitretos também podem ser crescidos na fase cúbica (estrutura *zincblende*), que em princípio oferece muitas vantagens. Entre as características favoráveis dos nitretos cúbicos estão: a maior facilidade na dopagem e clivagem, maior mobilidade de elétrons e buracos, alta simetria cristalina, ausência de campos piezoelétricos e de polarização espontânea. Porém, apesar das vantagens apresentadas pela fase cúbica metaestável que, até o mo-

mento, resultaram em quatro tentativas de crescer dispositivos à base de nitretos cúbicos [24–27], muitas das investigações realizadas e das aplicações tecnológicas obtidas com os nitretos referem-se a fase hexagonal. Nestas duas fases há uma semelhança estrutural que ocorre até segundos vizinhos e que induz a uma semelhança nas propriedades físicas. Na fase hexagonal os dispositivos são crescidos sobre safira, que é um isolante, enquanto os nitretos cúbicos são crescidos principalmente sobre GaAs ou Si, possibilitando uma construção relativamente fácil de contatos elétricos.

O grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) tem realizado um esforço no sentido da investigação teórica e da caracterização experimental das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas dos nitretos cúbicos do grupo III e de suas ligas [28–65]. Este trabalho se insere dentro de uma colaboração internacional com o grupo de optoeletrônica da Universidade de Paderborn, dirigido pelo Prof. Klaus Lischka, onde amostras de  $c$ -InN,  $c$ -GaN,  $c$ -GaN:Si,  $c$ -GaN:C,  $c$ -GaN:As,  $c$ -In <sub>$x$</sub> Ga <sub>$1-x$</sub> N e  $c$ -Al <sub>$x$</sub> Ga <sub>$1-x$</sub> N, são crescidas em substratos de GaAs (001) pela técnica MBE, com a colaboração de estudantes de nosso laboratório proporcionada pela interação com o Prof. Lischka.

O avanço alcançado no estudo teórico dos semicondutores é proveniente do aumento da capacidade computacional e da criação de novos métodos que têm permitido uma maior agilidade dos cálculos numéricos. O surgimento dos chamados cálculos *ab initio* ou de primeiros princípios [66], tem tornado possível, entre outras coisas, o estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais de materiais semicondutores. Dentro do estudo das propriedades vibracionais surgiram alguns métodos *ab initio* como o *frozen-phonon* [58], o *planar force-constant* [67] e o *density-functional perturbation theory* [68]. Porém, a maior dificuldade na aplicação destes métodos continua sendo a capacidade computacional.

Na análise experimental do comportamento vibracional dos nitretos cúbicos o LNMS tem dado passos importantes, que se caracterizam não só pela obtenção das energias dos modos vibracionais para os nitretos binários cúbicos, mas também para as ligas ternárias cúbicas. Neste contexto, a espectroscopia Raman apresenta-se como uma poderosa técnica experimental

que fornece acesso direto às propriedades vibracionais do material e que, juntamente com cálculos teóricos, possibilita a interpretação do que ocorre na amostra [69]. Porém, até o momento, a interpretação e o estudo teórico do comportamento dos modos ópticos em  $\Gamma$  nas ligas ternárias continua sendo motivo de controvérsias.

As propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores, que os tornam úteis para aplicações tecnológicas, são provenientes da presença de defeitos tais como vacâncias, anti-sítios, impurezas intencionais ou não intencionais [28,33,35,70]. Portanto, para que os dispositivos tenham as características desejadas é crucial determinar qual a influência exercida pelos defeitos e impurezas nas propriedades físicas dos semicondutores. As propriedades mais importantes na construção dos dispositivos referem-se às atividades tipo- $n$  (portadores de elétrons) e tipo- $p$  (portadores de buracos) no material. Nos dispositivos comerciais baseados em GaN o dopante tipo- $n$  é o Si e o dopante tipo- $p$ , o Mg. Nos materiais cúbicos, por razões ligadas ao crescimento, em condições ricas em Ga, o dopante tipo- $p$  é o carbono [28]. Um exemplo da influência exercida pelos defeitos sobre as propriedades elétricas do GaN é o surgimento de uma concentração residual eletrônica que fornece uma característica tipo- $n$  às amostras de GaN não dopadas, que é atribuída a presença de vacâncias intrínsecas de N [71]. Um outro efeito associado à presença de defeitos é o fenômeno de compensação que surge no GaN e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , supostamente ligado às vacâncias [72,73]. De acordo com a literatura, nas medidas de espectroscopia Raman de amostras de GaN não dopadas e crescidas sobre substratos de GaAs, há o aparecimento de linhas estreitas na região de baixa energia, que seriam atribuídas aos efeitos decorrentes da adsorção do As do substrato pela camada de GaN [74].

Devido a dificuldade encontrada para a realização de dopagens tipo- $p$  nos nitretos, houve uma intensa pesquisa que resultou na utilização da impureza de Mg como dopante [75]. Porém, problemas como baixa solubilidade e tendência de segregação tornaram necessária uma possível substituição desta impureza por outra. Um dos candidatos mais cotados para a substituição do Mg é o C [76], que apresenta uma característica anfotérica, podendo ocupar a posição tanto do cátion quanto do ânion nos nitretos. Partindo da



semelhança entre os raios atômicos do C e do N, a posição mais provável de ocupação do C seria o lugar do N, suposição que também é confirmada por cálculos de primeiros princípios [34, 64, 77]. Apesar dos estudos realizados, ainda há muitas dúvidas sobre a real posição ocupada por algumas impurezas e defeitos, e as ligações destes com os demais átomos na rede cristalina.

Este trabalho procura responder a questões relacionadas com as propriedades vibracionais dos nitretos, seguindo a linha de pesquisa do LNMS. Para abordar os problemas propostos, esta Tese foi separada em 5 Capítulos. O primeiro, trata da apresentação dos métodos que serão utilizados no decorrer do trabalho, como a Teoria Clássica do Cristal Harmônico que, juntamente com o *Valence Force Field Method* e o Método da Soma de Ewald, possibilitam a obtenção das propriedades vibracionais do cristal estudado. Também será apresentado no primeiro Capítulo o Método das Funções de Green que, partindo do conhecimento da Função de Green do cristal perfeito e das interações que ocorrem no cristal com defeito, possibilita o cálculo tanto da densidade de estados vibracionais do cristal com defeito, quanto a contribuição do defeito para o espectro vibracional. No segundo Capítulo, o nosso modelo de interação será utilizado no estudo do comportamento vibracional dos nitretos binários cúbicos e hexagonais. No terceiro Capítulo, será realizado um estudo do comportamento vibracional das ligas ternárias InGaN e AlGaIn, em especial dos modos ópticos em  $\Gamma$ . No quarto Capítulo, o Método das Funções de Green será aplicado ao estudo dos modos vibracionais das impurezas de As e C, com o intuito de criar um modelo microscópico para estas impurezas em GaN. No quinto Capítulo, utilizando como base o Método das Funções de Green, procuramos realizar um estudo sobre as propriedades termodinâmicas de vacâncias nos nitretos cúbicos, com o objetivo de calcular a sua entropia de formação. O valor da entropia de formação de um defeito é essencial para determinar a sua concentração no material a uma dada temperatura. Finalmente, apresentaremos nossas Conclusões e as Perspectivas de novos estudos que darão prosseguimento a este trabalho.

# Capítulo 1

## Dinâmica da Rede

A teoria básica para a dinâmica da rede cristalina foi desenvolvida inicialmente por Born e Huang [78], mas com ênfase na análise das propriedades da matriz dinâmica, sem a devida preocupação com a origem física das interações entre os átomos do cristal. As primeiras tentativas direcionadas ao estudo sistemático da conexão entre as propriedades dinâmicas e eletrônicas foram feitas na década de setenta [79]. Durante este desenvolvimento e até hoje, e mesmo com a implementação dos cálculos *ab initio*, os modelos parametrizados têm sido importantes na compreensão das propriedades vibracionais dos materiais semicondutores. Dada a complexidade dos sistemas abordados, principalmente as ligas, os métodos parametrizados, como o *Valence Force Field (VFF)*, têm sido intensamente utilizados no estudo das propriedades vibracionais dos semicondutores [63, 80–84].

Na primeira seção deste Capítulo, será apresentado o procedimento que leva à determinação da matriz dinâmica, segundo a aproximação harmônica. Após o desenvolvimento que levará a forma geral para a matriz dinâmica, apresentaremos os modelos de interação (segunda seção) que serão utilizados para descrever a energia potencial vibracional, que possibilitarão o cálculo das energias e dos modos vibracionais ligados à rede cristalina. A terceira seção será dedicada a apresentação dos métodos que serão necessários para o cálculo da densidade de estados vibracionais. Na quarta seção é apresentado o método desenvolvido por Lifshitz, que utiliza a Função de Green do

cristal perfeito para determinar as energias dos modos vibracionais ligados a defeitos em semicondutores. Na quinta seção utilizamos o método *ab initio Density-Functional Perturbation Theory* no cálculo das energias dos fônons referente aos nitretos do grupo III, que serão utilizadas na determinação dos parâmetros que constituem os modelos de interação.

## 1.1 Matriz Dinâmica

Para iniciar o desenvolvimento que levará às equações que regem o comportamento vibracional da rede cristalina, partiremos de duas suposições:

- cada átomo sujeito a uma perturbação vibra em torno de uma posição média, que corresponde a de equilíbrio, dada pela rede de Bravais do cristal [85].
- o deslocamento médio de cada átomo da rede cristalina é pequeno, quando comparado ao espaçamento entre os átomos [85].

A primeira suposição conduz a um modelo de interação onde não se leva em conta quaisquer mecanismos de difusão, enquanto a segunda garante a possibilidade de uso da Teoria Clássica do Cristal Harmônico (aproximação harmônica), também chamada de Teoria de Born-von Kármán [86]. Como o caroço iônico do átomo é muito mais pesado que seus elétrons, a velocidade de deslocamento atômico é muito inferior à velocidade dos elétrons, assim o movimento de ambos pode ser tratado separadamente. Devido a esta diferença podemos considerar que os elétrons estarão sempre no estado fundamental para uma dada configuração instantânea da posição nuclear. Este tipo de aproximação é denominada aproximação adiabática ou aproximação de Born-Oppenheimer [85, 87, 88].

Chamaremos de  $U_o$  a energia potencial correspondente a posição de mínima energia em relação ao deslocamento dos átomos. Parte dos símbolos que serão utilizados no desenvolvimento teórico são mostrados na Figura 1.1, que representa uma estrutura de mínima energia ( $U_o$ ). O símbolo  $l$  irá representar cada uma das  $N$  células da rede, onde a posição de cada célula será

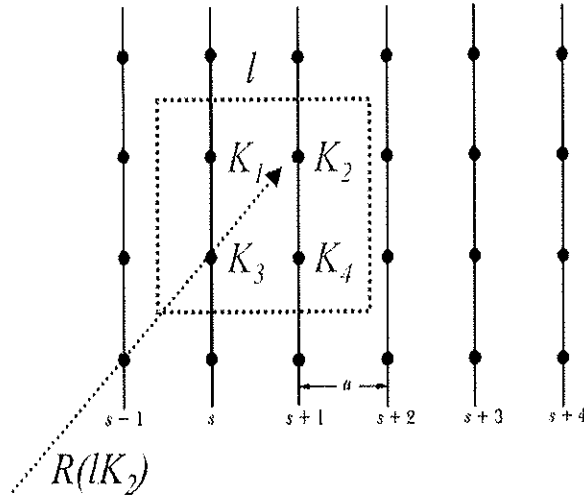


Figura 1.1: *Estrutura cristalina bidimensional referente à posição de mínima energia vibracional. Os símbolos  $l$ ,  $K$  e  $R$  permitem classificar a posição dos átomos nos planos  $s$  na rede cristalina.*

dada por,

$$\vec{R}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3, \quad (1.1)$$

sendo que  $l_1$ ,  $l_2$  e  $l_3$  correspondem a números inteiros e  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , aos vetores primitivos da rede. O símbolo  $K$  servirá para classificar cada um dos  $p$  átomos presentes na célula unitária. Conseqüentemente, o vetor posição ( $\vec{R}$ ) de cada átomo dentro da estrutura fica completamente determinado com os símbolos  $l$  e  $K$ .

A Figura 1.2 representa o possível efeito que uma perturbação provocaria na estrutura referente à Figura 1.1. O termo  $\vec{u}(lK)$  representa o deslocamento do átomo  $lK$  em relação a posição de equilíbrio. Desta forma, uma perturbação na rede provoca um deslocamento dos átomos e o resultado deste processo é uma variação na energia potencial do sistema, indicando que a nova energia poderá ser descrita em termos da posição instantânea dos átomos ou pelo deslocamento sofrido por eles, portanto,

$$U \equiv U(\vec{u}). \quad (1.2)$$

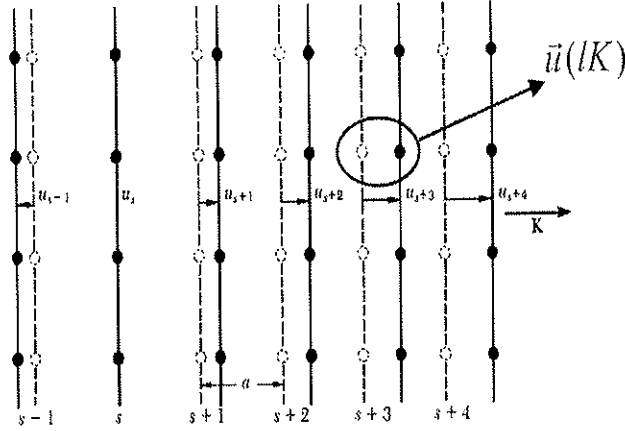


Figura 1.2: Alteração na posição dos planos  $s$ , designadas por  $u_s$ , provocadas por uma perturbação. O deslocamento da posição de equilíbrio do átomo  $lK$  será representada por  $\vec{u}(lK)$ .

Utilizando a teoria de pequenas oscilações, podemos expandir a energia potencial em uma série de Taylor, em torno da posição de equilíbrio estável ( $U_o$ ) e em função do deslocamento  $\vec{u}$  de cada átomo na rede,

$$U = U_o + \sum_{lK_i} \left. \frac{\partial U}{\partial u_i(lK)} \right|_o u_i(lK) + \frac{1}{2} \sum_{lK, l'K'} \sum_{i,j} \phi_{ij}^o(lK, l'K') u_i(lK) u_j(l'K') + \dots, \quad (1.3)$$

onde  $\phi_{ij}^o(lK, l'K')$  representa o tensor constante de força atômica [78, 85, 87, 88]

$$\phi_{ij}^o(lK, l'K') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_i(lK) \partial u_j(l'K')} \right|_o, \quad (1.4)$$

e os símbolos  $i$  e  $j$  correspondem às coordenadas cartesianas.

Na expressão à direita da igualdade na equação (1.3), o primeiro termo é relativo à mínima energia do sistema, sendo representado por uma constante, por isto a sua presença não provoca qualquer alteração no estudo do compor-

tamento vibracional da rede. Os coeficientes do termo linear (segundo termo) correspondem à força exercida pela rede sobre o átomo  $lK$  que, na condição de equilíbrio estável, é nula. Conseqüentemente, os dois primeiros termos podem ser desconsiderados na expressão (1.3), restando apenas o termo quadrático nos deslocamentos, chamado de termo harmônico [78, 85, 87, 88]. Os termos de maior ordem estão relacionados a anarmonicidade do sistema e não serão levados em consideração. Portanto, de acordo com a Teoria Clássica do Cristal Harmônico a energia potencial elástica de um sistema cristalino pode ser escrita como,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{lK, l'K'} \sum_{ij} \phi_{ij}^o(lK, l'K') u_i(lK) u_j(l'K'). \quad (1.5)$$

Este resultado indica que  $U_o$  representa a energia correspondente ao deslocamento nulo de cada átomo pertencente a rede cristalina. Tendo a energia potencial vibracional, a Hamiltoniana será dada pela soma da energia potencial elástica e cinética,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{lK, l'K'} \sum_{ij} \phi_{ij}^o(lK, l'K') u_i(lK) u_j(l'K') + \frac{1}{2} \sum_{lKi} M_K \dot{u}_i^2(lK). \quad (1.6)$$

Conhecendo a energia potencial harmônica de um cristal tridimensional é possível calcular a força resultante da interação do cristal perturbado com um determinado átomo da rede por meio da equação  $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$ , ou seja,

$$M_K \ddot{u}_i(lK) = -\frac{\partial U}{\partial u_i(lK)} = -\sum_{l'K'j} \phi_{ij}^o(lK, l'K') u_j(l'K'). \quad (1.7)$$

Esta equação indica que o movimento de cada átomo do cristal sofre influência do comportamento vibracional de seus vizinhos, assim sendo a força resultante sobre o  $K$ -ésimo átomo na  $l$ -ésima célula é proporcional aos deslocamentos dos  $K'$ -ésimos átomos nas  $l'$ -ésimas células.

As propriedades que o tensor constante de força atômica apresenta serão importantes para o desenvolvimento que levará à matriz dinâmica. Devido a simetria translacional da rede cristalina, este tensor obedece à seguinte igualdade,

$$\phi_{ij}^o(lK, l'K') = \phi_{ij}^o(0K, (l' - l)K'). \quad (1.8)$$

Segundo a definição do tensor constante de força atômica, a ordem da derivada pode ser alterada sem alterar o valor do tensor,

$$\phi_{ij}^o(lK, l'K') = \phi_{ji}^o(l'K', lK), \quad (1.9)$$

ou seja, este tensor apresentará as propriedades de uma matriz simétrica. Supondo que um determinado modo vibracional corresponda a um estado onde todos os átomos apresentem um mesmo vetor deslocamento ( $\vec{t}$ ), tal comportamento corresponderia a um movimento de translação da rede. Com este movimento tanto a variação da energia potencial, quanto a força exercida pelo cristal sobre um átomo seriam nulas, conseqüentemente,

$$M_K \ddot{u}_i(lK) = - \sum_{l'K'j} \phi_{ij}^o(lK, l'K') t_j = 0, \\ \sum_{l'K'j} \phi_{ij}^o(lK, l'K') = 0. \quad (1.10)$$

A invariância da energia potencial proveniente de rotações infinitesimais do cristal é expressa pela igualdade,

$$\sum_{l'K'} \phi_{ij}^o(lK, l'K') R_k(l'K') = \sum_{l'K'} \phi_{ik}^o(lK, l'K') R_j(l'K'). \quad (1.11)$$

Considerando que a solução da equação de movimento (1.7) para os deslocamentos atômicos, possa ser descrita em função de uma onda plana dependente de um vetor de onda  $\vec{k}$  e de uma freqüência angular  $\omega$ , teremos

$$u_i(lK) = \frac{W_i(K|\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}(lK) - \omega t)}}{\sqrt{FM_K}}, \quad (1.12)$$

onde  $W_i(K|\vec{k})$  é chamado de vetor de polarização,  $\vec{k} \cdot \vec{R}(lK)$  representa a defasagem da onda entre os planos de átomos,  $\omega \cdot t$  representa a parte temporal associada ao deslocamento do  $K$ -ésimo átomo e  $F$ , o fator de normalização. Substituindo esta solução na equação de movimento (1.7) obtemos,

$$\omega^2(\vec{k}) W_i(K|\vec{k}) = \sum_{l'K'j} \frac{W_j(K'|\vec{k}) \phi_{ij}^o(lK, l'K') e^{i\vec{k} \cdot [\vec{R}(l'K') - \vec{R}(lK)]}}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \quad (1.13)$$

que pode ser reescrita como,

$$\omega^2(\vec{k})W_i(K|\vec{k}) = \sum_{K'j} D_{ij}(KK'|\vec{k})W_j(K'|\vec{k}), \quad (1.14)$$

ou na forma matricial,

$$(\mathbf{D} - \mathbf{I}\omega^2) \mathbf{W} = 0, \quad (1.15)$$

onde

$$D_{ij}(KK'|\vec{k}) = \sum_{l'} \frac{\phi_{ij}^o(lK, l'K') e^{i\vec{k}\cdot\{\vec{R}(l'K') - \vec{R}(lK)\}}}{\sqrt{M_K M_{K'}}}. \quad (1.16)$$

A matriz (1.16) é conhecida na literatura como matriz dinâmica e, de acordo com a (1.15), é a partir dela que é possível determinar o espectro de fônons [78, 85, 87, 88].

Com a propriedade de simetria translacional do tensor constante de força atômica e do argumento do termo exponencial na equação (1.16), a matriz dinâmica pode ser reescrita como,

$$D_{ij}(KK'|\vec{k}) = \sum_{l''} \frac{\phi_{ij}^o(0K, l''K') e^{i\vec{k}\cdot\{\vec{R}(l''K') - \vec{R}(0K)\}}}{\sqrt{M_K M_{K'}}}, \quad (1.17)$$

sendo que  $K$  e  $K'$  representam os  $p$  átomos presentes em uma célula unitária. O resultado acima mostra explicitamente que, devido a simetria translacional, a construção da matriz dinâmica independe da escolha da célula  $l$  tomada como base para o cálculo.

Cada átomo da rede apresenta três graus de liberdade ( $x, y, z$ ), desta forma o cristal apresenta como um todo  $3Np$  graus de liberdade (modos de vibração). Portanto, o conjunto de  $3Np$  equações de movimento que seriam obtidas com a equação (1.7) fica reduzido à matriz (1.15), com a qual é necessário resolver um conjunto de  $3p$  equações lineares homogêneas, resultantes dos  $p$  átomos vibrando na  $l$ -ésima célula. Esta redução é uma consequência direta da periodicidade da rede que é expressa pela igualdade (1.8). De acordo com a igualdade (1.17), a transposta conjugada da matriz dinâmica é igual a própria matriz dinâmica, ou seja,  $\mathbf{D}$  é uma matriz Hermitiana,

$$D_{ij}^*(KK'|\vec{k})^T = D_{ij}(KK'|\vec{k}). \quad (1.18)$$



Outra propriedade obtida a partir da igualdade (1.17) é dada por,

$$D_{ij}^*(KK'|\vec{k}) = D_{ij}(KK'|\vec{k}). \quad (1.19)$$

Segundo a igualdade (1.17), conhecendo os termos que compõem o tensor constante de força atômica, e a posição dos átomos na rede cristalina, os elementos da matriz dinâmica ficam completamente determinados. Com estes elementos e utilizando a (1.15) podemos determinar as energias dos fônons associados a cada vetor de onda ( $\vec{k}$ ), em qualquer posição dentro da primeira zona de Brillouin.

Como a matriz dinâmica é Hermitiana, seus  $3p$  auto-valores ( $\omega^2$ ) serão reais. Para cada auto-valor de energia há auto-vetores ( $W(K|\vec{k})$ ) associados ao movimento vibracional dos átomos da célula. Tais auto-vetores satisfazem a condição de ortogonalidade e relação de completeza [87],

$$\sum_{Ki} W_i^*(K|\vec{k}) W_i(K|\vec{k}') = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}, \quad (1.20)$$

$$\sum_{\vec{k}} W_i^*(K|\vec{k}) W_j(K'|\vec{k}) = \delta_{KK'} \delta_{ij}. \quad (1.21)$$

Esta ortogonalidade entre os auto-vetores indica que dentro da aproximação do cristal harmônico os fônons não interagem entre si. Fenômenos como a interação fônon-fônon estariam contidos nos termos de maior ordem na expansão da energia potencial (1.3) [89].

## 1.2 Constantes de Força e Carga Efetiva

Para encontrar os auto-valores e auto-vetores da matriz dinâmica e determinar o comportamento vibracional da rede é preciso conhecer os termos que compõem a somatória na igualdade (1.17), ou seja, é necessário ter o valor das massas dos átomos ( $M_K$ ) pertencentes à base, a posição dos átomos na rede de Bravais ( $\vec{R}(lK)$ ) e o tensor de força atômica. A posição de um átomo dentro de uma determinada célula, e a posição de todos os átomos que compõem a sua vizinhança é determinada a partir do conhecimento da rede direta e da base de átomos. Conhecida a posição dos vizinhos de cada

átomo pertencente a base e a massa dos átomos da base, resta determinar o tensor constante de força atômica para o posterior cálculo dos termos da matriz dinâmica.

Para calcular o tensor constante de força atômica é preciso conhecer a energia potencial de interação entre os átomos da rede. Basicamente, esta energia potencial pode ser separada em dois tipos de interação: interação eletrônica e interação iônica. A interação eletrônica representaria a interação entre os orbitais de um átomo com seus vizinhos, enquanto a interação iônica seria resultante da interação coulombiana entre as cargas efetivas dos átomos da rede [68, 78, 90]. Conseqüentemente, a energia potencial total de um sistema será dada pela soma da energia potencial eletrônica com a iônica. De acordo com a equação diferencial (1.4), se a energia potencial vibracional pode ser separada em uma parte iônica e outra eletrônica o mesmo deve acontecer com o tensor constante de força atômica e conseqüentemente com a matriz dinâmica. Portanto, o próximo passo é determinar a matriz dinâmica eletrônica e iônica.

### 1.2.1 *Valence Force Field Method*

Para tratar as interações eletrônicas usaremos um método que é freqüentemente utilizado no estudo de cristais covalentes ou parcialmente covalentes, o *Valence Force Field Method* [63, 80–84]. Este método foi criado, originalmente, para o estudo do comportamento vibracional molecular, mas sua aplicação pode ser estendida ao estudo da dinâmica da rede de estruturas cristalinas [91]. Dentro deste modelo as forças responsáveis pelas interações atômicas são derivadas dos elétrons de valência, sendo forças de um curto raio de ação [90]. Devido a esta propriedade tais forças são geralmente denominadas de forças de curto alcance. Neste modelo as ligações entre os átomos podem ser representadas por meio de molas e, conseqüentemente, a energia elástica pode ser expressa em termos de deslocamentos internos ( $\vec{u}$ ) dos átomos, que originam variações nos comprimentos e ângulos das ligações, conhecidas como coordenadas de valência.

A equação para a energia potencial elástica, que será utilizada neste tra-

balho para representar as interações de curto alcance, foi baseada no modelo proposto por Feenstra e colaboradores [92], construído segundo o *Valence Force Field*, sendo convenientemente generalizado por nós, neste trabalho, para incluir interações de um átomo com um maior número de vizinhos. A primeira aplicação do modelo de interação proposto por Feenstra foi no estudo das propriedades vibracionais do GaP e dos modos localizados e ressonantes referentes a impureza de O (GaP:O<sub>P</sub>). Este modelo foi anteriormente usado pelo nosso grupo [88, 93] com o objetivo de estudar as propriedades vibracionais de defeitos e impurezas nos semicondutores de Si e GaAs. O modelo descreve a energia potencial vibracional em termos de duas constantes de força, ou seja, de dois parâmetros,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{lK} \sum_{l'K' \neq lK} \left[ \alpha(lK, l'K') |(\vec{u}(lK) - \vec{u}(l'K')) \cdot \vec{e}(lK, l'K')|^2 + \beta(lK, l'K') |(\vec{u}(lK) - \vec{u}(l'K')) \times \vec{e}(lK, l'K')|^2 \right], \quad (1.22)$$

onde

$$\vec{e}(lK, l'K') = \frac{\vec{R}(lK) - \vec{R}(l'K')}{|\vec{R}(lK) - \vec{R}(l'K')|} \quad (1.23)$$

representa o versor que indica a direção entre as posições dos átomos  $lK$  e  $l'K'$  (versor direcional). Os parâmetros  $\alpha(lK, l'K')$  e  $\beta(lK, l'K')$  presentes na energia são chamados na literatura de constante de força de estiramento (*bond-stretching*) e constante de força angular (*bond-bending*), respectivamente.

Na energia potencial, no termo da somatória que contém a constante de força  $\alpha$ , a ligação entre os vetores deslocamento e o versor direcional é dada por um produto escalar, enquanto no termo que contém a constante de força  $\beta$ , a ligação é dada por um produto vetorial. Enquanto no modelo original apenas dois parâmetros são utilizados, nós incluímos outros parâmetros, simulando a interação para os segundos vizinhos, permitindo uma descrição muito mais realista das propriedades vibracionais dos nitretos.

A Figura 1.3 representa um aglomerado de 17 átomos onde o átomo central interage com seus primeiros vizinhos (esferas claras) e segundos vizinhos (esferas escuras). De acordo com a formulação (1.4) para o tensor constante

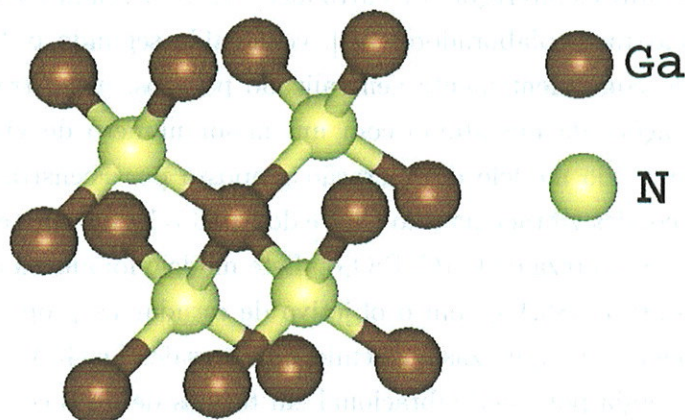


Figura 1.3: Aglomerado de 17 átomos na simetria tetraédrica. A interação entre o átomo central e seus segundos vizinhos não é representada na figura, porém, esta interação ocorre, juntamente com a interação do átomo central com seus primeiros vizinhos.

de força atômica, procedendo a derivada segunda da energia potencial (1.22) em relação ao deslocamento dos átomos  $lK$  e  $l'K'$ , verifica-se que o tensor constante de força atômica dependerá somente dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e dos versores direcionais, ou seja, para calcular a curva de dispersão de fônons é necessário conhecer tais parâmetros. Para a obtenção destes parâmetros é necessário ajustar os auto-valores às energias conhecidas dos modos vibracionais do material estudado. Para a realização destes ajustes, por conveniência escolhemos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, já que as energias referentes a estes pontos podem ser obtidas mais facilmente tanto em medidas experimentais, como de espectroscopia Raman, como em cálculos *ab initio*, como o *Density-Functional Perturbation Theory*.

Mesmo com as constantes de força não podemos determinar uma expressão geral para cada termo da matriz dinâmica, devido a forte dependência desta matriz com a rede direta, com o número de átomos na base e o número de vizinhos que serão considerados no cálculo.

Levando em conta os fatos acima, a matriz dinâmica relacionada à inte-

ração de curto alcance (*c.a.*), expressa pela igualdade (1.17), pode ser escrita como,

$$D^{c.a.} \equiv D^{c.a.}(\alpha_1, \beta_1; \alpha_2, \beta_2; \alpha_3, \beta_3; \dots), \quad (1.24)$$

onde  $\alpha_1$  e  $\beta_1$  representam as constantes de força de ligação com os primeiros vizinhos,  $\alpha_2$  e  $\beta_2$  as ligações com os segundos vizinhos, e assim por diante.

## 1.2.2 Método do Íon Rígido

Na seção anterior tratamos da interação eletrônica utilizando o *VFF*, nesta seção vamos considerar o segundo tipo de interação presente em nosso modelo, a interação iônica.

Diferente de semicondutores como o Si, GaAs, GaP [88, 92, 93], para os quais o *VFF* é suficiente para realizar uma descrição razoável da dinâmica de rede, nos nitretos do grupo III é necessário considerar, no processo de interação, a alta ionicidade destes materiais. Cálculos *ab initio* feitos por nosso grupo mostram que no caso do composto binário BN, meia carga de um elétron é efetivamente transferida do B para o N [94], o que proporciona uma força coulombiana entre os átomos. A interação proveniente de uma distribuição de carga entre os átomos da rede, representada pela Figura 1.4, implica em um novo termo na energia potencial, a energia potencial iônica.

Para tratar esta nova interação utilizaremos o método do íon rígido, que foi originalmente desenvolvido para o estudo da dinâmica da rede de cristais iônicos. Este método considera que as cargas iônicas podem ser aproximadas por cargas pontuais centradas no núcleo dos átomos [86]. A energia potencial elétrica correspondente à interação coulombiana entre átomos ionizados para uma determinada rede direta é dada por

$$U = \frac{1}{2} \sum_{lK} \sum_{l'K' \neq lK} \frac{e^*(lK)e^*(l'K')}{|\vec{R}(lK) + \vec{u}(lK) - \vec{R}(l'K') - \vec{u}(l'K')|}, \quad (1.25)$$

onde  $e^*(lK)$  corresponde a carga elétrica efetiva do átomo  $lK$ .

Diferente do que ocorre com a matriz dinâmica referente às forças de curto alcance, existe uma expressão analítica para os termos da matriz dinâmica referente à interação iônica, que também é chamada de interação de longo alcance.

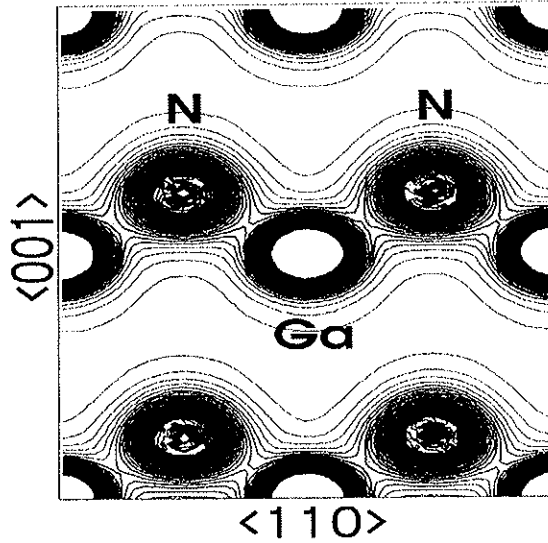


Figura 1.4: *Distribuição de carga no GaN, como obtida através do método Full Potential Linear-Augmented Plane Wave [52], indicando que a interação iônica também é necessária para a descrição das propriedades vibracionais da rede cristalina.*

De acordo com Ewald [78, 95–97], a matriz dinâmica associada a ionicidade é dada por

$$D^{l.a.}(KK'|\vec{k}) = -M^{\frac{1}{2}}\mathbf{e}^*\mathbf{B}\mathbf{e}^*M^{\frac{1}{2}}, \quad (1.26)$$

onde  $\mathbf{e}^*$  é a matriz correspondente à carga elétrica efetiva,  $\mathbf{M}$  é a matriz relativa às massas dos átomos da base e *l.a.* é a abreviação que indica que a matriz está associada a uma interação de longo alcance.

A matriz  $\mathbf{B}$  é dada pela seguinte expressão,

$$B_{ij}(KK'|\vec{k}) = Q_{ij}(KK'|\vec{k}) - \frac{4\pi}{V_a} \frac{k_i k_j}{k^2}, \quad (1.27)$$

onde  $V_a$  é o volume da célula unitária e  $i, j$  representam as componentes cartesianas ( $x, y, z$ ).

A matriz  $\mathbf{Q}$  apresenta uma estrutura um pouco mais complexa,

$$\begin{aligned}
 Q_{ij}(KK'|\vec{k}) &= \frac{4\pi}{V_a} \frac{k_i k_j}{k^2} [1 - e^{-\frac{k^2}{4\Theta^2}}] - \frac{\pi}{V_a \Theta^2} \sum_{h \neq 0} (k_i + \tau_i(h)) \times \\
 &\quad (k_j + \tau_j(h)) G \left( \frac{|\vec{k} + \vec{\tau}(h)|^2}{4\Theta^2} \right) e^{i\vec{\tau}(h) \cdot (\vec{R}(0K) - \vec{R}(0K'))} + \\
 &\quad \Theta^3 \sum_{l'} H_{ij}(\Theta(\vec{R}(l'K') - \vec{R}(0K))) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(l'K') - \vec{R}(0K))} \quad (1.28)
 \end{aligned}$$

sendo

$$\vec{\tau}(h) = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3, \quad (1.29)$$

onde  $\vec{\tau}$  é um vetor da rede recíproca,  $\vec{b}_i$  são os vetores primitivos da rede recíproca e  $h_1, h_2$  e  $h_3$  são índices que assumem valores inteiros.  $\Theta$  é um parâmetro que auxilia no processo de convergência.  $G$  e  $H$  são funções definidas respectivamente por,

$$G(x) = \frac{e^{-x}}{x} \quad (1.30)$$

e

$$H_{ij}(x) = \frac{\partial^2 H(|x|)}{\partial x_i \partial x_j}, \quad \text{com} \quad H(y) = \frac{2}{y\sqrt{\pi}} \int_y^\infty e^{-t^2} dt. \quad (1.31)$$

No segundo termo da matriz  $\mathbf{Q}$ , na soma sobre  $h_i$  (rede recíproca) é omitido o termo  $h = (0, 0, 0)$ .

Para evitar uma singularidade no terceiro termo da matriz  $\mathbf{Q}$ , na soma sobre  $l'$  (rede direta, equação (1.1)) quando ocorrerem em valores  $l' = (0, 0, 0)$  e  $K = K'$ , a função  $H_{ij}(x)$  será substituída por  $H_{ij}^o(x)$ , onde

$$H_{ij}^o(x) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \delta_{ij}.$$

De acordo com a expressão (1.28), a matriz  $\mathbf{Q}$  depende explicitamente do conhecimento da rede direta, da rede recíproca e da posição dos átomos da rede cristalina. Porém, estes termos são facilmente determinados a partir do conhecimento da estrutura atômica do semiconductor estudado, sendo assim a matriz  $\mathbf{Q}$  não apresenta nenhuma incógnita que impossibilita seu cálculo mas, de acordo com a matriz (1.26), resta um termo sem o qual a matriz

dinâmica não é completamente definida, a carga elétrica efetiva. Portanto, a matriz dinâmica que representará a interação coulombiana devido a ionização dos átomos, pode ser descrita simplesmente por,

$$\mathbf{D}_e \equiv \mathbf{D}^{l.a.}(e^*). \quad (1.32)$$

Com isto a matriz dinâmica geral será dada pela soma da matriz correspondente a interação de curto alcance com a de longo alcance,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{c.a.}(\alpha_1, \beta_1; \alpha_2, \beta_2; \dots) + \mathbf{D}^{l.a.}(e^*), \quad (1.33)$$

onde os parâmetros a serem determinados são  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $e^*$ . Portanto, para determinar a curva de dispersão de um material iônico é necessário o conhecimento de dados experimentais ou teóricos sobre fônons referentes a certos pontos da rede recíproca.

### 1.3 Densidade de Estados: Função de Green do Cristal Perfeito

Uma vez definidos os valores para as constantes de força e carga elétrica efetiva, o próximo passo é construir a matriz dinâmica (1.33). Com esta matriz podemos calcular as energias e os modos associados a cada fônon, sendo estes, dados que possibilitam determinar a densidade de estados vibracionais da rede cristalina.

Para efetuar o cálculo da densidade de estados vibracionais há dois métodos bem conhecidos na literatura. Em um deles, o cálculo é feito por meio da integração de superfície sobre a primeira zona de Brillouin, utilizando a seguinte equação [85, 89]

$$n^o(\omega) = \sum_{\eta} \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla\omega_{\eta}(\vec{k})|}, \quad (1.34)$$

onde  $\eta$  designa o índice da banda de energia dos fônons,  $dS$  designa o elemento de área em uma superfície de frequência constante no espaço  $\vec{k}$  e  $\omega_{\eta}(\vec{k})$ , a frequência calculada a partir da matriz dinâmica (1.33) para a banda  $\eta$  referente ao vetor de onda  $\vec{k}$ .



O segundo método para o cálculo da densidade de estados vibracionais se baseia no conhecimento da Função de Green [98–100], onde cada elemento da matriz da Função de Green é dado por,

$$G_{ij}^o(lK, l'K'; \omega^2) = \frac{1}{F\sqrt{M_K M_{K'}}} \sum_{k, \eta} \frac{W_i(K|\vec{k}\eta)W_j^*(K'|\vec{k}\eta)}{\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})} \times e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}(lK) - \vec{R}(l'K'))}, \quad (1.35)$$

onde  $F$  representa um fator de normalização,  $\eta$  representa o índice da banda e  $W(K|\vec{k})$ , o vetor de polarização.

Os resultados obtidos tanto por um método, quanto pelo outro devem ser idênticos, porém, em nosso trabalho o uso do método ligado a Função de Green apresenta vantagens uma vez que possibilita o cálculo de perturbações vibracionais devido a defeitos ou impurezas presentes na estrutura cristalina, fornecendo informações sobre modos localizados e ressonantes que devam surgir.

Como veremos, o cálculo da Função de Green do cristal perturbado dependerá explicitamente do conhecimento da Função de Green para o cristal perfeito. Portanto, o cálculo da Função de Green ( $G^o$ ) para o cristal perfeito será essencial no estudo de qualquer alteração provocada pela presença de defeitos ou impurezas.

Como demonstrado no Apêndice A, no método da Função de Green a densidade de estados vibracionais (DEV) é obtida por meio do traço da parte imaginária da Função de Green, ou seja,

$$n^o(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}\{\text{Im}[G^o(\omega^2)]\}. \quad (1.36)$$

Considerando que a Função de Green seja calculada para  $p$  átomos pertencem a  $N$  células, a integral da densidade de estados sob todo o espectro vibracional fornecerá como resultado o número de modos vibracionais destes átomos,

$$\int_0^{\omega_{max}^2} n^o(\omega^2) d\omega^2 = 3Np. \quad (1.37)$$

## 1.4 Método das Funções de Green para o Cristal com Defeito

Até aqui trabalhamos com o formalismo da Teoria Clássica do Cristal Harmônico para determinar o comportamento das energias ligadas aos possíveis modos de vibração dos átomos, mas a aplicação desta teoria fica restrita ao cristal perfeito, ou seja, é descartada qualquer perturbação ligada à presença de defeitos ou impurezas na rede cristalina. Porém, as alterações nas propriedades físicas nas amostras semicondutoras, devido a presença destas perturbações, são de fundamental importância em aplicações tecnológicas.

Na caracterização de amostras semicondutoras, técnicas como absorção no infravermelho e espectroscopia Raman fornecem acesso direto à energia vibracional da rede, possibilitando também o acesso aos modos associados a defeitos e impurezas, que surgem com a presença de novas regras de seleção para as transições ópticas devido a quebra da simetria no cristal perfeito. A presença de um novo elemento no sistema e de novos valores para as ligações (constantes de força) faz com que tanto o defeito quanto seus vizinhos vibrem em fases e amplitudes diferentes daquelas do cristal perfeito.

De acordo com a aproximação harmônica, para determinar o comportamento vibracional dos átomos de um cristal perfeito não é necessário utilizar no cálculo todos os átomos dispostos na rede, já que todas as propriedades físicas do cristal podem ser descritas a partir de uma célula unitária que, devido a simetria translacional da rede representaria o cristal como um todo. Com a quebra de simetria, devido a presença de defeitos e impurezas, seria possível criar uma base de átomos que associada a uma determinada rede pudesse representar o cristal, tornando viável a construção de uma matriz dinâmica para uma super-rede. Neste método o defeito é incorporado em uma célula unitária grande (*Large Unit Cell Approach*). Entretanto, a interação artificial entre os defeitos em cada uma das células unitárias produz uma indesejável dispersão nas frequências dos modos associados a estes defeitos.

Utilizaremos, nesta parte do trabalho, a teoria desenvolvida por Lifshitz [101], que possibilita o estudo das propriedades vibracionais ligadas a defeitos ou impurezas, a partir do cálculo da Função de Green do cristal perturbado.

Este método é conhecido atualmente como Método das Funções de Green. Dentro desta teoria, a Função de Green para o cristal perfeito é de fundamental importância na determinação das frequências dos modos perturbados. Como na Teoria Clássica do Cristal Harmônico, todo o desenvolvimento dar-se-á dentro do contexto da aproximação adiabática e da aproximação harmônica. O cálculo da Função de Green do cristal perturbado também dependerá dos valores que terão as constantes de força tanto do defeito quanto de seus vizinhos.

Como no caso do cristal perfeito, a densidade de estados vibracionais do cristal com defeito será calculada a partir do traço da parte imaginária da Função de Green, que neste caso será referente ao cristal perturbado. Assim, por meio da aplicação do Método das Funções de Green para o cristal perturbado é possível determinar o quanto a densidade de estados varia em relação ao cristal perfeito, o que nos permite identificar os modos associados a presença do defeito na rede.

No cálculo das energias vibracionais, o Método das Funções de Green permite o acoplamento entre os modos vibracionais do aglomerado com o defeito aos modos do *bulk*, o que representa uma das vantagens de sua aplicação, além de permitir a distinção entre os modos ligados a impureza dos modos vibracionais do *bulk*. Com a utilização deste método também é possível inferir sobre distorções na rede, mudanças no espectro de fônons e, principalmente, sobre as interações elásticas entre os defeitos pontuais e a rede cristalina.

### 1.4.1 Determinação da Matriz de Defeito L

No cristal com defeito, a energia cinética continuará tendo a forma apresentada na expressão (1.6), porém, na ausência de simetria translacional o índice  $l$ , que representaria a  $l$ -ésima célula do cristal, torna-se desnecessário, e assim

$$T = \frac{1}{2} \sum_{Ki} M_K \dot{u}_i^2(K), \quad (1.38)$$

onde  $\vec{u}(K)$  representa o vetor deslocamento da posição de equilíbrio  $\vec{R}(K)$  do  $K$ -ésimo átomo com massa  $M_K$ , e lembramos que  $i$  são as coordenadas

cartesianas.

Para descrever o potencial cristalino continuaremos a nos basear na aproximação harmônica. Isto significa que, mesmo com o defeito, os átomos da rede cristalina continuarão a vibrar com amplitudes muito inferiores a distância interatômica. Dentro deste modelo, a variação da energia potencial devido ao movimento vibracional atômico é pequena em relação a energia total, com isto a energia potencial pode ser expandida em torno da energia que representa a configuração de equilíbrio estável. A forma geral para a expansão da energia potencial continua sendo dada pela expressão (1.3). E, novamente, o primeiro termo da expansão pode ser descartado por ser constante e o segundo (termo linear) vai a zero por conter como componente a força realizada pela rede sobre um átomo, que é nula para um sistema em equilíbrio.

Considerando a ausência de simetria translacional no termo restante (termo harmônico) a energia potencial elástica pode ser escrita como,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{K, K'} \sum_{i, j} \phi_{ij}(K, K') u_i(K) u_j(K'), \quad (1.39)$$

onde  $\phi$  representa o tensor constante de força atômica para o cristal perturbado,

$$\phi_{ij}(K, K') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_i(K) \partial u_j(K')} \right|_0. \quad (1.40)$$

Com isto, o novo Hamiltoniano será

$$H = \frac{1}{2} \sum_{K, K'} \sum_{i, j} \phi_{ij}(K, K') u_i(K) u_j(K') + \frac{1}{2} \sum_{K i} M_K \dot{u}_i^2(K). \quad (1.41)$$

A equação que rege o movimento dos átomos na rede perturbada é expressa por

$$M_K \ddot{u}_i(K) = - \frac{\partial U}{\partial u_i(K)} = - \sum_{K' j} \phi_{ij}(K, K') u_j(K'), \quad (1.42)$$

onde a somatória é feita sobre o deslocamento de todos os átomos do cristal e sobre cada componente cartesiana.

Para resolver esta equação diferencial podemos considerar que a posição de cada átomo da rede varia no tempo segundo um comportamento senoidal, ou seja,

$$u_i(K, t) = u_i(K) e^{-i\omega t}, \quad (1.43)$$

onde  $\omega$  representa a frequência angular de vibração. A defasagem da onda para cada átomo na rede, representada pelo exponencial de  $i\vec{k} \cdot \vec{R}$ , fica incluso no termo  $u_i(K)$ . Esta defasagem possui um papel importante na matriz dinâmica devido a simetria translacional, porém, no Método das Funções de Green este termo não é relevante.

Aplicando a solução (1.43) na equação diferencial (1.42), obtemos a seguinte equação

$$\sum_{K'j} [M_K \omega^2 \delta_{KK'} \delta_{ij} - \phi_{ij}(KK')] u_j(K') = 0, \quad (1.44)$$

onde  $M_K$  é uma matriz que representa as massas dos átomos na rede. Partindo desta equação podemos associar o termo entre colchetes a uma nova matriz,

$$L_{ij}(KK'; \omega^2) = M_K \omega^2 \delta_{KK'} \delta_{ij} - \phi_{ij}(KK') \quad (1.45)$$

que pode ser representada na forma matricial por

$$\mathbf{L} = \mathbf{M}\omega^2 - \boldsymbol{\phi}. \quad (1.46)$$

Na próxima seção será mostrado que a matriz  $\mathbf{L}$  está diretamente relacionada com o cálculo da Função de Green do cristal perturbado.

Procedendo o mesmo desenvolvimento, também podemos determinar a matriz  $\mathbf{L}$  referente ao cristal perfeito, que convencionaremos como  $\mathbf{L}^\circ$

$$L_{ij}^\circ(lK, l'K'; \omega^2) = M_{lK}^\circ \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{KK'} \delta_{ij} - \phi_{ij}^\circ(lK, l'K') \quad (1.47)$$

ou

$$\mathbf{L}^\circ = \mathbf{M}^\circ \omega^2 - \boldsymbol{\phi}^\circ, \quad (1.48)$$

onde as matrizes  $\mathbf{M}^\circ$  e  $\boldsymbol{\phi}^\circ$  representam as massas dos átomos e o tensor constante de força atômica do cristal perfeito, respectivamente. Com a definição das matrizes  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{L}^\circ$  obteremos a Função de Green do cristal com defeito.

### 1.4.2 Equação de Dyson

De acordo com Maradudin e colaboradores [98], a Função de Green do cristal perfeito, expressa pela somatória (1.35), pode ser escrita na forma matricial

$$\mathbf{G}^o(\omega^2) = (\mathbf{M}^o\omega^2 - \boldsymbol{\phi}^o)^{-1}. \quad (1.49)$$

A expressão à direita da igualdade estabelece a relação entre a Função de Green e a matriz  $\mathbf{L}^o$  (equação (1.48)), sendo assim, a equação acima também pode ser escrita como

$$\mathbf{G}^o(\omega^2) = (\mathbf{L}^o)^{-1}. \quad (1.50)$$

Independente da presença do defeito, a Função de Green para o cristal perturbado continuará tendo a forma da equação (1.49), ou seja,

$$\mathbf{G}(\omega^2) = (\mathbf{M}\omega^2 - \boldsymbol{\phi})^{-1} \quad \text{ou} \quad \mathbf{G}(\omega^2) = \mathbf{L}^{-1}. \quad (1.51)$$

As possíveis diferenças entre as matrizes  $\boldsymbol{\phi}$  e  $\boldsymbol{\phi}^o$ , e  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{M}^o$  permitem que possamos escrever a variação entre estas como,

$$\Delta\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{\phi} - \boldsymbol{\phi}^o \quad \text{e} \quad \Delta\mathbf{M} = \mathbf{M} - \mathbf{M}^o. \quad (1.52)$$

Para calcular a Função de Green do cristal com defeito, podemos utilizar os passos abaixo,

$$\begin{aligned} [\mathbf{G}(\omega^2)]^{-1} &= \mathbf{L} \\ [\mathbf{G}(\omega^2)]^{-1} &= \mathbf{L}^o - \mathbf{L}^o + \mathbf{L} \\ [\mathbf{G}(\omega^2)]^{-1} &= [\mathbf{G}^o(\omega^2)]^{-1} - \Delta\mathbf{L} \\ [\mathbf{G}(\omega^2)]^{-1} &= [\mathbf{G}^o(\omega^2)]^{-1} [\mathbf{I} - \mathbf{G}^o(\omega^2) \cdot \Delta\mathbf{L}], \end{aligned} \quad (1.53)$$

onde  $\Delta\mathbf{L}$ , chamada de matriz de perturbação, é dada por

$$\Delta\mathbf{L} = \mathbf{L}^o - \mathbf{L} = -\Delta\mathbf{M}\omega^2 + \Delta\boldsymbol{\Phi} \quad (1.54)$$

A equação (1.53) também pode ser escrita como

$$[\mathbf{G}(\omega^2)] = [\mathbf{G}^o(\omega^2)] [\mathbf{I} - \mathbf{G}^o(\omega^2) \cdot \Delta\mathbf{L}]^{-1}, \quad (1.55)$$

que é chamada na literatura de equação de Dyson. Esta equação indica que para determinar a Função de Green do cristal perturbado é necessário conhecer as matrizes  $\Delta\mathbf{M}$  e  $\Delta\Phi$ , e a Função de Green do cristal perfeito.

O cálculo da Função de Green do cristal com defeito permite determinar a respectiva densidade de estados por meio do traço da matriz  $\mathbf{G}(\omega^2)$ , mas para ter acesso às energias dos modos ligados à presença do defeito, que possam surgir entre os modos do cristal perturbado, é necessário calcular o determinante da Função de Green,

$$\text{Det}[\mathbf{G}(\omega^2)]^{-1} = \text{Det}[\mathbf{G}^o(\omega^2)]^{-1} [\mathbf{I} - (\mathbf{G}^o(\omega^2)) \cdot \Delta\mathbf{L}]. \quad (1.56)$$

As frequências  $\omega$  que zeram o determinante acima correspondem às energias dos modos do sistema perturbado, conseqüentemente conhecendo os termos que compõem o determinante é possível calcular as soluções exatas para as vibrações do cristal perturbado. De acordo com a expressão à direita da igualdade, utilizando as propriedades matemáticas de um determinante, é possível separar a contribuição vibracional do cristal perfeito daquela ligada ao defeito,

$$\text{Det}[\mathbf{G}^o(\omega^2)]^{-1} \cdot \text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{G}^o(\omega^2) \cdot \Delta\mathbf{L}].$$

Como o nosso objetivo é encontrar as frequências que zeram o determinante (1.56), devemos encontrar frequências que zerem qualquer um dos determinantes acima. As soluções para o determinante da Função de Green  $\mathbf{G}^o(\omega^2)$  correspondem às frequências permitidas pelo cristal perfeito, porém, as soluções para o determinante da direita correspondem às frequências ligadas às perturbações provocadas pela presença do defeito. Portanto, o nosso objetivo é resolver o seguinte determinante

$$\text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{G}^o(\omega^2) \cdot \Delta\mathbf{L}] = 0. \quad (1.57)$$

Mesmo assim, devido a ausência da simetria translacional, para determinar os modos vibracionais ligados ao defeito seria necessário resolver uma matriz quadrada de dimensão proporcional ao número de átomos no cristal.

Porém, segundo Lifshitz é possível reduzir o tamanho da matriz  $\Delta\mathbf{L}$  e conseqüentemente da matriz a ser resolvida pelo determinante (1.57). Este é

o ponto onde reside a principal vantagem do Método das Funções de Green. Esta redução vem do fato de que podemos considerar que as perturbações provocadas pela presença do defeito em sua vizinhança sejam restritas a uma certa área. Partindo desta consideração, a matriz  $\Delta\Phi$ , que depende das constantes de força e carga efetiva, apresenta componentes não nulos somente para os termos correspondentes aos átomos que sofrem perturbações devido a presença do defeito. Entretanto, a matriz  $\Delta\mathbf{M}$  não é nula somente na posição ocupada pelo defeito. Sendo assim, de acordo com a equação (1.54), a matriz  $\Delta\mathbf{L}$  pode ser escrita como

$$\Delta\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \delta\mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}. \quad (1.58)$$

A submatriz  $\delta\mathbf{I}$  contém as informações sobre as variações das propriedades físicas do aglomerado de átomos que está sujeito a perturbação provocada pelo defeito, assim a ordem desta submatriz é proporcional ao número de átomos deste aglomerado. Representando na forma matricial a Função de Green não perturbada, teremos

$$\mathbf{G}(\omega^2) = \begin{bmatrix} \mathbf{g}^o & \mathbf{G}_{12}^o \\ \mathbf{G}_{21}^o & \mathbf{G}_{22}^o \end{bmatrix}, \quad (1.59)$$

onde a submatriz  $\mathbf{g}^o$  apresenta a mesma dimensão da matriz  $\delta\mathbf{I}$ , ou seja,  $\mathbf{g}^o$  representa a Função de Green relativa aos átomos abordados na matriz  $\delta\mathbf{I}$ .

Efetuada o produto matricial  $\mathbf{G}^o(\omega^2) \cdot \Delta\mathbf{L}$  temos

$$\begin{bmatrix} \mathbf{g}^o & \mathbf{G}_{12}^o \\ \mathbf{G}_{21}^o & \mathbf{G}_{22}^o \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta\mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{G}_{21}^o \cdot \delta\mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix},$$

e substituindo este resultado na equação (1.57)

$$\text{Det} \begin{bmatrix} \mathbf{I} - \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{I} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{G}_{21}^o \cdot \delta\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{bmatrix} = 0,$$

teremos

$$\text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{I}| = 0. \quad (1.60)$$

Todo o potencial do Método das Funções de Green se resume na equação acima, que indica que a ordem da equação secular (1.57), pode ser reduzida ao espaço da perturbação provocada pelo defeito. O conjunto de átomos que compõem a região desta perturbação juntamente com o defeito, corresponde ao que chamaremos de aglomerado de átomos.



### 1.4.3 Simetria do Aglomerado

Nesta seção será feita a ligação entre as propriedades vibracionais e as propriedades de simetria de um aglomerado de átomos, que possibilitará o estudo dos modos ligados a defeitos na rede cristalina. Porém, para uma boa compreensão do que será mencionado, é necessário um conhecimento básico sobre teoria de grupos [102, 103].

Utilizando o Método das Funções de Green, foi possível reduzir a matriz  $\Delta\mathbf{L}$  a uma matriz  $\delta\mathbf{I}$  de dimensão proporcional ao número de átomos do aglomerado que sofre perturbação pela presença do defeito. Como visto, esta redução representa um avanço em direção ao cálculo das contribuições vibracionais do defeito, porém, se considerarmos a simetria do aglomerado é possível uma nova simplificação da matriz  $\Delta\mathbf{L}$ .

Dependendo da simetria de um aglomerado é possível aplicar certas operações ao sistema de átomos, de forma a devolver a estrutura a uma configuração equivalente àquela antes da operação. As operações que atuam em um sistema e não alteram sua configuração são chamadas de *operações de simetria*, e o conjunto destas operações sobre um corpo (seja molécula, sólido, etc...) é chamado de *grupo pontual*. Sendo assim, o conjunto de operações de simetria que possam atuar sobre o aglomerado pertence a um determinado grupo pontual.

A conexão entre as propriedades vibracionais e as propriedades de simetria de um aglomerado, vem do fato de que cada modo normal de vibração do sistema forma uma base para uma representação irredutível pertencente ao grupo pontual do aglomerado. Baseado no conjunto de operações de simetria, podemos determinar a representação redutível que classifica o aglomerado ( $\Gamma_{aglom}$ ), sendo que tal representação é obtida pela aplicação destas operações sobre os eixos de vibração de cada átomo do aglomerado.

Conseqüentemente, a representação  $\Gamma_{aglom}$  pode ser descrita em termos das representações irredutíveis pertencentes ao grupo pontual do aglomerado. Uma vez determinadas as representações irredutíveis que compõem a representação  $\Gamma_{aglom}$ , resta fazer a ligação entre estas representações e os modos de vibração. Esta ligação é feita por uma matriz de transformação

de coordenadas, que é obtida por meio de um gerador de funções de base, que será denominada de matriz de coordenadas coletivas ( $\mathbf{S}$ ) [88, 93]. Como as matrizes  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^\circ$  apresentam em seus elementos as propriedades de simetria do sistema, podemos bloco-diagonalizá-las nas mesmas representações irredutíveis que descrevem o  $\Gamma_{aglom}$ . A dimensão de cada bloco será dada pelo número de vezes que a representação irredutível ocorre e pela ordem da representação.

Para exemplificar o processo de bloco-diagonalização das matrizes  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^\circ$  por meio da matriz de coordenadas coletivas, podemos utilizar o aglomerado de 5 átomos representado pela Figura 1.5. Como cada átomo do aglomerado apresenta três graus de liberdade,  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^\circ$  serão representados por matrizes  $15 \times 15$ . Baseado na informação de que o grupo pontual deste aglomerado é  $T_d$ , a representação  $\Gamma_{aglom}$ , obtida por meio da aplicação das operações de simetria aos eixos de vibração de cada átomo do aglomerado, pode ser decomposta nas seguintes representações irredutíveis [88],

$$\Gamma_{aglom} = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2, \quad (1.61)$$

onde estas mesmas representações irredutíveis devem compor as matrizes bloco-diagonalizadas  $\mathbf{g}'$  e  $\delta\mathbf{l}'$ , cuja forma geral é representada na Figura 1.6. De acordo com esta Figura, ao invés de procurarmos freqüências que possam zerar um determinante de ordem 15, iremos procurar freqüências que zerem determinantes de ordem 1, 2, 3 e 9 correspondentes às representações  $A_1$ ,  $E$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente, ou seja,

$$\text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ \cdot \delta\mathbf{l}] = 0 \begin{cases} \text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(A_1) \cdot \delta\mathbf{l}(A_1)] = 0 \\ \text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(E) \cdot \delta\mathbf{l}(E)] = 0 \\ \text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(T_1) \cdot \delta\mathbf{l}(T_1)] = 0 \\ \text{Det}[\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(T_2) \cdot \delta\mathbf{l}(T_2)] = 0. \end{cases} \quad (1.62)$$

Além de possibilitar a associação das freqüências dos modos ligados ao de-feito a uma determinada representação irredutível, uma das vantagens do desmembramento em várias matrizes é o menor esforço computacional para a resolução do determinante.

Para verificar quais os efeitos da bloco-diagonalização das matrizes  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^\circ$  sobre o cálculo da densidade de estados e das energias de vibração do

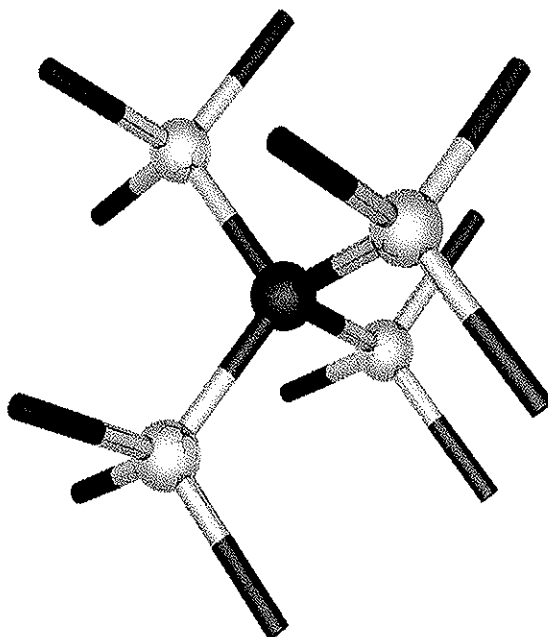


Figura 1.5: Aglomerado de 5 átomos com simetria  $T_d$ , juntamente com suas ligações entre primeiros vizinhos.

crystal com defeito, é necessário partir de algumas características da matriz de coordenadas coletivas.

Algumas das propriedades da matriz de coordenadas coletivas ( $\mathbf{S}$ ), que se comporta como um operador unitário [103], são expressas por

$$\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I}, \quad (1.63)$$

e

$$\text{Det}[\mathbf{S}^{-1}] \cdot \text{Det}[\mathbf{S}] = 1. \quad (1.64)$$

Utilizando estes dados e considerando que as matrizes bloco-diagonalizadas  $\mathbf{g}'$  e  $\delta\mathbf{l}'$  sejam dadas por

$$\mathbf{g}' = \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{g}^o \cdot \mathbf{S} \quad \text{e} \quad \delta\mathbf{l}' = \mathbf{S}^{-1} \cdot \delta\mathbf{l}^o \cdot \mathbf{S} \quad (1.65)$$

é possível mostrar que o traço destas matrizes não se alteram pela transformação de coordenadas,

$$\text{Tr}(\mathbf{g}') = \text{Tr}(\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{g}^o \cdot \mathbf{S})$$

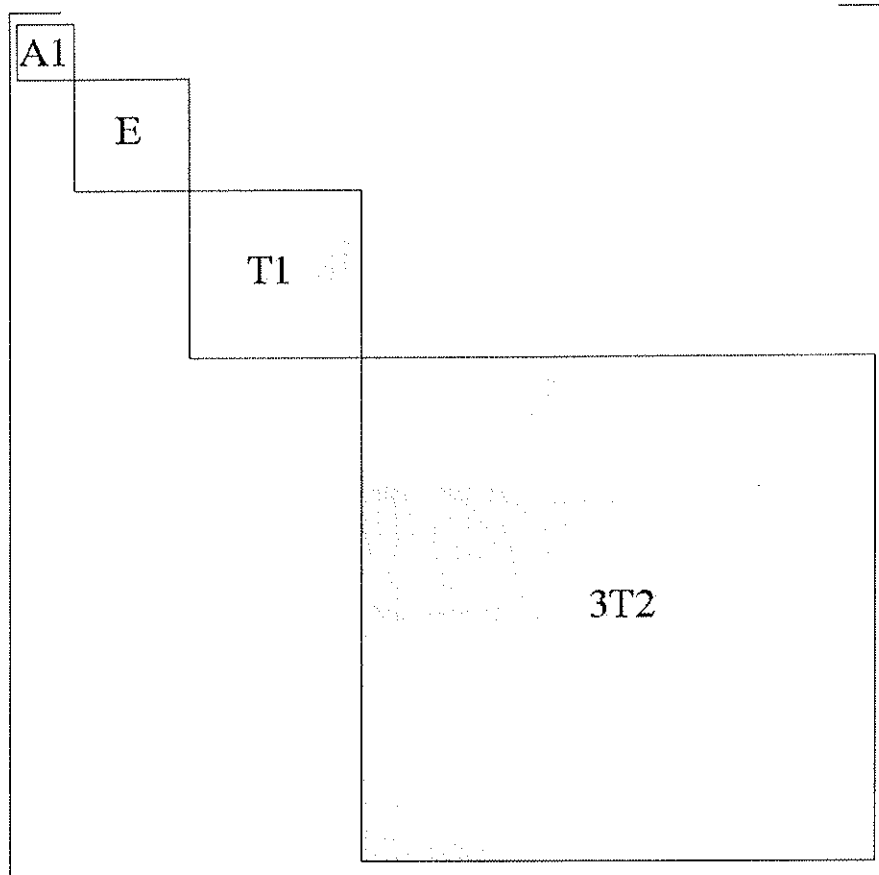


Figura 1.6: Representação de uma matriz bloco-diagonalizada de ordem 15, referente ao aglomerado de cinco átomos descrito na Figura 1.5.

$$\begin{aligned} Tr(\mathbf{g}') &= Tr(\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}^o) \\ Tr(\mathbf{g}') &= Tr(\mathbf{g}^o). \end{aligned} \quad (1.66)$$

Isto significa que, de acordo com a equação (1.36), a densidade de estados calculada por uma matriz bloco-diagonalizada é a mesma de uma não bloco-diagonalizada.

Aplicando a identidade (1.63) no argumento do determinante (1.60), podemos verificar que o resultado do determinante será independente da bloco-diagonalização,

$$\begin{aligned} \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}' \cdot \delta\mathbf{l}'| &= \text{Det}|\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{g}^o \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^{-1} \delta\mathbf{l} \cdot \mathbf{S}| \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}' \cdot \delta\mathbf{l}'| &= \text{Det}|\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{l} \cdot \mathbf{S}| \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}' \cdot \delta\mathbf{l}'| &= \text{Det}|\mathbf{S}^{-1} [\mathbf{I} - \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{l}] \mathbf{S}| \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}' \cdot \delta\mathbf{l}'| &= \text{Det}|\mathbf{S}^{-1}| \cdot \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{l}| \cdot \text{Det}|\mathbf{S}| \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}' \cdot \delta\mathbf{l}'| &= \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^o \cdot \delta\mathbf{l}|. \end{aligned} \quad (1.67)$$

O conhecimento das representações irredutíveis pode fornecer informações sobre dados coletados por meio de absorções no infravermelho e de espectroscopia Raman, que são técnicas que acessam diretamente as vibrações da rede, além de possibilitar a determinação das regras de seleção relativas ao espectro vibracional.

## 1.5 Métodos *Ab Initio*

Como salientamos anteriormente, estamos adotando neste trabalho o método *VFF* que, a partir do conhecimento de alguns parâmetros de interação, permite descrever importantes propriedades vibracionais dos nitretos do grupo III. A razão da escolha deste método está no fato da necessidade de descrevermos as propriedades de sistemas como ligas e cristais com defeitos e impurezas, que apresentam um grau de complexidade muito maior do que nos nitretos binários. Para os nitretos binários, existem na literatura cálculos do espectro de fônons, principalmente para pontos de alta simetria

no espaço dos momentos (zona de Brillouin) [104,105]. Entretanto, mesmo explorando a flexibilidade do *VFF*, um esforço deve ser feito para que os parâmetros utilizados se originem de cálculos. Em geral, procura-se depender de resultados experimentais para a implementação do método, que visa em última instância interpretar e surgir experiências. Porém, neste trabalho procedemos no sentido de obter os parâmetros utilizados no *VFF* a partir de resultados de cálculos *ab initio* para os fônons em pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Utilizamos em nossos cálculos o método *ab initio Density-Functional Perturbation Theory (DFPT)*. Descreveremos em seguida alguns métodos comumente utilizados nos cálculos da energia dos fônons, com especial atenção ao *DFPT* que utilizamos neste trabalho.

### 1.5.1 *Frozen-Phonon*

O método *frozen-phonon* [58,106] é baseado no comportamento linear das forças entre os átomos para pequenos deslocamentos em torno de suas posições de equilíbrio, no qual um cristal distorcido é tratado como um cristal em uma nova estrutura com uma simetria menor que a do cristal não perturbado. O *frozen-phonon* utiliza-se de métodos *ab initio* para calcular a frequência do fônons na rede cristalina a partir de determinação da energia total do cristal perfeito e do cristal distorcido, considerando o deslocamento de cada átomo pertencente a base. Os problemas ligados ao uso deste método são a baixa simetria do cristal perturbado, provocada pelo deslocamento dos átomos, que é responsável por elevar o esforço computacional, e a obtenção dos deslocamentos dos átomos da base a serem utilizados para determinar a curva de dispersão.

### 1.5.2 *Planar Force-Constant*

O método *planar force-constant* desenvolvido por Kunc e Martin [67,107,108] é uma extensão do *frozen-phonon*. A aplicação deste método está relacionada a uma simulação de uma onda plana monocromática sob uma rede periódica, representada pelo movimento de planos de átomos perpendiculares ao vetor de onda ( $\vec{k}$ ). Neste movimento os átomos de cada plano perpendi-

cular a  $\vec{k}$  vibram em fase, movendo-se como um plano rígido, sendo que, para pequenos deslocamentos podemos considerar que estes planos rígidos são ligados por forças harmônicas interplanares, ou seja, a força poderia ser expressa como uma função linear do deslocamento planar. A utilização deste método foi possível devido ao desenvolvimento da teoria do funcional da densidade (*DFT*, *density-functional theory*) e à demonstração de que o teorema de Hellmann-Feynmann, aplicado a densidade de carga auto-consistente, resulta em forças de restauração referentes à variação de posição dos planos rígidos. Conhecendo as informações sobre os deslocamentos dos planos e as forças de restauração é possível determinar as constantes de força que fazem a ligação entre os átomos, permitindo o cálculo da matriz dinâmica e conseqüentemente da curva de dispersão para direções escolhidas dentro da primeira zona de Brillouin. De acordo com a literatura, este método foi bem sucedido no cálculo da curva de dispersão dos fônons em materiais covalentes ou com pouca ionicidade, porém, este método tem se mostrado pouco eficaz no cálculo do comportamento vibracional ligado aos nitretos do grupo III [42, 44].

### 1.5.3 *Density-Functional Perturbation Theory (DFPT)*

Diferente dos métodos acima, onde é necessário extrair os dados dos cálculos *ab initio*, para posteriormente encontrar as energias dos fônons, no método perturbativo, a dinâmica vibracional de um material é obtida inteiramente a partir do cálculo de primeiros princípios. O desenvolvimento da teoria que possibilitou o estudo das propriedades dinâmicas por meio de um método *ab initio* é relativamente recente e surgiu com base no *DFT*, dando origem a uma generalização desta teoria, o *Density-Functional Perturbation Theory (DFPT)* [68, 109, 110]. De um ponto de vista geral, o *DFT* pode ser considerado como um método para encontrar as propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos corpos. A grande vantagem do *DFT* é conseguir simplificar o tratamento de um sistema de muitos corpos interagentes, onde é difícil de calcular a respectiva função de onda para a solução de um problema de partículas não interagentes sujeitas a um potencial médio,

que é determinado realizando algumas aproximações. Esta teoria estabelece que, dado um sistema de muitas partículas, o potencial é determinado pela distribuição da densidade de carga do estado fundamental [66]. Nesta seção, a intenção não é desenvolver a teoria utilizada no *DFT*, já que a maior parte de nosso trabalho não estará diretamente ligada a esta teoria, entretanto, convém ressaltar alguns aspectos do *DFPT*.

Como no caso da Teoria Clássica do Cristal Harmônico, o *DFPT* utiliza-se da aproximação Adiabática (Aproximação de Born-Oppenheimer) no desenvolvimento das equações. Para realizar o desenvolvimento que leva à determinação do tensor constante de força atômica e conseqüentemente da matriz dinâmica, vamos primeiramente considerar que o potencial\* depende de alguns parâmetros, que serão denominados como  $\lambda_i$ . Podemos assumir que devido a esta dependência, o potencial possa ser expandido em uma série de Taylor, em torno do potencial  $U_o$

$$U = U_o + \sum_i \lambda_i \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} + \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \dots \quad (1.68)$$

Desta forma, a correspondente distribuição da densidade eletrônica do estado fundamental poderia ser expandida também em função do mesmo parâmetro,

$$n = n_o + \sum_i \lambda_i \frac{\partial n}{\partial \lambda_i} + \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \dots, \quad (1.69)$$

sendo que, durante o desenvolvimento, deixaremos implícita a dependência de  $n$  e  $V$  com a posição. Considerando o teorema de Hellmann-Feynman, onde a "força" é dada pela derivada da energia do estado fundamental com respeito ao parâmetro  $\lambda_i$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_i} = \int n \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} dr \quad (1.70)$$

e substituindo (1.68) e (1.69) na equação integral acima teremos

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_i} = \int \left( n_o \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n}{\partial \lambda_j} \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} + n_o \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) dr + O(\lambda^2). \quad (1.71)$$

---

\*que inclui a interação coulombiana e *exchange*-correlação.



Expandindo a energia do sistema em termos dos parâmetros  $\lambda_i$ , teremos

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \sum_i \lambda_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda_i} + \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \dots, \quad (1.72)$$

onde  $\varepsilon_o$  representa a energia do estado fundamental, o que conseqüentemente fornece

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \sum_i \lambda_i \int n_o \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n}{\partial \lambda_j} \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} + n_o \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) dr. \quad (1.73)$$

Supondo que o parâmetro  $\lambda$  represente o deslocamento iônico  $u(lK)$ , seguindo os índices já discutidos anteriormente, o tensor constante de força atômica é definido como,

$$\phi(lK, l'K') = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u(lK) \partial u(l'K')} = \phi^{i\text{ôn.}}(lK, l'K') + \phi^{\text{elétr.}}(lK, l'K'), \quad (1.74)$$

onde  $\phi^{i\text{ôn.}}$  é o tensor constante de força ligado a interação iônica que pode existir entre os átomos do cristal e  $\phi^{\text{elétr.}}$  é o tensor correspondente a contribuição eletrônica. De acordo com a definição do tensor constante de força, retiramos da equação (1.73) a expressão correspondente a contribuição eletrônica,

$$\phi^{\text{elétr.}}(lK, l'K') = \int \left( \frac{\partial n}{\partial u(lK)} \frac{\partial U}{\partial u(l'K')} + n_o \frac{\partial^2 U}{\partial u(lK) \partial u(l'K')} \right) dr. \quad (1.75)$$

Uma vez determinada a forma para o tensor constante de força atômica é possível calcular a matriz dinâmica por meio da relação,

$$D(KK'|\vec{k}) = \frac{\tilde{\phi}(K, K'|\vec{k})}{\sqrt{M_K M_{K'}}}, \quad (1.76)$$

onde

$$\phi(lK, l'K') = \frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot R(lK)} \tilde{\phi}(K, K'|\vec{k}) \quad (1.77)$$

O termo  $\tilde{\phi}^{i\text{ôn.}}$  correspondente a interação iônica é calculado analiticamente, e sua forma é dada pela soma de Ewald [95]. Este termo é necessariamente o mesmo utilizado em nosso modelo.

Devido a dificuldade apresentada pelos métodos *ab initio* discutidos anteriormente, utilizamos o *DFPT* para determinar as energias dos fônons correspondentes a determinados pontos de alta simetria, dentro da primeira zona de Brillouin. O objetivo destes cálculos é obter dados que possibilitem ajustar os parâmetros presentes em nosso modelo, sendo que para uma boa descrição da dinâmica vibracional é necessário um mínimo de cinco valores conhecidos para as energias dos fônons, para que possa ser realizado um bom ajuste. Por este motivo decidimos realizar o cálculo das energias dos fônons em  $\Gamma$  para os nitretos hexagonais, e em  $\Gamma$  e X para os nitretos cúbicos, que são os semicondutores de nosso interesse.

Os resultados de nossos cálculos estão presentes nas Tabelas I.1 e I.2 [32]. Para a realização dos cálculos utilizamos o *DFPT* dentro da aproximação da densidade local (*LDA*, *Local Density Approximation*), expansão em ondas planas e o método do pseudopotencial (código ABINIT), com os pseudopotenciais Troullier-Martins, seguindo o esquema desenvolvido por Stampfl e Van de Walle [111] para os nitretos do grupo III, o qual inclui os elétrons-*d* como estados de valência para GaN e InN.

Porém, apesar da capacidade de previsão, o maior problema referente ao uso dos métodos *ab initio* continua sendo o limite computacional.

Tabela I.1: *Energias dos fônons ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos nitretos cúbicos referentes aos pontos de alta simetria  $\Gamma$  e  $X$ . Os dados entre parenteses representam resultados teóricos (primeiro valor) [104] e resultados experimentais (segundo valor) .*

	BN	AlN
$\text{LO}_{\Gamma}$	1297(1280,1305 <sup>a</sup> )	891(890,902 <sup>b</sup> )
$\text{TO}_{\Gamma}$	1066(1061,1055 <sup>a</sup> )	650(665,655 <sup>b</sup> )
$\text{LO}_X$	1166(1154)	721(716)
$\text{TO}_X$	927(939)	664(668)
$\text{LA}_X$	1027(1018)	591(588)
$\text{TA}_X$	708(706)	345(341)

	GaN	InN
$\text{LO}_{\Gamma}$	710(746,741 <sup>c</sup> )	571(596,588 <sup>d</sup> )
$\text{TO}_{\Gamma}$	534(567,555 <sup>c</sup> )	465(467,457 <sup>d</sup> )
$\text{LO}_X$	678(695)	574(567)
$\text{TO}_X$	609(623)	526(518)
$\text{LA}_X$	341(351)	231(231)
$\text{TA}_X$	187(197)	115(116)

$a$ =Ref. [112].

$b$ =Ref. [113].

$c$ =Ref. [62].

$d$ =Ref. [56, 57, 60].

Tabela I.2: *Energias dos fônons ( $cm^{-1}$ ) dos nitretos hexagonais referentes ao ponto de alta simetria  $\Gamma$ . Os dados entre parenteses representam resultados teóricos (primeiro valor) e resultados experimentais (segundo valor).*

	BN	AlN
E <sub>2</sub> (low)	454(447 <sup>a</sup> )	240(233 <sup>b</sup> ,252 <sup>c</sup> )
B <sub>1</sub> (low)	921(918 <sup>a</sup> )	553(547 <sup>b</sup> )
A <sub>1</sub> (TO)	962(988 <sup>a</sup> )	612(614 <sup>b</sup> ,614 <sup>c</sup> )
E <sub>1</sub> (TO)	1050(1024 <sup>a</sup> )	661(666 <sup>b</sup> ,673 <sup>c</sup> )
E <sub>2</sub> (high)	941(948 <sup>a</sup> )	674(655 <sup>b</sup> ,660 <sup>c</sup> )
B <sub>1</sub> (high)	1106(1179 <sup>a</sup> )	730(719 <sup>b</sup> )
A <sub>1</sub> (LO)	1261(1258 <sup>a</sup> )	887(875 <sup>b</sup> ,893 <sup>c</sup> )
E <sub>1</sub> (LO)	1281(1286 <sup>a</sup> )	936(898 <sup>b</sup> ,916 <sup>c</sup> )

	GaN	InN
E <sub>2</sub> (low)	136(138 <sup>b</sup> ,145 <sup>d</sup> )	83 ( 83 <sup>b</sup> , 87 <sup>e</sup> )
B <sub>1</sub> (low)	330(334 <sup>b</sup> )	223(225 <sup>b</sup> )
A <sub>1</sub> (TO)	531(550 <sup>b</sup> ,533 <sup>d</sup> )	451(443 <sup>b</sup> ,447 <sup>c</sup> )
E <sub>1</sub> (TO)	555(572 <sup>b</sup> ,561 <sup>d</sup> )	474(467 <sup>b</sup> ,476 <sup>c</sup> )
E <sub>2</sub> (high)	564(574 <sup>b</sup> ,570 <sup>d</sup> )	490(483 <sup>b</sup> ,488 <sup>c</sup> )
B <sub>1</sub> (high)	684(690 <sup>b</sup> )	574(576 <sup>b</sup> )
A <sub>1</sub> (LO)	726(733 <sup>b</sup> ,735 <sup>d</sup> )	601(586 <sup>b</sup> ,586 <sup>c</sup> )
E <sub>1</sub> (LO)	757(737 <sup>b</sup> ,742 <sup>d</sup> )	637(595 <sup>b</sup> ,593 <sup>c</sup> )

*a*=Ref. [114].

*b*=Ref. [115].

*c*=Ref. [116].

*d*=Ref. [117].

*e*=Ref. [118].

## Capítulo 2

# Propriedades Vibracionais dos Nitretos Binários

Neste Capítulo discutiremos as propriedades vibracionais dos compostos binários BN, AlN, GaN e InN, apresentando os seus espectros de fônons. Para efeito de comparação apresentaremos também o espectro de fônons do Si, do GaAs e do diamante. Os cálculos foram efetuados considerando as estruturas cristalinas cúbica e hexagonal, exceto para o Si e o GaAs, que foram considerados apenas na fase cúbica.

Apesar do intenso estudo sobre os nitretos do grupo III ser muito recente, já existe um conjunto de resultados teóricos e experimentais sobre fônons nestes materiais, principalmente para o GaN na fase hexagonal [114, 115, 119, 120]. Isto se justifica devido ao fato dos dispositivos optoeletrônicos, hoje comercializados, serem baseados em nitretos crescidos nesta fase cristalina. Com relação aos nitretos na estrutura cúbica, muito pouco se sabe, principalmente, do ponto de vista experimental. O grupo LNMS tem contribuído de forma pioneira e significativa, com resultados experimentais sobre fônons em GaN e InN cúbicos [40, 49, 56, 57, 59, 60, 62]. Do ponto de vista teórico existem cálculos na literatura sobre estes materiais, que serão discutidos neste Capítulo em comparação com nossos resultados [104, 105, 114].

Existe uma semelhança entre a estrutura cúbica (*zincblende*) e a hexagonal (*wurtzita*) nos nitretos do grupo III, apesar do grupo de ponto do cristal

ser diferente,  $T_d$  para o cúbico e  $C_{6v}$  para o hexagonal [121]. Desta forma, existe muita semelhança entre as propriedades eletrônicas e vibracionais dos nitretos, levando muitos autores a fazerem comparações entre os resultados obtidos para os materiais cúbicos com aqueles obtidos para os materiais hexagonais.

Na primeira seção deste Capítulo discutiremos os resultados obtidos para os materiais na estrutura cúbica e na seção seguinte apresentaremos os resultados para os materiais hexagonais.

## 2.1 Nitretos Cúbicos (Estrutura *Zinblende*)

A estrutura *zinblende* pode ser representada por uma rede cúbica de face centrada com uma base de dois átomos, separados por uma distância igual a  $1/4$  do diâmetro do cubo, conforme mostra a Figura 2.1. No cristal cada átomo apresenta três graus de liberdade, que correspondem às vibrações nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , com isto a rede cristalina apresenta um total de  $3Np$  graus de liberdade (modos de vibração). De acordo com o Capítulo 1, devido a invariância translacional do tensor constante de força atômica, o estudo das propriedades vibracionais do cristal perfeito pela matriz dinâmica se reduz ao estudo das propriedades vibracionais dos átomos de uma célula unitária. Esta redução aos átomos da base facilita o cálculo dos modos vibracionais, já que a dimensão da matriz se reduz de  $3Np$  para  $3p$ , que representa a ordem referente aos modos de vibração dos átomos da base. Como estamos considerando somente dois átomos na base, a quantidade de modos a serem obtidos no estudo das propriedades vibracionais da estrutura *zinblende* será igual a 6, ou seja, a matriz dinâmica a ser resolvida será uma matriz  $6 \times 6$ , para cada vetor de onda  $\vec{k}$ .

De acordo com as equações (1.17), (1.22), (1.26) e (1.28) para determinar os termos da matriz dinâmica relativos às interações eletrônicas e iônicas, além das constantes de força e carga elétrica efetiva, é preciso conhecer a posição e a massa dos átomos da base escolhida, a posição de seus vizinhos e os vetores primitivos da rede direta e da rede recíproca. Portanto, o primeiro passo é a fixação destes parâmetros. As posições escolhidas para serem ocu-

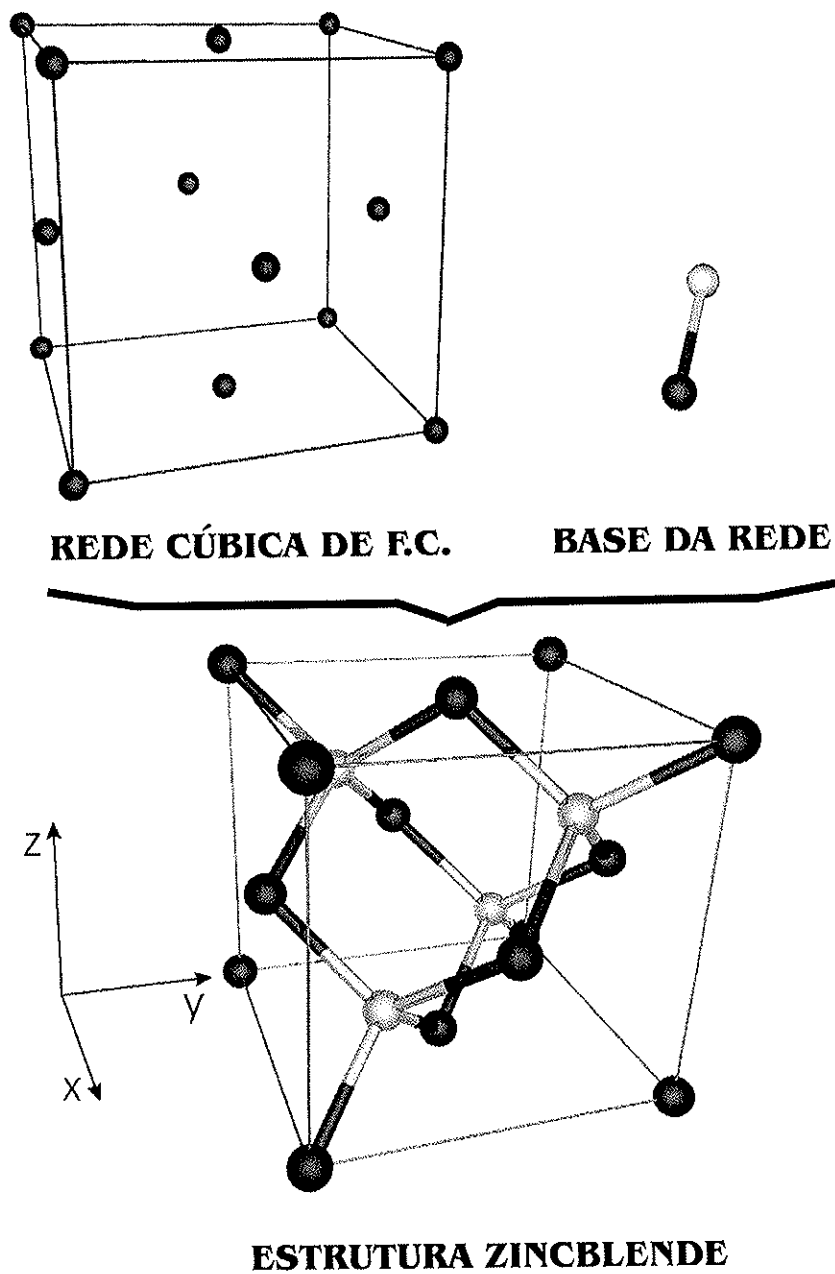


Figura 2.1: Construção da estrutura zincblende a partir de uma rede cúbica de face centrada com uma base de dois átomos.

padas pelos dois átomos da base foram  $(0,0,0)$  e  $(1,1,1)\frac{a}{4}$ , onde  $a$  representa o parâmetro de rede. Fixada a posição dos átomos da base, as posições de seus respectivos vizinhos são obtidas com o conhecimento dos vetores primitivos da rede direta, referentes a rede cúbica de face centrada, [85, 89]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}). \quad (2.1)$$

O volume da célula unitária necessário no cálculo da matriz  $\mathbf{Q}$  (expressão (1.28)) é calculado a partir dos vetores primitivos da rede direta e tem o seguinte valor,

$$V_a = \frac{a^3}{4}. \quad (2.2)$$

Os vetores primitivos relativos a rede recíproca da rede cúbica de face centrada são dados por,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \quad \text{e} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}). \quad (2.3)$$

A Figura 2.2 representa a primeira zona de Brillouin (célula de Wigner-Seitz) para uma rede cúbica de corpo centrado (rede recíproca), onde são destacados os pontos e as linhas de alta simetria.

Na Tabela II.1 estão listados os valores das massas dos átomos que compõem os semicondutores que serão estudados, junto com seus respectivos parâmetros de rede. O grupo do LNMS realizou medidas dos parâmetros de rede do *c*-GaN e *c*-InN, sendo que para o *c*-InN só existem dois resultados experimentais na literatura [65, 122]. Nesta tabela, além dos nitretos, também são apresentados os dados sobre o diamante cúbico, o Si e o GaAs. O estudo destes materiais será útil para compreender o comportamento vibracional e as propriedades dos nitretos cúbicos.

Antes de iniciar a discussão sobre as propriedades vibracionais dos nitretos, convém ressaltar algumas convenções utilizadas no estudo da dinâmica de rede. No espectro de fônons, um ramo é chamado de longitudinal (*L*) quando os vetores de polarização, obtidos com a solução da matriz dinâmica, estão em uma direção paralela ao vetor de onda. Quando os vetores de polarização apresentam uma direção perpendicular ao vetor de onda, o ramo correspondente é chamado de transversal (*T*). Além das designações



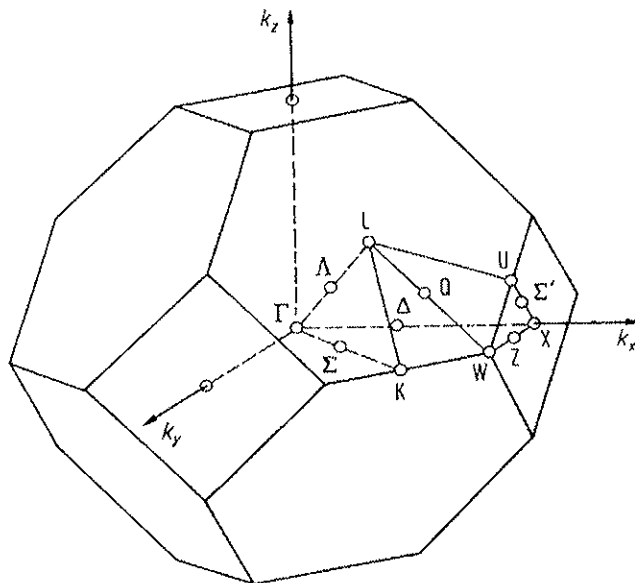


Figura 2.2: Primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada. Nela estão designados pontos e linhas de alta simetria no espaço  $\vec{k}$ .

de longitudinal e transversal, os ramos são subclassificados em ópticos ( $O$ ) e acústicos ( $A$ ). A matriz dinâmica exibe para cada valor de  $\vec{k}$ ,  $3p$  modos vibracionais. Três destes modos são chamados de acústicos e descrevem vibrações onde a frequência do fônon decresce linearmente com  $\vec{k}$  no limite de longos comprimentos de onda. Os demais  $3(p - 1)$  modos vibracionais são chamados de ópticos ( $O$ ) e as frequências destes modos não se reduzem a zero para longos comprimentos de onda.

Antes de iniciar o cálculo da curva de dispersão de fônons é necessário estipular o alcance da ligação eletrônica em nosso modelo de interação. A forma para a energia potencial vibracional proposta na equação (1.22) possibilita a interação de um átomo com todos os seus vizinhos, porém, como o modelo representa interações de curto alcance, somente os vizinhos mais próximos contribuirão de forma relevante, sendo que em casos específicos as interações de um átomo com seus primeiros vizinhos torna-se suficiente para fornecer resultados razoáveis para o espectro de fônons [88, 92, 93, 124, 125].

Tabela II.1: Valores das massas e das constantes de rede, utilizados no cálculo do espectro vibracional do diamante cúbico, Si, GaAs e nitretos binários. As massas dos átomos são dadas em unidades de massa atômica (u.m.a) e as constantes de rede em Angstrom ( $\text{\AA}$ ).

C		
$m_C = 12,011$		$a = 3,567^a$
Si		
$m_{Si} = 28,086$		$a = 5,430^a$
GaAs		
$m_{Ga} = 69,723$	$m_{As} = 74,922$	$a = 5,653^a$
BN		
$m_B = 10,811$	$m_N = 14,007$	$a = 3,616^{b,c}$
AlN		
$m_{Al} = 26,982$	$m_N = 14,007$	$a = 4,38^{b,c}$
GaN		
$m_{Ga} = 69,723$	$m_N = 14,007$	$a = 4,531^b$
InN		
$m_{In} = 114,82$	$m_N = 14,007$	$a = 4,98^{b,d}$

$a$ =ref. [123].

$b$ =ref. [51].

$c$ =ref. [112].

$d$ =ref. [57, 65, 122].

Como o nosso modelo de interação de curto alcance é baseado no *VFF*, para uma boa descrição do comportamento vibracional considerando somente ligações com primeiros vizinhos é necessário que os materiais estudados sejam pouco iônicos e que as massas dos átomos da base sejam elevadas. Portanto, para uma boa descrição dos modos de vibração de materiais onde estas características não ocorrem, optamos por considerar interações não só de um átomo com seus primeiros vizinhos, mas também interações deste átomo com seus segundos vizinhos.

Para representar as interações de curto alcance, convencionamos que as constantes de força para as ligações com os primeiros vizinhos seriam dadas por  $\alpha_1$  e  $\beta_1$  e as constantes de força para segundos vizinhos seriam  $\alpha_2$  e  $\beta_2$ . Lembrando que  $\alpha$  corresponde a constante de força de estiramento (*bond-stretching*) e  $\beta$  corresponde a constante de força angular (*bond-bending*).

Para realizar o ajuste que levará aos valores para as constantes de força e carga elétrica efetiva dos materiais presentes na Tabela II.1, escolhemos utilizar os dados das energias vibracionais correspondentes aos pontos de alta simetria  $\Gamma(= (0,0,0))$  e  $X(= \frac{2\pi}{a}(1,0,0))$ .

Para testar o nosso modelo de interação de curto alcance, obtivemos o espectro de fônons do diamante cúbico e do silício. A vantagem no cálculo das propriedades vibracionais destes materiais está relacionada ao fato de terem sido muito estudados, tendo seus espectros tanto experimental quanto teórico muito bem definidos [110,126]. Além disto são materiais covalentes, ou seja, a carga elétrica efetiva para estes sistemas é nula, zerando o termo correspondente a matriz de longo alcance.

Na Tabela II.2 estão os valores das constantes de força para os primeiros e segundos vizinhos, que representam as ligações entre os átomos presentes no diamante cúbico e no Si. Tais constantes derivam do ajuste das frequências obtidas com nosso modelo de interação com as conhecidas para os fônons em  $\Gamma$  e  $X$  [110,126]. Estes resultados indicam que o carbono apresenta não somente uma forte interação eletrônica com seus primeiros vizinhos, como é de se esperar, mas também com seus segundos vizinhos. As energias utilizadas para o ajuste são referentes a resultados de cálculos *ab initio*, utilizando o pseudopotencial, e de medidas por espalhamento de nêutrons e raios X.

Tabela II.2: Constantes de força e cargas elétricas efetivas calculadas a partir do ajuste entre os resultados obtidos com o nosso modelo e resultados teóricos e experimentais. As constantes de força para o diamante, Si e GaAs foram obtidas de resultados experimentais e de cálculos disponíveis na literatura, enquanto para os nitretos cúbicos utilizamos resultados de nossos cálculos ab initio em  $\Gamma$  e X apresentados na Tabela II.1. As constantes de força são dadas em  $eV/\text{Å}^2$  e a carga elétrica efetiva em  $1,6 \times 10^{-19} C$ .

C				
$\alpha_1=16,04$	$\beta_1=6,61$	$\alpha_2=4,97$	$\beta_2=-1,51$	$e^*=0$
Si				
$\alpha_1=8,56$	$\beta_1=0,89$	$\alpha_2=0,53$	$\beta_2=-0,19$	$e^*=0$
GaAs				
$\alpha_1=7,39$	$\beta_1=0,16$	$\alpha_2=0,50$	$\beta_2=-0,14$	$e^*=0,64$
BN				
$\alpha_1=15,97$	$\beta_1=2,92$	$\alpha_2=3,32$	$\beta_2=-0,79$	$e^*=0,86$
AlN				
$\alpha_1=15,32$	$\beta_1=-0,59$	$\alpha_2=0,70$	$\beta_2=-0,15$	$e^*=1,22$
GaN				
$\alpha_1=14,23$	$\beta_1=-0,88$	$\alpha_2=0,77$	$\beta_2=-0,04$	$e^*=1,16$
InN				
$\alpha_1=9,85$	$\beta_1=-0,55$	$\alpha_2=0,38$	$\beta_2=-0,01$	$e^*=1,03$

As Figuras 2.3 e 2.4 mostram, respectivamente, o espectro de fônons do diamante cúbico e do Si, juntamente com as respectivas densidades de estados vibracionais (DEV), que estão em bom acordo com resultados da literatura. Segundo os nossos resultados, o forte acoplamento existente entre o carbono e seus segundos vizinhos é o principal responsável pelo comportamento atípico do ramo longitudinal acústico que cruza os ramos ópticos na direção  $\Gamma \rightarrow X$ . No ponto  $\Gamma$ , a degenerescência que ocorre nos ramos ópticos provém da existência da ligação covalente entre os átomos. Em  $\Gamma$ , o fônon óptico é caracterizado por um movimento anti-simétrico dos átomos da base, enquanto

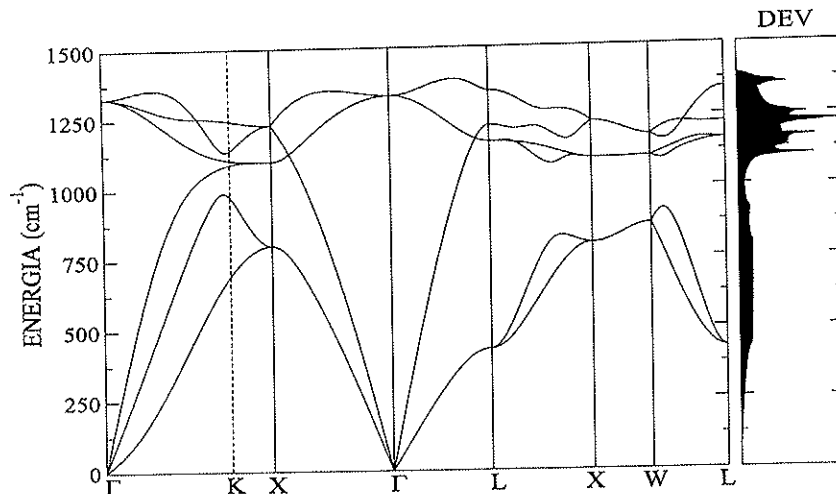


Figura 2.3: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Diamante Cúbico (C).

no fônon acústico o movimento característico é o translacional.

De acordo com a definição, o *bulk modulus* está relacionado à variação da energia com a variação do volume [85]. Partindo deste princípio e do fato de que a energia seria proporcional ao valor das constantes de força, a forte interação existente entre os átomos no diamante cúbico estaria em acordo com o elevado *bulk modulus* presente na Tabela II.3.

O gráfico da Figura 2.5 corresponde ao espectro vibracional do GaAs, calculado com os parâmetros presentes na Tabela II.2, que foram obtidos com o ajuste aos dados da literatura para os fônons nos pontos  $\Gamma$  e X [109]. Este gráfico é interessante por que mostra a influência da ionicidade sob os modos vibracionais. Comparando a curva de dispersão de fônons do Si (Figura 2.4), com aquela para o GaAs (Figura 2.5), verifica-se que a força, devida a ionicidade, proporciona uma quebra da degenerescência dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$ , fazendo com que o ramo LO apresente um deslocamento vertical para maiores valores de energia. A semelhança entre os gráficos do Si e GaAs é resultante da baixa ionicidade destes materiais e do fato destes materiais serem compostos por átomos “pesados”. Além de auxiliar no estudo das pro-

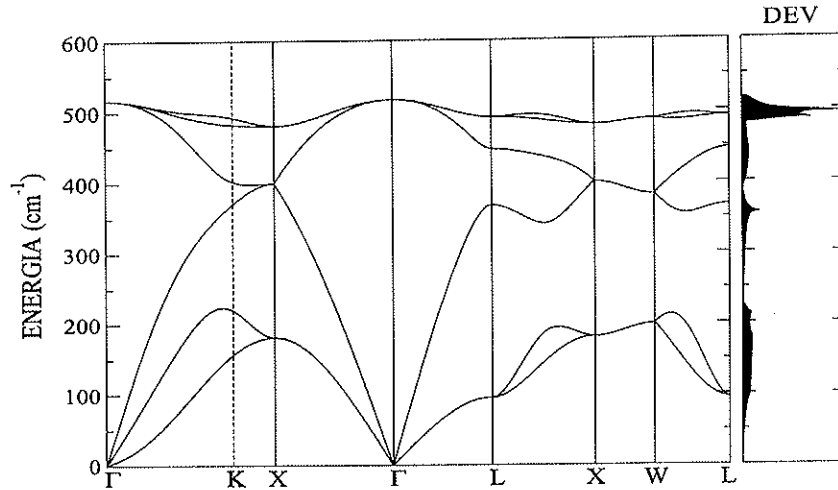


Figura 2.4: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Silício (Si).

priedades vibracionais dos nitretos, o conhecimento sobre o comportamento vibracional do GaAs será útil no estudo da influência das impurezas de As e C nas propriedades vibracionais do GaN.

Nos nitretos binários, o nitrogênio é o íon negativamente carregado (ânion), já que é mais eletronegativo que os demais átomos com os quais fará ligações. Na Tabela II.2 estão os dados sobre as constantes de força e cargas elétricas efetivas relativas aos nitretos cúbicos. Estes parâmetros foram obtidos por meio do melhor ajuste entre as frequências geradas por nosso modelo de interação e as frequências para os pontos  $\Gamma$  e X presentes na Tabela I.1.

Na Figura 2.6 é apresentado o espectro de fônons do BN. A similaridade entre este espectro e o do diamante cúbico, tanto nos valores de energia quanto na disposição dos ramos, provém de dois fatores: da proximidade entre as massas do B e N com a massa do C; e da forte interação eletrônica que também ocorre no BN. Comparando as Figuras 2.3 e 2.6 vemos que a ionicidade presente no BN faz com que a degenerescência dos fônons ópticos no ponto  $\Gamma$  seja levantada, e que o ramo LO se desloque para cima.

Na Figura 2.7, referente ao AlN cúbico, o aumento da massa do cátion

Tabela II.3: Valores teóricos e experimentais do bulk modulus para o diamante cúbico, Si, GaAs e os nitretos cúbicos. O bulk modulus é dado em Mbar. (1Mbar=100GPa)

C	Si	GaAs	BN	AlN	GaN	InN
4,43 <sup>a</sup>	0,988 <sup>b</sup>	0,748 <sup>b</sup>	4,01 <sup>c</sup> , 4,65 <sup>d</sup>	2,09 <sup>c</sup> , 2,02 <sup>d</sup>	1,83 <sup>c</sup> , 1,90 <sup>d</sup>	1,33 <sup>c</sup> , 1,37 <sup>d</sup>

a=ref. [127].

b=ref. [128].

c=ref. [104].

d=ref. [129] e [130].

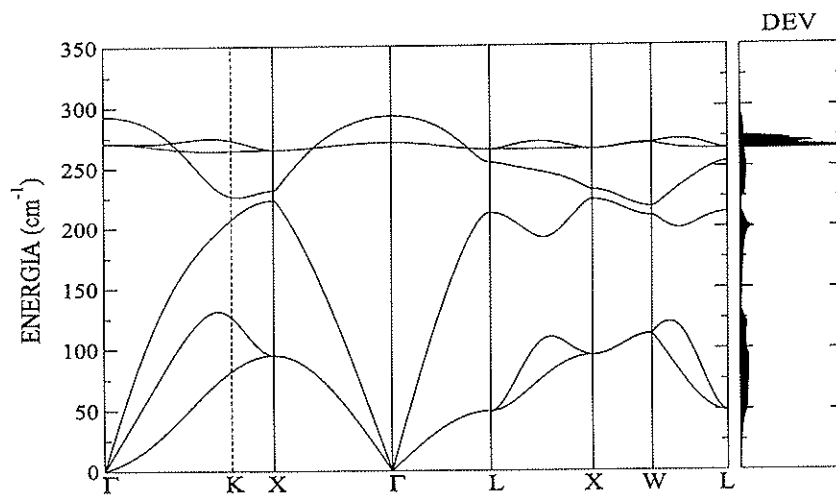


Figura 2.5: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Arseneto de Gálio (GaAs).

(Al) e a redução da força de interação faz com que o ramo TO tenha um comportamento aproximadamente horizontal, dando origem a uma separação (*gap*) entre os ramos acústicos e ópticos.

A forma dos gráficos das Figuras 2.8 e 2.9 demonstra que as elevadas massas dos cátions no GaN e InN promovem uma padronização na forma do espectro de fônons de ambos e um aumento relativo do *gap* entre os ramos ópticos e acústicos. Esta padronização é resultante do comportamento vibracional, ou seja, do comportamento dos vetores de polarização, que no caso do GaN e InN é praticamente o mesmo.

A Figura 2.2, que representa a primeira zona de Brillouin da estrutura *zincblende*, indica as linhas de simetria no espaço recíproco para os quais as energias dos fônons mostradas nas Figuras 2.3 a 2.9 foram calculadas.

Como os dados experimentais dos nitretos cúbicos referem-se basicamente às energias no ponto  $\Gamma$  [56, 57, 60, 62, 112, 113], realizamos uma comparação entre os resultados obtidos com o nosso modelo, com os de cálculos totalmente *ab initio*. O ótimo acordo verificado demonstra a eficiência de nosso modelo parametrizado na descrição do comportamento vibracional dos nitretos cúbicos [104, 114]. A eficácia de nosso modelo também fica evidente quando são comparados os valores das cargas elétricas efetivas obtidas com nosso modelo com aquelas calculadas por Bechstedt e colaboradores [104] utilizando o *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) ( $e^*=0,86$  (BN),  $e^*=1,16$  (AlN),  $e^*=1,11$  (GaN) e  $e^*=1,03$  (InN)).

Os valores encontrados para as constantes de força e carga elétrica efetiva também possibilitam saber sobre quão forte é a ligação entre um átomo com sua vizinhança, fornecendo dados sobre o comportamento do *bulk modulus* de cada material estudado. Segundo os valores presentes na Tabela II.2, o carbono apresentaria o maior *bulk modulus*, enquanto o GaAs apresentaria o menor. Entre os nitretos cúbicos a ordem do *bulk modulus* seria inversamente proporcional à massa do cátion. Estes resultados qualitativos estão em acordo com os valores expressos na Tabela II.3.

As características que tornam os nitretos atraentes para aplicações tecnológicas estão relacionadas principalmente à presença do nitrogênio, já que ele é o responsável pela formação de ligações curtas e fortes entre os átomos.



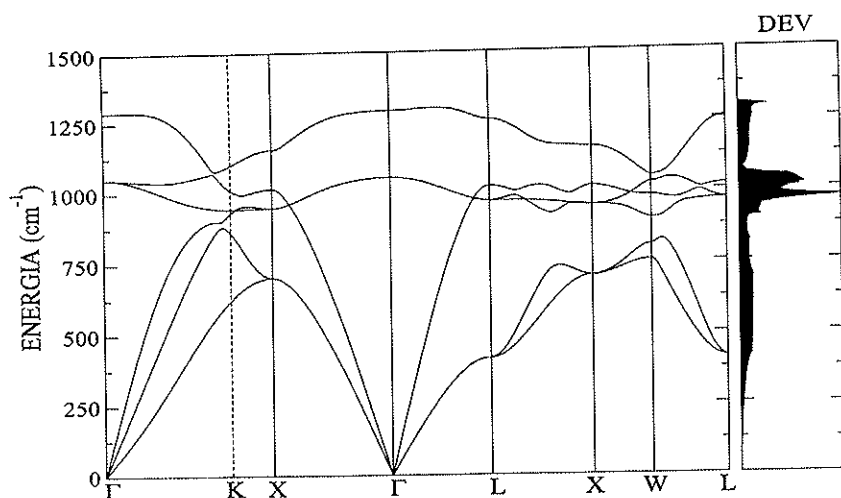


Figura 2.6: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Boro cúbico (BN).

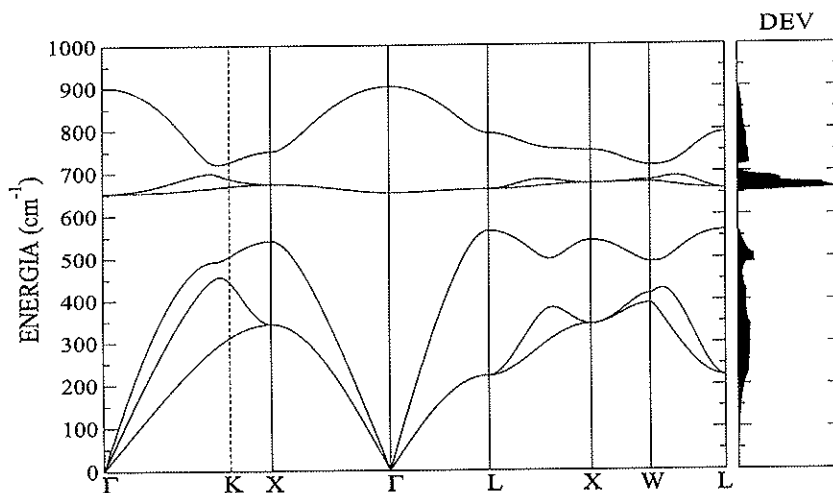


Figura 2.7: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Alumínio cúbico (AlN).

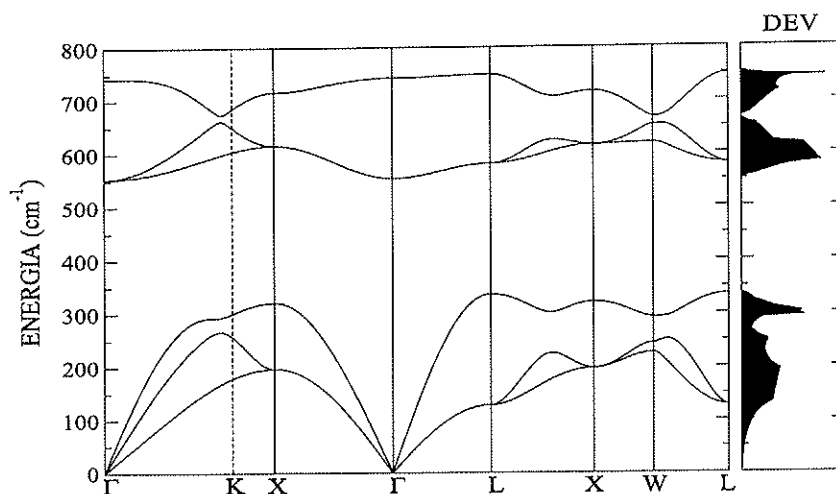


Figura 2.8: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Gálio cúbico (GaN).

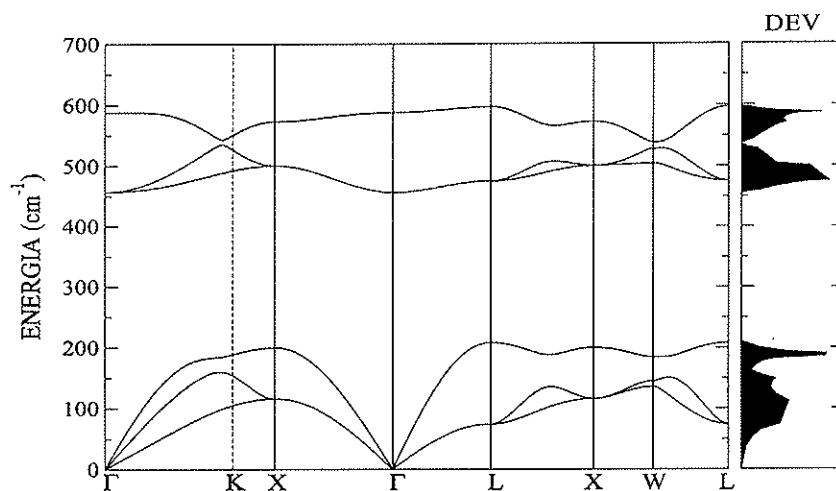


Figura 2.9: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Nitreto de Índio cúbico (InN).

Por estes motivos, a presença do nitrogênio faz com que o composto BN apresente um elevado índice de rigidez (*hardness*), alto ponto de fusão, alta condutividade térmica e um elevado módulo elástico, que o torna útil para aplicações como *protective coatings* [104].

A comparação entre os dados nas Tabelas II.1 e II.2, referentes ao GaAs e ao GaN, mostra que a presença do N no lugar do As reduz o tamanho das ligações, aumenta a interação eletrônica e torna o sistema mais iônico, fatores que provocam uma profunda alteração no espectro vibracional, que é verificada nas Figuras 2.5 e 2.8.

O comportamento atípico das constantes de força angular para primeiros vizinhos no AlN, GaN e InN, apresentando um valor negativo, é resultado de uma compensação em relação à presença da carga elétrica efetiva que influencia o espectro vibracional de uma forma similar a esta constante de força.

## 2.2 Nitretos Hexagonais (Estrutura Wurtzita)

Apesar das vantagens tecnológicas apresentadas pelos nitretos cúbicos em relação aos hexagonais, o fato da maioria dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos fabricados com nitretos do grupo III ser baseada nos nitretos hexagonais, torna importante o estudo do comportamento vibracional das estruturas wurtzita.

De acordo com a Figura 2.10, a diferença básica entre a estrutura *zincblende* e a wurtzita está na disposição espacial dos átomos na rede. Segundo esta Figura, na estrutura *zincblende* a disposição dos primeiros vizinhos de um átomo está em oposição de fase aos primeiros vizinhos do outro átomo da base. Na estrutura wurtzita a disposição dos primeiros vizinhos de cada átomo de um par ligado está em fase. Devido a esta diferença na disposição dos átomos na rede, a estrutura wurtzita apresenta uma simetria mais baixa que a estrutura *zincblende*. Enquanto o *zincblende* (diamante cúbico) apresenta uma simetria  $T_d$  ( $O_h$ ), indicando 24 (48) operações de simetria, a estrutura wurtzita (diamante hexagonal) tem uma simetria  $C_{6v}$  ( $D_{6h}$ ), indicando 12 (24) operações de simetria [103,121,131]. Esta alteração na simetria

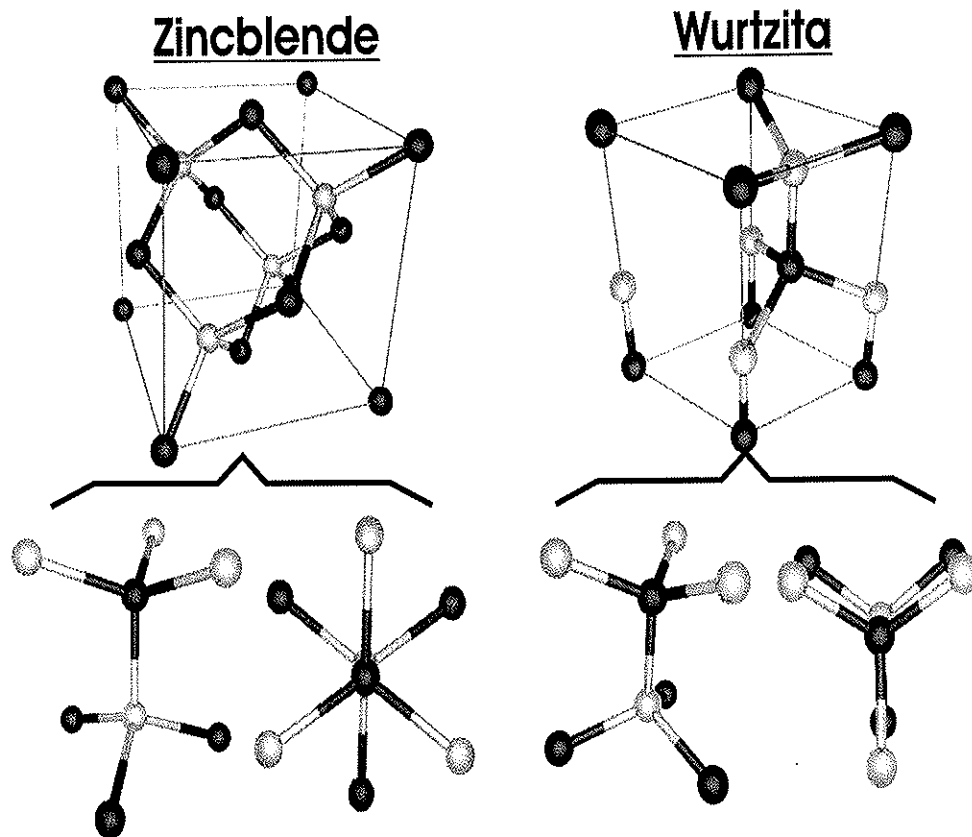


Figura 2.10: Comparação entre as estruturas zinblende e wurtzita. Os desenhos mostram a diferença estrutural associada à distribuição dos átomos. Enquanto na estrutura zinblende os vizinhos mais próximos de um par de átomos estão em oposição de fase, na estrutura wurtzita os primeiros vizinhos de um par de átomos estão em fase.

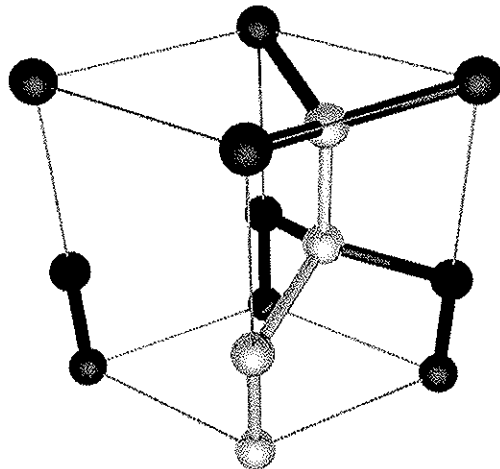


Figura 2.11: *Célula unitária da wurtzita. Os átomos mais claros representam os átomos da base.*

faz com que as propriedades vibracionais entre wurtzita e *zinblende* sejam diferentes.

Para representar a estrutura wurtzita foi adotada uma base de quatro átomos que se repete no espaço por meio de uma rede hexagonal. As posições escolhidas para os átomos da base foram,

$$\begin{aligned} M_1 &= (0, 0, 0) & X_1 &= (0, 0, \xi c) \\ M_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2}\right) & X_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \left(\xi + \frac{1}{2}\right)c\right), \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde  $a$  e  $c$  são constantes da rede e  $\xi$  é um parâmetro dependente de  $a$  e  $c$  [121]. Os símbolos  $M$  e  $X$  servem para indicar um mesmo tipo de átomo. A representação das posições ocupadas pelos átomos da base na estrutura wurtzita é mostrada na Figura 2.11. Como cada átomo pertencente à base apresenta três graus de liberdade, o número de modos vibracionais relativos aos quatro átomos da base, a serem calculados pela matriz dinâmica, são 12, ou seja, a matriz responsável pelo cálculo do espectro de fônons dos nitretos hexagonais é uma matriz 12x12.

O parâmetro  $\xi$  pode ser calculado igualando as distâncias entre os átomos  $M_1$  e  $X_1$  à distância entre os átomos  $X_1$  e  $M_2$ , o que conseqüentemente

fornece,

$$\xi = \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \left( \frac{a}{c} \right)^2. \quad (2.5)$$

Nos semicondutores cristalinos do tipo wurtzita esta condição é satisfeita quase perfeitamente. Este resultado indica que os quatro primeiros vizinhos de um átomo estão nos vértices de um tetraedro ligeiramente deformado, que pode estar comprimido ou distendido na direção do eixo  $z$ . Esta deformação é eliminada quando a relação entre os eixos  $a$  e  $c$  é dada por

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6333\dots \quad (2.6)$$

Se a estrutura obedece as condições (2.5) e (2.6) isto significa que teremos uma estrutura wurtzita ideal. Considerando a existência de uma estrutura wurtzita ideal, a relação entre a constante de rede  $a$  da wurtzita e a constante de rede  $a'$  do *zincblende* será

$$a' = \sqrt{2}a. \quad (2.7)$$

A partir da posição dos átomos da base, a posição dos demais átomos fica completamente determinada conhecendo os vetores primitivos da rede direta hexagonal,

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad e \quad \vec{a}_3 = c\hat{z}, \quad (2.8)$$

que possibilitam o cálculo do volume da célula unitária

$$V_a = \sqrt{3} \frac{a^2 c}{2}. \quad (2.9)$$

A rede recíproca da rede direta hexagonal, corresponde a uma rede hexagonal onde os vetores primitivos são,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{y}, \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\hat{y} \quad e \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\hat{z}. \quad (2.10)$$

Os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin da rede hexagonal são mostrados na Figura 2.12.

Na Tabela II.4 estão os valores das massas dos átomos e das constantes de rede  $a$  e  $c$  do diamante hexagonal e dos nitretos hexagonais, que foram utilizados nos cálculos dos respectivos espectros vibracionais.

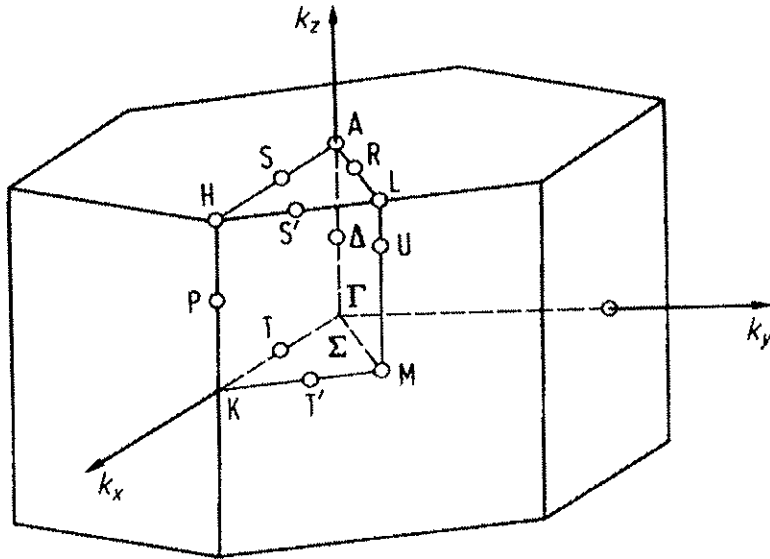


Figura 2.12: Primeira zona de Brillouin de uma rede direta hexagonal, juntamente com seus pontos de alta simetria.

Como nos nitretos cúbicos, além da carga elétrica efetiva e das constantes de força para primeiros vizinhos, para uma boa descrição do espectro de fônons de materiais com estrutura wurtzita é fundamental a inclusão das constantes de força para segundos vizinhos.

A escassez de dados sobre as energias dos modos normais do diamante hexagonal é resultado da dificuldade no crescimento deste material e da ausência de uma investigação apropriada sobre suas propriedades vibracionais. Apesar da fase estável do diamante ser a fase cúbica, a presença de diamante hexagonal tem sido detectada em filmes de diamantes policristalinos crescidos pela técnica de deposição química por vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) e nas transformações de fase, em condições extremas de temperatura e pressão [132].

Cálculos *ab initio* utilizando o *frozen-phonon method*, indicam que o diamante cúbico é menos rígido (*hardness*) que o diamante hexagonal, porém, apresentam propriedades físicas semelhantes [131,133]. Até agora foram cal-

Tabela II.4: Valor das massas e das constantes de rede utilizadas nos cálculos dos espectros vibracionais do diamante hexagonal e dos nitretos hexagonais. As massas dos átomos são dadas em unidades de massa atômica (u.m.a) e as constantes de rede  $a$  e  $c$  em Angstrom ( $\text{Å}$ ).

C				
$m_C=12,011$		$a=2,51^a$	$c=4,12^a$	$c/a=1,641$
BN				
$m_B=10,811$	$m_N=14,007$	$a=2,55^b$	$c=4,20$	$c/a=1,648^b$
AlN				
$m_{Al}=26,982$	$m_N=14,007$	$a=3,11^b$	$c=4,98$	$c/a=1,601^b$
GaN				
$m_{Ga}=69,723$	$m_N=14,007$	$a=3,19^b$	$c=5,19$	$c/a=1,627^b$
InN				
$m_{In}=114,82$	$m_N=14,007$	$a=3,544^b$	$c=5,72$	$c/a=1,613^b$

$a$ =ref. [123]

$b$ =ref. [104]

culadas somente as energias dos fônons em  $\Gamma$  para este material, por isto, utilizamos este ponto de alta simetria para realizar o ajuste que forneceria o valor para as constantes de força do diamante hexagonal.

A curva de dispersão de fônons do diamante hexagonal ao longo de algumas direções de simetria é mostrada na Figura 2.13, juntamente com a densidade de estados vibracionais (DEV). Os valores para as constantes de força, que melhor se ajustam aos dados referentes ao ponto  $\Gamma$ , estão na Tabela II.5, onde fica evidente que as ligações no diamante hexagonal são covalentes, já que a carga elétrica efetiva do sistema é nula.

Uma análise do comportamento vibracional dos átomos da base mostra que no diamante cúbico o modo triplamente degenerado no ponto  $\Gamma$ , ligado a representação irreduzível  $T_{2g}$ , cuja energia é  $1331 \text{ cm}^{-1}$  [110], corresponde aos modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  no diamante hexagonal, que são não degenerados [131]. A não degenerescência dos modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  é resultado do desvio do fator  $c/a$  experimental em relação ao ideal, representado pela igualdade (2.6),



Tabela II.5: Constantes de força e cargas elétricas efetivas calculadas a partir do ajuste entre os resultados obtidos com o nosso modelo a resultados teóricos e experimentais. Para o diamante hexagonal as constantes foram obtidas de resultados de cálculos disponíveis na literatura. Para os nitretos hexagonais utilizamos resultados de nossos cálculos ab initio em  $\Gamma$  apresentados na Tabela I.2. As constantes de força são dadas em  $eV/\text{Å}^2$  e a carga elétrica efetiva em  $1,6 \times 10^{-19} C$ .

C				
$\alpha_1=15,99$	$\beta_1=6,40$	$\alpha_2=3,30$	$\beta_2=-0,71$	$e^*=0$
BN				
$\alpha_1=15,67$	$\beta_1=2,52$	$\alpha_2=3,13$	$\beta_2=-0,69$	$e^*=0,86$
AlN				
$\alpha_1=15,05$	$\beta_1=-0,23$	$\alpha_2=1,23$	$\beta_2=-0,25$	$e^*=1,20$
GaN				
$\alpha_1=14,73$	$\beta_1=-0,98$	$\alpha_2=0,58$	$\beta_2=0,05$	$e^*=1,17$
InN				
$\alpha_1=9,90$	$\beta_1=-0,49$	$\alpha_2=0,20$	$\beta_2=0,09$	$e^*=1,08$

indicando a presença de uma deformação no eixo  $z$ .

Para determinar os valores das constantes de força e carga efetiva dos nitretos hexagonais foram utilizados os dados da Tabela I.2, referentes ao ponto  $\Gamma$ . Na Tabela II.5 estão os parâmetros que possibilitam o melhor ajuste entre os nossos resultados e os resultados teóricos e experimentais para o ponto  $\Gamma$ .

O espectro de fônons do BN hexagonal é mostrado na Figura 2.14. Comparando o espectro de fônons do diamante hexagonal com o espectro de fônons do BN hexagonal observa-se uma semelhança. Como no caso da estrutura cúbica, esta semelhança é resultante da proximidade entre o valor das massas do B e N com o do C e da força de interação no BN promovida pela presença do N. A carga elétrica efetiva continua sendo responsável pelo deslocamento vertical do ramo óptico em relação ao acústico.

As Figuras 2.15, 2.16 e 2.17 referem-se aos espectros vibracionais do AlN, GaN e InN hexagonais, respectivamente. Nestes gráficos fica evidente o aumento relativo do *gap*, a redução na energia dos ramos ópticos e acústicos e a tendência no formato do espectro, que correspondem a comportamentos equivalentes aos espectros dos nitretos cúbicos.

Mesmo adotando como parâmetros de ajuste somente as energias referentes ao ponto  $\Gamma$ , o comportamento dos espectros vibracionais obtidos com nosso modelo estão em bom acordo com os espectros calculados a partir de métodos *ab initio* [105, 114, 115, 120] e com o resultado experimental para o GaN, obtido pela técnica de raios X [134].

As direções de alta simetria, escolhidas para o vetor de onda nos espectros de fônons das Figuras 2.13 a 2.17, são descritas na Figura 2.12.

A proximidade dos valores das constantes de força e cargas elétricas efetivas entre as estruturas cúbicas e hexagonais está associada à semelhança tanto no tamanho das ligações, quanto na distribuição espacial dos primeiros e segundos vizinhos entre ambas estruturas. Como o valor das interações continua sendo proporcional às constantes de força, a proximidade dos parâmetros ajustados para as estruturas wurtzita e *zincblende* indica que o *bulk modulus* também será semelhante entre ambas, o que está em acordo com resultados da literatura conforme a Tabela II.6.

O comportamento atípico de  $\beta_1$ , também é encontrado nos nitretos hexagonais AlN, GaN e InN, indicando que nestes materiais a carga elétrica efetiva novamente apresenta uma função similar a da constante de força angular.

Tabela II.6: *Valores teóricos e experimentais do bulk modulus para o diamante hexagonal e os nitretos hexagonais. O bulk modulus é dado em Mbar. (1Mbar=100GPa)*

C	BN	AlN	GaN	InN
4,56 <sup>a</sup>	3,91 <sup>b</sup>	2,03 <sup>b</sup> , 2,02 <sup>c</sup>	1,95 <sup>b</sup> , 1,95 <sup>c</sup>	1,25 <sup>b</sup> , 1,26 <sup>c</sup>

*a*=ref. [131].

*b*=ref. [128].

*c*=ref. [129] e [130].

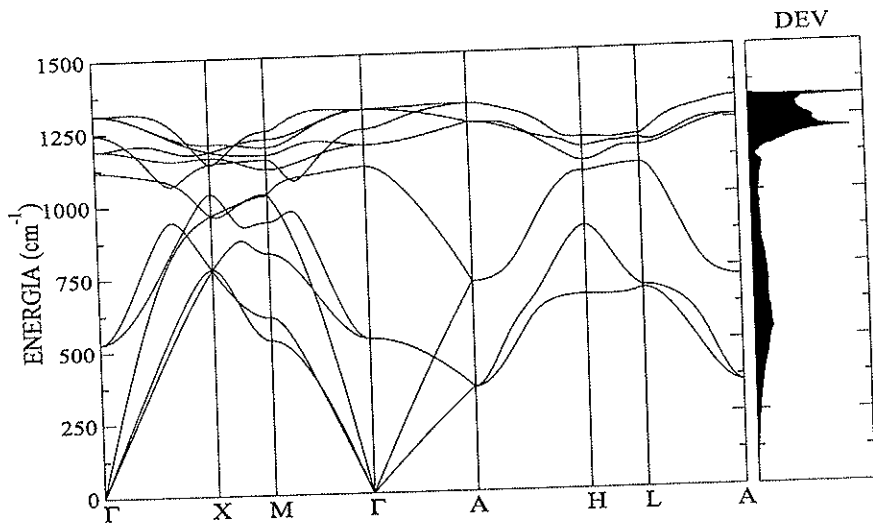


Figura 2.13: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do Diamante hexagonal.

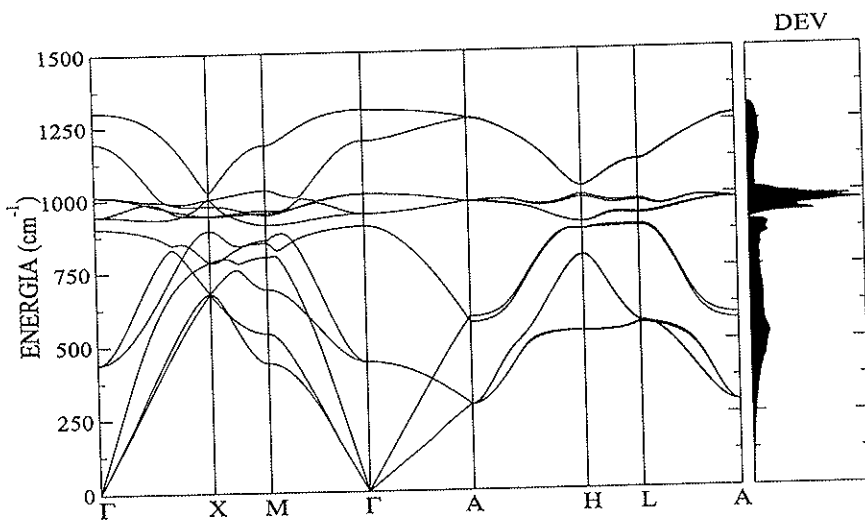


Figura 2.14: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do BN hexagonal.

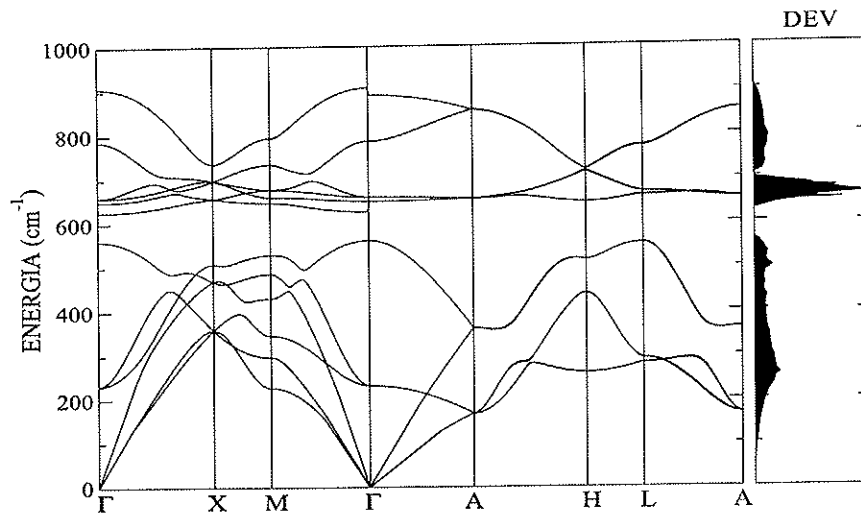


Figura 2.15: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do AlN hexagonal.

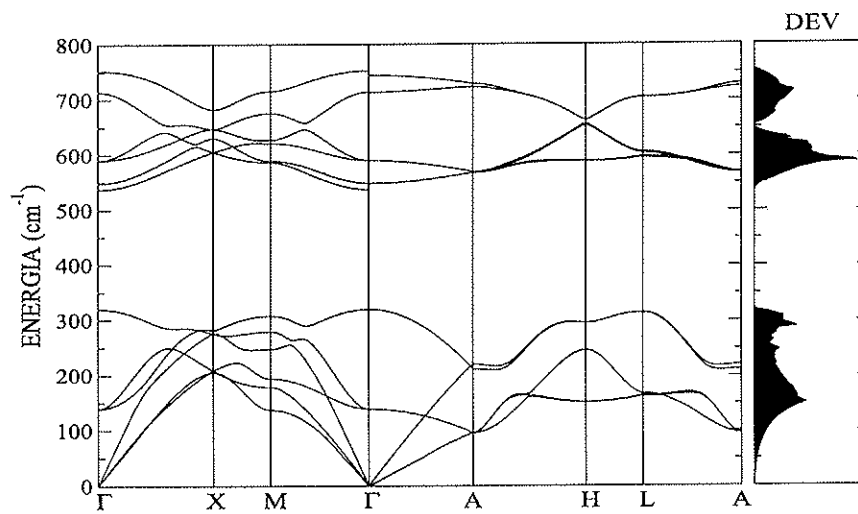


Figura 2.16: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do GaN hexagonal.

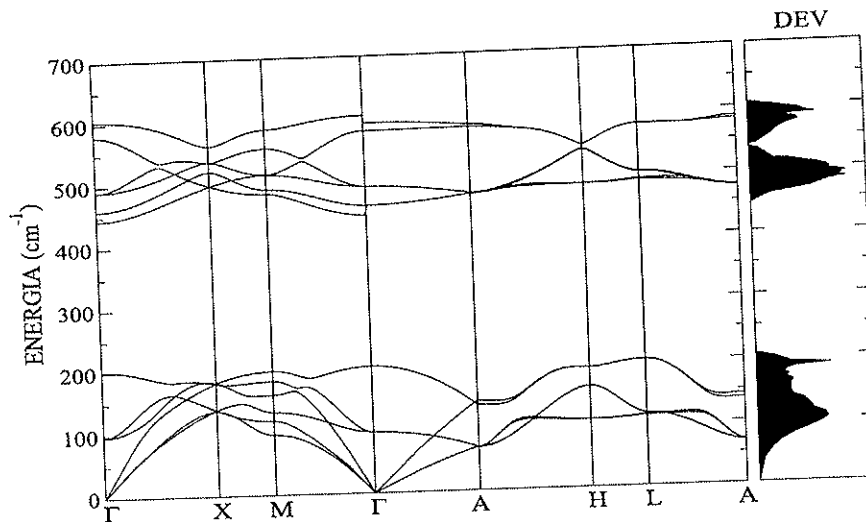


Figura 2.17: Curva de dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (DEV) do InN hexagonal.

## 2.3 Conclusão

A partir de nosso modelo de interação, que considera a presença de uma carga elétrica efetiva, proveniente da ionicidade de certos materiais, e de interações de curto alcance, que podem ser representadas por molas com constantes de força de estiramento e angular, foi possível reproduzir com boa concordância não somente os espectros de fônons do GaAs, do silício cúbico, do diamante cúbico e diamante hexagonal, mas também espectros mais complexos como os dos nitretos cúbicos e hexagonais. A análise do comportamento vibracional de materiais covalentes ou com baixa ionicidade propiciou uma base simples para a compreensão do que ocorre quando há um aumento nas massas dos átomos pertencentes à base ou na ionicidade do sistema. Os nossos resultados mostram claramente que nos materiais estudados, a interação, representada principalmente pelas constantes de força, aumenta com a diminuição da massa reduzida do binário, indicando que este fator é o principal responsável pela redução da energia vibracional no cristal e pelo aumento relativo do *gap* entre os ramos ópticos e acústicos. De acordo

com os cálculos realizados, o efeito da presença da carga elétrica efetiva é revelado pelo deslocamento vertical do ramo óptico para maiores valores de energia. Outro resultado interessante obtido com nosso modelo foi a possibilidade de uma descrição qualitativa do *bulk modulus* dos materiais estudados a partir do conhecimento das constantes de força. Testes realizados com nosso modelo indicam que há semelhança nas interações provenientes da carga elétrica efetiva e da constante de força angular, que é responsável pelo efeito de compensação que reduz esta constante de força a um valor negativo.

## Capítulo 3

# Propriedades Vibracionais das Ligas Ternárias

Nas aplicações em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, a utilização das ligas  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  permitiria uma variação do *gap* no material de 1,9 eV (*gap* do InN) até 6,3 eV (*gap* do AlN), passando por 3,4 eV (*gap* do GaN). Apesar de ser objeto de muita discussão, acredita-se que o *gap* do InN seja de fato da ordem de 0,7 eV. Pela primeira vez na história da Física de Semicondutores um único material ( $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ) permitiria, variando a composição  $x$ , a construção de sensores, LEDs e LDs operando desde o infravermelho até o UV profundo.

Os diodos emitindo no azul e UV são construídos com poços quânticos tipo GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN, onde o meio ativo é a liga ternária. Apesar de existirem dispositivos envolvendo a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , estes ainda não são comercializáveis. Estes dispositivos são construídos com as ligas em estrutura hexagonal. Como salientamos na introdução, houve quatro tentativas de crescimento de dispositivos a partir do uso de nitretos cúbicos. Apesar do sucesso no funcionamento destes LEDs, o ganho óptico é muito inferior aos baseados na estrutura hexagonal, estando, atualmente, longe de ser comercializáveis.

Como era de se esperar, houve uma corrida internacional para preparar as ligas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  em forma de filmes epitaxiais, principalmente sobre um *buffer* de GaN previamente crescido sobre um substrato de

safira. Alguns poucos grupos, como o do LNMS em colaboração com o grupo da Universidade de Paderborn, dedicaram-se ao crescimento destas ligas utilizando substratos de GaAs (001), portanto, na estrutura cúbica. Estas ligas, em forma de filmes epitaxiais, foram investigadas pelas mais diversas técnicas de caracterização e através de cálculos teóricos *ab initio* e semi-empíricos. Os artigos de revisão citados na introdução descrevem os trabalhos publicados recentemente.

Neste Capítulo nos concentraremos em apresentar nossos resultados sobre o estudo das propriedades vibracionais das ligas ternárias  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  na estrutura cúbica. O principal objetivo é interpretar os resultados experimentais pioneiros obtidos pelo grupo do LNMS, utilizando espectroscopia micro-Raman para estes materiais [40, 49, 55–57, 59–62]. Na primeira seção abordaremos o comportamento atípico dos modos  $\text{LO}_\Gamma$  e  $\text{TO}_\Gamma$  que ocorre em certas ligas ternárias, dando origem aos conceitos de fônons *one-mode* e *two-mode*. Também apresentaremos o método parametrizado que tem sido utilizado para reproduzir os resultados experimentais ligados aos fônons atípicos em  $\Gamma$ . Na segunda seção utilizaremos o modelo de interação que propusemos no Capítulo 1, para representar as interações eletrônicas e iônicas que possam ocorrer nas ligas ternárias, possibilitando a obtenção das energias dos fônons  $\text{TO}_\Gamma$  e  $\text{LO}_\Gamma$  para cada concentração da liga.

### 3.1 Fônons *one-mode* e *two-mode* e o Método *REI*

A liga ternária pode ser representada como  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ , onde os termos A, B e C correspondem aos átomos que compõem a liga, sendo que  $x$  fornece a concentração do elemento. Na liga acima tanto A, quanto B ocupam a mesma subrede, sendo que a percentagem de ocupação de A é  $x$ , enquanto a percentagem de ocupação de B é  $(1-x)$ , onde  $x$  varia de 0 a 1. Para entender o conceito de comportamento do tipo *one-mode* e *two-mode* para os fônons, podemos partir de um exemplo bem conhecido na literatura, o AlGaAs [87, 135]. A liga AlGaAs é uma liga ternária que pode ser considerada como uma



mistura de dois semicondutores, o AlAs e o GaAs, sendo que tanto o AlAs quanto GaAs possuem a mesma estrutura *zincblende* e praticamente a mesma constante de rede [121]. Como no caso do GaAs, a estrutura *zincblende* do AlAs pode ser descrita por uma rede cúbica de face centrada com uma base de dois átomos, como mostrado na Figura 2.1. A escolha desta base faz com que os modos destes semicondutores binários possam ser descritos por 6 modos vibracionais, que correspondem aos movimentos dos dois átomos da base, sendo que três destes modos são acústicos e três são ópticos. Dentre os modos acústicos e ópticos, somente os modos ópticos apresentam energias não nulas no ponto  $\Gamma$ , que correspondem às energias ligadas aos fônons  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$ , que são não degenerados para materiais iônicos. Como a liga ternária  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pode ser vista como uma mistura entre o AlAs e GaAs, seria possível supor que nesta liga surgissem dados referentes somente a dois valores de energia em  $\Gamma$ , um ligado ao  $\text{TO}_{\Gamma}$  e outro ligado ao  $\text{LO}_{\Gamma}$ , como nos nitretos binários. Porém, resultados experimentais indicam que nesta liga há o aparecimento de novos fônons LO e TO em  $\Gamma$ .

A partir de uma análise dos resultados experimentais sobre os modos vibracionais de diferentes tipos de ligas ternárias, verificou-se que em muitos materiais, como no caso do AlGaAs, havia o surgimento de novos modos  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$  para diferentes valores de concentração. Na classe de ligas ternárias que são caracterizadas pelo surgimento de novos modos ópticos transversais e longitudinais em  $\Gamma$ , que estariam relacionados diretamente ao movimento vibracional de um terceiro átomo na liga, o comportamento dos modos ópticos é classificado como *two-mode*. Na literatura são encontradas várias ligas que apresentam este tipo de comportamento, entre elas o  $\text{As}_x\text{P}_{1-x}\text{In}$  e o  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [87, 136].

Em uma outra classe de ligas ternárias, as frequências dos modos ópticos apresentam um comportamento que é denominado *one-mode*. Nestas ligas para cada valor de concentração são medidos somente dois valores de energia, que variam de forma contínua com a concentração e que correspondem aos modos  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$ . São exemplos de ligas que apresentam este tipo de comportamento vibracional o  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$  e o  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  [136]. A Figura 3.1 mostra dois gráficos que se referem às ligas  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , que

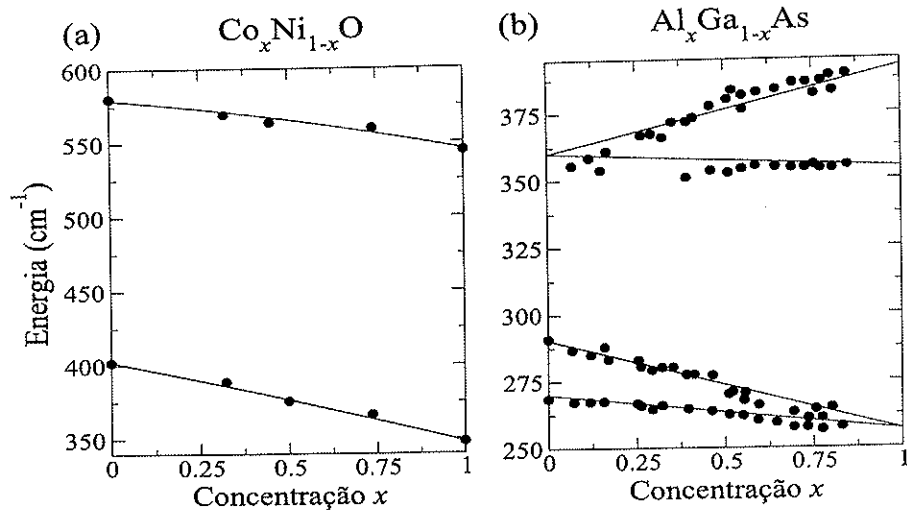


Figura 3.1: Exemplo de ligas ternárias que apresentam modos vibracionais com comportamento de fônons one-mode (a) e two-mode (b) para  $\text{TO}_\Gamma$  e  $\text{LO}_\Gamma$ .

exemplificam o comportamento do tipo *one-mode* e *two-mode*, respectivamente.

Para estudar os fônons  $\text{TO}_\Gamma$  nas ligas, Chen e colaboradores [87, 137] criaram um método parametrizado denominado *Random Element Isodisplacement (REI)*. Neste método, para gerar a equação de movimento para os átomos da rede de uma liga do tipo  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ , foi considerado que os íons A e B estivessem aleatoriamente distribuídos na mesma subrede e que os átomos de mesma espécie vibrariam em fase e com amplitudes idênticas, o mesmo acontecendo com os átomos C. Com isto conseguiram reproduzir o comportamento dos fônons  $\text{TO}_\Gamma$  nas ligas estudadas, por meio de um ajuste dos parâmetros existentes em seu modelo. A suposição de um mesmo movimento vibracional para átomos de mesma espécie é um fato verdadeiro nos nitretos binários tanto para  $\text{TO}_\Gamma$ , quanto para  $\text{LO}_\Gamma$ , portanto, de acordo com o *REI* a única mudança no tratamento da liga ternária seria a introdução de uma aleatoriedade, indicando que cada átomo está sujeito a uma força produzida pela média estatística de seus vizinhos. Sendo assim, este modelo leva

em conta interações de um átomo com seus primeiros e segundos vizinhos.

Para estender o método *REI* ao estudo do comportamento dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$ , Chang e colaboradores trabalharam com o *MREI* (*Modified Random Element Isodisplacement*) [87, 136, 138]. A idéia deste modelo foi estender o método *REI*, levando em consideração a polarização do campo elétrico, o que possibilitou o cálculo do comportamento do modo  $LO_{\Gamma}$ . De acordo com o *MREI* é possível estabelecer regras que permitem determinar quando uma liga poderá apresentar comportamentos do tipo *one-mode* ou *two-mode*. De acordo com este método, para uma liga descrita por  $A_xB_{1-x}C$ , onde a massa do átomo B deve ser menor que a massa do átomo A ( $m_B < m_A$ ), temos as seguintes inequações,

$$m_B < \mu_{A,C} < m_{A,C} \quad (3.1)$$

$$m_A > \mu_{B,C}, \quad (3.2)$$

onde  $\mu$  representa a massa reduzida,

$$\mu_{A,B} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Segundo o *MREI* quando as inequações acima são satisfeitas, nas medidas realizadas nas respectivas ligas ternárias os modos ópticos devem apresentar um comportamento do tipo *two-mode*. Para os casos onde qualquer destas relações deixa de ser válida, os ramos ópticos comportam-se como *one-mode*.

Apesar dos resultados obtidos pelo *MREI*, este método é limitado para o estudo das propriedades vibracionais das ligas ternárias.

## 3.2 *VFF* e o Método do Íon Rígido aplicados às Ligas Ternárias

Mesmo com os modelos que procuram descrever o comportamento dos modos ópticos em  $\Gamma$ , o aparecimento de novos modos vibracionais em ligas ternárias continua sendo motivo de controvérsias [139]. O nosso objetivo é um melhor entendimento do processo que leva ao surgimento dos comportamentos do tipo *one-mode* e *two-mode*, utilizando o modelo de interação

proposto no Capítulo 1 no estudo das propriedades vibracionais das ligas ternárias compostas pelos nitretos do grupo III, utilizando o modelo de interação proposto no Capítulo 1. De acordo com o nosso método, para a completa caracterização do espectro de fônons, além das constantes de força e carga elétrica efetiva, é necessário conhecer a posição e as massas dos átomos da base, a posição dos átomos nas células vizinhas e os vetores da rede direta e da rede recíproca. Para iniciar o estudo do comportamento vibracional das ligas ternárias é preciso escolher uma base de átomos, que associada a uma determinada rede, possa representar a estrutura cristalina. A base de átomos usada nos nitretos cúbicos binários, representada pela Figura 2.1, não pode ser usada no estudo das propriedades vibracionais das ligas ternárias, já que o uso desta base impossibilitaria o alojamento de um terceiro átomo. Para calcular possíveis alterações vibracionais provocadas pela presença de um terceiro átomo na liga, foi escolhida uma base de oito átomos que, juntamente com uma rede cúbica simples, representaria a estrutura *zincblende*, como descrito na Figura 3.2 [52]. Desta forma, os modos do cristal podem ser analisados a partir do estudo dos 24 modos vibracionais relativos aos oito átomos pertencentes à base, portanto, a matriz dinâmica que representa esta base é uma matriz 24x24.

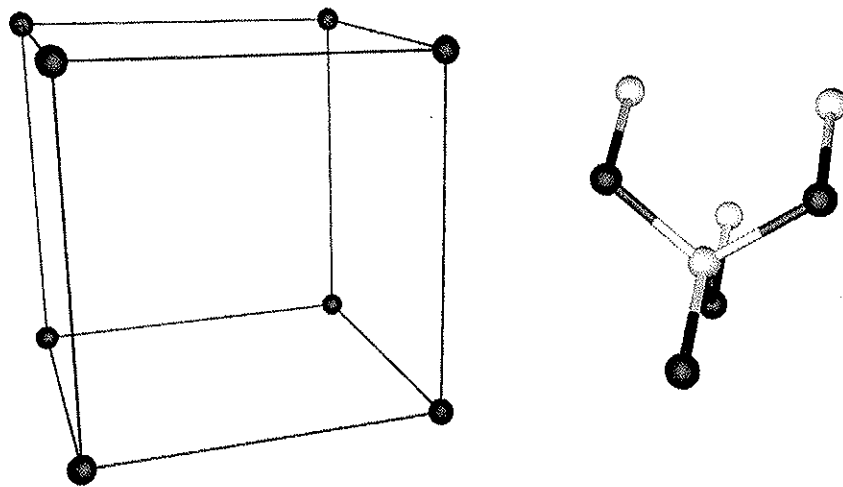
Nas ligas ternárias compostas pelos nitretos do grupo III o nitrogênio continua a ser mais eletronegativo que os demais átomos. Portanto, é possível pensar na estrutura *zincblende* como sendo composta por uma subrede de cátions e outra de ânions. Apesar da variação na concentração da liga e das diferentes características entre os cátions, vamos supor que as posições dos ânions e dos cátions são bem definidas. Na base adotada, a posição dos ânions será,

$$(0, 0, 0), \quad (0, 2, 2)\frac{a}{4}, \quad (2, 0, 2)\frac{a}{4}, \quad \text{e} \quad (2, 2, 0)\frac{a}{4} \quad (3.3)$$

e a dos cátions

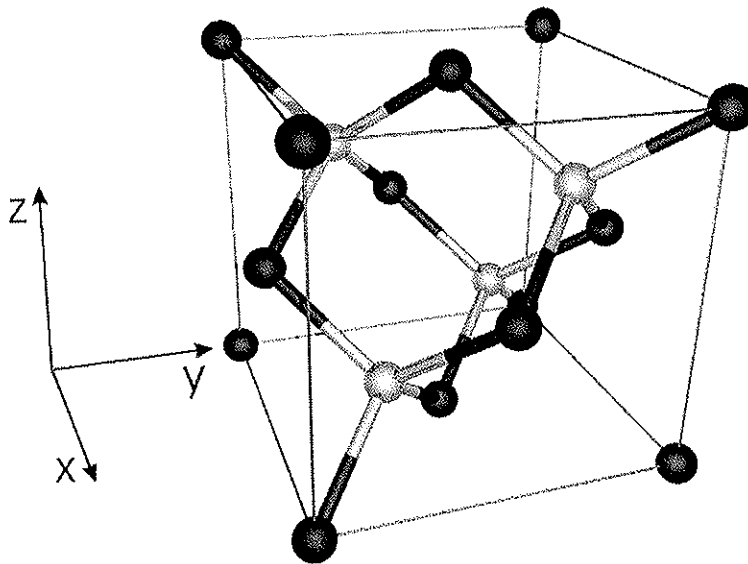
$$(1, 1, 1)\frac{a}{4}, \quad (1, 3, 3)\frac{a}{4}, \quad (3, 1, 3)\frac{a}{4}, \quad \text{e} \quad (3, 3, 1)\frac{a}{4}, \quad (3.4)$$

ou vice-versa. Lembrando que  $a$  é o parâmetro de rede. Para determinar a posição dos demais vizinhos de cada átomo é preciso conhecer os vetores



**REDE CÚBICA**

**BASE DA REDE**



**ESTRUTURA ZINCLENDE**

Figura 3.2: *Estrutura zinblende construída a partir de uma rede cúbica com uma base de oito átomos.*

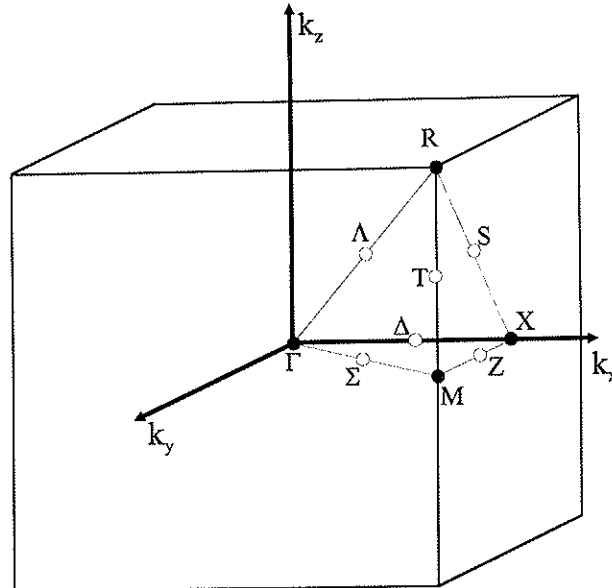


Figura 3.3: Primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica simples, juntamente com os pontos e as direções de alta simetria.

primitivos da rede cúbica direta,

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y} \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = a\hat{z}. \quad (3.5)$$

O volume da célula unitária, calculada a partir dos vetores primitivos, necessário no cálculo da matriz  $\mathbf{Q}$ , que representa a interação coulombiana, é dado por

$$V_a = a^3. \quad (3.6)$$

Neste caso, a rede recíproca também é uma rede cúbica e os vetores primitivos desta rede correspondem a

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad \text{e} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}. \quad (3.7)$$

A Figura 3.3 representa a primeira zona de Brillouin da rede cúbica simples, juntamente com seus pontos e direções de alta simetria.

Excetuando  $\text{TO}_\Gamma$  e  $\text{LO}_\Gamma$ , a ausência de dados experimentais para as energias dos fônons nas ligas ternárias e a ausência de cálculos teóricos impossibilitam a aplicação de nosso modelo de interação, já que são necessários no

mínimo cinco valores de energia para que possa ser realizado um ajuste que possibilite encontrar o valor das constantes de força e carga elétrica efetiva que caracterizam o material. Como estes parâmetros são essenciais no cálculo das propriedades vibracionais das ligas, a nossa proposta é determiná-los a partir dos parâmetros obtidos com o estudo das ligas AlN, GaN e InN. Porém, como os valores presentes na Tabela II.2 correspondem às concentrações extremas  $x=0$  e  $x=1$  nas ligas  $Al_xGa_{1-x}N$  e  $In_xGa_{1-x}N$  é preciso escolher um método que, a partir destes dados, forneça o valor dos parâmetros para uma certa concentração. Para auxiliar no cálculo dos parâmetros intermediários usaremos a lei de Vegard, que propõe que certos parâmetros, que caracterizam a liga, possam variar linearmente com a concentração [43, 54, 140].

Considerando o estudo de um mesmo material, os processos vibracionais em uma liga não se alteram devido a escolha da rede de Bravais, porém, uma alteração da base de átomos muda a forma final do espectro de fônons. Nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 estão as curvas de dispersão do AlN, GaN e InN, respectivamente, calculadas segundo a base de oito átomos. Para realizar este cálculo foram utilizadas as constantes de força e carga efetiva presentes na Tabela II.2. A evidência de que as propriedades vibracionais não se alteram com a mudança da base ou da rede está na forma das densidades de estados vibracionais que são idênticas às densidades nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9, respectivamente.

As Figuras 2.2 e 3.3 mostram que tanto o ponto de alta simetria X da primeira zona de Brillouin da rede cúbica de face centrada, quanto o ponto de alta simetria X da primeira zona de Brillouin da rede cúbica simples, estão sob o mesmo eixo. Por meio da periodicidade da rede cúbica simples, determinada pelos vetores primitivos da rede recíproca (3.7), podemos verificar que o ponto de alta simetria X na Figura 2.2 corresponde exatamente a um ponto  $\Gamma$  na rede cúbica simples. O resultado disto é que as energias calculadas para o ponto  $\Gamma$  na cúbica simples correspondem a união das energias calculadas para os pontos  $\Gamma$  e X da Figura 2.2. Este fato pode ser verificado comparando as Figuras 2.7 e 3.4, 2.8 e 3.5, e 2.9 e 3.6. Dentro deste modelo de interação a posição fixa dos ânions e cátions adotadas na (3.3) e (3.4), para qualquer concentração da liga, indica que não será levado em conta possíveis

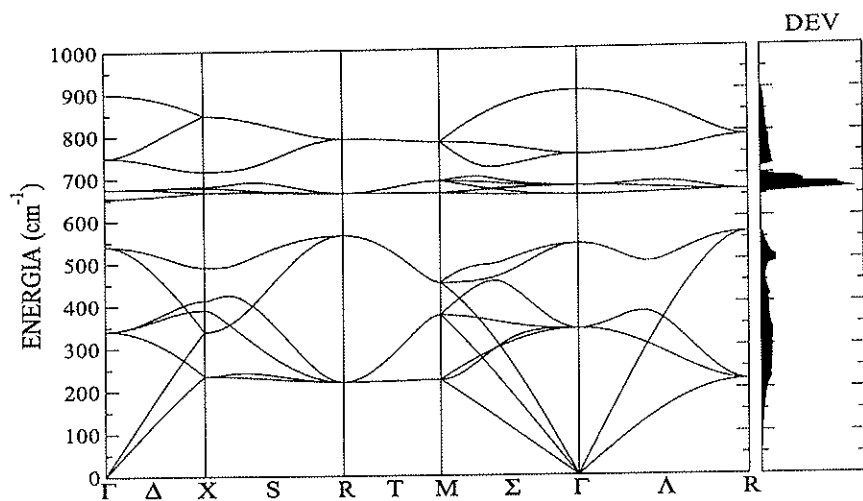


Figura 3.4: Curva de dispersão e densidade de estados vibracionais (DEV) do AlN cúbico.

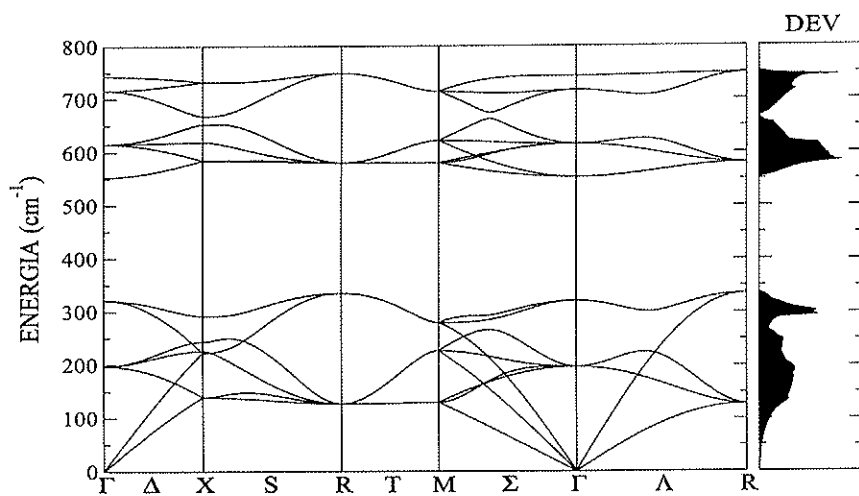


Figura 3.5: Curva de dispersão e densidade de estados vibracionais (DEV) do GaN cúbico.



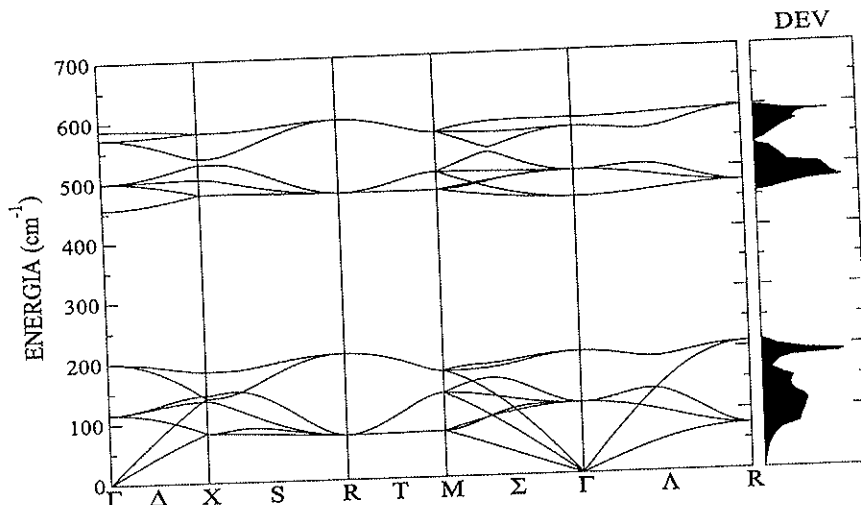


Figura 3.6: Curva de dispersão e densidade de estados vibracionais (DEV) do InN cúbico.

distorções no valor das posições das subredes.

### 3.2.1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

No cálculo das propriedades vibracionais do  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , além das massas é necessário conhecer o parâmetro de rede, a carga elétrica efetiva e as constantes de força de estiramento e angular para cada valor de concentração. Porém, estes termos só são conhecidos para as concentrações  $x=0$  e  $x=1$ , que correspondem aos nitretos binários GaN e AlN, respectivamente. Devido a esta ausência de dados, partimos da consideração de que os parâmetros relevantes no cálculo obedecem a lei de Vegard. Na Figura 3.7 são mostrados os valores das constantes de força, carga efetiva e parâmetros de rede que caracterizam o GaN e o AlN, que foram utilizados no ajuste, segundo a lei de Vegard, possibilitando o cálculo dos parâmetros relativos a cada concentração escolhida.

Uma vez definidos os parâmetros relativos a uma certa concentração é possível o cálculo do espectro de fônons. O comportamento da densidade de

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		
GaN	→	AlN
$a = 4,531$	→	$a = 4,38$
$e^* = 1,16$	→	$e^* = 1,22$
$\alpha_1 = 14,23$	→	$\alpha_1 = 15,32$
$\beta_1 = -0,88$	→	$\beta_1 = -0,59$
$\alpha_2 = 0,77$	→	$\alpha_2 = 0,70$
$\beta_2 = -0,04$	→	$\beta_2 = -0,15$

Figura 3.7: Valores dos parâmetros do GaN e AlN, que foram usados para determinar os parâmetros intermediários, segundo a Lei de Vegard, para cada concentração da liga AlGaN.

estados vibracionais da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para concentrações de Al iguais a 0, 25, 50, 75 e 100% é mostrado na Figura 3.8. Esta Figura mostra uma variação no formato das densidades de estados vibracionais para diferentes valores de concentração. A proximidade entre os parâmetros do AlN e GaN indica que esta variação está associada, principalmente, ao aumento da concentração de Al, cuja massa é inferior a do Ga. De acordo com nossos cálculos esta forte variação no comportamento da densidade de estados para cada concentração, está ligada à diferença entre os modos vibracionais dos átomos da base que representam um comportamento intermediário entre o GaN e o AlN.

As duas linhas pontilhadas colocadas na Figura 3.8, entre as densidades de estados correspondentes aos ramos ópticos, representam a variação das posições dos modos  $\text{LO}_\Gamma$  e  $\text{TO}_\Gamma$  para cada concentração. Estes modos são facilmente identificáveis pelos movimentos anti-simétricos entre os cátions e os ânions da base, determinados pelos auto-vetores obtidos com a resolução da matriz dinâmica, e por apresentarem-se nos extremos das densidades de estados relativas aos ramos ópticos. Procurando informações sobre o aparecimento de novos modos vibracionais nas soluções fornecidas pela matriz dinâmica, realizamos uma análise das energias obtidas em  $\Gamma$  para diferentes concentrações de Al e dos respectivos modos vibracionais dos átomos da base.

O resultado desta pesquisa foi que entre as concentrações analisadas, excetuando  $x=0$  e  $x=1$ , dois modos vibracionais degenerados destacavam-se por possuir um vetor de polarização muito maior no Al que no Ga, sendo que

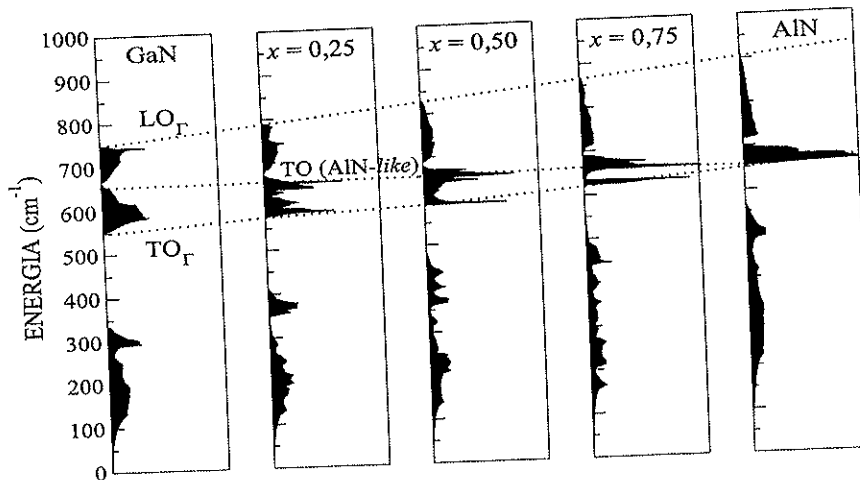


Figura 3.8: *Varição da densidade de estados vibracionais da liga  $Al_x Ga_{1-x} N$  para as concentrações designadas no gráfico. As linhas pontilhadas representam a variação na posição dos fônons  $LO_\Gamma$  e  $TO_\Gamma$  para cada concentração, juntamente com o novo ramo denominado  $TO-AlN(like)$ .*

as energias correspondentes a estes dois modos apresentavam valores muito próximos do  $TO_\Gamma$  do AlN, identificado pela linha extra tracejada na Figura 3.8. Na Figura 3.9 as linhas contínuas correspondem ao traçado que acompanha o resultado de nossos cálculos teóricos e os círculos brancos e pretos, a resultados de medidas experimentais de espectroscopia Raman. Os círculos brancos são resultados de medidas de espectroscopia Raman em  $c-Al_x Ga_{1-x} N$  crescidos sobre substratos de  $c-SiC/Si$ , com concentrações variando entre 0 e 1 [113, 141]. Os círculos pretos, que provêm de medidas realizadas em nosso grupo [49, 50], utilizando espectroscopia Raman aplicada a heteroestrutura  $c-Al_x Ga_{1-x} N/GaN$ , mostram claramente um comportamento aproximadamente linear dos ramos LO e TO para baixas concentrações de Al\*.

Nesta Figura estão designados os fônons  $TO_\Gamma$  e  $LO_\Gamma$  da liga, juntamente com os novos fônons correspondentes ao modo bidegenerado, cujo comportamento com a variação da concentração é dado por uma linha aproxima-

\*O grupo do LNMS/Paderborn não conseguiu encontrar o segundo modo TO.

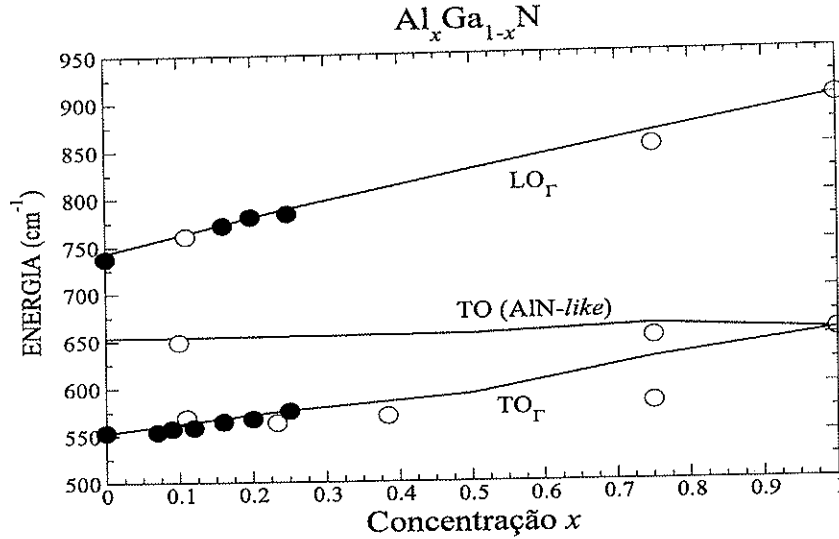


Figura 3.9: Energia dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  da liga  $AlGaN$ . Os pontos representados por símbolos são resultados de medidas utilizando espectroscopia Raman [49, 50, 113, 141], enquanto as linhas contínuas correspondem aos nossos resultados. A linha aproximadamente horizontal é resultante do comportamento do tipo *two-mode* dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e é associada ao movimento vibracional do Al.

damente horizontal. Comparando o resultado teórico com o experimental [49, 113, 141] verificamos que o nosso modelo apresenta uma ótima descrição do comportamento vibracional da liga para baixas concentrações de Al, acompanhando a tendência das medidas na região de altas concentrações, além de prever de maneira simples e satisfatória a presença dos fônons associados ao comportamento do tipo *two-mode*. Devido ao fato destes fônons apresentarem uma energia próxima ao  $TO_{\Gamma}$  do AlN, estes TOs são chamados comumente de *AlN-like* [142]. Na Figura 3.10 apresentamos esquematicamente os vetores de polarização obtidos para a liga  $Al_{0,25}Ga_{0,75}N$  correspondentes às energias 576,17 (a) e 654,08 (b), que se referem aos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $TO(AlN-like)$ , respectivamente [63]. Segundo a Figura (a) os vetores de polarização do Al e Ga, relacionados ao modo  $TO_{\Gamma}$  da liga, apresentam amplitudes relativamente próximas, enquanto na Figura (b), que representa

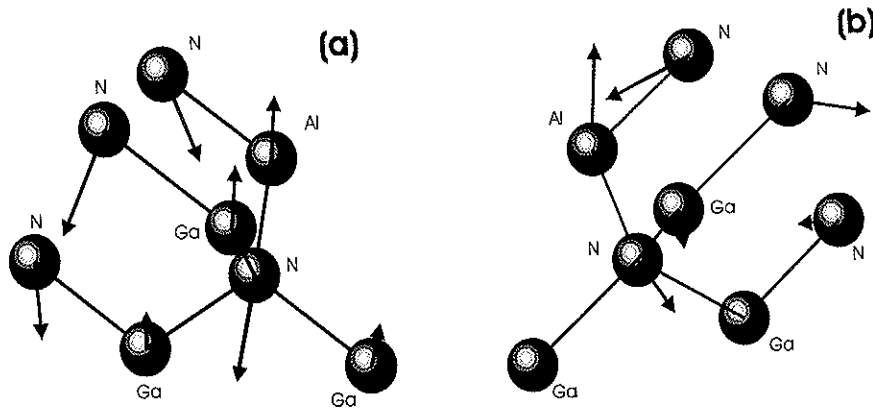


Figura 3.10: Os auto-vetores da matriz dinâmica, representados pelos deslocamentos coletivos dos átomos da base, correspondem às frequências dos auto-valores (a)  $576,14$  e (b)  $654,08 \text{ cm}^{-1}$  obtidos para a liga  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ .

os vetores associados ao *two-mode* do fônon TO, o vetor ligado ao Al é muito superior ao do Ga, sendo que os vetores ligados a dois Ga são tão pequenos comparados ao do Al que podem ser considerados nulos. A proximidade entre os parâmetros do AlN e GaN, indica que o surgimento do novo ramo óptico está principalmente ligado à diferença entre as massas do Al e do Ga em relação ao N, dando origem a um movimento vibracional singular do Al para determinadas energias.

O resultado da Figura 3.9 corrobora a existência do comportamento do tipo *two-mode* parcial ligado ao fônon  $\text{TO}_{\Gamma}$ , que surge nas medidas realizadas por Harima e colaboradores [113,141] e que não é previsto pela condição (3.1).

### 3.2.2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Vamos agora obter, usando nosso modelo, as energias dos fônons  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$  para a liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  cúbica.

Antes, mostraremos importantes resultados obtidos pelo grupo do LNMS com amostras cúbicas crescidas na Universidade de Paderborn. Estes resultados são representados pela Figura 3.11, obtida utilizando espectroscopia micro-Raman em filmes de *c*- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  crescidos por MBE em *buffer* de GaN previamente crescido em GaAs (001) [56, 57, 60, 62]. A espessura do

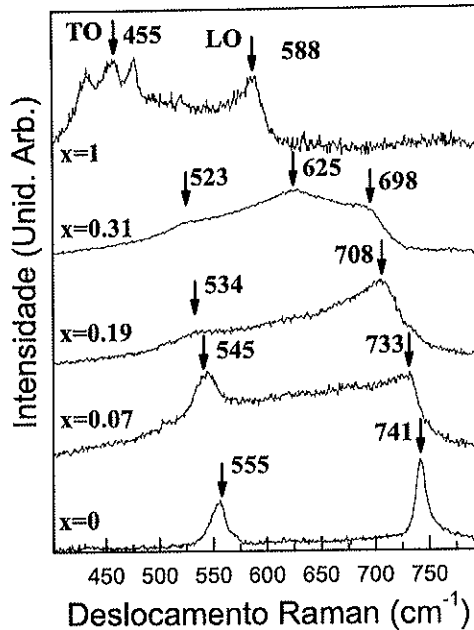


Figura 3.11: Espectros de medidas de micro-Raman realizadas à temperatura ambiente em camadas epitaxiais de  $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

buffer de GaN e do filme de  $c\text{-InGaN}$  é de 100 a 300 nm, respectivamente. A Figura 3.11 mostra a variação da intensidade em relação ao deslocamento Raman, sendo que cada espectro corresponde a uma determinada concentração de In. A evolução dos picos  $\text{TO}_\Gamma$  e  $\text{LO}_\Gamma$  ao longo de cada espectro é indicada por setas posicionadas da esquerda para a direita, respectivamente, enquanto o pico na frequência de  $625\text{ cm}^{-1}$  foi descrito como estando associado ao fônon  $\text{LO}_\Gamma$  correspondente a concentração  $x=0,8$ . Como veremos, estes resultados mostram que os fônons TO e LO em  $\Gamma$  variam com um comportamento aproximadamente linear, aumentando proporcionalmente com a concentração de In e exibindo um comportamento característico do tipo *one-mode*.

Na liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  também não são conhecidos os parâmetros (constantes de força, carga elétrica efetiva e parâmetros de rede) necessários para o cálculo

	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	
GaN	→	InN
$a = 4,531$	→	$a = 4,98$
$e^* = 1,16$	→	$e^* = 1,03$
$\alpha_1 = 14,23$	→	$\alpha_1 = 9,85$
$\beta_1 = -0,88$	→	$\beta_1 = -0,55$
$\alpha_2 = 0,77$	→	$\alpha_2 = 0,38$
$\beta_2 = -0,04$	→	$\beta_2 = -0,01$

Figura 3.12: Valores dos parâmetros do GaN e InN, que foram usados para determinar os parâmetros intermediários, segundo a Lei de Vegard, para cada concentração da liga InGaN.

do espectro de fônons para concentrações entre  $x=0$  e  $x=1$ . Para determinar o valor de tais parâmetros para concentrações intermediárias usaremos novamente a lei de Vegard. Na Figura 3.12 são apresentados os parâmetros de rede, as cargas elétricas efetivas e os valores das constantes de força para primeiros e segundos vizinhos, que possibilitarão o cálculo dos parâmetros intermediários para as concentrações escolhidas para a liga InGaN.

A variação na densidade de estados vibracionais com a concentração, obtida a partir dos parâmetros calculados com a lei de Vegard, são mostradas na Figura 3.13. Tais densidades se referem às concentrações de 0, 25, 50, 75 e 100% de In na liga. Diferente do  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , as densidades de estados vibracionais do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  não mostram variações bruscas, em sua forma, com o aumento da concentração de In. Este comportamento deve-se, principalmente, ao fato de que tanto o Ga quanto o In apresentam massas elevadas em relação a do N, ou seja, a semelhança entre as densidades vem do comportamento vibracional dos átomos no GaN, que é semelhante ao do InN.

As linhas pontilhadas na Figura 3.13 procuram estabelecer as posições dos modos  $\text{LO}_T$  e  $\text{TO}_T$  para cada valor de concentração de In. Os modos são facilmente identificáveis pelo movimento anti-simétrico entre os cátions e os ânions da base e por estarem próximos aos extremos das densidades de estados correspondentes aos ramos ópticos. Para verificar se a presença de In na liga daria origem a fônons do tipo *two-mode* foi feita uma análise

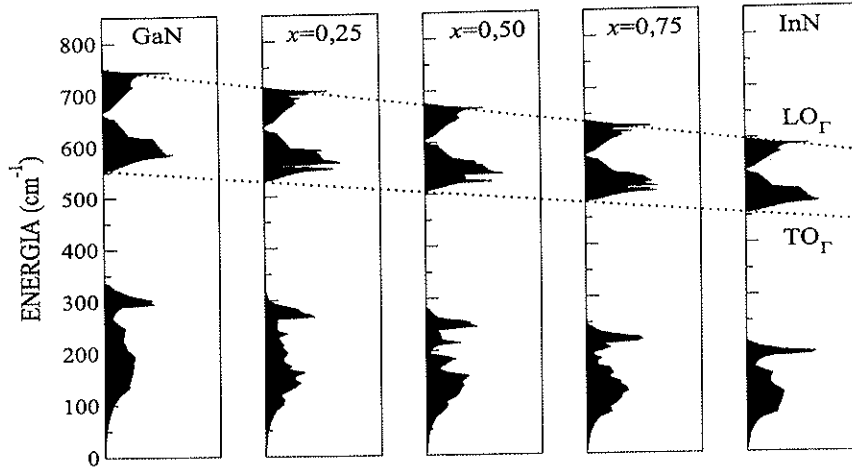


Figura 3.13: *Varição da densidade de estados vibracionais da liga  $In_xGa_{1-x}N$  para as concentrações designadas no gráfico. As linhas pontilhadas representam a variação na posição dos fônons  $LO_\Gamma$  e  $TO_\Gamma$  para cada concentração.*

do movimento vibracional dos átomos da base para as energias referentes ao ponto  $\Gamma$ . Desta análise verificamos que em todos os modos obtidos com a solução da matriz dinâmica, os vetores de polarização ligados ao Ga e ao In apresentavam amplitudes semelhantes, indicando assim a ausência de fônons *two-mode* na liga  $In_xGa_{1-x}N$ .

As linhas contínuas presentes no gráfico da Figura 3.14 [63], correspondem ao comportamento dos ramos ópticos  $TO_\Gamma$  e  $LO_\Gamma$  apresentados na Figura 3.13, enquanto os pontos destacados por figuras geométricas representam resultados experimentais. Os círculos preenchidos ( $\bullet$ ) e não preenchidos ( $\circ$ ), juntamente com os triângulos não preenchidos ( $\Delta$ ), são resultados de medidas de espectroscopia Raman realizadas por Tabata e colaboradores [56, 57, 60, 62] em amostras  $In_xGa_{1-x}N$  crescidas sobre um substrato de GaN. Os pontos designados pelos triângulos preenchidos ( $\blacktriangle$ ) foram obtidos com medidas de refletância no infravermelho por Torii e colaboradores [139]. Já os pontos designados por quadrados ( $\square$ ) são resultados de medidas obtidas



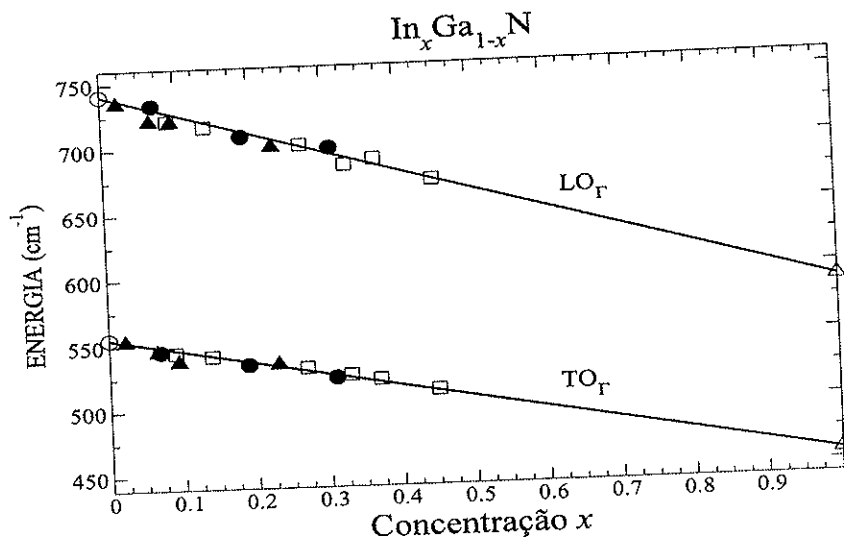


Figura 3.14: Energia dos fônons  $\text{TO}_\Gamma$  e  $\text{LO}_\Gamma$  da liga  $\text{InGaN}$ . Os símbolos indicam resultados de medidas utilizando refletância no infravermelho e espectroscopia Raman, enquanto as linhas contínuas representam o comportamento dos modos ópticos obtidos com o nosso modelo. A ligação entre os símbolos adotados e as respectivas referências é feita na Tabela III.1.

por Silveira e colaboradores [39, 143] em  $\text{GaN}/\text{InGaN}/\text{GaN}$  double heterostructure utilizando espectroscopia Raman. Na Tabela III.1 é feito um resumo, onde evidencia-se o tipo de estrutura analisada, a técnica utilizada para a realização das medidas, as frequências dos ramos  $\text{TO}_\Gamma$  e  $\text{LO}_\Gamma$  associadas às respectivas concentrações e às referências, com suas representações adotadas na Figura 3.14.

Segundo esta Figura, o nosso modelo fornece uma excelente descrição da variação dos fônons  $\text{LO}_\Gamma$  e  $\text{TO}_\Gamma$ , ou seja, os resultados experimentais mostram que na liga ternária  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  não há sinais de fônons *two-mode*. Diferente do que ocorre com o  $\text{AlGaIn}$ , tanto os nossos resultados quanto aqueles obtidos com as condições (3.1) e (3.2) do método *MREI* concordam que no  $\text{InGaIn}$  os fônons em  $\Gamma$  apresentam um comportamento do tipo *one-mode*.

Tabela III.1: Energia dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  para camadas de  $In_xGa_{1-x}N$  cúbico ( $l$ ) e double heterostructures (DHs) obtidas por medidas de espectroscopia Raman ( $R$ ) e Refletância no Infravermelho ( $IR$ ). O  $x$  indica a concentração de  $In$  na liga. Os símbolos fazem a ligação entre as medidas e a Figura 3.14. As energias estão em  $cm^{-1}$ .

Símbolos	Estrutura	Exp.	Ref.	$x$	$TO_{\Gamma}$	$LO_{\Gamma}$
○	$l$	$R$	[62]	0	555	741
●	$l$	$R$	[56,60]	0,07	545	733
●	$l$	$R$	[56,60]	0,19	534	708
●	$l$	$R$	[56,60]	0,31	523	698
△	$l$	$R$	[57]	1,0	455	588
▲	$l$	$IR$	[139]	0,0222	553	735
▲	$l$	$IR$	[139]	0,066	545	721
▲	$l$	$IR$	[139]	0,0944	537	720
▲	$l$	$IR$	[139]	0,231	534	700
□	DHs	$R$	[39,143]	0,09	544	721
□	DHs	$R$	[39,143]	0,14	541	716
□	DHs	$R$	[39,143]	0,27	531	701
□	DHs	$R$	[39,143]	0,33	525	685
□	DHs	$R$	[39,143]	0,37	521	689
□	DHs	$R$	[39,143]	0,45	512	672

### 3.3 Conclusão

O bom acordo entre os resultados experimentais e os obtidos com a aplicação de nosso modelo, indicam que os parâmetros que possibilitam o cálculo do espectro vibracional apresentam um comportamento aproximadamente linear com a concentração, obedecendo a lei de Vegard. Analisando o comportamento dos auto-vetores ligados a cada átomo da base, verificamos que os nossos dados contradizem a hipótese básica utilizada no *MREI* que considera um mesmo deslocamento para os átomos de mesma espécie (cátions

ou ânions) no cálculo dos fônons *two-mode*. Em nossa pesquisa verificamos que, como consequência da diferença de massa do Ga/In em relação ao N, no InGaN, os vetores de polarização tanto do Ga, quanto do In apresentam aproximadamente a mesma amplitude, sendo que este fato estaria relacionado à ausência do comportamento do tipo *two-mode*. No AlGaN a diferença entre os vetores de polarização do Al e Ga, evidenciada em determinadas energias, cujas frequências estão em torno da frequência do fônem  $TO_{\Gamma}$  do AlN, mostram que este comportamento é responsável pelo surgimento de novos ramos ópticos TO em  $\Gamma$ .

Uma vez que nosso modelo permite acesso à densidade de estados vibracionais da liga, estamos preparados para estudar defeitos e impurezas neste material, como mostraremos no Capítulo seguinte. O estudo de propriedades de defeitos e impurezas em ligas em geral é praticamente inexistente. Recentemente, Ramos e colaboradores estudaram a estrutura eletrônica da vacância de N em AlGaN [33].

## Capítulo 4

# Propriedades Vibracionais de Impurezas de As e C em GaN Cúbico

Para a construção dos dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos em semicondutores é crucial a definição dos dopantes que produzem a condutividade elétrica tipo-*n* e tipo-*p*. Nos dispositivos atualmente disponíveis no mercado, baseados em nitretos hexagonais, os dopantes típicos são Si, para elétrons, e Mg, para buracos. Após o processo de *annealing* introduzido por Nakamura e colaboradores [1] para ativar os aceitadores tipo-*p* associados ao Mg, tornou-se possível atingir níveis de dopagens de mais de  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  tanto para os dopantes de Si, quanto para os dopantes de Mg em GaN. Entretanto, para os materiais na estrutura cúbica, a dopagem tipo-*p* com Mg tornou-se um problema. Enquanto o dopante de Si atinge facilmente níveis aceitáveis de portadores tipo-*n*, com o Mg o máximo que se consegue é da ordem de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  portadores tipo-*p* [21]. A principal razão para isto é que no crescimento de GaN hexagonal por MOCVD trabalha-se em condições ricas em nitrogênio, enquanto, para estabilizar o GaN na estrutura cúbica é necessário que o crescimento por MBE seja em condições ligeiramente ricas em Ga. O excesso de Ga produz vacâncias de nitrogênio que abrigam o Mg, produzindo níveis profundos, contrário aos níveis rasos induzidos por Mg no lugar do

Ga. Este fato levou o grupo de Paderborn e a equipe do LNMS a procurar um dopante alternativo para o Mg como fonte geradora de condutividade tipo-*p* no GaN cúbico. Do lado do LNMS o estudo inicial foi basicamente teórico, onde investigou-se por métodos de primeiros princípios a estrutura eletrônica de várias impurezas do grupo IV e do grupo V em GaN, com ênfase especial na impureza de carbono [35, 64]. O grupo de Paderborn implantou uma célula de carbono no MBE e iniciou o crescimento das primeiras amostras de GaN:C. Um estudante de nosso grupo incorporou-se, imediatamente, à equipe de Paderborn caracterizando as amostras por medidas elétricas e raios-X [21].

O C revelou ser um dopante tipo-*p* bastante eficiente em GaN cúbico permitindo concentrações de  $10^{19}$ - $10^{20}$  portadores por  $\text{cm}^{-3}$ . Nas condições de crescimento do GaN cúbico por MBE, ricas em Ga, o C aparentemente entra na vacância de nitrogênio produzindo um nível aceitador raso como previsto teoricamente. Entretanto, existe um forte mecanismo de compensação que reduz a concentração de buracos no material, provocado aparentemente pela formação de complexos de carbono quando esta impureza excede um certo limite de concentração na amostra [34]. Recentemente publicamos um estudo bastante abrangente da incorporação de carbono em GaN combinando técnicas experimentais de raios-X, fotoluminescência, fotoluminescência de excitação, espectroscopia Raman e cálculo teórico dos modos vibracionais de C em GaN [28].

É natural que já exista na literatura, fruto dos trabalhos dos últimos anos, muitos estudos das propriedades de defeitos e impurezas em GaN. Estes estudos, listados nos *Reviews* mencionados na introdução desta Tese, referem-se, além das caracterizações padrões por medidas elétricas, à estrutura eletrônica dos defeitos e impurezas. Porém, ainda há poucos trabalhos sobre as propriedades vibracionais destas impurezas e defeitos. Em alguns casos as técnicas de espectroscopia Raman e absorção no Infravermelho foram utilizadas e a interpretação dos resultados feita por meio de modelos simplificados em que a vibração da impureza é simulada com *clusters* ou aglomerados sem acoplamento com a matriz cristalina hospedeira [144].

Nesta Tese, utilizando o formalismo da Função de Green associado ao

nosso modelo de interação, estudamos as propriedades vibracionais de impurezas em GaN cúbico. Selecionamos para apresentar e discutir neste trabalho os resultados obtidos para o C e para o As, dada a importância que estes elementos têm no progresso do trabalho das equipes do LNMS e de Paderborn. O C, como já relatamos, é o dopante escolhido pelas equipes para produzir GaN tipo-*p* e o As pela razão de ser um contaminante em nossas amostras. Os nitretos cúbicos são crescidos em substratos de GaAs (001) e durante o crescimento o As se difunde para o interior do GaN. O MBE utilizado tem uma fonte de As, estando este elemento presente na câmara da máquina. Como praticamente muito pouco se sabe sobre as estruturas microscópicas destas impurezas em GaN, o esforço em caracterizá-los é importante não só sob o ponto de vista básico, como aplicado.

Na primeira seção será feita uma análise das propriedades de simetria e serão apresentados os elementos da matriz  $\Delta L$  do defeito, bloco-diagonalizada nas respectivas representações irredutíveis. Na segunda seção será realizado o estudo das propriedades vibracionais de amostras semicondutoras de GaN dopadas com As. Na terceira seção será calculado o comportamento vibracional do C em GaAs, com a intenção de determinar o valor das constantes de força que unem a impureza aos demais átomos. Na quarta seção utilizaremos os dados obtidos com o estudo do C em GaAs para analisar as propriedades vibracionais da impureza de C em GaN, com a intenção de determinar nas medidas de espectroscopia Raman quais seriam os picos associados a impureza de C no GaN.

## 4.1 Aglomerado de 17 Átomos - Impureza Substitucional

O estudo da influência de defeitos e impurezas sobre as propriedades físicas de materiais semicondutores é um dos problemas de maior interesse dentro da Física da Matéria Condensada. A inserção de novos elementos na estrutura cristalina é responsável não só pela mudança no valor das ligações que ocorrem em suas vizinhanças, mas também pela quebra de periodicidade

da rede, que pode acarretar no surgimento de novos estados vibracionais ou eletrônicos. Desta forma, uma descrição eficiente das propriedades físicas resultantes das alterações provocadas pela inclusão de defeitos e impurezas pode propiciar a criação de dispositivos com características específicas. A observação experimental destes novos estados pode ser realizada por técnicas como espectroscopia Raman e de absorção no Infravermelho, que não são somente técnicas complementares, mas também representam poderosas técnicas de investigação das mudanças que ocorrem nas propriedades vibracionais dos semicondutores devido a presença de defeitos e impurezas.

Para calcular as energias dos modos vibracionais que provêm de alterações nas propriedades físicas na rede cristalina, de acordo com a seção 1.4, é necessário primeiramente conhecer a Função de Green do cristal perfeito, juntamente com a matriz  $\Delta L$ , que identifica a perturbação no cristal devido ao defeito. Dois modos podem ser distinguidos entre os modos vibracionais provenientes da presença de uma impureza na rede cristalina, os modos localizados e os modos ressonantes. Os modos localizados são caracterizados por frequências que surgem nas regiões onde a densidade de estados vibracionais do cristal perfeito é nula, enquanto as frequências que surgem dentro da região da densidade de estados não nula correspondem aos modos ressonantes.

Para realizar o cálculo das alterações no comportamento vibracional do semicondutor, que surgem devido a incorporação de uma impureza, é necessário escolher um aglomerado que represente a região do espaço perturbada pela presença deste elemento. Considerando a presença de impurezas substitucionais, que a perturbação provocada por estas possa alterar não somente as suas ligações, mas também as de seus vizinhos, e procurando usar a simetria que a estrutura *zincblende* oferece, escolhemos por utilizar um aglomerado composto por um átomo central e seus primeiros e segundos vizinhos.

A Figura 4.1 reproduz a estrutura básica do aglomerado de 17 átomos que será utilizada para representar a região que sofre influência da presença da impureza. Nela o átomo central e os segundos vizinhos estão na cor escura, enquanto os primeiros vizinhos estão na cor clara.

De acordo com as operações de simetria verificadas, o grupo pontual que

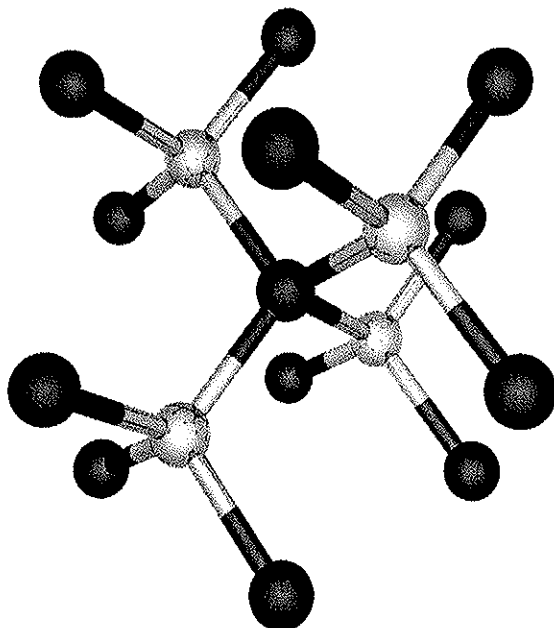


Figura 4.1: Aglomerado de 17 átomos que será usada no estudo dos modos vibracionais relativos às impurezas substitucionais na estrutura zinblende. O átomo central e os segundos vizinhos estão na cor escura, enquanto os primeiros vizinhos estão na cor clara.

representa o aglomerado da Figura 4.1 é o  $T_d^*$ . A Tabela de Caracteres referente a este grupo pontual é apresentada na Tabela IV.1. Nela os termos sobre a linha horizontal correspondem às operações de simetria, enquanto os termos da primeira coluna à esquerda referem-se às representações irredutíveis. Tais representações formam uma base ortonormal, a partir da qual é possível construir qualquer outra representação referente a um sistema que apresente uma simetria pontual  $T_d$ .

Como estamos trabalhando vibrações, primeiramente é necessário determinar os eixos de vibração para cada átomo, para depois gerar a representação ligada ao aglomerado. A cada átomo podemos associar três eixos de vibração  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$ , onde o índice  $i$  representa cada átomo do aglomerado,

\* $T_d$  constitui um grupo pontual de alta simetria.



Tabela IV.1: Tabela de Caracteres do grupo pontual  $T_d$ .

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	-1	1
$T_2$	3	0	-1	1	-1

sendo que a soma de todos estes eixos indica que o aglomerado apresenta 51 modos de vibração.

Uma vez determinados os eixos de vibração devemos verificar as propriedades de simetria de tais eixos por meio da aplicação das operações de simetria do grupo pontual  $T_d$ . Os resultados destas operações estão presentes nos caracteres obtidos para a representação  $\Gamma_{aglom}$ , apresentados na Tabela IV.2. Para decompor a representação  $\Gamma_{aglom}$  nas representações irredutíveis da Tabela de Caracteres IV.1 é necessário a aplicação da expressão,

$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{\mu}^p N_\mu \chi^{*\alpha}(C_\mu) \chi^{\Gamma_{aglom}}(C_\mu), \quad (4.1)$$

que se utiliza da ortogonalidade entre as representações irredutíveis. Nesta equação  $h$  representa o número total de operações de simetria do grupo  $T_d$ ,  $\mu$  designa cada classe de operação de simetria,  $\chi$  corresponde ao carácter de cada classe pertencente a representação irredutível  $\alpha$  e  $N_\mu$  representa o número de elementos de cada classe. Utilizando a expressão (4.1) verificamos que a representação redutível  $\Gamma_{aglom}$  se decompõe nas representações irredutíveis da seguinte maneira,

$$\Gamma_{aglom} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E \oplus 5T_1 \oplus 8T_2, \quad (4.2)$$

que também representa a forma final para a bloco-diagonalização das matrizes  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^o$ .

No cálculo da matriz  $\delta\mathbf{l}$  primeiramente é preciso conhecer as matrizes  $\mathbf{L}^o$  e  $\mathbf{L}$ , que são dadas pelas equações (1.47) e (1.45), o que significa calcular

Tabela IV.2: Tabela de Caracteres referente a representação redutível  $\Gamma_{aglom}$  que está associada ao aglomerado de 17 átomos descrito pela Figura 4.1.

$T_d$	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6 $\sigma_d$
$\Gamma_{aglom}$	51	0	-1	5	-1

o tensor constante de força atômica para o cristal perfeito e para o cristal perturbado. Aplicando as equações diferenciais (1.4) e (1.40) na fórmula para a energia potencial vibracional (1.22) podemos verificar que os tensores relativos ao cristal perfeito e ao perturbado dependem do conhecimento das constantes de força e do versor deslocamento. Para calcular o versor deslocamento é necessário ter as posições dos átomos no aglomerado. A posição de cada átomo referente a Figura 4.1 está presente na Tabela IV.3.

Para determinar a matriz  $L^\circ$  do cristal perfeito continuaremos a utilizar a mesma convenção para as constantes de força de estiramento e angular, onde  $\alpha_1$  e  $\beta_1$  correspondem às interações de um átomo com os seus primeiros vizinhos e  $\alpha_2$  e  $\beta_2$  correspondem às interações de um átomo com seus segundos vizinhos.

Na construção da matriz  $L$  podemos considerar que a presença da impureza altera não somente o valor de sua interação com seus vizinhos, mas também o valor da interação de seus primeiros vizinhos com os demais átomos. Desta forma, convencionaremos que as constantes de força associadas à impureza serão  $\alpha'_1$ ,  $\beta'_1$ ,  $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$  e as constantes de força associadas aos primeiros vizinhos,  $\alpha''_1$ ,  $\beta''_1$ ,  $\alpha''_2$  e  $\beta''_2$ .

Conhecendo as convenções para as constantes de força e os versores deslocamento, estamos aptos a calcular as matrizes  $L^\circ$  e  $L$  para o aglomerado de 17 átomos. A representação da matriz 51x51 para  $L^\circ$  e  $L$ , juntamente com seus termos, é apresentada no Apêndice B. Uma vez determinadas as matrizes  $L^\circ$  e  $L$  o próximo passo é calcular a matriz  $\delta I$  por meio da equação (1.54). A relação entre a matriz  $\delta I$  e as representações irredutíveis presentes na decomposição (4.2) é obtida pela bloco-diagonalização. Para bloco-diagonalizar  $\delta I$  devemos conhecer a matriz de coordenadas coletivas, que é gerada a partir da

Tabela IV.3: Classificação dos átomos e suas posições no aglomerado. As posições são dadas em função do parâmetro de rede ( $a$ ).

Número	Tipo	Posição $(x,y,z) \cdot a/4$
0	átomo central	( 0, 0, 0)
1	primeiros vizinhos	( 1, 1, 1)
2	primeiros vizinhos	( -1, -1, 1)
3	primeiros vizinhos	( -1, 1, -1)
4	primeiros vizinhos	( 1, -1, -1)
5	segundos vizinhos	( 0, 2, 2)
6	segundos vizinhos	( 2, 0, 2)
7	segundos vizinhos	( 2, 2, 0)
8	segundos vizinhos	( -2, 2, 0)
9	segundos vizinhos	( 0, -2, 2)
10	segundos vizinhos	( 2, 0, -2)
11	segundos vizinhos	( 0, -2, -2)
12	segundos vizinhos	( -2, 0, -2)
13	segundos vizinhos	( -2, -2, 0)
14	segundos vizinhos	( 2, -2, 0)
15	segundos vizinhos	( 0, 2, -2)
16	segundos vizinhos	( -2, 0, 2)

aplicação do operador de projeção sobre as coordenadas de vibração de cada átomo do aglomerado. A matriz de coordenadas coletivas ( $\mathbf{S}$ ) calculada para o nosso aglomerado é designada no Apêndice C. Esta matriz é responsável pela bloco-diagonalização das matrizes  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^o$ , segundo as transformações (1.65). Nas Tabelas C.1, C.2 e C.3, que representam a matriz de coordenadas coletivas, as linhas referem-se a ligação de cada representação irredutível com um determinado modo de vibração. A Figura 4.2 representa a forma final da bloco-diagonalização das matrizes  $\delta\mathbf{l}$  e  $\mathbf{g}^o$  após a aplicação da matriz de coordenadas coletivas.

Mesmo com a bloco-diagonalização, a descrição da matriz  $\delta\mathbf{l}$  continua sendo difícil devido ao grande número de elementos que compõem a matriz, porém, utilizando como recurso a degenerescência das representações irreduzíveis é possível uma maior redução no tamanho da matriz. Considerando a não degenerescência das representações  $A_1$  e  $A_2$ , a bidegenerescência da representação  $E$  e a tridegenerescência das representações  $T_1$  e  $T_2$ , de acordo com a decomposição (4.2) a nova matriz  $\delta\mathbf{l}$  terá uma dimensão final igual a  $21$ , sendo  $A_1$  representada por uma matriz  $3 \times 3$ ,  $A_2$  por uma matriz  $1 \times 1$ ,  $E$  por uma matriz  $4 \times 4$ ,  $T_1$  por uma matriz  $5 \times 5$  e finalmente  $T_2$  por uma matriz  $8 \times 8$ .

A matriz referente a representação  $A_1$ , juntamente com seus elementos é dada por,

$$\begin{bmatrix} a_1(1,1) & a_1(1,2) & a_1(1,3) \\ a_1(1,2) & a_1(2,2) & a_1(2,3) \\ a_1(1,3) & a_1(2,3) & a_1(3,3) \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} a_1(1,1) &= -\frac{1}{3}(4\alpha_1 + 8\beta_1 + 18\alpha_2 + 21\beta_2 - 3\alpha'_1 - \alpha''_1 - 8\beta'_1 - 18\alpha''_2 - 21\beta''_2) \\ a_1(1,2) &= -\frac{1}{3}\sqrt{2}(\alpha_1 + 2\beta_1 - \alpha''_1 - 2\beta''_1) \\ a_1(1,3) &= -\frac{1}{3}(-\alpha_1 + 4\beta_1 + \alpha''_1 - 4\beta''_1) \\ a_1(2,2) &= -\frac{1}{3}(2\alpha_1 + \beta_1 + 3\alpha_2 - 3\alpha'_2 - 2\alpha''_1 - \beta''_1) \\ a_1(2,3) &= -\frac{1}{3}\sqrt{2}(-\alpha_1 + \beta_1 + \alpha''_1 - \beta''_1) \\ a_1(3,3) &= -\frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1 + 3\beta_2 - 3\beta'_2 - \alpha''_1 - 2\beta''_1) \end{aligned}$$

A matriz referente a representação  $A_2$ , juntamente com seu elemento é dada por,

$$[a_2(1,1)] \quad (4.4)$$

$$a_2(1,1) = -(\beta_1 + \beta_2 - \beta'_2 - \beta''_1)$$

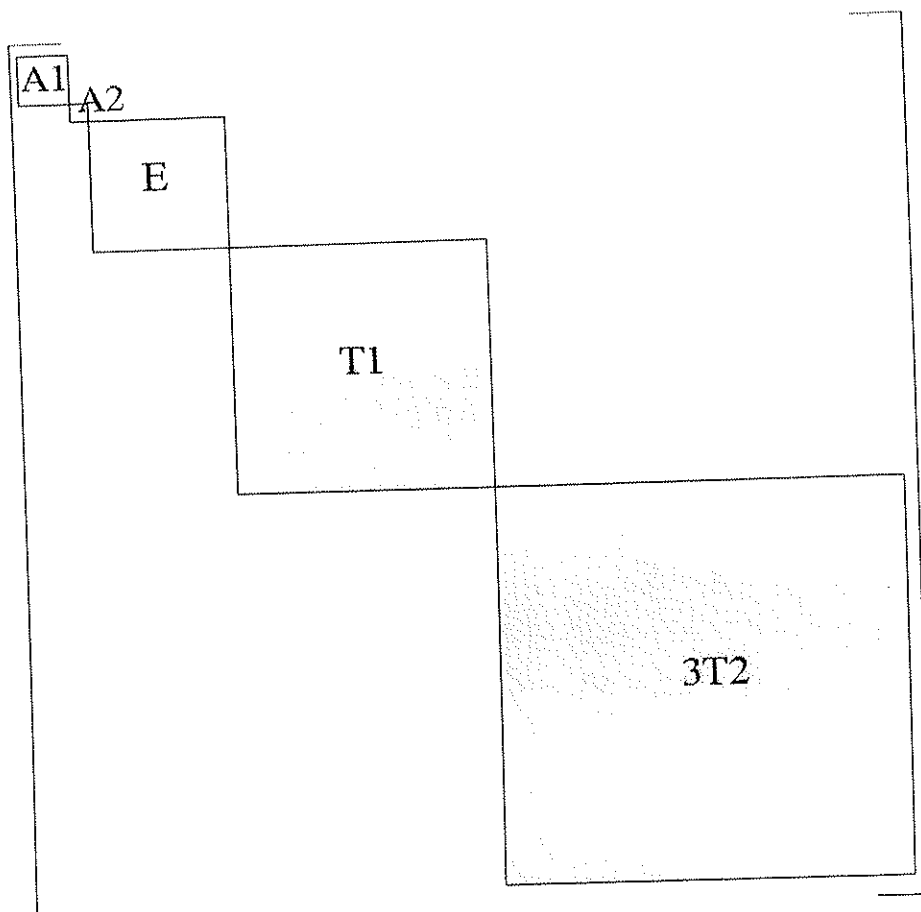


Figura 4.2: Matriz bloco-diagonalizada de ordem 51, referente ao aglomerado de 17 átomos da Figura 4.1, que apresenta uma simetria pontual  $T_d$ .

A matriz E e seus elementos são dados por,

$$\begin{bmatrix} e(1,1) & e(1,2) & e(1,3) & e(1,4) \\ e(1,2) & e(2,2) & e(2,3) & e(2,4) \\ e(1,3) & e(2,3) & e(3,3) & e(3,4) \\ e(1,4) & e(2,4) & e(3,4) & e(4,4) \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

$$e(1,1) = -\frac{1}{6}(8\alpha_1 + 16\beta_1 + 27\alpha_2 + 51\beta_2 - 6\beta'_1 - 8\alpha''_1 - 10\beta''_1 - 27\alpha''_2 - 51\beta''_2)$$

$$e(1,2) = -\frac{1}{3\sqrt{2}}(4\alpha_1 - \beta_1 - 4\alpha''_1 + \beta''_1)$$

$$e(1,3) = -\sqrt{\frac{3}{2}}(\beta_1 - \beta''_1)$$

$$e(1,4) = -\frac{1}{3}(-2\alpha_1 - \beta_1 + 2\alpha''_1 + \beta''_1)$$

$$e(2,2) = -\frac{1}{3}(2\alpha_1 + \beta_1 + 3\alpha_2 - 3\alpha'_2 - 2\alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$e(2,3) = 0$$

$$e(2,4) = -\frac{1}{3}\sqrt{2}(-\alpha_1 + \beta_1 + \alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$e(3,3) = -(\beta_1 + \beta_2 - \beta'_2 - \beta''_1)$$

$$e(3,4) = 0$$

$$e(4,4) = -\frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1 + 3\beta_2 - 3\beta'_2 - \alpha''_1 - 2\beta''_1)$$

A matriz  $T_1$  e seus elementos são dados por,

$$\begin{bmatrix} t_1(1,1) & t_1(1,2) & t_1(1,3) & t_1(1,4) & t_1(1,5) \\ t_1(1,2) & t_1(2,2) & t_1(2,3) & t_1(2,4) & t_1(2,5) \\ t_1(1,3) & t_1(2,3) & t_1(3,3) & t_1(3,4) & t_1(3,5) \\ t_1(1,4) & t_1(2,4) & t_1(3,4) & t_1(4,4) & t_1(4,5) \\ t_1(1,5) & t_1(2,5) & t_1(3,5) & t_1(4,5) & t_1(5,5) \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$t_1(1,1) = -\frac{1}{6}(8\alpha_1 + 16\beta_1 + 21\alpha_2 + 57\beta_2 - 6\beta'_1 - 8\alpha''_1 - 10\beta''_1 - 21\alpha''_2 - 57\beta''_2)$$

$$t_1(1,2) = -\frac{1}{3}(2\alpha_1 + \beta_1 - 2\alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$t_1(1,3) = -(\beta_1 - \beta''_1)$$

$$t_1(1,4) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(-\beta_1 + \beta''_1)$$

$$t_1(1,5) = -\frac{1}{3\sqrt{2}}(-4\alpha_1 + \beta_1 + 4\alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$t_1(2,2) = -\frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1 + 3\beta_2 - 3\beta'_2 - \alpha''_1 - 2\beta''_1)$$

$$t_1(2,3) = 0$$

$$t_1(2,4) = 0$$

$$t_1(2,5) = -\frac{1}{3}\sqrt{2}(-\alpha_1 + \beta_1 + \alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$t_1(3,3) = -(\beta_1 + \beta_2 - \beta''_1 - \beta'_2)$$

$$t_1(3,4) = 0$$

$$t_1(3,5) = 0$$

$$t_1(4,4) = -(\beta_1 + \beta_2 - \beta''_1 - \beta'_2)$$

$$t_1(4,5) = 0$$

$$t_1(5,5) = -\frac{1}{3}(2\alpha_1 + \beta_1 + 3\alpha_2 - 3\alpha'_2 - 2\alpha''_1 - \beta''_1)$$

E finalmente a matriz  $T_2$  e seus elementos são representados por,

$$\begin{bmatrix} t_2(1,1) & t_2(1,2) & t_2(1,3) & t_2(1,4) & t_2(1,5) & t_2(1,6) & t_2(1,7) & t_2(1,8) \\ t_2(1,2) & t_2(2,2) & t_2(2,3) & t_2(2,4) & t_2(2,5) & t_2(2,6) & t_2(2,7) & t_2(2,8) \\ t_2(1,3) & t_2(2,3) & t_2(3,3) & t_2(3,4) & t_2(3,5) & t_2(3,6) & t_2(3,7) & t_2(3,8) \\ t_2(1,4) & t_2(2,4) & t_2(3,4) & t_2(4,4) & t_2(4,5) & t_2(3,6) & t_2(4,7) & t_2(4,8) \\ t_2(1,5) & t_2(2,5) & t_2(3,5) & t_2(4,5) & t_2(5,5) & t_2(3,6) & t_2(4,7) & t_2(5,8) \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

$$t_2(1,1) = -\frac{(8\alpha_1 + 16\beta_1 + 25\alpha_2 + 37\beta_2 - 6\beta'_1 - 8\alpha''_1 - 10\beta''_1 - 25\alpha''_2 - 37\beta''_2)}{6}$$

$$t_2(1,2) = \frac{2}{3}\sqrt{3}(\alpha_2 + \beta_2 - \alpha''_2 - \beta''_2)$$

$$t_2(1,3) = -2\sqrt{\frac{2}{3}}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$t_2(1,4) = -\frac{(4\alpha_1 - \beta_1 - 4\alpha''_1 + \beta''_1)}{3\sqrt{6}}$$

$$t_2(1,5) = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}(2\alpha_1 + \beta_1 - 2\alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$t_2(1,6) = -\sqrt{\frac{3}{2}}(\beta_1 - \beta''_1)$$

$$t_2(1,7) = -\frac{1}{3\sqrt{3}}(2\alpha_1 + \beta_1 - 2\alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$t_2(1,8) = -\frac{1}{3\sqrt{3}}(-4\alpha_1 + \beta_1 + 4\alpha''_1 - \beta''_1)$$

$$t_2(2,2) = -\frac{1}{3}(4\alpha_1 + 8\beta_1 + 10\alpha_2 + 25\beta_2 - 3\alpha'_1 - \alpha''_1 - 8\beta''_1 - 10\alpha''_2 - 25\beta''_2)$$

$$t_2(2,3) = -\frac{2}{\sqrt{3}}(\alpha_1 - \alpha'_1)$$

$$t_2(2,4) = -\frac{2}{3\sqrt{3}}(\alpha_1 + 2\beta_1 - \alpha''_1 - 2\beta''_1)$$

$$t_2(2,5) = -\frac{1}{3\sqrt{3}}(-\alpha_1 + 4\beta_1 + \alpha''_1 - 4\beta''_1)$$

$$t_2(2,6) = 0$$



$$t_2(2,7) = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}(\alpha_1 - 4\beta_1 - \alpha_1'' + 4\beta_1'')$$

$$t_2(2,8) = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}(\alpha_1 + 2\beta_1 - \alpha_1'' - 2\beta_1'')$$

$$t_2(3,3) = \delta M \cdot \omega^2 - \frac{1}{3}(4\alpha_1 + 8\beta_1 + 12\alpha_2 + 24\beta_2 - 4\alpha_1' - 8\beta_1' - 12\alpha_2' - 24\beta_2')$$

$$t_2(3,4) = -2(-\alpha_1 + \alpha_1')$$

$$t_2(3,5) = -2(-\beta_2 + \beta_2')$$

$$t_2(3,6) = -2(-\beta_2 + \beta_2')$$

$$t_2(3,7) = 0$$

$$t_2(3,8) = 0$$

$$t_2(4,4) = -\frac{1}{3}(2\alpha_1 + \beta_1 + 3\alpha_2 - 3\alpha_2' - 2\alpha_1'' - \beta_1'')$$

$$t_2(4,5) = 0$$

$$t_2(4,6) = 0$$

$$t_2(4,7) = -\frac{1}{3}\sqrt{2}(\alpha_1 - \beta_1 - \alpha_1'' + \beta_1'')$$

$$t_2(4,8) = 0$$

$$t_2(5,5) = -\frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1 + 3\beta_2 - 3\beta_2' - \alpha_1'' - 2\beta_1'')$$

$$t_2(5,6) = 0$$

$$t_2(5,7) = 0$$

$$t_2(5,8) = -\frac{1}{3}\sqrt{2}(-\alpha_1 + \beta_1 + \alpha_1'' - \beta_1'')$$

$$t_2(6,6) = -(\beta_1 + \beta_2 - \beta_2' - \beta_1'')$$

$$t_2(6,7) = 0$$

$$t_2(6,8) = 0$$

$$t_2(7,7) = -\frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1 + 3\beta_2 - 3\beta_2' - \alpha_1'' - 2\beta_1'')$$

$$t_2(7,8) = 0$$

$$t_2(8,8) = -\frac{1}{3}(2\alpha_1 + \beta_1 + 3\alpha_2 - 3\alpha_2' - 2\alpha_1'' - \beta_1'')$$

No termo  $t_2(3,3)$ ,  $\delta M$  refere-se a diferença entre a massa do defeito e a massa do átomo substituído no *bulk* ( $M_3 - M_1$ ).

De acordo com as matrizes (4.3), (4.4), (4.5), (4.6) e (4.7) ao invés de

calcularmos uma única matriz 51x51, que possibilita determinar a densidade de estados e as energias dos modos ligados à impureza, podemos utilizar matrizes menores, agilizando o cálculo computacional. Portanto, para encontrar os modos associados à impureza, ao invés de calcular um determinante 51x51, podemos calcular cinco determinantes de menor ordem,

$$\text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ \cdot \delta\mathbf{l}| = 0 \begin{cases} \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(A1) \cdot \delta\mathbf{l}(A1)| = 0 \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(A2) \cdot \delta\mathbf{l}(A1)| = 0 \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(E) \cdot \delta\mathbf{l}(E)| = 0 \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(T1) \cdot \delta\mathbf{l}(T1)| = 0 \\ \text{Det}|\mathbf{I} - \mathbf{g}^\circ(T2) \cdot \delta\mathbf{l}(T2)| = 0. \end{cases} \quad (4.8)$$

Obviamente a matriz  $\mathbf{g}^\circ$ , que depende dos autovalores, deve ser calculada numericamente.

## 4.2 GaN:As

O aparecimento de linhas espectrais estreitas e intensas na região de baixa energia do espectro Raman tem chamado a atenção nas amostras de GaN não dopadas e crescidas em GaAs [74, 145-148]. De acordo com estudos realizados, a formação destas linhas seria devido a efeitos decorrentes da incorporação de As que se difundiria do substrato para a camada de GaN. Apesar desta hipótese o fator, relacionado à incorporação de As, que seria responsável pela formação destas linhas, continua sendo motivo de pesquisas, onde supõe-se que estas linhas possam ter origem com a formação de vacâncias, modos vibracionais associados às impurezas de As ou transições eletrônicas Raman.

Para auxiliar nesta pesquisa Siegle e colaboradores [74, 145, 146] realizaram uma série de experimentos em amostras de GaN não dopadas, crescidas em diferentes substratos e por diferentes técnicas (MBE, MOCVD, HVPE<sup>†</sup>). Entre todas as amostras de GaN, sejam na forma cúbica ou hexagonal, havia a formação de novas linhas espectrais na região de baixa energia somente nas amostras crescidas sobre substratos de GaAs, onde as linhas mais intensas

<sup>†</sup>HVPE=hybride vapor-phase epitaxy.

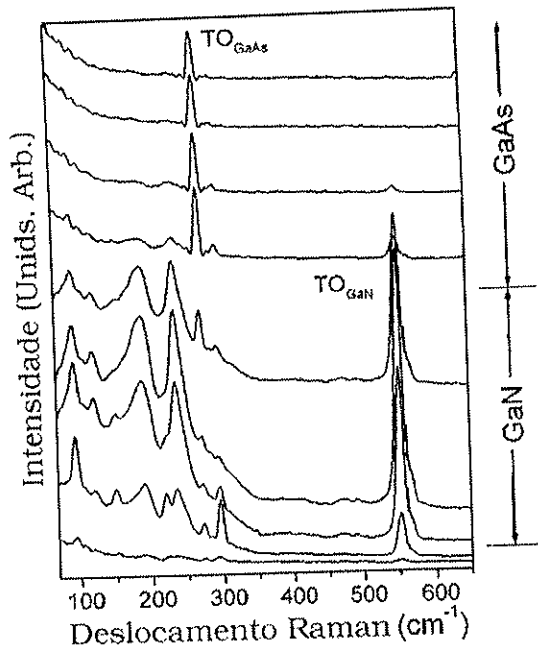


Figura 4.3: Os espectros correspondem a uma varredura espacial realizada com a técnica micro-Raman em uma amostra de GaN crescida sobre GaAs. A designação à direita fornece uma idéia sobre qual a região da amostra onde a medida foi realizada. De acordo com estes espectros as linhas que aparecem na região de baixa energia têm origem na camada de GaN, possibilitando associá-las a difusão do As para a camada de GaN [74].

estavam localizadas em 95, 150, 190, 220, 235 e 250  $\text{cm}^{-1}$ . Com o intuito de determinar se estas novas frequências eram oriundas do substrato ou da camada de GaN, Siegle e colaboradores realizaram uma varredura espacial utilizando a técnica micro-Raman em amostras com espessuras diferentes. O resultado destas medidas, exemplificadas pela Figura 4.3, indica claramente que estas linhas ocorrem somente na camada de GaN [74].

Para confirmar a relação do As com a formação das linhas a baixa energia, Siegle e colaboradores fizeram medidas em GaN não dopado e em GaN dopado com As, ambos crescidos em substrato de safira. Enquanto nas amostras não dopadas não apareciam picos na região esperada, nas amostras dopadas

com As as medidas de espectroscopia Raman mostravam picos em posições equivalentes àquelas das amostras de GaN não dopada, porém, crescidas em GaAs.

Desta forma, estes experimentos indicam que os picos estavam relacionados a incorporação de As no GaN, porém, para determinar se o mecanismo responsável pela formação destas linhas era eletrônico ou vibracional, foram realizadas medidas sistemáticas em amostras de GaN não dopadas e crescidas em GaAs, variando a temperatura, o campo magnético e a pressão. O resultado destas medidas indicaram que os picos eram resultantes de comportamentos vibracionais e não de transições eletrônicas.

Com o objetivo de compreender mais sobre as alterações provocadas pela presença de impurezas nos nitretos, uma das etapas de um projeto de pós-doutorado realizada pelo Dr. Marcionilio no grupo LNMS foi a obtenção do espectro Raman de amostras cúbicas de GaN, dopadas com As [149]. A Figura 4.4 representa o resultado de uma medida realizada em uma amostra cuja camada de GaN cúbico é dopada com As (*c*-GaN:As)<sup>†</sup>. Os picos que surgem em 275 e 295 cm<sup>-1</sup> são devido aos fônons TO<sub>Γ</sub> e LO<sub>Γ</sub> do substrato de GaAs, enquanto os picos em 555 e 745 cm<sup>-1</sup> correspondem aos fônons TO<sub>Γ</sub> e LO<sub>Γ</sub> do GaN, respectivamente. Os picos em 93, 121, 145, 188, 218, 233 e 244 cm<sup>-1</sup> encontrados na região de baixa energia pouco diferem daqueles medidos por Siegle e colaboradores.

Considerando um modelo simples de interação por molas no qual a frequência de vibração é inversamente proporcional à massa, o baixo valor para as energias vibracionais poderia ser explicado pela presença da impureza de As na posição ocupada pelo N no GaN (GaN:As<sub>N</sub>), já que nesta configuração a frequência resultante seria menor. Para determinar teoricamente quais modos vibracionais estariam relacionados ao As substitucional vamos utilizar o Método das Funções de Green aplicado a um aglomerado de 17 átomos, lembrando que o átomo substitucional ocupará a posição central no aglomerado da Figura 4.1.

Há duas maneiras para determinar os modos vibracionais localizados ou

---

<sup>†</sup>Estas amostras foram crescidas pelo grupo de Paderborn e foram intencionalmente dopadas com As.

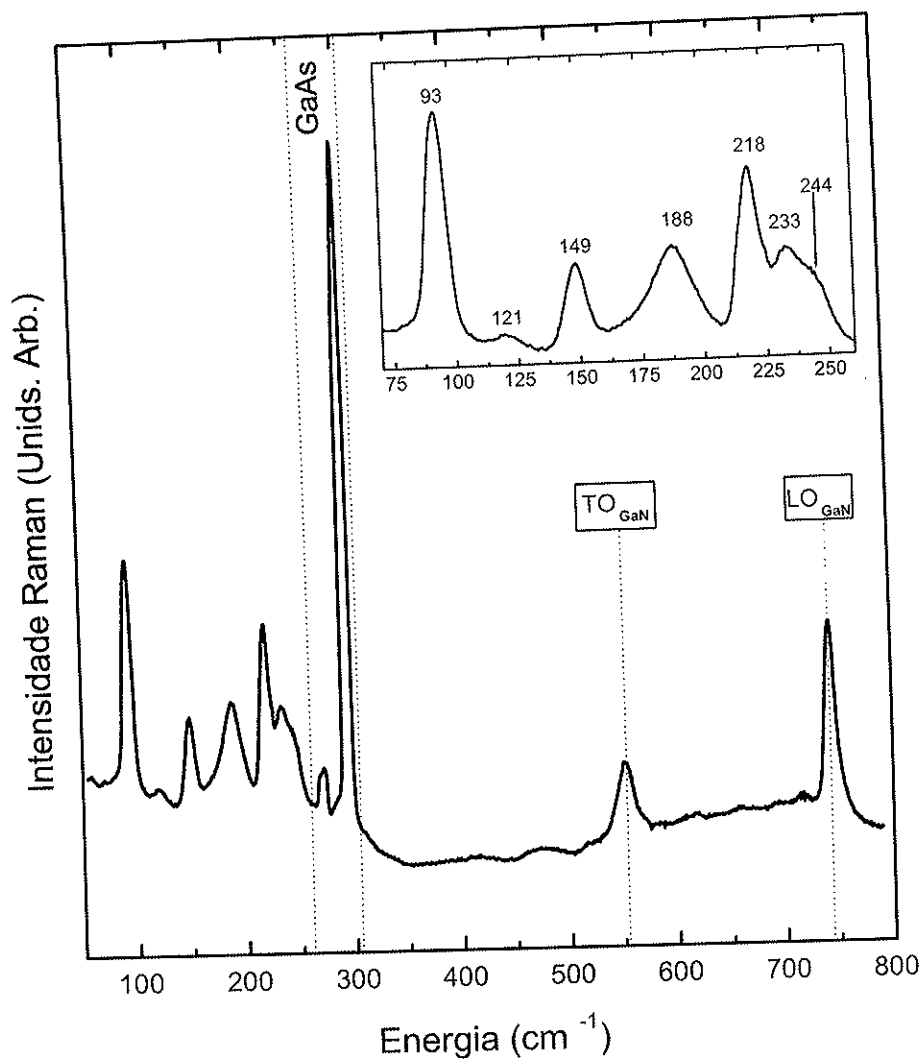


Figura 4.4: Espectroscopia Raman de uma amostra de GaN:As/GaAs. Os picos entre as linhas pontilhadas na região de baixa energia correspondem aos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  do substrato de GaAs, enquanto as linhas pontilhadas em  $555$  e  $745$   $cm^{-1}$  correspondem aos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  do GaN. Os picos na região de baixa energia, que têm suas frequências designadas no gráfico menor, são associados à incorporação de As [149].

ressonantes que aparecem no cristal perturbado, que seriam a resolução da equação matricial, cujas soluções correspondem às energias dos modos ligados a impureza, ou o cálculo da variação da densidade de estados do cristal perturbado em relação ao cristal perfeito.

Considerando que a influência da impureza substitucional nas ligações dos demais átomos é pequena, fixamos o valor das ligações dos átomos vizinhos da impureza com os demais átomos no valor das constantes de força do cristal perfeito, variando somente as constantes de força da impureza. Para determinar as constantes de força ligadas a impureza de As que melhor reproduzissem os resultados experimentais, adotamos a idéia de que as constantes de força de estiramento ( $\alpha'$ ) e angular ( $\beta'$ ) variam de forma proporcional para primeiros e segundos vizinhos da impureza .

Com o As substituindo o N no GaN a impureza encontra-se em uma posição similar a do As no GaAs, devido ao fato de que em ambos os casos os primeiros vizinhos do As são compostos por átomos de Ga. Partindo desta semelhança local poderíamos supor que as ligações entre a impureza de As e seus vizinhos no GaN tivessem relação com os valores obtidos para as constantes de força do As no GaAs.

Na busca pelos resultados experimentais foi realizada uma varredura nos possíveis valores das constantes de força da impureza, que foi desde a consideração de uma ausência na ligação entre a impureza e seus vizinhos, fato que representa uma vacância, até um valor para as constantes de força que corresponderia ao dobro do valor das constantes no *bulk*.

Entre os gráficos analisados, referentes às supostas constantes de força da impureza, o que mostrou relação com os resultados experimentais, com o aparecimento de uma elevada densidade de estados vibracionais na região das linhas correspondentes a 121, 188, 218, 233 e 244  $\text{cm}^{-1}$ , é apresentado na Figura 4.5. Nesta Figura, a linha tracejada corresponde a densidade de estados do cristal perfeito, enquanto a linha contínua representa a variação da densidade de estados do cristal perturbado em relação ao cristal perfeito. As setas representam as posições dos valores experimentais que coincidem com regiões onde a variação da densidade de estados vibracionais, devido a presença de As substitucional, apresenta um valor significativo.

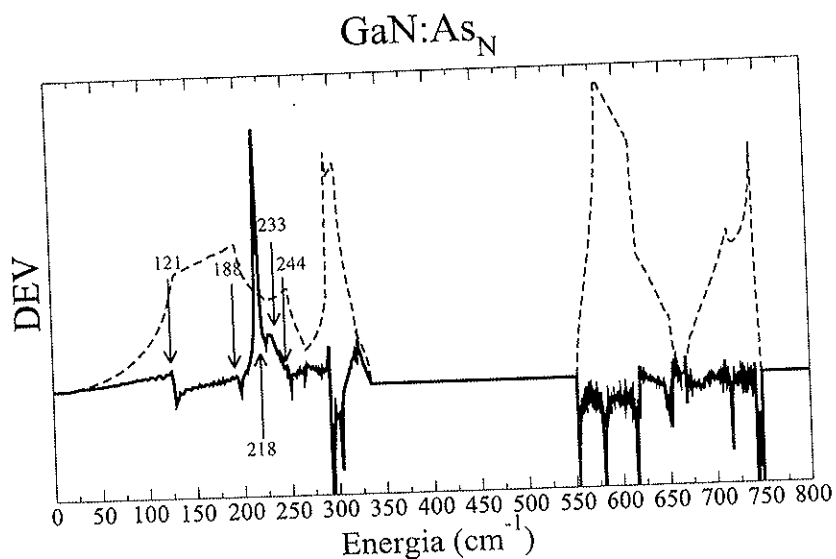


Figura 4.5: A linha tracejada representa a densidade de estados vibracionais do GaN, enquanto a linha contínua representa a variação na densidade de estados do cristal perturbado (GaN:As<sub>N</sub>) em relação ao cristal perfeito (GaN). As setas correspondem aos valores experimentais que coincidem com posições onde a variação da densidade de estados vibracionais não é nula.

Nesta Figura, a linha contínua é resultante da consideração de que as constantes de força ligadas a impureza apresentam um valor 42% menor que o valor das constantes de força no GaN cúbico (Tabela II.2). Considerando esta redução nas constantes de força, no cálculo dos modos vibracionais associados diretamente a impureza por meio do determinante (1.60), encontramos como resultados as energias 218, 230, 246, 272 e 313 cm<sup>-1</sup>, que são modos ressonantes. Entre estes valores, 218, 230 e 246 cm<sup>-1</sup> corresponderiam aos modos experimentais 218, 233 e 244 cm<sup>-1</sup>, portanto, de acordo com a Figura 4.5, os modos em 121 e 188 cm<sup>-1</sup> surgiriam em consequência da mudança na densidade de estados vibracionais da rede. Já os valores 272 e 313 cm<sup>-1</sup>, previstos teoricamente, estão na região relativa aos fônons ópticos do GaAs onde a densidade de estados vibracionais é elevada. Portanto, a ausência experimental destes modos provavelmente está associada a uma hibridização

entre os modos da impureza e do *bulk*. A ausência dos modos 93 e 150  $\text{cm}^{-1}$  na Figura 4.5 indica que possam estar relacionados a formas estruturais mais complexas devido a incorporação de As.

Calculando os valores para as constantes de força ligadas a impureza podemos observar que há uma relativa concordância entre as constantes de força da impureza de As no GaN com as constantes de força do As no GaAs. Quanto às linhas que surgem na parte correspondente a altas energias, existem dados experimentais que se aproximam dos valores representados pela variação positiva na densidade de estados, porém, a relação deste com a presença de As ainda não está clara.

### 4.3 GaAs:C

A dopagem de C em GaAs foi motivo de um considerável interesse tecnológico devido a possibilidade de aplicação na construção de materiais tipo-*p* de alta condutividade. Usaremos aqui os resultados bem conhecidos das propriedades vibracionais do C em GaAs para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para o GaN:C.

Para compreender a influência da dopagem de C nas amostras de GaAs, Wagner e colaboradores [150] realizaram pesquisas em amostras de GaAs altamente dopadas, crescidas por MBE, MOMBE<sup>§</sup> e MOVPE<sup>¶</sup>. Nas amostras crescidas por diferentes técnicas e para diferentes concentrações de C era observada a presença de um modo na região de 583  $\text{cm}^{-1}$ , que seria ligado ao carbono substitucional, enquanto nas amostras crescidas por MOVPE, nas concentrações acima de  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , havia o aparecimento de linhas espectrais adicionais em 452 e 2640  $\text{cm}^{-1}$ .

De acordo com Wagner e colaboradores, as linhas espectrais que surgiam em altas concentrações de dopantes, estariam relacionadas a uma incorporação de hidrogênio durante o processo de crescimento e a ligação deste com o átomo de C. Assim o modo correspondente a 2640  $\text{cm}^{-1}$  seria caracterizado por uma vibração radial deste par de átomos, enquanto o modo referente à

---

<sup>§</sup>MOMBE=*metal-organic molecular beam epitaxy*

<sup>¶</sup>MOVPE=*metalorganic vapor-phase epitaxy*



freqüência de  $452 \text{ cm}^{-1}$  seria associada ao modo do carbono neste par.

Portanto, desconsiderando as freqüências acima, que estariam associadas à vibração do par C-H, direcionaremos nossa atenção ao pico que surge na região de  $583 \text{ cm}^{-1}$ , que segundo a literatura seria proveniente do modo de vibração do C ocupando a posição do As no GaAs.

Para determinar qual seria o sítio ocupado pelo C a partir de suas propriedades vibracionais no GaAs, Theis e colaboradores [151] realizaram uma pesquisa utilizando amostras com concentrações de C variando entre  $4 \cdot 10^{15}$  e  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Devido a baixa concentração de C, as medidas de absorção no infravermelho indicavam somente a presença de um modo localizado associado a impureza, com uma freqüência igual a  $582,4 \text{ cm}^{-1}$ .

Considerando que a impureza de C ocupasse a posição do As no GaAs, seus primeiros vizinhos seriam compostos por átomos de Ga, que apresentam dois isótopos na natureza com massas de 68,925 e 70,925 u.m.a., e abundâncias de 60,11 e 39,89 %, respectivamente. Supondo que o comportamento vibracional da impureza pudesse ser explicada principalmente em termos da interação com seus primeiros vizinhos, o fato do Ga apresentar mais de um isótopo com diferentes abundâncias induziria a formação não de um modo vibracional, mas de cinco, que seriam levemente defasados.

Supondo que ao invés de ocupar a posição do As o C ocupasse a posição do Ga, a impureza teria como primeiros vizinhos átomos de As, que apresentam somente um isótopo, desta forma podemos chegar a conclusão de que um possível modo associado ao  $C_{\text{Ga}}$  não sofreria um desdobramento como no caso anterior.

Para verificar esta hipótese Theis e colaboradores realizaram uma varredura de alta resolução sobre a região do modo localizado  $582,4 \text{ cm}^{-1}$ . O resultado destas medidas mostrou que esta região era composta por alguns picos pouco defasados, evidenciados na Figura 4.6 [151]. Portanto, o resultado experimental em  $582,4 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a um modo vibracional referente ao C ocupando a posição do As no GaAs.

Para confirmar este resultado, Theis e colaboradores basearam-se no espectro de absorção no infravermelho de amostras de GaAs dopadas com Si, que apresentam picos relacionados a impureza  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  e  $\text{Si}_{\text{As}}$ , com fônons em 384

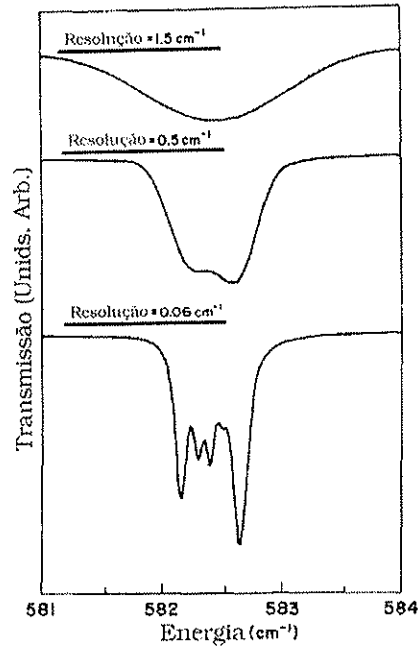


Figura 4.6: A análise por meio da espectroscopia de absorção no infravermelho, para diferentes resoluções, indica que o modo relativo a incorporação de C em uma amostra de GaAs é composto por cinco picos que se sobrepõe àquele observado com baixa resolução [151].

e  $399\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Realizando medidas de alta resolução verificaram que o modo ligado ao  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  apresentava somente um pico, enquanto no modo associado ao  $\text{Si}_{\text{As}}$  surgia um desdobramento em linhas com um formato semelhante ao do  $\text{GaAs:C}_{\text{As}}$ .

Na procura por modos de vibração ligados ao carbono substitucional ( $\text{GaAs:C}_{\text{As}}$ ) Göbel e colaboradores [147, 148] realizaram cálculos *ab initio* baseados no Método do *Planar Force-Constant*, que consiste em determinar as constantes de força a partir do deslocamento de um plano de átomos em relação aos demais átomos da base. Como resposta, Göbel e colaboradores encontraram um modo localizado próximo do valor experimental, porém, em seus resultados não há qualquer menção sobre qual seria a variação nas ligações da impureza com seus vizinhos em relação as ligações que ocorrem entre

os átomos no *bulk*.

Para suprir a deficiência que o *Planar Force-Constant* apresenta na descrição do espectro de fônons dos nitretos com impurezas e devido a necessidade do cálculo dos parâmetros que representam o cristal perturbado, utilizamos o Método das Funções de Green no estudo das propriedades vibracionais do C em GaAs. Porém, para determinar as energias dos modos vibracionais ligados a impureza, primeiramente é necessário conhecer o valor das constantes de força do GaAs, que são apresentadas na Tabela II.2, e que serão usadas como base para o cálculo das constantes de força ligadas a impureza.

Na natureza há dois isótopos de carbono, o carbono 12 ( $^{12}\text{C}$ ) de massa atômica 12,000 u.m.a., e o carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) de massa atômica 13,003 u.m.a., cujas respectivas abundância são 98,93% e 1,07%.<sup>||</sup>

A escolha das constantes de força que possibilitam o cálculo das energias vibracionais foi feita segundo um parâmetro que é designado na literatura como fator de escala ( $s$ ). De acordo com sua definição este termo possibilita uma variação linear das constantes de força referentes a impureza ( $\alpha'$ ,  $\beta'$ ) de forma proporcional às constantes de força do *bulk* ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), por meio das equações

$$\alpha'_i = (1 + s)\alpha_i \quad (4.9)$$

$$\beta'_i = (1 + s)\beta_i, \quad (4.10)$$

que seriam válidas para interações entre o defeito e os primeiros e segundos vizinhos ( $i= 1$  e  $2$ ).

Baseado nestas duas igualdades o menor valor possível para o fator de escala seria -1, que representaria a ausência de ligação entre a impureza e seus vizinhos, ou seja, representaria uma vacância. O fator de escala igual a 0 representaria a idéia de que a impureza se ligaria a seus vizinhos com a mesma força que o átomo substituído se liga a rede no cristal perfeito.

Na Figura 4.7 o gráfico da direita corresponde a densidade de estados vibracionais do GaAs, enquanto as circunferências do gráfico da esquerda correspondem aos valores para as energias associadas aos modos de vibração

<sup>||</sup>A massa atômica do carbono presente na Tabela Periódica corresponde a massa média entre  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , considerando as respectivas abundâncias.

do  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , referentes aos possíveis valores para as constantes de força que fariam a ligação entre a impureza e seus vizinhos. Como a massa do C é muito inferior a do As, o cálculo mostra que os modos vibracionais associados a impureza correspondem principalmente a modos localizados, mesmo nas regiões onde a interação entre a impureza e os demais átomos seria fraca.

Um outro fato interessante observado neste gráfico é que na região correspondente ao valor experimental  $582,4\text{ cm}^{-1}$ , cujo modo vibracional está ligado a representação irredutível  $T_2$ , não há nenhum outro modo ressonante ou localizado que seria ligado a impureza, o que está em excelente acordo com resultados experimentais. De acordo com o gráfico, para se obter o modo localizado experimental é necessário que a ligação entre o defeito e os demais átomos seja 23% maior que as ligações existentes entre os átomos no *bulk* GaAs.

Considerando que a amostra pudesse ser dopada não somente com  $^{12}\text{C}$ , cuja abundância é predominante, mas também com  $^{13}\text{C}$ , realizamos o cálculo de seus possíveis modos vibracionais para diferentes valores de constantes de força. Como não há alteração no número de elétrons, supõe-se que a interação que ocorre entre o  $^{12}\text{C}$  e seus vizinhos seja a mesma para o  $^{13}\text{C}$  e seus vizinhos, ou seja, as constantes de força seriam as mesmas para ambas impurezas, porém, as energias vibracionais seriam menores devido ao fato da massa do  $^{13}\text{C}$  ser maior.

Na Figura 4.7 os resultados obtidos com a aplicação do Método das Funções de Green mostram que a variação da massa do  $^{12}\text{C}$  para o  $^{13}\text{C}$  provoca uma leve alteração nos valores das energias vibracionais ligadas a impureza. Passando um traço vertical sobre o valor do fator de escala referente ao modo  $582,4\text{ cm}^{-1}$  para o  $^{12}\text{C}$ , verificamos que a frequência do modo vibracional para o  $^{13}\text{C}$  teria o valor  $561,74\text{ cm}^{-1}$ , que está em excelente acordo com o resultado experimental  $561,2\text{ cm}^{-1}$  [151].

## 4.4 GaN:C

Após termos descrito nossos resultados para o GaAs:C, passaremos a analisar as propriedades vibracionais do C em GaN. Primeiro devemos observar

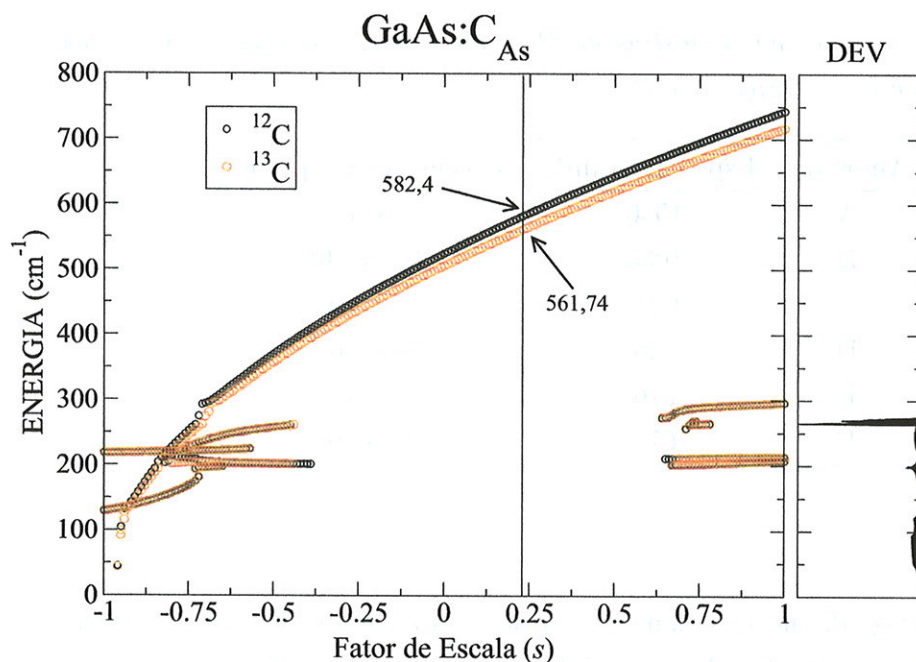


Figura 4.7: Resultado do cálculo teórico para as energias dos modos vibracionais da impureza de C no GaAs ( $\text{GaAs:C}_{\text{As}}$ ). O gráfico à direita representa a densidade de estados vibracionais do bulk, enquanto as circunferências à esquerda representam as energias dos modos vibracionais oriundos do  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ . O traço vertical no gráfico indica a posição correspondente ao fator de escala que possibilita o cálculo das constantes de força ligadas ao C, que fornece resultados próximos aos valores experimentais. ( $s=0,23$ )

que existe grande possibilidade, pelo menos para concentrações não muito altas de C na amostra, de que esta impureza ocupe substitucionalmente o lugar do N em GaN. A principal evidência para isto, no momento, é que através de cálculos *ab initio* sabe-se que a energia de formação do C substituindo o N é muito menor que a energia de formação deste elemento no lugar do Ga ou em posições intersticiais na rede [77]. Além disso, os mesmos cálculos mostram que  $\text{C}_{\text{N}}$  gera um nível raso, como visto experimentalmente, contrário ao  $\text{C}_{\text{Ga}}$  que gera um nível profundo no GaN. E mais, os raios e as massas atômicas do C e N são muito próximas.

Tabela IV.4: *Lista das amostras de GaN analisadas, com suas respectivas espessuras e concentrações de C.*

Amostras	Espessura (nm)	Concentração [C] ( $\text{cm}^{-3}$ )
A	1030	$2 \times 10^{17}$
B	1035	$2.5 \times 10^{17}$
C	1121	$4 \times 10^{17}$
D	728	$8 \times 10^{17}$
E	676	$3 \times 10^{18}$
F	677	$1.5 \times 10^{19}$

Para progredir no modelamento teórico desta impureza em GaN, o Dr. Marcionílio, pós-doutorado do LNMS, encarregou-se de efetuar uma série de medidas de espectroscopia Raman em amostras crescidas em Paderborn, de GaN cúbico dopado com C em diferentes concentrações [149], que como as outras amostras analisadas nesta Tese, foram crescidas em substratos de GaAs (001).

Na Figura 4.8, apresentamos os resultados obtidos de espectroscopia Raman para as amostras de GaN:C listadas na Tabela IV.4. Nos espectros da Figura 4.8 os picos relativos às energias  $555 \text{ cm}^{-1}$  e  $745 \text{ cm}^{-1}$  correspondem aos fônons  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$  do GaN cúbico, enquanto os picos identificados pela representação irredutível  $E_2$ , que surge nos espectros A e B, correspondem, de acordo com a literatura, ao fônon relativo a uma inclusão da fase hexagonal no crescimento da amostra cúbica [152]. Nos espectros com baixa concentração de C observa-se um alargamento da intensidade Raman entre os fônons  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$  que resulta em uma banda larga nos primeiros espectros. Este comportamento é atribuído ao espalhamento pela densidade de estados de fônons ativada por desordens na estrutura cristalina, que podem estar relacionadas a defeitos, deslocções e outros tipos de imperfeições na rede [28]. Portanto, a redução no alargamento da intensidade Raman no intervalo entre os fônons  $\text{TO}_{\Gamma}$  e  $\text{LO}_{\Gamma}$  com o aumento da dopagem nas amostras,

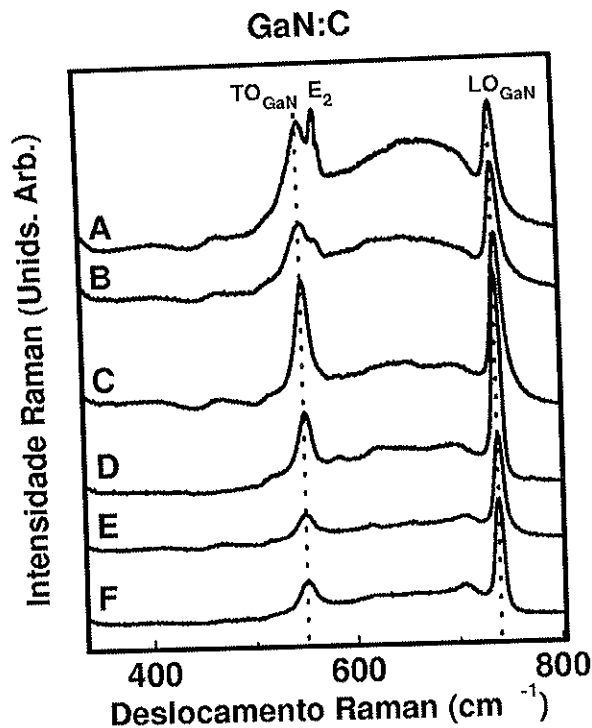


Figura 4.8: Espectros Raman de diferentes amostras de GaN crescidas com diferentes concentrações de C. A identificação de cada amostra encontra-se na Tabela IV.4.

estaria associada a inclusão de C, que seria o fator responsável pela redução de defeitos na rede cristalina.

Para uma melhor compreensão deste efeito podemos considerar uma amostra de GaN não dopada. No crescimento deste material, que é feito em condições ricas em Ga, há o aparecimento de uma grande quantidade de vacâncias na posição que seria ocupada pelo N, provocando distorções na rede. Considerando que, durante o crescimento de uma amostra de GaN dopada com C, este ocupasse a posição das vacâncias de nitrogênio, as distorções resultantes do defeito reduzir-se-iam devido, principalmente, à semelhança entre os raios atômicos do C e do N. Como conseqüência deste fato, a qualidade cristalina

da amostra melhoria, enquanto o alargamento contínuo entre os fônons  $LO_{\Gamma}$  e  $TO_{\Gamma}$  se reduziria com a dopagem, como é observado na Figura 4.8. Porém, de acordo com medidas de fotoluminescência (PL) realizadas nestas amostras, a melhoria da qualidade cristalina com a dopagem têm um limite para altas concentrações, a partir do qual a qualidade cristalina começa a deteriorar. Com a melhoria na qualidade cristalina há o aparecimento de novas estruturas nos espectros, entre as quais algumas poderiam estar relacionadas a presença do C.

Na Figura 4.9 apresentamos os espectros Raman (a) e (c) que são referentes a duas amostras de GaN dopadas com C, que correspondem às respectivas amostras A e D, presentes na Tabela IV.4. O espectro designado por (b), na mesma Figura, é relativo a uma amostra de GaN dopada com As. Devido a quantidade de defeitos presentes na amostra correspondente ao espectro (a), o alargamento da intensidade Raman impede a observação de novas estruturas, fato que não ocorre nas amostras correspondentes aos espectros (b) e (c). Nos espectros (b) e (c) aparecem estruturas comuns, além dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  do GaN, que correspondem às frequências de 626 e 698  $cm^{-1}$ . O fato destas frequências aparecerem em amostras de GaN não dopadas com C descarta a possibilidade de estarem relacionadas a inclusão de C, sendo que, de acordo com experiências e cálculos realizados por Davydov e colaboradores, a frequência 698  $cm^{-1}$  seria devido a um polariton [153].

As linhas tracejadas verticais que aparecem na Figura 4.9 procuram destacar as energias 568 e 584  $cm^{-1}$  que correspondem a vibrações de diferentes naturezas. Como visto, o pico em 568  $cm^{-1}$  surge devido a uma inclusão da fase hexagonal no crescimento da amostra cúbica. Em vista destes dados podemos concluir que o pico que aparece na frequência de 584  $cm^{-1}$  é um bom candidato a um modo de vibração ligado ao  $C_N$ . Usaremos agora o nosso modelo teórico para verificar a consistência desta importante afirmação.

Na Figura 4.10 estão os resultados obtidos a partir da aplicação do Método das Funções de Green ao GaN dopado com C. As energias dos modos vibracionais referentes a presença da impureza são representadas por circunferências no gráfico à esquerda, enquanto no gráfico à direita é colocada a densidade de estados vibracionais do GaN cúbico.



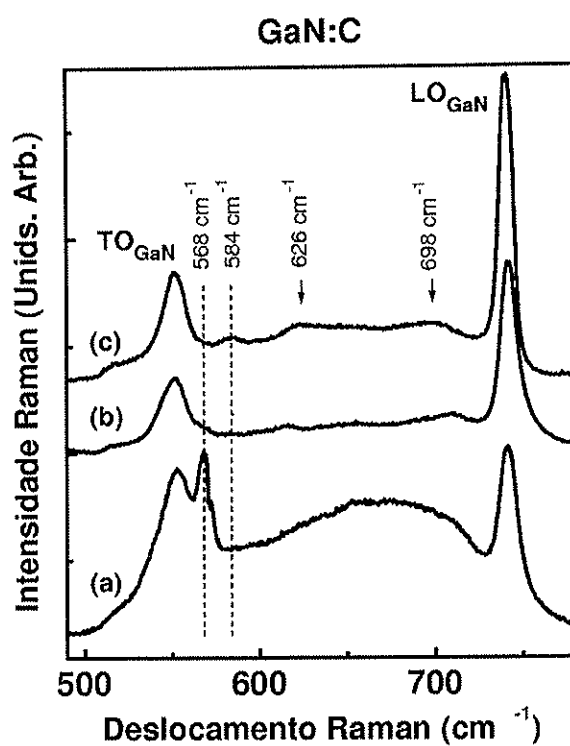


Figura 4.9: Espectros Raman de duas amostras de GaN dopadas com C ((a) e (c)) e de uma amostra de GaN dopada com As (b) onde são identificados os picos que podem estar relacionados a incorporação de C. Os espectros (a) e (c) correspondem às amostras A e D da Tabela IV.4, respectivamente.

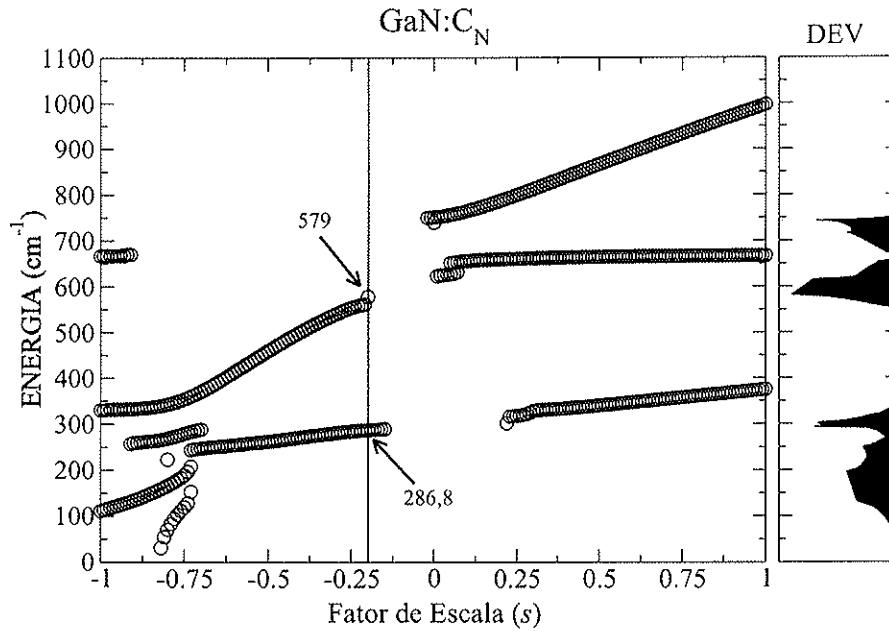


Figura 4.10: As energias dos modos vibracionais ligados ao C substitucional, para cada constante de força, são representadas por circunferências no gráfico à esquerda, enquanto o gráfico à direita mostra a densidade de estados vibracionais do GaN. O traço vertical em  $s=-0,20$ , indica a posição do resultado teórico ( $579 \text{ cm}^{-1}$ ) mais próximo do valor experimental ( $584 \text{ cm}^{-1}$ ).

Para obter este gráfico fixamos as ligações dos primeiros vizinhos da impureza com os demais átomos no valor das ligações que ocorrem no *bulk*, considerando apenas alterações nas ligações associadas à impureza. Este gráfico foi obtido considerando uma variação no fator de escala de -1 a 1, o que significa que as constantes de força ligadas a impureza variaram de zero ao dobro do valor das constantes de força do GaN no *bulk*. O traço vertical no gráfico da Figura 4.10 indica a posição do fator de escala ( $s=-0,20$ ) onde o valor teórico ( $579 \text{ cm}^{-1}$ ) aproxima-se do resultado experimental, que supomos estar ligado ao  $C_N$  no GaN. Apesar da proximidade entre este valor e o desejado, o comportamento abrupto na região onde o valor teórico surge, não parece coerente com o que seria de esperar.

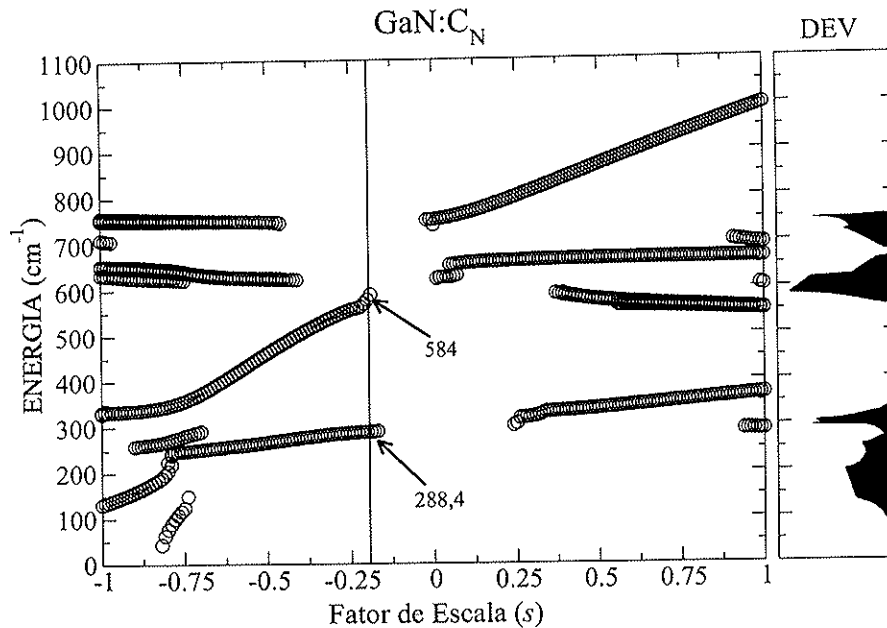


Figura 4.11: As energias dos modos vibracionais ligados ao C substitucional, para cada constante de força, são representadas por circunferências no gráfico à esquerda, enquanto o gráfico à direita mostra a densidade de estados vibracionais do GaN. O traço vertical em  $s=-0,20$ , indica a posição do resultado teórico correspondente ao valor experimental  $584 \text{ cm}^{-1}$ .

Quando uma impureza é inserida em um *bulk* suas constantes de força alteram-se em relação às constantes de força do *bulk*, porém, a presença da impureza também pode provocar alterações nas ligações de seus vizinhos com os demais átomos da rede. Com a consideração de que o modelo não descreve bem o modo referente ao  $C_N$  alterando somente as constantes de força da impureza, podemos levar em conta uma possível alteração nas constantes de força ligadas aos primeiros vizinhos.

Na Figura 4.11, para obter o valor correspondente a  $584 \text{ cm}^{-1}$  foi necessário representar as constantes de força da impureza por uma redução de 20% em relação às constantes de força do *bulk*, que no gráfico são designadas pelo fator de escala, juntamente com o aumento de 4% nas constantes de força

que ligam os primeiros vizinhos aos demais átomos, exceto a impureza, em relação às constantes do *bulk*.

A partir dos cálculos realizados para diferentes porcentagens de variação das constantes de força dos primeiros vizinhos, verificamos que a influência destas ligações é fundamental para uma boa descrição dos modos vibracionais, porém, o principal papel exercido por estas constantes é a inclusão de novos modos. Isto pode ser facilmente verificado comparando as Figuras 4.10 e 4.11.

Pensando em termos de primeiros vizinhos, o C no GaN encontra-se em uma situação semelhante a do C no GaAs, já que em ambos os casos o C teria como primeiros vizinhos os átomos de Ga. Mesmo considerando a diferença estrutural e no valor das ligações que ocorrem no GaAs e no GaN, podemos supor que devido a esta semelhança local, a impureza de C interage de forma similar em ambos os casos. Realizando o cálculo das constantes de força para o GaAs:C<sub>As</sub> e GaN:C<sub>N</sub>, por meio dos fatores de escala obtidos nas Figuras 4.7 e 4.11, respectivamente, verificamos que em ambos os casos as constantes de força ligadas a impureza apresentam valores relativamente próximos.

A soma destas evidências, juntamente com o fato de que devido a semelhança entre o C e o N não há motivos para mudanças bruscas nos modos da impureza em relação ao *bulk*, indicam fortemente que o pico em 584 cm<sup>-1</sup> é resultado de um modo vibracional da dopagem de C ocupando a posição do N no GaN.

Diferente do que ocorre com o C no GaAs, para a mesma constante de força há dois modos ressonantes 288,4 e 584 cm<sup>-1</sup>. A explicação para a ausência do modo correspondente a energia 288,4 cm<sup>-1</sup> em medidas experimentais está relacionada ao seu valor, que se encontra na região onde aparecem os picos TO<sub>Γ</sub> e LO<sub>Γ</sub> do substrato de GaAs, ou seja, o sinal vindo do substrato encobriria este modo vibracional.

Kaczmarczyk e colaboradores [144] procuraram obter os modos vibracionais de algumas impurezas em GaN, entre elas o C, utilizando um potencial baseado no *Valence Force Field* [154,155], juntamente com o Método do Aglomerado aplicado a 296 átomos. O resultado do cálculo, obtido por meio de uma condição “particular” adotada pelo autor, indica que os possíveis modos

associados ao GaN:C<sub>N</sub> poderiam estar em torno de  $601\pm 8$ ,  $606\pm 10$ ,  $678\pm 2$ ,  $715\pm 3$ ,  $744\pm 17$  e  $747\pm 20$  cm<sup>-1</sup>, para uma constante de força que varia de  $s=0$  a  $0,2$ . Portanto, de acordo com este resultado, a ligação da impureza com os demais átomos seria maior que a do *bulk*. A aparente divergência entre estes e os nossos resultados é proveniente da utilização do Método do Aglomerado. A aplicação deste método consiste na resolução da matriz **L** (equação (1.56)) cuja solução no caso ideal, onde se levaria em conta todos os átomos da rede, seria a mesma calculada com a Função de Green para o cristal perturbado. Os problemas associados a utilização deste método estão relacionados ao fato dos modos do aglomerado não se acoplarem aos do *bulk*, a dificuldade na determinação dos modos ligados a impureza e a impossibilidade do cálculo da densidade de estados vibracionais do cristal com defeito.

Diferente do Método das Funções de Green, no Método do Aglomerado não é possível separar a contribuição vibracional ligada a impureza como é feito pelo determinante (1.60). Portanto, tais dificuldades colocam em dúvida os resultados obtidos por Kaczmarczyk e colaboradores para a impureza de C em GaN.

## 4.5 Conclusão

A inclusão dos primeiros e segundos vizinhos no aglomerado permitiu não somente modificar as constantes de força devido a impureza, mas também possibilitou alterar o valor das ligações entre os primeiros vizinhos da impureza substitucional e os demais átomos do *bulk*. Considerando o fato de que resultados experimentais mostram uma relação entre a presença de As em GaN e o aparecimento de linhas espectrais a baixa energia, a partir de um aglomerado de 17 átomos e utilizando o Método das Funções de Green realizamos cálculos com o intuito de determinar quais linhas espectrais estariam relacionadas a presença da impureza. Segundo os nossos resultados, os modos que surgem em 218, 233 e 244 cm<sup>-1</sup> estariam ligados diretamente aos modos de vibração da impureza, enquanto os picos em 121 e 188 cm<sup>-1</sup> estariam relacionados a variação do comportamento vibracional do cristal

com defeito, em relação ao *bulk*. Estes resultados surgem como consequência de uma semelhança entre as ligações da impureza de As no GaN e a do As no *bulk* GaAs.

O resultado de nosso modelo de interação, aplicado ao estudo da impureza de C em GaAs, mostra que a ligação entre a impureza e os demais átomos é maior que aquela que ocorre no *bulk*. Utilizando as mesmas constantes de força do  $^{12}\text{C}$  no  $^{13}\text{C}$  verificamos que o nosso modelo prevê com excelente concordância o modo vibracional experimental em ambos os casos.

De acordo com medidas de espectroscopia Raman realizadas em amostras de GaN dopadas com As e em amostras dopadas com C, verificou-se que a provável estrutura relacionada a inclusão do C aparece na frequência  $584\text{ cm}^{-1}$ . Aplicando o Método das Funções de Green a impureza de C em GaN verificamos que, considerando constantes de força não muito diferentes daquelas do C em GaAs e a presença de uma leve alteração nas constantes de força dos segundos vizinhos, era possível obter teoricamente o valor experimental mencionado acima. Levando em conta estes dados e o fato de que devido a semelhança entre o N e o C não se espera fortes mudanças no comportamento vibracional da impureza, chegamos a conclusão de que o modo que surge em  $584\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a presença do C na posição que seria ocupada pelo N no GaN.

## Capítulo 5

# Entropia de Formação de Defeitos em GaN: Vacâncias nos Nitretos

O estudo de defeitos e impurezas em semicondutores é de grande importância não só do ponto de vista básico como para a aplicação em dispositivos. As chamadas impurezas geradoras de níveis rasos, como por exemplo o Si, o Mg e o C em GaN, contribuem para o funcionamento dos dispositivos, sendo responsáveis pela condutividade tipo-*n* e tipo-*p* do material. É natural que tais impurezas recebam muita atenção dos pesquisadores, como já mencionamos. Porém, existem impurezas e defeitos que normalmente são indesejáveis por produzirem níveis profundos no *gap* do semicondutor. Em geral defeitos nativos ou intrínsecos como vacâncias, auto-interstícios e impurezas cujos raios atômicos diferem muito dos átomos que constituem a matriz hospedeira, produzem níveis profundos que armadilham os portadores de corrente. Um material chamado de grau eletrônico deveria ter tais defeitos e impurezas reduzidas a um mínimo tolerável. Por este motivo, a caracterização destas impurezas, visando o conhecimento da estrutura microscópica das mesmas, constitui uma linha ativa de pesquisa em Física de Semicondutores, tendo sido ao longo dos anos objeto de consagradas conferências internacionais.

O estudo que leva ao modelamento microscópico de uma impureza ou defeito em um semicondutor depende diretamente da combinação de técnicas experimentais e cálculos teóricos, que nos últimos anos se desenvolveram

significativamente. Do ponto de vista teórico, os chamados métodos *ab initio* ou de primeiros princípios permitiram que a estrutura eletrônica de um defeito ou uma impureza, ou de pequenos aglomerados de defeitos ou impurezas, pudesse ser conhecida com considerável grau de realismo. Considerando o defeito ou impureza como o centro de uma célula de até 3000 átomos, a estrutura eletrônica de um cristal com esta grande super-célula unitária pode ser calculada de uma forma auto-consistente. Estas técnicas foram utilizadas pelo grupo do LNMS para o estudo de defeitos e impurezas em GaN [33–35, 64, 156]. Um resultado imediato que emerge destes cálculos é a natureza do defeito ou impureza como geradores de níveis rasos ou profundos no material. Assim, os cálculos referenciados acima permitem afirmar, por exemplo, que o Si, o C e o Mg geram níveis rasos no GaN, enquanto a vacância de Ga gera um nível profundo, atuando, portanto, como armadilha de portadores.

Determinar a natureza da impureza ou do defeito como gerador de portadores (ou armadilhas) de corrente no material não é suficiente para que se tenha um quadro completo de seu papel no semiconductor. Também é preciso saber se, de fato, um determinado defeito ou impureza ocorre no material, ou se a concentração dos mesmos é significativa na temperatura de crescimento ou na temperatura no qual tal defeito ou impureza é estabilizada. São dois os parâmetros que permitem estimar com que concentração um defeito (ou impureza) ocorre no material: a energia de formação do defeito ( $E_F$ ) e a entropia de formação do defeito ( $S_F$ ). O conhecimento destes dois parâmetros, que podem ser obtidos dos cálculos *ab initio* mencionados acima, permite determinar a concentração de um defeito no material. Se esta concentração for significativa, pode-se, em princípio, atribuir a este defeito um papel em um determinado fenômeno observado no material, o que pode torná-lo candidato a um gerador de portadores, a uma armadilha para elétrons ou buracos, a um estado inicial ou final de uma transição óptica, etc. É intuitivo que quanto maior a energia para formar um defeito ou impureza no cristal, maior a sua energia de formação e menor a concentração deste defeito ou impureza no material. O papel intuitivo da entropia de formação ( $S_F$ ) na determinação da concentração de defeitos e impurezas é menos óbvio, porém, pretendemos



mostrar como  $S_F$  participa da descrição das propriedades termodinâmicas do material com defeito ou impureza.

O sistema que pretendemos descrever do ponto de vista termodinâmico é bastante complexo. Trata-se de considerar um processo de crescimento epitaxial (MBE ou MOCVD) como sendo o de um filme do material em equilíbrio termodinâmico com um reservatório, que troca os átomos com o filme a uma certa temperatura  $T$  (temperatura de crescimento). Durante este processo defeitos são criados e estabilizados, e se a câmara de crescimento tiver fontes de impurezas (dopantes intencionais) estas também poderão ser criadas e estabilizadas. Para uma completa descrição deste sistema complexo devemos partir do potencial termodinâmico de Planck  $\Omega$ , dado por

$$\Omega = E + PV - TS - \sum_i \mu_i n_i. \quad (5.1)$$

Na expressão para  $\Omega$ ,  $E$  é a energia interna total do sistema,  $P$  é a pressão externa,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura na qual os defeitos (impurezas) são formados ou estabilizados, e  $S$  a entropia. Os valores  $n_i$  referem-se aos átomos trocados entre o filme e o reservatório e os  $\mu_i$  correspondem aos respectivos potenciais químicos. Um fato importante a considerar é que o defeito ou impureza pode ser estabilizado com uma carga  $q$ , que neste caso estaria trocando carga em equilíbrio com um reservatório de elétrons cujo potencial químico no material é a energia de Fermi ( $\varepsilon_f$ ). Neste caso uma das parcelas da somatória em  $\Omega$  seria  $n_i = \pm q\varepsilon_f$ . Os sinais  $\pm$  representam a referência para o nível de Fermi ( $\varepsilon_F$ ), que em geral é suposto como tendo o valor zero no topo da banda de valência. Se o sistema não envolvesse troca de átomos ou elétrons com os respectivos reservatórios ( $n_i = 0$ ), reconhecemos em  $\Omega$  o potencial termodinâmico energia livre de Gibbs e se, além disso, considerarmos para um *bulk* o valor  $P = 0$ ,  $\Omega$  recairia na conhecida expressão para a energia livre de Helmholtz.

A expressão para  $\Omega$  é geral, tendo sido aplicada pelo grupo teórico do LNMS no estudo da reconstrução da superfície do GaN cúbico crescido por MBE em GaAs (001) e no estudo da estabilidade de vacâncias e impurezas em BN cúbico [94,157,158]. Neste trabalho vamos nos concentrar em aplicar  $\Omega$  no estudo específico de defeitos intrínsecos, tipo vacâncias em GaN. Com

este intuito e lembrando que devemos calcular a diferença de  $\Omega$  para o sistema com e sem defeito, podemos escrever

$$\Delta\Omega(q) = \Delta E_D(q) - \Delta n_{Ga}\mu_{Ga} - \Delta n_N\mu_N \pm q\varepsilon_f - T\Delta S_D, \quad (5.2)$$

onde estamos considerando um filme de GaN tipo *bulk* ( $P = 0$ ) e o defeito (vacância) carregada com carga  $q$ .

Na expressão acima  $\Delta E_D(q)$  representa a energia interna do GaN com o defeito menos a energia interna do cristal perfeito. Usando os resultados de cálculos *ab initio* com supercélulas obtém-se imediatamente o valor de  $\Delta E_D(q)$

$$\Delta E_D(q) = E_D(q) - E_{GaN}, \quad (5.3)$$

onde  $E_D$  e  $E_{GaN}$  representam as energias das supercélulas com e sem o defeito, respectivamente. Além disso, os potenciais químicos  $\mu_{Ga}$  e  $\mu_N$  podem ser calculados a partir dos métodos *ab initio* mencionados acima, considerando fontes sólidas para o Ga e o N. Os valores  $\mu_{Ga}$  e  $\mu_N$  seriam obtidos da energia de formação do Ga metálico e do N sólido. Pode-se usar também o N atômico ou molecular como fonte de nitrogênio. Os cálculos teóricos permitem, portanto, obter uma contribuição importante para  $\Delta\Omega(q)$  que é a chamada energia de formação do defeito,  $E_F$ .

$$E_F(q) = \Delta E_D(q) - \Delta n_{Ga}\mu_{Ga} - \Delta n_N\mu_N \pm q\varepsilon_f. \quad (5.4)$$

O termo  $T\Delta S_D$  em (5.2) representa a contribuição devido a entropia vibracional do defeito para  $\Delta\Omega(q)$ .

$$\Delta S_D = S_D - S_{GaN}, \quad (5.5)$$

onde  $S_D$  e  $S_{GaN}$  representam as entropias do GaN com e sem o defeito, respectivamente. As alterações na densidade de estados vibracionais do cristal devido a formação do defeito, introduz esta contribuição da entropia para a energia livre do sistema.  $\Delta S_D$  é, portanto, o que chamaremos de entropia de formação do defeito,  $S_F$ . Desta forma,

$$\Delta\Omega = E_F - TS_F. \quad (5.6)$$

Portanto, podemos calcular a concentração de equilíbrio ( $C$ ) de um defeito a partir de

$$C = N_{\text{sítios}} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta\Omega}{k_B T}\right] \quad (5.7)$$

ou

$$C = N_{\text{sítios}} \text{Exp}\left[\frac{S_F}{k_B} - \frac{E_F}{k_B T}\right] \quad (5.8)$$

onde  $N_{\text{sítios}}$  é a concentração de sítios no cristal disponíveis para o defeito e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

A expressão (5.8) tem sido utilizada para determinar a concentração de defeitos nativos em GaN [71, 72, 159, 160]. Porém, sistematicamente a contribuição da entropia para  $C$ , ou seja, o termo  $S_F/k_B$  tem sido considerado muito pequeno e, portanto, desprezado nos cálculos. A energia de formação do defeito, dada pela expressão (5.4), tem sido considerada a contribuição relevante para determinar a concentração de defeitos no material. Desta forma, apenas os cálculos referentes a estrutura eletrônica do material com defeito é que determinam a estabilidade dos defeitos e impurezas na rede cristalina. As contribuições vibracionais relacionadas aos defeitos e impurezas tem um papel pouco importante na estabilidade destes defeitos e impurezas. É este exatamente o aspecto que queremos investigar neste Capítulo.

É interessante observar na literatura que a contribuição do termo  $S_F$  é considerada muito pequena, *a priori*, sem nenhuma justificativa. Por exemplo, na referência [71] os autores escrevem “Aqui, supomos um valor típico para  $S_F$  de  $6 k_B$  para todos os defeitos estudados. Desde que as energias de formação de defeitos em GaN são maiores que a contribuição entrópica usual ( $4-10 k_B$ ), esta escolha não afeta significativamente os resultados”. Não há referência sobre estes dados no artigo e não encontramos na literatura a origem destes valores. Existem de fato dois cálculos publicados de  $S_F$  para a vacância de Si que mostram valores em torno de  $2,5 k_B$ , onde não existe alteração nas ligações químicas entre primeiros e segundos vizinhos da mesma [161]. Se estas ligações são enfraquecidas (*back bonds weakening*) os autores mostram que  $S_F$  pode atingir valores com cerca de  $10 k_B$  [162]. Entretanto, os nitretos são materiais bem diferentes do Si, com ligações químicas mais fortes e parâmetros de rede muito menores. Portanto, é de muita importância uma

tentativa de estimar  $S_F$  para defeitos em nitretos, dando ou não respaldo para estes importantes estudos de estabilidade dos mesmos nestes materiais.

Escolhemos para relatar nesta Tese os resultados que obtivemos para a entropia de formação da vacância de nitrogênio ( $V_N$ ) em GaN. A principal motivação para a escolha deste defeito nativo vem do fato dele estar envolvido em uma controvérsia que vem sendo foco de atenção nos últimos anos. É bem sabido que os nitretos, como o GaN, InN, AlN, etc... apresentam uma alta concentração de elétrons quando são crescidos, por exemplo, por MBE ou MOCVD [57,71,72]. A origem desta atividade  $n$  no material *as grown* tem sido objeto de discussão e controvérsia na literatura [163]. Inicialmente  $V_N$  foi considerado como um gerador destes portadores tipo- $n$ . Como é aceitável que  $V_N$  aparece durante o crescimento devido a alta pressão de equilíbrio do nitrogênio na temperatura de crescimento (tipicamente 1500°C), então este defeito nativo tem sido o candidato a produzir o material dopado. Além disso, cálculos teóricos de estrutura eletrônica mostram que  $V_N$  de fato produz um nível raso ou ressonante com a banda de condução ocupada com um elétron. Todavia, cálculos da energia de formação de  $V_N$  em GaN nas condições em que o material é tipo- $n$  (o nível de Fermi ( $\varepsilon_F$ ) está próximo ao fundo da banda de condução) dá o valor de cerca de 4 eV para  $E_F$  [71,72]. Utilizando a expressão (5.8), desprezando a contribuição de  $S_F$ , obtemos uma concentração de vacâncias de nitrogênio no material em torno de  $10^9\text{cm}^{-3}$ . Esta concentração de defeitos é desprezível, mostrando que  $V_N$  não pode ser a origem da alta concentração tipo- $n$  ( $10^{18}$ - $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) encontrada no material. Alguns autores atribuem a contaminação da câmara de crescimento com oxigênio como sendo a razão desta alta dopagem intrínseca [70]. Vamos agora incluir o valor limite superior  $10 k_B$ , admitido *a priori* por alguns pesquisadores. Neste caso o valor da concentração de  $V_N$  será da ordem de  $10^{14}\text{cm}^{-3}$ , o que é ainda uma concentração muito pequena não alterando a conclusão de que  $V_N$  não desempenha nenhum papel na dopagem residual. Porém, se  $S_F$  atingir o valor  $20 k_B$  a concentração  $C$  passará a ser de  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  o que, fornecendo cada  $V_N$  um elétron para a banda de condução, muda completamente a interpretação dos resultados. É fundamental, portanto, ter neste momento uma estimativa de  $S_F$ . Na seção seguinte calcularemos, usando

nosso modelo  $VFF$  associado ao formalismo da Função de Green, a entropia de formação da vacância de N em GaN. Apesar de podermos calcular  $S_F$  em qualquer temperatura, vamos adotar o regime de temperaturas altas uma vez que o crescimento dos filmes se processam a temperaturas de mais de 1000°C, principalmente por MOCVD.

## 5.1 Obtenção de $S_F$ em Altas Temperaturas

Nesta seção iremos descrever a metodologia usada para calcular a entropia de formação de um defeito no cristal a altas temperaturas [88, 93]. Antes porém, é necessário fazer a consideração de um sistema de  $N$  osciladores harmônicos que sejam pouco interagentes e que estejam vibrando a uma determinada frequência. Para a obtenção da  $S_F$  deste sistema utilizaremos conceitos de mecânica estatística e termodinâmica, aplicados a um sistema de partículas distinguíveis e fracamente interagentes.

Supondo que a frequência de vibração de um único oscilador harmônico do cristal seja  $\omega$ , a função de partição para este oscilador será [164]

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}, \quad (5.9)$$

com a energia do oscilador sendo dada por

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (5.10)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck. Substituindo a equação (5.10) na (5.9) teremos

$$Z = e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \left[ 1 + e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} + e^{-2\frac{\hbar \omega}{k_B T}} + e^{-3\frac{\hbar \omega}{k_B T}} + \dots \right]. \quad (5.11)$$

Considerando o fato da razão na progressão geométrica acima ser menor que 1, a função de partição pode ser reescrita de uma forma particularmente simples, dada pela equação

$$Z = \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}. \quad (5.12)$$

A partir da representação termodinâmica para a energia livre de Helmholtz do oscilador harmônico ( $F = -k_B \ln(Z)$ ) teremos

$$F = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right). \quad (5.13)$$

Porém, é necessário considerar a presença de  $Np$  osciladores harmônicos independentes no cristal, ou seja,

$$F = \sum_{\alpha} \left[ \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2} + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T}} \right) \right], \quad (5.14)$$

onde a soma em  $\alpha$  é realizada sobre os  $3Np$  modos normais de vibração do cristal. No limite de altas temperaturas podemos considerar a condição  $\hbar\omega_{\alpha} \ll k_B T$ , possibilitando uma simplificação do argumento do logaritmo presente na equação (5.14)

$$1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T}} \simeq \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T}, \quad (5.15)$$

que resulta em

$$F = \sum_{\alpha} \left[ \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2} + k_B T \ln \left( \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T} \right) \right]. \quad (5.16)$$

Para determinar a entropia vibracional do cristal a partir da função de Helmholtz, devemos calcular  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ . Derivando a equação (5.16) em relação à temperatura obtemos

$$\frac{S}{k_B} = \sum_{\alpha} \left[ 1 - \ln \left( \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T} \right) \right], \quad (5.17)$$

fornecendo um acesso direto a entropia vibracional do cristal perfeito, lembrando que a somatória em  $\alpha$  é feita sobre todos os modos vibracionais que possam caracterizar o sistema cristalino.

Com a introdução de um defeito no cristal, as frequências de vibração do sistema alteram-se e como consequência há uma mudança na respectiva entropia, que também pode ser calculada por uma forma equivalente a (5.17),

$$\frac{S'}{k_B} = \sum_{\alpha'} \left[ 1 - \ln \left( \frac{\hbar\omega_{\alpha'}}{k_B T} \right) \right], \quad (5.18)$$

onde a soma em  $\alpha'$  é realizada sobre os  $3Np$  modos normais de vibração do cristal com defeito. Partindo da equação da entropia para o cristal com defeito e para o cristal perfeito, a entropia de formação do defeito ( $S_F$ ) será

$$\frac{S_F}{k_B} = \frac{S' - S}{k_B} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \ln(\omega_{\alpha}^2) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha'} \ln(\omega_{\alpha'}^2) \quad (5.19)$$

que pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{S_F}{k_B} = & -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[ \sum_{\alpha'} \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha'}^2) \right] \ln(\omega^2) d\omega^2 \\ & + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[ \sum_{\alpha} \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha}^2) \right] \ln(\omega^2) d\omega^2, \end{aligned} \quad (5.20)$$

já que

$$\int_0^{\infty} \left[ \sum_{\alpha} \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha}^2) \right] \ln(\omega^2) d\omega^2 = \sum_{\alpha} \ln(\omega_{\alpha}^2). \quad (5.21)$$

De acordo com a equação (A.8) podemos definir uma variação na densidade de estados vibracionais como sendo

$$\delta n(\omega^2) = \sum_{\alpha'} \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha'}^2) - \sum_{\alpha} \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha}^2). \quad (5.22)$$

Partindo desta expressão (5.22), permite reescrever a (5.20) como

$$\frac{S_F}{k_B} = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \ln(\omega^2) \delta n(\omega^2) d\omega^2. \quad (5.23)$$

Integrando por partes a equação acima é possível encontrar uma nova forma para expressar  $S_F$

$$\frac{S_F}{k_B} = -\frac{1}{2} \ln(\omega^2) \delta N(\omega^2) \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\delta N(\omega^2)}{\omega^2} d\omega^2, \quad (5.24)$$

onde  $\delta N(\omega^2)$  é a variação total do número de estados do cristal

$$\delta N(\omega^2) = \int_0^{\omega^2} \delta n(\omega^2) d\omega^2, \quad (5.25)$$

onde utilizamos o fato de que o número de estados tanto do cristal perfeito, quanto daquele com defeito, é conservado. Desta forma, a expressão (5.24) é escrita como:

$$\frac{S_F}{k_B} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\delta N(\omega^2)}{\omega^2} d\omega^2. \quad (5.26)$$

## 5.2 Cálculo da Entropia de Formação de Vacâncias no GaN Cúbico

A Figura 5.1 (A) procura representar um aglomerado de 17 átomos com suas ligações entre primeiros vizinhos, correspondente a uma estrutura *zinc-blende*, onde a impureza ocuparia a posição central no aglomerado. De acordo com cálculos realizados no Capítulo anterior, a presença de uma impureza ou defeito na rede cristalina, origina uma alteração local no valor das ligações entre os átomos. Considerando que o defeito seja uma vacância, as ligações ao seu redor tendem a se reestruturar, já que quando o átomo é retirado as suas respectivas ligações (“molas”) também desaparecem. Esta reestruturação têm origem na redistribuição de cargas dentro da estrutura cristalina, o que leva ao fortalecimento das ligações já existentes entre os primeiros vizinhos da vacância, induzindo mudanças nos comprimentos das ligações, com a conseqüente modificação das posições de equilíbrio dos átomos.

Para realizar o cálculo da entropia de formação da vacância, a partir de nosso modelo de interação, é necessário considerar estas mudanças no valor e na estrutura das ligações, que são resultantes das ligações quebradas (*dangling bonds*). A Figura 5.1 (B) procura representar estas possíveis alterações no valor das interações entre os átomos, que são destacadas pelas ligações entre os primeiros vizinhos. Antes de dar continuidade, devemos lembrar que devido ao fato do nosso modelo de interação levar em conta as ligações entre um átomo e seus segundos vizinhos, no *bulk* os primeiros vizinhos do átomo central já estão ligados entre si pelas constantes de força  $\alpha_2$  e  $\beta_2$ . Desta forma, a Figura 5.1 (B) procura descrever, com a apresentação de ligações entre primeiros vizinhos, uma possível alteração no valor das constantes  $\alpha_2$  e  $\beta_2$  para o caso da presença de vacâncias.

Para estudar a influência da vacância na  $S_F$  iremos diferenciar as ligações no aglomerado em dois tipos: aquelas que ocorrem entre os primeiros vizinhos da vacância, que serão representadas por  $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$ , e aquelas entre os primeiros vizinhos da vacância e os demais átomos do cristal, que representaremos por  $\alpha''_1$ ,  $\beta''_1$ ,  $\alpha''_2$  e  $\beta''_2$ .

Comparando as Figuras 5.1 (A) e 5.1 (B), podemos verificar que dentro



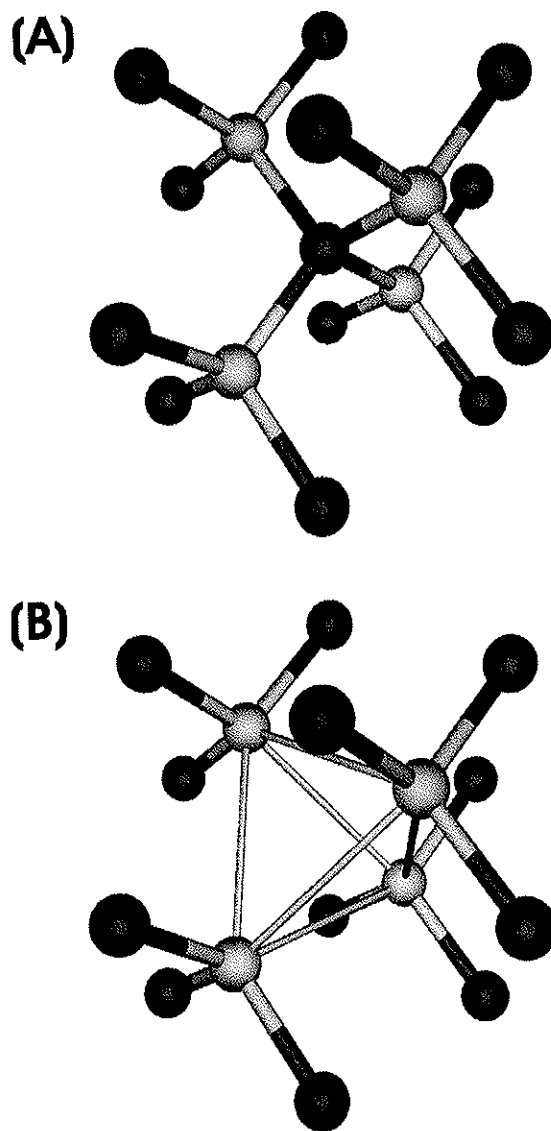


Figura 5.1: (A) Aglomerado de 17 átomos com simetria  $T_d$  referente a uma estrutura zinblendé; (B) aglomerado com uma vacância central, que seria responsável por uma reestruturação nas ligações, representadas pelas novas ligações, onde procura-se evidenciar um possível fortalecimento das ligações entre os primeiros vizinhos da vacância.

do modelo de interação simétrica, a ausência de um átomo não altera a simetria do sistema. Neste caso, tanto o aglomerado referente ao cristal perfeito, quanto aquele com a vacância apresentam a simetria pontual  $T_d$ . Dentro de nosso modelo de interação devemos considerar que as ligações entre os primeiros vizinhos da vacância e os demais átomos sejam afetadas igualmente, proporcionando uma relaxação simétrica. Desta forma, como a simetria espacial do aglomerado não se altera pela exclusão de um átomo, a representação irredutível continuará a ser dada por,

$$\Gamma_{aglom} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E \oplus 5T_1 \oplus 8T_2. \quad (5.27)$$

No cálculo da densidade local de estados vibracionais do cristal perfeito é necessário utilizar a expressão,

$$n^o(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} Tr [Im [G^o(\omega^2)]], \quad (5.28)$$

cuja matriz Função de Green do cristal perfeito ( $G^o$ ) contém toda a informação ligada às representações irredutíveis presentes na equação (5.27). Para determinar a densidade local de estados do cristal com defeito ( $n$ ) é necessário utilizar a mesma expressão, porém, com o uso da Função de Green referente ao aglomerado com a vacância ( $G$ ). Portanto, baseado no conhecimento da Função de Green do cristal perfeito e do cristal perturbado é possível calcular a variação na densidade local de estados devido a formação da vacância ( $\delta n_V$ ) a partir de

$$\delta n_V(\omega^2) = n(\omega^2) - n^o(\omega^2). \quad (5.29)$$

Considerando que a integral de  $n^o(\omega^2)$  e  $n(\omega^2)$  sobre as possíveis frequências vibracionais, dentro da primeira zona de Brillouin, representam respectivamente o número de modos do aglomerado relativos ao cristal perfeito e ao cristal perturbado, a integral

$$\Delta N_V = \int n(\omega^2) d\omega^2 - \int n^o(\omega^2) d\omega^2, \quad (5.30)$$

fornece como resultado a variação no número de modos vibracionais relativos a presença do defeito.

Antes de iniciar os cálculos da entropia de formação utilizando as equações obtidas na seção 5.1, é necessário estipular uma representação para a vacância dentro de nosso modelo de interação, que possibilite tanto a obtenção da matriz  $\Delta L$ , quanto o cálculo da entropia de formação.

Como na Ref. [88], testamos três possíveis representações para a vacância dentro de nosso modelo de interação. Na primeira representação, o átomo central do aglomerado é mantido em sua posição original e suas ligações com os demais átomos da rede são cortadas, desta forma, a ausência de ligações com o átomo central caracterizaria a presença de uma vacância. Na segunda representação, a vacância seria simulada pela retirada do átomo central do aglomerado, mantendo as ligações antes existentes entre este e o cristal. Na terceira representação, a vacância seria simulada pela retirada tanto do átomo central, quanto de suas ligações com os demais átomos.

Como cada átomo do aglomerado corresponde a três modos vibracionais, a ausência de um átomo (vacância) resultaria em uma redução no número de modos do aglomerado, ou seja, no aglomerado de 17 átomos o número de modos seria igual a 51, enquanto no aglomerado com a vacância o número de modos esperado seria 48. Entretanto, a criação de uma vacância não implica que um átomo seja retirado da matriz cristalina, portanto, o número total de modos deve permanecer o mesmo, para isto o átomo, que originou a vacância, deve ser simulado como estando no *kink* do *bulk*.

A Tabela V.1 refere-se a cálculos realizados para o GaN, com o objetivo de determinar qual representação resultaria na melhor descrição da vacância no GaN. Para realizá-los foi considerado que, excetuando as ligações que estariam associadas ao átomo substituído pela vacância, as demais ligações apresentariam o mesmo valor que as do *bulk*.

Com base nos resultados obtidos para a variação do número de modos vibracionais, presentes na Tabela V.1, a representação que melhor reproduz a presença da vacância no GaN é aquela no qual o átomo central é mantido fixo, enquanto suas ligações são desconsideradas. Este resultado, referente à primeira representação, mostra, como esperado, que a vacância é responsável pelo desaparecimento de 3 modos de vibração no aglomerado. Estes resultados estão em acordo com aqueles encontrados para o Si e para o GaAs,

Tabela V.1:  $\Delta N_V$  obtidos utilizando a primeira, segunda e terceira representações, aplicadas ao cálculo do número de modos vibracionais do GaN com uma vacância central. O  $\Delta N_V$  representa a variação no número de modos entre o cristal com defeito e o cristal perfeito. As representações são definidas no texto.

	$\Delta N_V$
primeira representação	-3,0
segunda representação	-3,6
terceira representação	-4,5

nos quais o modelo de interação utilizava somente dois parâmetros, devido ao fato de considerarem somente interações entre primeiros vizinhos.

Considerando que a presença da vacância altera a distribuição de cargas no aglomerado e conseqüentemente o valor local das constantes de força, foi necessário incrementar na matriz  $\Delta \mathbf{L}$  a possibilidade de retirar todas as ligações entre o átomo central e seus vizinhos e, de alterações nas constantes de força entre os átomos mais próximos do defeito.

Para representar o aglomerado com a vacância, de acordo com a Figura 5.1 (B), na matriz  $\Delta \mathbf{L}$  foi necessário diferenciar as constantes de força entre os primeiros vizinhos da vacância, das constantes de força dos demais átomos da rede cristalina, já que as ligações pendentes, devido a ausência do átomo central, poderiam alterar tais ligações de forma independente.

A partir da matriz  $\Delta \mathbf{L}$ , realizamos testes para verificar qual o comportamento da entropia com o aumento no valor das constantes de força ( $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$ ) que ligam entre si os primeiros vizinhos da vacância. A partir destes cálculos concluímos que a variação da entropia de formação apresenta um comportamento decrescente tanto para o aumento da constante de força de estiramento, quanto com o aumento da constante de força angular, separadamente. Desta forma, assumimos nos cálculos de  $S_F$  uma variação proporcional para ambas as constantes de força que ligam os primeiros vizinhos do defeito, cujos valores serão descritos por meio de um fator de escala,

de acordo com as equações (4.9) e (4.10).

Na Tabela V.2,  $S_F$  foi calculada considerando a primeira representação, onde as constantes de força de ligação entre o defeito e seus vizinhos são retiradas. O cálculo de  $S_F$  foi realizado para diferentes valores de constantes de força entre primeiros vizinhos, ou seja, alteramos os valores das constantes de força  $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$ , de forma que o menor valor das ligações correspondesse às constantes de força do *bulk* ( $s=0$ ). Os fatores de escala ligados a  $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$  indicam a variação destas constantes de força em relação às do *bulk*. Nestes cálculos foi considerado que as constantes de força entre os primeiros e os demais vizinhos da vacância não variariam em relação às constantes do *bulk*.

Tabela V.2: *Variação da Entropia de Formação ( $S_F$ ) da vacância de nitrogênio em GaN. Nestes cálculos realizou-se uma variação nas constantes de força que ligam os primeiros vizinhos da vacância, representada pelo fator de escala ( $s$ ), enquanto as ligações com os outros átomos do cristal foram mantidas iguais às do *bulk*.*

Fator de Escala ( $s$ )	$S_F$ ( $k_B$ )
0,00	2,27
0,39	2,09
0,78	1,93
1,17	1,71
1,56	1,47
1,95	1,20
2,34	0,94

Supondo que a frequência média de vibração dos átomos de uma rede pudesse ser representada pela seguinte equação integral,

$$\ln \bar{\omega} = \int \ln(\omega) \eta(\omega) d\omega, \quad (5.31)$$

a redução na entropia de formação da vacância com o aumento no valor das constantes de força entre os primeiros vizinhos, observada na Tabela V.2,

poderia ser entendida em termos da expressão

$$\Delta S_F = k_B \ln \left( \frac{\bar{\omega}}{\bar{\omega}'} \right), \quad (5.32)$$

onde  $\bar{\omega}$  e  $\bar{\omega}'$  representam as frequências médias dos fônons no cristal perfeito e no cristal com defeito, respectivamente. A partir da expressão (5.32) e dos dados da Tabela V.2, podemos concluir que a redução no valor da entropia de formação é resultado do deslocamento da densidade de estados vibracionais do cristal perturbado para a região de alta energia, com o aumento do valor das constantes de força entre primeiros vizinhos.

O aparente contraste entre o comportamento da  $S_F$  no GaN em relação a  $S_F$  do Si, que apresenta uma entropia crescente até um determinado limite, com o aumento da constante de força [93], está provavelmente associado a simetria adotada para nosso sistema, que difere daquela utilizada no cálculo da  $S_F$  do Si.

O objetivo da Figura 5.2 é mostrar o comportamento da densidade de estados vibracionais do cristal com uma vacância de nitrogênio em GaN (linha contínua) em relação a densidade de estados do GaN (linha tracejada). Para o cálculo da densidade de estados referente a linha contínua foi considerado que as ligações entre os primeiros vizinhos da vacância são as mesmas do *bulk* ( $s=0$ ), enquanto as demais ligações são mantidas com o mesmo valor que no *bulk*. Nesta Figura fica evidente que a principal alteração na densidade de estados vibracionais, proporcionada pela presença da vacância, em relação ao cristal perfeito, está presente na região de alta frequência, que corresponde a faixa dos ramos ópticos. Esta redução demonstra que no GaN o nitrogênio é o principal responsável pela formação destes ramos.

A Figura 5.3 foi gerada com a intenção de mostrar qual o comportamento da entropia de formação, não só em relação a variação nas constantes de força entre os primeiros vizinhos da vacância ( $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$ ), representada por alterações no valor do fator de escala, mas também em relação à possíveis variações nas constantes de força entre os primeiros vizinhos da vacância e os demais átomos ( $\alpha'_1$ ,  $\beta'_1$ ,  $\alpha'_2$  e  $\beta'_2$ ). Para quantificar a variação das constantes de força dos primeiros vizinhos da vacância em relação aos demais átomos utilizamos a representação  $\delta$ , que designa uma variação percentual destas constantes de

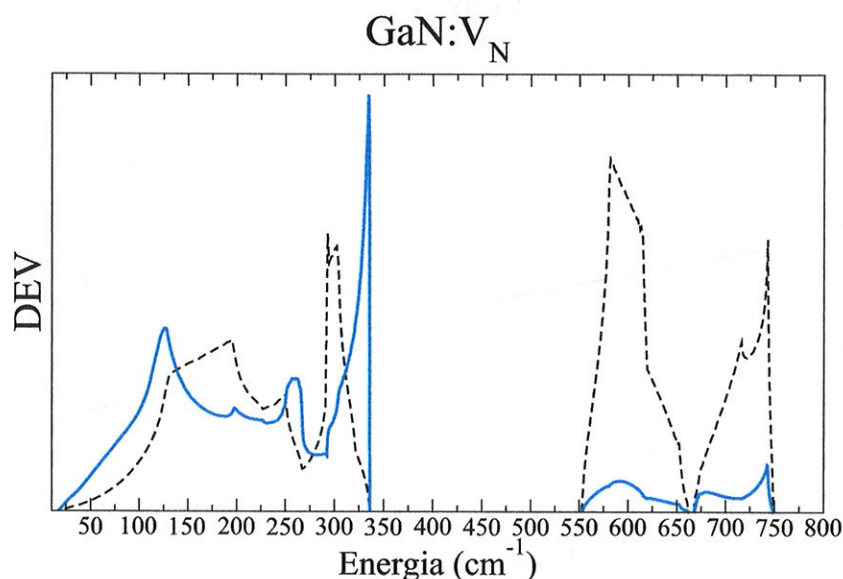


Figura 5.2: A linha tracejada representa a densidade local de estados vibracionais (DEV) do GaN, enquanto a linha contínua representa a densidade local de estados do cristal com defeito (GaN:V<sub>N</sub>). Onde a vacância é descrita pela presença do átomo com a quebra de suas ligações com os demais átomos do aglomerado.

força. Por exemplo, a linha verde tem seu comportamento dado por uma variação das constantes de força entre os primeiros vizinhos da vacância que vai do valor referente ao do *bulk* ao dobro deste valor, enquanto é considerado que as constantes entre os primeiros vizinhos e os demais átomos apresentam uma redução de -10% no valor de suas constantes.

Na Figura 5.3, a entropia é calculada simulando o enfraquecimento nas constantes de mola que ligam os primeiros aos demais vizinhos da vacância e o fortalecimento das ligações entre os primeiros vizinhos, sem considerar qualquer mudança nas posições dos átomos. De acordo com este gráfico, a redução no valor percentual de  $\delta$  faz com que haja um aumento gradativo no valor da entropia. De acordo com a literatura, quando as constantes de força que ligam os primeiros aos segundos vizinhos da vacância são atenuadas, a resposta da rede torna-se mais suave, já que as frequências de vibrações locais

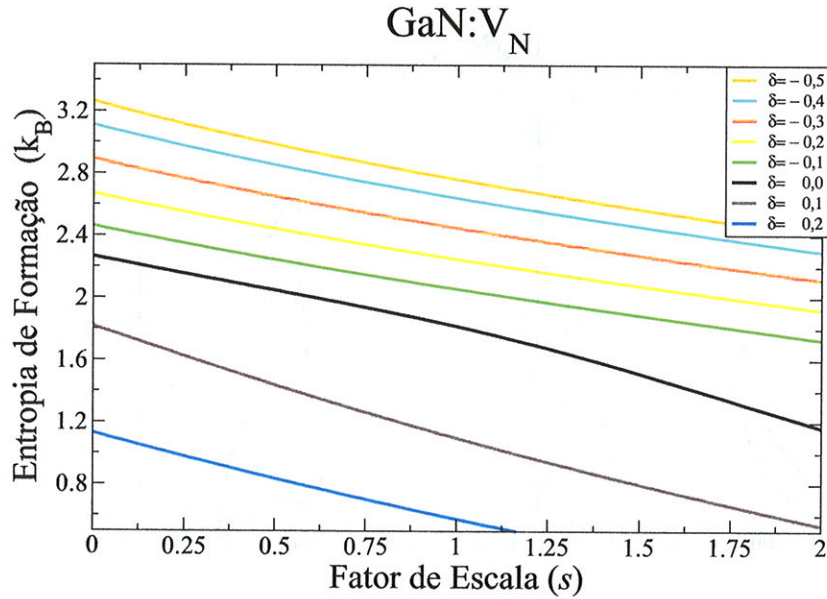


Figura 5.3: Cálculo da variação da entropia de formação ( $S_F$ ) em função do aumento das constantes de força entre os primeiros vizinhos da vacância (representadas por  $s$ ) e da alteração percentual das constantes de força que ligam os primeiros vizinhos aos outros átomos do cristal (representadas por  $\delta$ ).

se deslocam para a região de baixa energia, o que provoca um aumento na entropia [161], fato que está em acordo com nossos resultados. Para reduções ainda maiores das ligações entre os primeiros vizinhos e os demais átomos, a entropia começa a apresentar um comportamento decrescente, que também é observado com o aumento percentual destas ligações.

O comportamento ligeiramente diferente da entropia para  $\delta > 0$  é resultante de uma redução gradual de  $\Delta N_V$  para valores abaixo de -3,0, indicando que nestes casos o modelo deixa de representar uma vacância ideal. O comportamento crescente da entropia de formação da vacância para  $\delta$  entre 0 e -0,5 demonstra, segundo a expressão (5.32), que a frequência média de vibração se reduz com a diminuição da interação entre primeiros e os demais vizinhos da vacância, ou seja, nestes casos há um deslocamento da densidade de estados para as regiões de baixa energia.



Na linha correspondente a  $\delta=-0,5$ , encontra-se o valor máximo para a entropia do sistema, que está em torno de  $3,3 k_B$ . Este resultado indica que nos cálculos termodinâmicos, onde são considerados interações eletrônicas, o termo que possui a entropia de formação pode ser desconsiderado, já que  $TS_F$  continua a representar um valor pequeno quando comparado às energias da ordem de alguns eV.

No caso de vacâncias de nitrogênio em AlN e InN, o comportamento observado para a entropia de formação é o mesmo, porém, com valores ainda menores para a entropia, o que continua a justificar a ausência da entropia no cálculo das concentrações de defeitos.

### 5.3 Conclusão

A partir das expressões que descrevem a entropia de formação em função da variação da densidade de estados vibracionais, obtidas por meio do método das Funções de Green, foi possível determinar o comportamento de  $S_F$  para o caso de uma vacância de nitrogênio em GaN, AlN e InN. A partir dos cálculos realizados concluímos que a vacância ideal dentro de nosso modelo de interação é representada considerando apenas a ausência das ligações antes existentes entre o átomo central do aglomerado e seus vizinhos. Verificamos que, de acordo com este modelo, a entropia de formação da vacância decresce com o aumento no valor das ligações entre os primeiros vizinhos da vacância e aumenta com a redução no valor das ligações entre os primeiros vizinhos e os demais átomos do cristal com defeito, sendo que este comportamento está em acordo com aquele observado para a vacância de Silício. De acordo com nossos resultados, a entropia de formação apresenta seu valor máximo em torno de  $3,3 k_B$ , para o caso onde  $s=0$  e  $\delta=-0,5$ . Este resultado indica que a entropia vibracional pouco interfere no cálculo da concentração de defeitos, justificando o fato de que sua ausência pouco altera as conclusões nos cálculos termodinâmicos já realizados. Realizando os mesmos cálculos para a vacância de nitrogênio em AlN e InN, verificamos o mesmo comportamento para a  $S_F$ , porém, com valores ainda menores.

## Conclusões e Perspectivas

Utilizamos neste trabalho um modelo de interação baseado no método do *Valence Force Field (VFF)*, juntamente com o método da soma de Ewald, para obter o espectro de fônons dos nitretos do grupo III (BN, AlN, GaN e InN) tanto na estrutura cúbica (*zincblende*), como na hexagonal (*wurtzite*). Os parâmetros utilizados para determinar as propriedades vibracionais dos nitretos do grupo III foram obtidos com o auxílio de cálculos *ab initio* referentes às energias dos fônons em pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Utilizamos para isto o método *Density-Functional Perturbation Theory*. Os espectros de fônons obtidos estão em boa concordância com os resultados de cálculos *ab initio* disponíveis na literatura. Para efeitos de comparação, calculamos o espectro de fônons do Si, do GaAs e do diamante cúbico. Também aplicamos o modelo ao cálculo do espectro de fônons do diamante hexagonal, que até o momento não havia sido calculado (carbono lonsdaleite).

O formalismo da Função de Green foi utilizado para obter a densidade de estados vibracionais dos semicondutores analisados neste trabalho. Para ter acesso aos elementos da matriz da Função de Green, foi necessário calcular os componentes dos auto-vetores da matriz dinâmica para uma rede muito densa de pontos  $\vec{k}$  na zona de Brillouin. A soma no espaço  $\vec{k}$ , envolvida na definição dos elementos de matriz da Função de Green, foi transformada em uma integral numérica, em setores da zona de Brillouin, conforme a simetria do cristal, sendo a densidade de estados calculada a partir da componente imaginária da Função de Green.

Os espectros de fônons, bem como as correspondentes densidades de estados vibracionais dos nitretos binários, calculados neste trabalho, são previsões importantes para futuras experiências, já que atualmente só existem

resultados experimentais para o espectro de fônons do GaN hexagonal obtidos por espectroscopia de raios-X, conforme descrito na Ref. [134]. Nossos resultados teóricos para o GaN hexagonal estão em muito boa concordância com os dados destas experiências.

Para determinar o comportamento vibracional que leva ao aparecimento dos fônons *one-mode* e *two-mode* nas ligas de *c*-InGaN e *c*-AlGaN, utilizamos o modelo de interação elaborado por nós. Os parâmetros intermediários referentes a cada concentração, obtidos a partir da lei de Vegard, propiciaram o cálculo do comportamento dos fônons  $TO_{\Gamma}$  e  $LO_{\Gamma}$  para as ligas estudadas, da densidade de estados referentes a determinadas concentrações e do fônion  $TO$ , denominado *AlN-like*, que surge na liga AlGaN. O bom acordo entre os nossos resultados com os experimentais, obtidos na literatura e pelo grupo do LNMS, indicam que os fônons em  $\Gamma$  no InGaN apresentam um comportamento do tipo *one-mode*, enquanto para o AlGaN os fônons apresentam um comportamento do tipo *two-mode* parcial. De acordo com nossos resultados, o surgimento do novo fônion no AlGaN está ligado ao comportamento do vetor de polarização e, mesmo considerando um comportamento linear para as constantes de força e para a carga elétrica efetiva, o comportamento dos fônons ópticos não é totalmente linear com a variação da concentração.

Utilizamos o método da Função de Green para estudar os modos vibracionais associados às impurezas de As e C em GaN. Mostramos que os modos que surgem na região de baixa energia do espectro Raman do GaN:As, especificamente em 218, 233, 244 e 121 e 188  $\text{cm}^{-1}$  são induzidos pelo As substituindo o N no composto. Estes resultados são compatíveis com a redução da intensidade das ligações entre o As e o Ga quando comparadas com as ligações do N com o Ga. Isto é esperado uma vez que as ligações do As com o Ga no GaN são semelhantes àquelas envolvendo o As e o Ga no GaAs.

Considerando uma provável similaridade local entre o C ocupando a posição do As no GaAs ( $\text{GaAs:C}_{\text{As}}$ ), com a suposta ocupação substitucional do C na posição que seria do N no GaN ( $\text{GaN:C}_{\text{N}}$ ), procuramos determinar o valor das ligações da impureza de C no GaAs, que seriam responsáveis pelo modo experimental observado em 582,4  $\text{cm}^{-1}$ , presente em amostras de GaAs dopadas com C. O resultado desta pesquisa foi que o C liga-se fortemente ao

Ga no GaAs dando origem a um modo localizado, que representa exatamente o modo experimental.

Para determinar a posição ocupada pela impureza de C no GaN, consideramos o resultado obtido para o valor das ligações do C no GaAs, o Método das Funções de Green e evidências experimentais de medidas de espectroscopia Raman realizadas pelo grupo do LNMS. O resultado deste trabalho demonstrou que o modo detectado em  $584\text{ cm}^{-1}$ , a partir da análise de amostras de GaN dopadas com C e As, é obtido diretamente da ocupação substitucional relativa ao N no GaN. Com o cálculo teórico, verificamos que este modo origina-se de alterações não somente no valor das ligações da impureza, mas também no valor das ligações dos primeiros vizinhos da impureza com os demais átomos do cristal.

A proximidade no valor das constantes de força e a carga elétrica efetiva entre os nitretos cúbicos e os hexagonais, juntamente com a semelhança estrutural até segundos vizinhos, indicam que os resultados obtidos no estudo das propriedades vibracionais dos nitretos cúbicos, de impurezas ou defeitos na rede cristalina, podem ser aplicados aos nitretos hexagonais.

Para determinar a ordem de grandeza da entropia de formação de vacâncias de nitrogênio em GaN e a influência desta grandeza no cálculo da concentração de vacâncias, utilizamos o modelo de interação proposto, o Método das Funções de Green e a expressão que possibilita encontrar a respectiva entropia de formação. Simulando as ligações entre os primeiros vizinhos da vacância por um fator de escala e as ligações dos primeiros vizinhos da vacância com os demais átomos por um parâmetro que representa a variação percentual destas ligações, verificamos que a entropia de formação de vacâncias diminui com o fortalecimento das ligações entre os primeiros vizinhos e aumenta com o enfraquecimento das demais ligações, sendo que a máxima entropia encontrada para GaN: $V_N$  foi de aproximadamente  $3,3 k_B$ , que ainda representa um valor pequeno para ser considerado no cálculo da concentração destes defeitos, quando comparada à respectiva energia de formação.

Apesar da Teoria Clássica do Cristal Harmônico ser extremamente útil no estudo das propriedades vibracionais, uma das dificuldades em sua aplicação está na construção da matriz dinâmica. Por este motivo, como perspectiva,

temos a elaboração de uma matriz dinâmica generalizada, que permitiria, entre outras coisas, o estudo das propriedades vibracionais de ligas quaternárias, que vem sendo objeto de pesquisas [29, 165, 166]. Uma outra possibilidade a ser explorada por esta generalização da matriz dinâmica está na construção de uma grande célula unitária, que possibilitaria o estudo das propriedades vibracionais não só de uma impureza ou defeito na rede cristalina, mas também de um aglomerado de defeitos ou impurezas, onde os modos provenientes da presença destes, seriam obtidos com a diferença entre a densidade de estados vibracionais do cristal perturbado com o cristal perfeito, representando, desta forma, um método alternativo ao Método das Funções de Green.

Com o intuito de ampliar o leque de conhecimento sobre o comportamento da entropia de formação da vacância de N em GaN, é possível realizar, como perspectiva, uma alteração na equação que descreve a entropia em função das frequências relativas aos modos de vibração, de forma a considerar explicitamente a temperatura, fato que pode abrir caminho para a obtenção de resultados interessantes no estudo de defeitos nos semicondutores.

Também temos como objetivo a publicação em revistas especializadas dos resultados obtidos durante a execução do projeto de doutoramento.

# Apêndice A

## Função de Green

Para obtermos a densidade de estados vibracionais do cristal perfeito partimos dos elementos da matriz da Função de Green dados pela expressão (1.35).

Para solucionar o problema da singularidade nos pontos onde  $\omega = \omega_\eta(\vec{k})$  é necessário a introdução de uma pequena parte imaginária junto ao argumento, isto é, substituiremos  $\omega^2$  por  $\omega^2 + i\varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é um valor infinitesimal positivo [167]. Fazendo a devida substituição teremos,

$$G_{ij}^o(lK, l'K'; \omega^2) = \frac{1}{F\sqrt{M_K M_{K'}}} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{k, \eta} \frac{W_i(K|\vec{k}\eta)W_j^*(K'|\vec{k}\eta)}{\omega^2 + i\varepsilon - \omega_\eta^2(\vec{k})} \times e^{i\vec{k}[\vec{R}(lK) - \vec{R}(l'K')]}. \quad (\text{A.1})$$

Utilizando a identidade

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x), \quad (\text{A.2})$$

onde a função  $P$  é dada por

$$P\left(\frac{1}{x}\right) = \begin{cases} \frac{1}{x} & x \neq 0 \\ 0 & x = 0 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

teremos,

$$G_{ij}^o(lK, l'K'; \omega^2) = \frac{1}{F\sqrt{M_K M_{K'}}} \left[ P \left( \sum_{k,\eta} \frac{W_i(K|\vec{k}\eta)W_j^*(K'|\vec{k}\eta)}{\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})} \times e^{i\vec{k}[\vec{R}(lK) - \vec{R}(l'K')]} \right) - i\pi \sum_{k,\eta} W_i(K|\vec{k}\eta)W_j^*(K'|\vec{k}\eta) \times \delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})) e^{i\vec{k}[\vec{R}(lK) - \vec{R}(l'K')]} \right]. \quad (A.4)$$

Os próximos passos serão dados no sentido de mostrar a relação entre a matriz  $G^o$  e a densidade de estados. Iremos mostrar que a densidade de estados está ligada ao traço da parte imaginária da matriz (A.4). Um elemento diagonal da parte imaginária da matriz é dado por,

$$Im G_{ii}^o(lK, lK; \omega^2) = -\frac{\pi}{FM_K} \sum_{k,\eta} W_i(K|\vec{k}\eta)W_i^*(K|\vec{k}\eta)\delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})). \quad (A.5)$$

Para obter o traço da parte imaginária da matriz  $G^o$  é necessário realizar uma soma de todos os elementos da diagonal,

$$Im Tr G^o(\omega^2) = \sum_i \sum_l \sum_{K=1}^p Im G_{ii}^o(lK, lK; \omega^2) = \sum_{i,l,K} \left[ \frac{-\pi}{FM_K} \sum_{k,\eta} W_i(K|\vec{k}\eta)W_i^*(K|\vec{k}\eta)\delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})) \right],$$

utilizando a condição de ortogonalidade dos auto-vetores  $W_i(K|\vec{k}\eta)$ , definido pela relação

$$\sum_i \sum_K \frac{W_i(K|\vec{k}\eta)W_i^*(K|\vec{k}\eta)}{FM_K} = 1 \quad (A.6)$$

teremos,

$$Im Tr G^o(\omega^2) = \frac{-\pi}{F} \sum_l \sum_{k,\eta} \delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})) \left[ \sum_\alpha \sum_K \frac{W_i(K|\vec{k}\eta)W_i^*(K|\vec{k}\eta)}{M_K} \right] = -\pi \sum_{k\eta} \delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})). \quad (A.7)$$

A somatória  $\delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k}))$  é definida como densidade de estados ou densidade de modos vibracionais do cristal, ou seja,

$$g^o(\omega^2) = \sum_{k\eta} \delta(\omega^2 - \omega_\eta^2(\vec{k})) \quad (A.8)$$

## Apêndice A: Função de Green

---

onde  $g^o(\omega^2)d\omega^2$  fornece o número de modos vibracionais no intervalo  $[\omega^2, \omega^2+d\omega^2]$ .

Portanto, segundo a equação (A.8) a densidade de estados será descrita como

$$n^o(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} [\text{Im} G^o(\omega^2)]. \quad (\text{A.9})$$



## Apêndice B

### Matrizes $L^o$ e $L$ para o Aglomerado de 17 Átomos

As matrizes  $L^o$  e  $L$  estão definidas pelas expressões (1.47) e (1.45), respectivamente. Nestas expressões as matrizes  $M^o$  e  $M$  estão relacionadas às massas dos átomos pertencentes aos aglomerados do cristal perfeito e com defeito, respectivamente. Já os tensores constantes de força atômica  $\phi^o$  e  $\phi$  são definidos pelas expressões (1.4) e (1.40) aplicadas à energia potencial elástica (1.22).

A forma geral para a matriz  $L$ , referente ao cristal com defeito, é apresentada na Tabela B.1. Nesta Tabela os números presentes na primeira linha e primeira coluna, de 0 a 16, representam a classificação adotada para os átomos pertencentes ao aglomerado (Tabela IV.3), sendo que cada elemento  $L_i$  ( $i=1, \dots, 43$ ) da matriz  $L$  corresponde a uma matriz  $3 \times 3$ . As matrizes que compõem a Tabela B.1 são representadas de (B.1) a (B.43) e os componentes de cada matriz estão presentes nas equações (B.44) a (B.63). Os termos  $M_1$  e  $M_2$  representam a massa dos átomos da base do semiconductor binário que será estudado e  $M_3$  a massa do defeito substitucional.

A representação da matriz  $L^o$  torna-se desnecessária, já que  $L$  se reduz a  $L^o$  quando é desconsiderado qualquer tipo de perturbação nas constantes de força, ou seja, nos elementos (B.44) a (B.63) as constantes de força  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\alpha''$  e  $\beta''$  devem ser substituídas por  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

Apêndice B: Matrizes  $L^o$  e  $L$  para o Aglomerado de 17 Átomos

Tabela B.1: Representação da matriz  $L$ , juntamente com seus componentes. Os números presentes na primeira linha e primeira coluna representam os átomos que constituem o aglomerado da Figura 4.1 e os elementos  $L_i$  representam matrizes  $3 \times 3$ .

0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$	$L_6$	$L_7$	$L_8$	$L_9$	$L_{10}$	$L_{11}$	$L_6$	$L_7$	$L_8$	$L_9$	$L_{10}$	$L_{11}$
1	$L_2$	$L_{12}$	$L_{13}$	$L_{14}$	$L_{15}$	$L_{16}$	$L_{17}$	$L_{18}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	$L_3$	$L_{13}$	$L_{19}$	$L_{20}$	$L_{21}$	0	0	0	0	$L_{17}$	0	0	0	$L_{22}$	0	0	$L_{16}$
3	$L_4$	$L_{14}$	$L_{20}$	$L_{23}$	$L_{24}$	0	0	$L_{16}$	0	0	0	0	$L_{22}$	0	0	$L_{18}$	0
4	$L_5$	$L_{15}$	$L_{21}$	$L_{24}$	$L_{25}$	0	0	0	0	$L_{18}$	$L_{22}$	0	0	$L_{17}$	0	0	0
5	$L_6$	$L_{16}$	0	0	0	$L_{26}$	$L_{27}$	$L_{28}$	$L_{29}$	0	0	0	0	0	0	0	$L_{30}$
6	$L_7$	$L_{17}$	0	0	0	$L_{27}$	$L_{31}$	$L_{32}$	0	$L_{30}$	0	0	0	0	$L_{33}$	0	0
7	$L_8$	$L_{18}$	0	0	0	$L_{28}$	$L_{32}$	$L_{34}$	0	$L_{33}$	0	0	0	0	0	$L_{29}$	0
8	$L_9$	0	0	$L_{16}$	0	$L_{29}$	0	$L_{35}$	0	0	0	0	$L_{33}$	0	0	$L_{28}$	$L_{32}$
9	$L_{10}$	0	$L_{17}$	0	0	$L_{30}$	0	0	$L_{36}$	0	0	0	$L_{29}$	$L_{28}$	0	$L_{27}$	$L_{27}$
10	$L_{11}$	0	0	0	$L_{18}$	0	$L_{33}$	0	0	$L_{37}$	$L_{30}$	0	0	$L_{32}$	$L_{27}$	0	0
11	$L_6$	0	0	0	$L_{22}$	0	0	0	0	$L_{30}$	$L_{38}$	$L_{27}$	$L_{28}$	$L_{29}$	0	0	0
12	$L_7$	0	0	$L_{22}$	0	0	0	$L_{33}$	0	0	$L_{27}$	$L_{39}$	$L_{32}$	$L_{32}$	0	$L_{30}$	0
13	$L_8$	0	$L_{22}$	0	0	0	0	$L_{29}$	0	$L_{28}$	$L_{32}$	$L_{40}$	0	0	0	0	$L_{33}$
14	$L_9$	0	0	0	$L_{17}$	0	$L_{33}$	0	$L_{28}$	$L_{32}$	$L_{29}$	0	0	$L_{41}$	0	0	0
15	$L_{10}$	0	0	$L_{18}$	0	0	$L_{29}$	$L_{28}$	0	$L_{27}$	0	$L_{30}$	0	0	$L_{42}$		
16	$L_{11}$	0	$L_{16}$	0	0	$L_{30}$	0	$L_{32}$	$L_{27}$	0	0	0	$L_{33}$	0	0	0	$L_{43}$

$$L_1 = \begin{bmatrix} X1 & 0 & 0 \\ 0 & X1 & 0 \\ 0 & 0 & X1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.1})$$

$$L_2 = \begin{bmatrix} A1 & B1 & B1 \\ B1 & A1 & B1 \\ B1 & B1 & A1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

$$L_3 = \begin{bmatrix} A1 & B1 & -B1 \\ B1 & A1 & -B1 \\ -B1 & -B1 & A1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.3})$$

$$L_4 = \begin{bmatrix} A1 & -B1 & B1 \\ -B1 & A1 & -B1 \\ B1 & -B1 & A1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.4})$$

$$L_5 = \begin{bmatrix} A1 & -B1 & -B1 \\ -B1 & A1 & B1 \\ -B1 & B1 & A1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

$$L_6 = \begin{bmatrix} F1 & 0 & 0 \\ 0 & D1 & E1 \\ 0 & E1 & D1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.6})$$

$$L_7 = \begin{bmatrix} D1 & 0 & E1 \\ 0 & F1 & 0 \\ E1 & 0 & D1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.7})$$

$$L_8 = \begin{bmatrix} D1 & E1 & 0 \\ E1 & D1 & 0 \\ 0 & 0 & F1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.8})$$

$$L_9 = \begin{bmatrix} D1 & -E1 & 0 \\ -E1 & D1 & 0 \\ 0 & 0 & F1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.9})$$

$$L_{10} = \begin{bmatrix} F1 & 0 & 0 \\ 0 & D1 & -E1 \\ 0 & -E1 & D1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.10})$$

$$L_{11} = \begin{bmatrix} D1 & 0 & -E1 \\ 0 & F1 & 0 \\ -E1 & 0 & D1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.11})$$

$$L_{12} = \begin{bmatrix} Y1 & W1 & W1 \\ W1 & Y1 & W1 \\ W1 & W1 & Y1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.12})$$

$$L_{13} = \begin{bmatrix} D2 & E2 & 0 \\ E2 & D2 & 0 \\ 0 & 0 & F2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.13})$$

$$L_{14} = \begin{bmatrix} D2 & 0 & E2 \\ 0 & F2 & 0 \\ E2 & 0 & D2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.14})$$

$$L_{15} = \begin{bmatrix} F2 & 0 & 0 \\ 0 & D2 & E2 \\ 0 & E2 & D2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.15})$$

$$L_{16} = \begin{bmatrix} A2 & -B2 & -B2 \\ -B2 & A2 & B2 \\ -B2 & B2 & A2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.16})$$

$$L_{17} = \begin{bmatrix} A2 & -B2 & B2 \\ -B2 & A2 & -B2 \\ B2 & -B2 & A2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.17})$$

$$L_{18} = \begin{bmatrix} A2 & B2 & -B2 \\ B2 & A2 & -B2 \\ -B2 & -B2 & A2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.18})$$

$$L_{19} = \begin{bmatrix} Y1 & W1 & -W1 \\ W1 & Y1 & -W1 \\ -W1 & -W1 & Y1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.19})$$

$$L_{20} = \begin{bmatrix} F2 & 0 & 0 \\ 0 & D2 & -E2 \\ 0 & -E2 & D2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.20})$$

$$L_{21} = \begin{bmatrix} D2 & 0 & -E2 \\ 0 & F2 & 0 \\ -E2 & 0 & D2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.21})$$

$$L_{22} = \begin{bmatrix} A2 & B2 & B2 \\ B2 & A2 & B2 \\ B2 & B2 & A2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.22})$$

$$L_{23} = \begin{bmatrix} Y1 & -W1 & W1 \\ -W1 & Y1 & -W1 \\ W1 & -W1 & Y1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.23})$$

$$L_{24} = \begin{bmatrix} D2 & -E2 & 0 \\ -E2 & D2 & 0 \\ 0 & 0 & F2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.24})$$

$$L_{25} = \begin{bmatrix} Y1 & -W1 & -W1 \\ -W1 & Y1 & W1 \\ -W1 & W1 & Y1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.25})$$

$$L_{26} = \begin{bmatrix} X2 & W2 & W2 \\ W2 & X3 & -W3 \\ W2 & -W3 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.26})$$

$$L_{27} = \begin{bmatrix} D & -E & 0 \\ -E & D & 0 \\ 0 & 0 & F \end{bmatrix} \quad (\text{B.27})$$

$$L_{28} = \begin{bmatrix} D & 0 & -E \\ 0 & F & 0 \\ -E & 0 & D \end{bmatrix} \quad (\text{B.28})$$

$$L_{29} = \begin{bmatrix} D & 0 & E \\ 0 & F & 0 \\ E & 0 & D \end{bmatrix} \quad (\text{B.29})$$

$$L_{30} = \begin{bmatrix} D & E & 0 \\ E & D & 0 \\ 0 & 0 & F \end{bmatrix} \quad (\text{B.30})$$

$$L_{31} = \begin{bmatrix} X3 & W2 & -W3 \\ W2 & X2 & W2 \\ -W3 & W2 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.31})$$

$$L_{32} = \begin{bmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & D & -E \\ 0 & -E & D \end{bmatrix} \quad (\text{B.32})$$

$$L_{33} = \begin{bmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & D & E \\ 0 & E & D \end{bmatrix} \quad (\text{B.33})$$

$$L_{34} = \begin{bmatrix} X3 & -W3 & W2 \\ -W3 & X3 & W2 \\ W2 & W2 & X2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.34})$$

$$L_{35} = \begin{bmatrix} X3 & W3 & W2 \\ W3 & X3 & -W2 \\ W2 & -W2 & X2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.35})$$

$$L_{36} = \begin{bmatrix} X2 & W2 & -W2 \\ W2 & X3 & W3 \\ -W2 & W3 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.36})$$

$$L_{37} = \begin{bmatrix} X3 & -W2 & W3 \\ -W2 & X2 & W2 \\ W3 & W2 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.37})$$

$$L_{38} = \begin{bmatrix} X2 & -W2 & -W2 \\ -W2 & X3 & -W3 \\ -W2 & -W3 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.38})$$

$$L_{39} = \begin{bmatrix} X3 & -W2 & -W3 \\ -W2 & X2 & -W2 \\ -W3 & -W2 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.39})$$

$$L_{40} = \begin{bmatrix} X3 & -W3 & -W2 \\ -W3 & X3 & -W2 \\ -W2 & -W2 & X2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.40})$$

$$L_{41} = \begin{bmatrix} X3 & W3 & -W2 \\ W3 & X3 & W2 \\ -W2 & W2 & X2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.41})$$

$$L_{42} = \begin{bmatrix} X2 & -W2 & W2 \\ -W2 & X3 & W3 \\ W2 & W3 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.42})$$

$$L_{43} = \begin{bmatrix} X3 & W2 & W3 \\ W2 & X2 & -W2 \\ W3 & -W2 & X3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.43})$$

$$A1 = \frac{\alpha'_1 + 2\beta'_1}{3} \quad (B.44)$$

$$B1 = \frac{\alpha'_1 - \beta'_1}{3} \quad (B.45)$$

$$C1 = \frac{\alpha'_2 + 2\beta'_2}{2} \quad (B.46)$$

$$D1 = \frac{\alpha'_2 + \beta'_2}{2} \quad (B.47)$$

$$E1 = \frac{\alpha'_2 - \beta'_2}{2} \quad (B.48)$$

$$F1 = \beta'_2 \quad (B.49)$$

$$A2 = \frac{\alpha''_1 + 2\beta''_1}{3} \quad (B.50)$$

$$B2 = \frac{\alpha''_1 - \beta''_1}{3} \quad (B.51)$$

$$C2 = \frac{\alpha''_2 + 2\beta''_2}{2} \quad (B.52)$$

$$D2 = \frac{\alpha''_2 + \beta''_2}{2} \quad (B.53)$$

$$E2 = \frac{\alpha''_2 - \beta''_2}{2} \quad (B.54)$$

$$F2 = \beta''_2 \quad (B.55)$$

$$X1 = M_3 \cdot \omega^2 - \frac{4\alpha'_1 + 8\beta'_1 + 12\alpha'_2 + 24\beta'_2}{3} \quad (B.56)$$

$$X2 = M_1 \cdot \omega^2 - \frac{3\alpha_1 + 6\beta_1 + 12\alpha_2 + 21\beta_2 + 3\beta'_2 + \alpha''_1 + 2\beta''_1}{3} \quad (B.57)$$

$$X3 = M_1 \cdot \omega^2 \quad (B.58)$$

$$+ \frac{6\alpha_1 + 12\beta_1 + 21\alpha_2 + 45\beta_2 + 3\alpha'_2 + 3\beta'_2 + 2\alpha''_1 + 4\beta''_1}{6} \quad (B.59)$$

$$Y1 = M_2 \cdot \omega^2 - 3A2 - A1 - 8C2 \quad (B.60)$$

$$W1 = \frac{-\alpha'_1 + \beta'_1 + \alpha''_1 - \beta''_1}{3} \quad (B.61)$$

$$W2 = \frac{-\alpha_1 + \beta_1 + \alpha''_1 - \beta''_1}{3} \quad (B.62)$$

$$W3 = \frac{-2(\alpha_1 - \beta_1) - 3(\alpha_2 - \beta_2) + 2(\alpha''_1 - \beta''_1) + 3(\alpha'_2 - \beta'_2)}{3} \quad (B.63)$$



## Apêndice C

### Matriz de Coordenadas Coletivas

Este apêndice apresenta a matriz de coordenadas coletivas que será usada no estudo das propriedades vibracionais de impurezas substitucionais em nítretos binários. De acordo com o Capítulo 4, para bloco-diagonalizar as matrizes  $\mathbf{g}^{\pm}$  e  $\delta\mathbf{I}$  é necessário determinar a matriz de coordenadas coletivas, que é obtida a partir da aplicação de operações de projeção sobre os eixos de vibração de cada átomo pertencente ao aglomerado. Como o aglomerado escolhido apresenta 17 átomos e cada átomo pode vibrar nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , o aglomerado apresenta um total de 51 modos de vibração, ou seja, a matriz de coordenadas coletivas será  $51 \times 51$ . Para representar todos os elementos dividimos esta matriz nas Tabelas C.1, C.2 e C.3. Nestas tabelas, o índice  $Q$  enumera cada modo vibracional do aglomerado que vai de 1 a 51; R.I. refere-se as representações irredutíveis ligadas a cada modo de vibração; C.N. representa as constantes de normalização; e, finalmente, os termos  $x$ ,  $y$  e  $z$  representam as direções de vibração do átomo  $i$ . Na Tabela C.1 estão os dados sobre as coordenadas coletivas e as representações irredutíveis referentes ao átomo central e seus primeiros vizinhos no aglomerado. Enquanto nas Tabelas C.2 e C.3 estão os dados sobre os demais átomos.

Tabela C.1: A matriz de coordenadas coletivas referente ao aglomerado de 17 átomos da Figura 4.1. Nesta Tabela é feita a ligação entre os modos de vibração do aglomerado e as representações irreduzíveis referentes a simetria  $T_h$ . Por falta de espaço, nesta Tabela estão somente as coordenadas coletivas referentes ao átomo central e seus primeiros vizinhos.

Q	R.I.	$C_N$	$x_0$	$y_0$	$z_0$	$x_1$	$y_1$	$z_1$	$x_2$	$y_2$	$z_2$	$x_3$	$y_3$	$z_3$	$x_4$	$y_4$	$z_4$
1	A1	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
2	E	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	-1	-1	2	1	1	2	1	-1	-2	-1	1	-2
3	E	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	1	-1	0	-1	1	0	-1	-1	0	1	1	0
4	T1	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	0	-1	1	0	-1	-1	0	1	1	0	1	-1
5	T1	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	1	0	-1	1	0	1	-1	0	1	-1	0	-1
6	T1	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	-1	1	0	1	-1	0	-1	-1	0	1	1	0
7	T2	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	2	-1	-1	2	-1	1	2	1	-1	2	1	1
8	T2	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	-1	2	-1	1	2	1	1	2	1	1	2	-1
9	T2	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	-1	-1	2	1	1	2	-1	1	2	1	-1	2
10	T2	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
11	T2	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
12	T2	$-1/\sqrt{17}$	0	0	0	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1
13	T2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	T2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	T2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela C.2: Continuação da Tabela C.1. As coordenadas coletivas associadas aos átomos 5 a 10 são dadas explicitamente na Tabela, enquanto as coordenadas ligadas aos átomos 11 a 16 são obtidas pela multiplicação de cada linha pelo sinal indicado na última coluna.

Q	R.I.	C.N.	x <sub>5</sub>	y <sub>5</sub>	z <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>	y <sub>6</sub>	z <sub>6</sub>	x <sub>7</sub>	y <sub>7</sub>	z <sub>7</sub>	x <sub>8</sub>	y <sub>8</sub>	z <sub>8</sub>	x <sub>9</sub>	y <sub>9</sub>	z <sub>9</sub>	x <sub>10</sub>	y <sub>10</sub>	z <sub>10</sub>	(+/-)	
16	A1	$1/\sqrt{24}$	0	1	1	1	0	1	1	1	0	-1	1	0	0	-1	1	0	1	0	-1	-
17	A1	$1/\sqrt{12}$	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	-1	-1	0	0	0	0	-1	0	+
18	A2	$1/\sqrt{24}$	0	-1	1	1	0	-1	-1	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	1	-
19	E	$1/\sqrt{48}$	0	1	1	1	0	1	-2	-2	0	2	-2	0	0	-1	1	1	1	0	-1	-
20	E	$1/\sqrt{16}$	0	-1	-1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	1	1	0	-1	-
21	E	$1/\sqrt{16}$	0	-1	1	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	-1	0	-1	-
22	E	$1/\sqrt{48}$	0	-1	1	1	0	-1	2	-2	0	-2	0	0	0	1	1	1	1	0	1	-
23	E	$1/\sqrt{24}$	1	0	0	0	1	0	0	0	-2	0	0	2	-1	0	0	0	0	-1	0	+
24	E	$1/\sqrt{8}$	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	+	
25	T1	$1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	-
26	T1	$1/\sqrt{8}$	1	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	-
27	T1	$1/\sqrt{8}$	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	-
28	T1	$1/\sqrt{8}$	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	-
29	T1	$1/\sqrt{8}$	0	0	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	-1	-
30	T1	$1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	-
31	T1	$1/\sqrt{16}$	0	0	0	1	0	-1	-1	1	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	1	0	+
32	T1	$1/\sqrt{16}$	0	-1	1	0	0	0	-1	1	0	1	1	0	0	-1	-1	0	0	0	0	+
33	T1	$1/\sqrt{16}$	0	-1	1	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	-1	-1	0	0	+

Apêndice C: Matriz de Coordenadas Coletivas

Tabela C.3: Continuação da Tabela C.2.

Q	R.I.	C <sub>q</sub> <sup>N</sup> .	X <sub>e</sub>	Y <sub>e</sub>	Z <sub>e</sub>	X <sub>e</sub>	Y <sub>e</sub>	Z <sub>e</sub>	X <sub>e</sub>	Y <sub>e</sub>	Z <sub>e</sub>	X <sub>e</sub>	Y <sub>e</sub>	Z <sub>e</sub>	X <sub>g</sub>	Y <sub>g</sub>	Z <sub>g</sub>	X <sub>rδ</sub>	Y <sub>rδ</sub>	Z <sub>rδ</sub>	(+/-)
34	T1	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	0	0	-1	0	-1	1	1	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	1	+
35	T1	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	1	1	0	0	0	-1	-1	0	1	-1	0	0	1	-1	0	0	0	+
36	T1	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	-1	-1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	0	1	+
37	T2	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	0	0	1	0	1	1	1	0	1	-1	0	0	0	0	1	0	-1	+
38	T2	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	1	1	0	0	0	1	1	0	-1	1	0	0	1	-1	0	0	0	+
39	T2	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-1	0	1	+
40	T2	1/0. $\bar{t}\bar{t}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	+
41	T2	1/0. $\bar{t}\bar{t}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	+
42	T2	1/0. $\bar{t}\bar{t}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	+
43	T2	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	0	0	1	0	-1	1	-1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	1	+
44	T2	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	1	-1	0	0	0	-1	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0	+
45	T2	1/0. $\bar{t}\bar{e}$	0	-1	1	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	+
46	T2	1/0. $\bar{e}$	0	0	0	0	-1	0	0	0	-1	0	0	-1	0	0	0	0	1	0	-
47	T2	1/0. $\bar{e}$	-1	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	-
48	T2	1/0. $\bar{e}$	-1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	-
49	T2	1/0. $\bar{e}$	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	-
50	T2	1/0. $\bar{e}$	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	-
51	T2	1/0. $\bar{e}$	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	-

## Referências Bibliográficas

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin (1997).
- [2] *Semiconductor and Semimetals*, Vol. 50, *Gallium Nitrides I*, edited by J. I. Pankove and T. Moustakas, Academic Press, San Diego, CA (1998).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matuschita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 211 (1998).
- [4] J. W. Orton and C. T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [5] J. Black, H. Lowckwood, and S. Mayburg, *J. Appl. Phys.* **34**, 178 (1963).
- [6] H. Holonyack Jr. and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- [7] F. A. Ponce and D. P. Bour, *Nature* **386**, 351 (1997).
- [8] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 427 (1983).
- [9] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [10] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [11] S. Nakamura and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1457 (1992).

## Referências Bibliográficas

---

- [12] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L8 (1993).
- [13] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [14] S. Nakamura, *Mater. Sci. Eng. B* **43**, 258 (1997).
- [15] A. G. Bhuiyan, A. Nashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
- [16] A. Hangleiter, *MRS Bulletin* **28**, 350 (2003).
- [17] E. Muñoz, E. Monroy, J.L. Pau, F. Calle, F. Omnès, and P. Gibart, *J. Phys: Condens. Matter* **13**, 7115 (2001).
- [18] H. Morkoç, *J. Mater. Sci.* **12**, 677 (2001).
- [19] P. Kung and M. Razeghi, *Opto-Electronics Review* **8**, 201 (2000).
- [20] B. Monemar, *J. Mater. Sci.* **10**, 227 (1999).
- [21] D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *phys. stat. sol. (c)* **0**, 1607 (2003).
- [22] F. Bechstedt, J. Furthmüller, and J. M. Wagner, *phys. stat. sol. (c)* **0**, 1732 (2003).
- [23] L. M. R. Scolfaro, *phys. stat. sol. (a)* **190**, 15(2002).
- [24] H. Yang, L. X. Zheng, J. B. Li, X. J. Wang, D. P. Xu, Y. T. Wang, X. W. Hu, and P. D. Han, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2498 (1999).
- [25] D. J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).
- [26] H. Gamez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romeo, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Daudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 131 (1999).

## Referências Bibliográficas

---

- [27] Y. Taniyasu, K. Suzuki, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *phys. stat. sol. (a)* **180**, 241 (2000).
- [28] J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, M. J. S. P. Brasil, J. A. N. T. Soares, A. M. Santos, O. C. Noriega, J. R. Leite, D. J. As, U. Köhler, S. Potthast, and D. G. Pacheco-Salazar, *Phys. Rev. B* **68**, 155204 (2003).
- [29] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 890 (2003).
- [30] O. C. Noriega, A. Tabata, J. A. N. T. Soares, S. C. P. Rodrigues, J. R. Leite, E. Ribeiro, J. R. L. Fernandez, E. A. Meneses, F. Cerdeira, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *J. Cryst. Growth.* **252**, 208 (2003).
- [31] L. K. Teles, L. G. Ferreira, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, A. Kharchenko, O. Husberg, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4274 (2003).
- [32] L. S. Pereira, A. M. Santos, J. L. A. Alves, H. W. L. Alves, and J. R. Leite, *Microelectronics Journal* **34**, 655 (2003).
- [33] L. E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *J. Phys: Condens. Matter* **14**, 2577 (2002).
- [34] L. E. Ramos, J. Furthmüller, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, and F. Bechstedt, *phys. stat. sol. (b)* **234**, 864 (2002).
- [35] L. E. Ramos, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 75209 (2002).
- [36] S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 5813 (2002).
- [37] S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, O. C. Noriega, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **190**, 121 (2002).

## Referências Bibliográficas

---

- [38] J. R. Leite, *Microelectronics Journal* **33**, 323 (2002).
- [39] E. Silveira, A. M. Santos, J. R. Leite, E. C. F. Silva, O. C. Noriega, A. Khartchenko, D. J. As, K. Lischka, E. A. Meneses, E. Ribeiro, and H. W. L. Alves, 26<sup>th</sup> International Conference on Semiconductor Physics, Edinburg, Escócia, P38 (2002).
- [40] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 769 (2002).
- [41] Luis Eugenio Ramos, Tese de Doutorado, *Impurezas e Defeitos Nativos em Nitretos do Grupo III Cúbicos*, IFUSP, São Paulo (2002).
- [42] H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 90 (2002).
- [43] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1177 (2002).
- [44] H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *Braz. J. Phys.* **32**, 448 (2002).
- [45] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *J. Appl. Phys.* **92**, 7109 (2002).
- [46] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, A. Tabata, J. R. Leite, F. Bechstedt, T. Frey, D. J. As, and K. Lischka, *Physica E* **13**, 1086 (2002).
- [47] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, F. Bechstedt, and J. R. Leite, *phys. stat. sol. (b)* **234**, 956 (2002).
- [48] O. C. Noriega, J. R. Leite, E. A. Meneses, J. A. N. T. Soares, S. C. P. Rodrigues, L. M. R. Scolfaro, G. M. Sipahi, U. Köhler, D. J. As, S. Potthast, A. Kharchenko, and K. Lischka, *phys. stat. sol. (c)* **0**, 528 (2002).



## Referências Bibliográficas

---

- [49] T. Frey, D. J. As, M. Bartels, A. Pawlis, K. Lischka, A. Tabata, J. R. L. Fernandez, M. T. O. Silva, J. R. Leite, C. Haug, and R. Brenn, *J. Appl. Phys.* **89**, 2631 (2001).
- [50] Yu. A. Pusep, M. T. O. Silva, J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **91**, 6197 (2002).
- [51] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa, and J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **63**, 165210 (2001).
- [52] Marcelo Marques, Dissertação de Mestrado, *Propriedades Eletrônicas das Ligas  $Al_xGa_{1-x}N$  e  $In_xGa_{1-x}N$  e da Impureza Aceitadora de Carbono*, IFUSP, São Paulo (2001).
- [53] Lara K. Teles, Tese de Doutorado, *Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Termodinâmicas dos Nitretos do Grupo III e de suas Ligas*, IFUSP, São Paulo (2001).
- [54] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- [55] V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [56] A. Tabata, J. R. Leite, A. P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095 (1999).
- [57] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [58] H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, J. L. P. Castineira, and J. R. Leite, *Mater. Sci. Eng. B* **59**, 264 (1999).
- [59] E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3602 (1999).

## Referências Bibliográficas

---

- [60] A. Tabata, E. Silveira, J. R. Leite, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 769 (1999).
- [61] A. Tabata, R. Enderlein, A. P. Lima, J. R. Leite, V. Lemos, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, U. Köhler, and K. Lischka, *Materials Science Forum* **264/268**, 1367 (1998).
- [62] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
- [63] A. M. Santos, E. C. F. Silva, O. C. Noriega, H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, and J. R. Leite, *phys. stat. sol. (b)* **232**, 182(2002).
- [64] L. E. Ramos, J. Furthmüller, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **68**, 85209 (2003).
- [65] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D. J. As, and K. Lischka, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 396 (1999).
- [66] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [67] K. Kunc and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 406 (1982).
- [68] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [69] E. F. Bezerra, E. B. Barros, J. R. Gonçalves, V. N. Freire, J. Mendes Filho, and V. Lemos, *Phys. Rev. B* **66**, 153314 (2002).
- [70] C. G. Van de Walle, C. Stampff, and J. Neugebauer, *Journal Crystal Growth* **189/190**, 505 (1998).
- [71] P. Boguslawski, E. L. Briggs, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **51**, 17255 (1995).
- [72] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **50**, 8067 (1994).

## Referências Bibliográficas

---

- [73] C. Stampfl and C. G. Van de Walle Appl. Phys. Lett. **72**, 459 (1998).
- [74] H. Siegle, A. Kaschner, A. Hoffmann, I. Broser, C. Thomsen, S. Einfeldt, and D. Hommel, Phys. Rev. B **58**, 13619 (1998).
- [75] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, M. Ishida, and M. Taneya, Appl. Phys. Lett. **75**, 1383 (1999).
- [76] D. J. As and U. Köhler, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8923 (2001).
- [77] J. Neugenbauer and C. G. Van de Walle, Festkörperprobleme **35**, 25 (1995).
- [78] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1954).
- [79] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **1**, 910 (1970).
- [80] C. Oliveira, J. L. A. Alves, H. W. L. Alves, R. A. Nogueira, and J. R. Leite, Microelectronics Journal **34**, 725 (2003).
- [81] I. I. Parfenova and A. I. Rumyantseva, Journal of Physics and Chemistry of Solids **64**, 1953 (2003).
- [82] T. Saito and Y. Arakawa, Physica E **15**, 169 (2002).
- [83] P. R. C. Kent and A. Zunger, Phys. Rev. B **64**, 115208 (2001).
- [84] T. Mattila and A. Zunger, Phys. Rev. B **59**, 9943 (1999).
- [85] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, New York (1976).
- [86] W. Cochran, CRC Critical Reviews in Solid State Sciences **2**, 1 (1971).
- [87] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, Adam Hilger, Philadelphia (1990).

## Referências Bibliográficas

---

- [88] Euzi C. F. Silva, Tese de Doutorado, *Propriedades Vibracionais de Defeitos e Impurezas em Semicondutores*, IFUSP, São Paulo (1988).
- [89] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York (1996).
- [90] K. Kunc, *Ann. Phys.*, 319 (1973).
- [91] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I, Lattice Dynamics and Model of Interatomic Forces*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1982).
- [92] R. M. Feenstra, R. J. Hauenstein, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* **28**, 5793 (1983).
- [93] Arnaldo Dal Pino Júnior, Tese de Doutorado, *Dinâmica de Redes Perturbadas: Vacâncias em Si e GaAs*, IFUSP, São Paulo (1989).
- [94] José Luis Petricelli Castineira, Tese de Doutorado, *Defeitos Nativos e Impurezas de Berílio em Nitreto de Boro Cúbico*, IFUSP, São Paulo (1998).
- [95] P. P. Ewald, Dissertation, München (1912); *Ann. d. Phys.* **54**, 519 (1917).
- [96] K. Kunc and O. H. Nielsen, *Computer Physics Communications* **16**, 181 (1979).
- [97] P. Plumelle and M. Vandevyver, *phys. stat. sol. (b)* **73**, 271 (1976).
- [98] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, and G. H. Weiss, *Solid State Physics, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, Academic Press, New York (1963).
- [99] D. N. Talwar, M. Vandevyver, and M. Zigone, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 3775 (1980).

## Referências Bibliográficas

---

- [100] A. Grimm, A. A. Maradudin, I. P. Ipatova, and A. V. Subashiev, J. Phys. Chem. Solids **33**, 775 (1972).
- [101] I. M. Lifschitz and A. M. Kosevich, *Lattice Dynamics*, ed. by S. F. Edwards, W. A. Benjamin Inc., New York (1969).
- [102] M. Tinkhan, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1964).
- [103] A. Fazzio e K. Watari, *Introdução à Teoria de Grupos com Aplicações em Moléculas e Sólidos*, ed. pela Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (1998).
- [104] F. Bechstedt, U. Grossner, and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **62**, 8003 (2000).
- [105] K. Karch and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **56**, 7404 (1997).
- [106] H. W. L. Alves and K. Kunc, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6603 (1992).
- [107] K. Kunc and P. G. Dacosta, Phys. Rev. B **32**, 2010 (1985).
- [108] A. Fasolino, E. Molinari, and K. Kunc, Phys. Rev. B **41**, 8302 (1990).
- [109] P. Pavone, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 7593 (2001).
- [110] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, W. Windl, D. Strauch, P. Giannozzi, and S. Baroni, Phys. Rev. B **48**, 3156 (1993).
- [111] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **59**, 5521 (1999).
- [112] V. L. Solozhenko, *Properties of Group III Nitrides*, edited by J. H. Edgar (INSPEC, London, 1994).
- [113] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille, and F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett. **74**, 191 (1999).
- [114] H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava, Phys. Rev. B **62**, 5028 (2000).

## Referências Bibliográficas

---

- [115] C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **61**, 6720 (2000).
- [116] L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1132 (1993).
- [117] L. Filippidis, H. Siegle, A. Hoffmann, C. Thomsen, K. Karch, and F. Bechstedt, *phys. stat. sol. (b)* **198**, 621 (1996).
- [118] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, M. B. Smirnov, V. V. Emtsev, V. D. Petrikov, I. A. Abroyan, A. I. Titov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. V. Mamutin, S. V. Ivanov, and T. Inushima, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 779 (1999).
- [119] K. Parlinski and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **60**, 15511 (1999).
- [120] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998).
- [121] R. Enderlein and N. J. M. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*, World Scientific, New Jersey (1997).
- [122] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Terauchi, and H. Morkoç, *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993)
- [123] C. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
- [124] E. C. F. Silva, L. V. C. Assali, J. R. Leite, and A. Dal Pino Jr., *Phys. Rev. B* **37**, 3113 (1988).
- [125] L. V. C. Assali and J. R. Leite, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 403 (1986).
- [126] S. Wei and M. Y. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2799 (1992).
- [127] *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., edited by D. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 1990).

## Referências Bibliográficas

---

- [128] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **46**, 9829 (1992).
- [129] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev. B* **50**, 2159 (1994); **51**, 7866 (1995).
- [130] G. Capellini, V. Fiorentini, K. Tenelsen, and F. Bechstedt, in *Gallium Nitride and Related Materials*, edited by R. D. Dupuis et al., MRS Symposia Proceedings No. 395 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1996), p. 429.
- [131] B. R. Wu and J. Xu, *Phys. Rev. B* **57**, 13355 (1998).
- [132] S. Bhargava, H. D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, and H. B. Tripathi, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1706 (1995).
- [133] B. R. Wu and J. Xu, *Phys. Rev. B* **60**, 2964 (1999).
- [134] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D'Astuto, T. Suski, I. Grzegory, and M. Leszczynski, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 906 (2001).
- [135] D. N. Talwar and S. Zaraneek, *Physica B* **263-264**, 492 (1999).
- [136] I. F. Chang and S. S. Mitra, *Phys. Rev.* **172**, 924 (1968).
- [137] Y. S. Chen, W. Shockley, and G. L. Pearson, *Phys. Rev.* **151**, 648 (1966).
- [138] M. S. Liu, L. A. Bursill, and S. Praver, *J. Appl. Phys.* **90**, 1761 (2001).
- [139] K. Torii, N. Usukura, A. Nakamura, T. Sota, S. F. Chichibu, T. Kitamura, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 52 (2003).
- [140] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [141] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, and H. Hamaguchi, *Journal of Crystal Growth* **189/190**, 435 (1998).

## Referências Bibliográficas

---

- [142] F. Bechstedt and H. Grille, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 761 (1999).
- [143] E. Silveira (comunicação privada)
- [144] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **61**, 5353 (2000).
- [145] H. Siegle, A. Kaschner, P. Thurian, A. Hoffmann, I. Broser, and C. Thomsen, *Materials Science Forum* **258**, 1197 (1997).
- [146] H. Siegle, I. Loa, P. Thurian, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. Schikora, and K. Lischka, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Bd. 200*, S. 187-193 (1997).
- [147] C. Göbel, K. Petzke, C. Schrepel, and U. Scherz, *Physica B* **273-274**, 759 (1999).
- [148] C. Göbel, K. Petzke, C. Schrepel, and U. Scherz, *Eur. Phys. J. B* **11**, 559 (1999).
- [149] Marcionilio T. O. Silva, Pós-Doutorado (Processo 99/07874-7), *Estudo de Propriedades Ópticas de GaN Dopado com Si, Mn e C, e de Ligas de  $Al_xGa_{1-x}N$  e de  $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$* , IFUSP, São Paulo (2001).
- [150] J. Wagner, M. Maier, Th. Lauterbach, K. H. Bachem, A. Fischer, K. Ploog, G. Mörsch, and M. Kamp, *Phys. Rev. B* **45**, 9120 (1992).
- [151] W. M. Theis, K. K. Bajaj, C. W. Litton, and W. G. Spitzer, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 70 (1982).
- [152] M. Giehler, M. Ramsteiner, O. Brandt, H. Yang, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 733 (1995).
- [153] V. Yu. Davydov, A. V. Subashiev, T. S. Cheng, C. T. Foxon, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, R. V. Zolotareva, and W. V. Lundin, *Materials Science Forum* **264-268**, 1371 (1998).
- [154] P. N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).



## Referências Bibliográficas

---

- [155] C. Guedj, J. Kolodzey, and A. Hairie, Phys. Rev. B **60**, 15150 (1999).
- [156] M. Marques, L. E. Ramos, L. M. R. Ribeiro, L. K. Teles, and J. R. Leite, Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, vol. 1, 1411 (2000).
- [157] J. L. F. Silva, R. Enderlein, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Tabata, K. Lischka, D. Schikora, and F. Bechstedt, Mater. Sci. Forum, **264**, 1197 (1998).
- [158] J. L. P. Castineira, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, R. Enderlein, H. W. L. Alves, and J. L. A. Alves, Journal of Radiation Effects and Defects in Solids **146**, 49 (1998).
- [159] C. Stampfl, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, Mater. Sci. Eng. B **59**, 253 (1999).
- [160] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **69**, 503 (1996).
- [161] M. Lannoo and G. Allan, Phys. Rev. B **25**, 4089 (1982).
- [162] J. R. Leite, E. C. F. da Silva, and A. Dal Pino Jr., Mater. Sci. Forum **38-41**, 263 (1989).
- [163] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Boguslawski, J. Bernholc, J. C. Chervin, A. Polian, and T. D. Moustakas, Phys. Rev. Lett. **75**, 296 (1995).
- [164] Sílvio R. A. Salinas, *Introdução a Física Estatística*, EDUSP, São Paulo (1997).
- [165] A. Kasic, M. Schubert, J. Off, F. Scholz, S. Einfeldt, and D. Hommel, phys. stat. sol. (b) **234**, 970 (2002).
- [166] K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, A. Zukauskas, M. A. Khan, J. W. Yang, J. Zhang, E. Kuokstis, G. Simin, M. S. Shur, and R. Gaska, Appl. Phys. Lett. **82**, 4501 (2003).

## Referências Bibliográficas

---

- [167] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer-Verlag, New York (1979).

**Optical and x-ray diffraction studies on the incorporation of carbon as a dopant in cubic GaN**

J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, and M. J. S. P. Brasil

*Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

J. A. N. T. Soares,\* A. M. Santos, O. C. Noriega, and J. R. Leite

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, São Paulo, São Paulo, Brazil*

D. J. As, U. Köhler, S. Potthast, and D. G. Pacheco-Salazar

*Universität Paderborn, FB-6 Physik, D-33095 Paderborn, Germany*

(Received 28 February 2003; revised manuscript received 26 June 2003; published 17 October 2003)

We performed optical and x-ray diffraction experiments on carbon doped cubic-GaN samples, deposited by plasma-assisted molecular beam epitaxy on (001) GaAs substrates, for various carbon concentrations. The samples were studied by Raman, photoluminescence, and photoluminescence excitation spectroscopies. These techniques give some insight into the mechanism of carbon incorporation in the material. Detailed analysis of these spectra leads to a picture in which carbon initially enters into N vacancies producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations it also begins to enter interstitially and form C complexes, with a consequent decrease of crystalline quality. This increase and later decrease of crystalline quality of our samples with the addition of C were also detectable in x-ray diffraction scans. A model calculation of the localized vibrations of the C atom in the GaN lattice allows for the interpretation of a feature in the Raman spectrum of some samples, which reinforces this view.

DOI: 10.1103/PhysRevB.68.155204

PACS number(s): 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.55.Cr

**I. INTRODUCTION**

The metastable cubic modification of GaN has attracted a lot of attention for its potential optoelectronic applications, especially since the successful fabrication of light-emitting diodes based on structures constructed with this material.<sup>1-6</sup> In contrast to the stable wurtzite variety, no spontaneous polarization or strain-induced piezoelectric field exists in the cubic polytype grown on (001) planes. Hence, there is no piezoelectric-field-induced spatial separation between electron and hole wave functions, which should lead to a greater optical recombination efficiency in quantum wells based on cubic GaN. For the fabrication of devices with this material, it is essential to be able to introduce *p*- and *n*-type dopings in a controlled manner. This involves introducing dopant impurities, which produce shallow acceptor or donor levels. Understanding how these impurities enter into the GaN lattice is of fundamental importance for achieving useful doping. Among the possible acceptor impurities, carbon has been regarded as an interesting candidate due to its similarity with nitrogen, both in atomic radius and electronegativity. Limited success in using this dopant was reported earlier on by Abernathy *et al.*<sup>7</sup> However these authors used CCl<sub>4</sub>, which limited the hole concentration to a maximum of  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . More recently As reported *p*-type doping with carbon by *e*-beam evaporation of a carbon rod during the molecular beam epitaxy (MBE) growth of cubic-GaN.<sup>8,9</sup> Here carbon concentrations reached levels of the order of  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . In order to understand how this concentration translates itself into a high concentration of mobile holes, the details of the incorporation of C in the GaN lattice must be understood.

In the present paper we report optical and x-ray diffraction studies of cubic-GaN samples, deposited by plasma-

assisted MBE on (001) GaAs substrates, doped with different carbon concentrations. The samples were studied by Raman, photoluminescence (PL), and photoluminescence excitation (PLE) spectroscopies. The evolution of these spectra is consistent with a picture in which carbon enters into N vacancies at low concentrations, thus producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations it also begins to incorporate at non-substitutional sites and form carbon complexes, with a consequent decrease of crystalline quality. This view is reinforced by the observation of a line (at  $584 \text{ cm}^{-1}$ ) in the Raman spectra of the samples with relatively large amounts of carbon and best crystalline quality. Based on a valence force field calculation, we attribute this line to a resonance vibration of C atoms occupying N sites in the cubic GaN lattice.

**II. EXPERIMENT**

Cubic GaN films were grown by rf-plasma assisted MBE on semi-insulating (001) GaAs substrates at a temperature of  $720^\circ\text{C}$ .<sup>10,11</sup> The growth rate was of  $0.07 \mu\text{m/h}$  and the total thickness of each film was  $\approx 1 \mu\text{m}$ . Carbon doping was achieved, as explained in detail in Ref. 8, by electron-beam evaporation of a graphite rod, with the *e*-beam power maintained constant between 0 and 400 W during the growth. The C flux was calibrated by growing C-doped GaAs in the same manner and assuming the same sticking coefficient for C on GaAs and GaN. Secondary ion mass spectroscopy was used in some samples to confirm this calibration (see Ref. 8). This procedure shows that C content increases monotonically with *e*-beam power. The samples used in our experiment are labeled *A* through *G* in order of increasing carbon content and listed with their estimated C concentration in Table I. All samples were found to be *p*-type by Hall measurements.<sup>8</sup>

TABLE I. List of samples used in our experiments with their thickness and ordered according to their carbon content. The amount of carbon incorporated ([C]) is estimated from the evaporating  $e$ -beam power used during growth.

Sample	Thickness (nm)	$e$ -beam power (W)	[C] ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_{\text{exc}}(\Gamma_{\text{exc}})$ (eV) (meV)	$E_g(\Gamma_g)$ (eV) (meV)	$2\theta(\Gamma)$ (deg)
A1	185	0	Undoped		3.26 (50)	39.758 (0.961)
A2	659	0	Undoped	3.299 (56.5)	3.325 (39.5)	39.924 (0.338)
A3	631	0	Undoped	3.294 (60.3)	3.325 (36.0)	39.921 (0.383)
B	1030	70	$2 \times 10^{17}$	3.288 (49.2)	3.314 (21.2)	
C	1035	90	$2.5 \times 10^{17}$			39.921 (0.276)
D	1121	150	$4 \times 10^{17}$	3.295 (54.9)	3.321 (33.1)	39.922 (0.219)
E	728	200	$8 \times 10^{17}$	3.292 (60.0)	3.318 (43.7)	39.922 (0.280)
F	676	280	$3 \times 10^{18}$	3.285 (60.8)	3.311 (57.8)	(0.323)
G	677	350	$1.5 \times 10^{19}$	3.285 (65)	3.311 (52.9)	39.921 (0.319)

The crystalline quality of the samples was evaluated by high-resolution x-ray diffraction (HR-XRD). The measurements were carried out using the Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.540597 \text{ \AA}$ ) in a Philips X'pert four-circle Materials Research Diffractometer in triple axis configuration yielding a resolution better than 20 arcsec. We measured  $\omega$ - $2\theta$  scans of the symmetric (002) reflection of the layers ( $\omega$  is the angle of incidence and  $\theta$  is the Bragg diffraction angle).

Both PL and PLE spectra were excited with an air-cooled 1000-W Xe lamp filtered with a 1.0-m SPEX monochromator with a 1200 groove/mm grating. The monochromatic light was focused onto the sample, contained in an Air Products cold finger cryostat at  $T = 10 \text{ K}$ . Emitted light was focused onto a double monochromator with a Ga-In-As photomultiplier tube. Quartz lenses were used both for excitation and for collection of emitted radiation. The excitation wavelength used for the PL experiments was 329 nm.

Unpolarized micro-Raman measurements were made (at  $T = 10 \text{ K}$ ) in the backscattering configuration, using  $\sim 1.5 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  of the 514.5-nm line of an argon-ion laser as exciting radiation. Scattered light was analyzed with a triple Jobin-Yvon T-4000 XY spectrometer equipped with a multi-channel charge-coupled device. An optical microscope with a  $\times 50$  objective was used to focus the laser beam on the sample and collect the scattered light. The laser spot on the sample was between 1 and 2  $\mu\text{m}$  in diameter. The spectral resolution was between 1 and 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays the Raman spectra of some of the intentionally doped samples. The spectra are characterized by sharp two peaks originating in the TO ( $555 \text{ cm}^{-1}$ ) and LO ( $741 \text{ cm}^{-1}$ ) phonons of  $c$ -GaN (Ref. 12) and a broad continuum between these lines. A discrete line at  $568 \text{ cm}^{-1}$  (designated as  $E_2$  in this figure) appears in some spectra and is due to one-phonon scattering by inclusions of the hexagonal phase of the material. The broad continuum is also observed in the Raman spectra of related compounds, such as AlGaIn alloys, and is attributed to scattering by phonon density of states activated by disorder (defects, dislocations, and other crystalline imperfections), which destroys the

$k$ -conservation rule.<sup>13</sup> The spectra in Fig. 1 clearly show a marked decrease in the relative intensity of this broad continuum as more carbon is incorporated in the sample (higher  $e$ -beam power). This indicates that disorder decreases with increasing carbon concentration. This can only be explained as an increase in crystalline quality, since the presence of an extraneous atom (C) in the GaN network would, in principle, increase disorder and not the other way around. To understand this effect, let us first notice that all of our samples were grown on Ga-rich conditions in order to stabilize the cubic metastable phase.<sup>10</sup> Under this condition the very high nitrogen equilibrium pressure at growth temperatures favors the appearance of nitrogen vacancies. Our undoped samples (A1, A2, and A3) display a hole concentration  $p$  of about  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and, therefore, have the Fermi level at the lower half of the GaN band gap. This, in turn, strongly favors the formation of N vacancies, as shown in Refs. 14 and 15, making them the dominant type of defect on these samples. These vacancies produce lattice distortions around them, which could be largely responsible for the break in periodicity originating the broad continuum in the Raman spectrum. If the carbon atoms occupy the sites of these vacancies, the

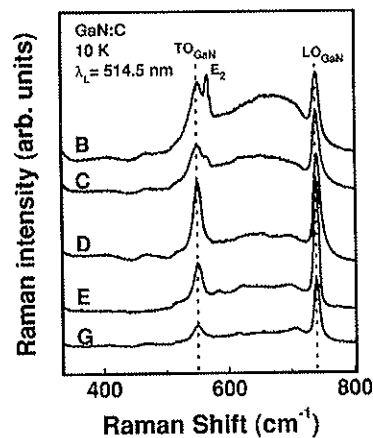


FIG. 1. Raman spectra of C-doped cubic GaN for different  $e$ -beam powers used during growth. Higher power corresponds to a higher C concentration.

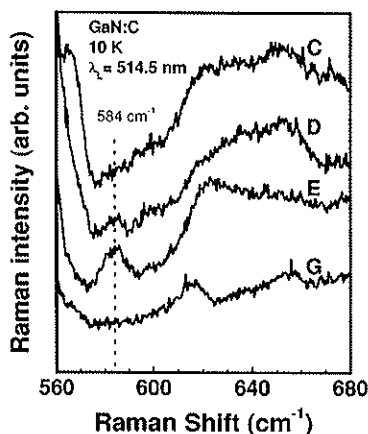


FIG. 2. Raman spectra of C-doped cubic GaN for different C concentrations, showing the structure at  $584 \text{ cm}^{-1}$  present in the spectra of samples D and E.

crystalline distortions disappear due to the similarities in the atomic radii of N and C. Therefore, at concentrations where the random substitution of N by C atoms does not constitute a serious source of disorder (less than 1% or so) the inclusion of C results in an improvement of the crystalline quality of the material which, in turn, causes the defect-related structure in the Raman spectrum to be quenched. Thus, the evidence in Fig. 1 gives a strong indication about the sites occupied by the C dopants.

The Raman spectrum of the material would give additional insights in to the carbon incorporation in GaN if a given spectral feature could be attributed to a localized vibration of the carbon atom. An impurity with a much smaller mass than either of the host atoms would give rise to a truly localized vibration, i.e., one with a frequency in the forbidden region of the host lattice vibrations and whose amplitude is large at the impurity-site and decreases rapidly with increasing distance to it. If, as in this case, the impurity atom has a mass similar to one of the host atoms, the vibrational mode introduced by the impurity is a resonance mode, with a frequency contained in the range of the allowed modes of the perfect crystal and an amplitude that falls off slowly as we move away from the site of the impurity atom.<sup>16</sup> These modes are difficult to observe, unless their frequency happens to lie at a point where the density of states of the vibrations of the pure crystal is small. To the best of our knowledge, all previous attempts to find direct evidence of such C-related modes in the Raman spectrum of GaN:C have yielded no positive results.<sup>17,18</sup> However, we believe that the Raman spectra of some of our GaN:C samples show evidence of the existence of this type of mode. In Fig. 1 a structure at  $584 \text{ cm}^{-1}$  appears in the spectra from the two samples (D and E) with the best crystalline quality, which are reproduced in Fig. 2 in a more convenient scale. Here we observe that the weak line at  $584 \text{ cm}^{-1}$  starts to be visible for sample D, and gains strength as C concentration increases up to the point where the C complexes begin to form. In the most doped samples, where the C complex related emission at 2.1 eV dominates the PL spectra (see Fig. 5, sample G),

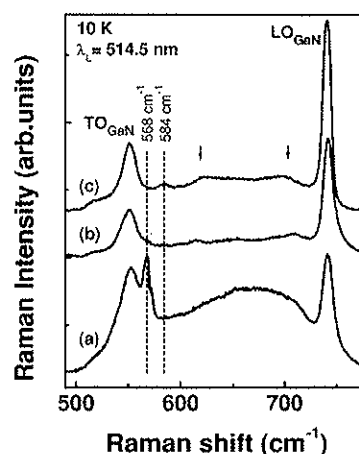


FIG. 3. Raman spectra from three cubic GaN samples: C doped grown with an  $e$ -beam power of 70 W (a) (sample B); As-doped (b) (not in Table I); and C doped grown with an  $e$ -beam power of 200 W (c) (sample E). The vertical dotted lines mark the peaks arising from hexagonal inclusions in (a) and from the resonance vibration of a C atom in the GaN lattice in (c). The arrows point to structures arising from defects common to C- and As-doped samples.

this line is completely quenched.

Finally, in Fig. 3 we show the Raman spectra of two carbon-doped samples grown with an  $e$ -beam power of 70 W (a) and 200 W (c) and that of an As-doped one (b), in the spectral region between the TO and LO modes of the GaN. In this region, the spectrum of the C-doped sample grown with a low  $e$ -beam power (a) exhibits a peak at  $568 \text{ cm}^{-1}$  due to hexagonal inclusions and a very broad continuum which results, as previously discussed, from the poorer crystalline quality of these samples. This broad continuum is replaced by a more structured one in both, the As-doped sample (b) and the C-doped sample (c). When comparing these curves, we notice a series of common features (between  $620$  and  $700 \text{ cm}^{-1}$ ) as well as a peak at  $584 \text{ cm}^{-1}$ , which appears only in the carbon-doped sample. This cannot be attributed to hexagonal inclusions seen in curve (a), nor to non-C-related defect-induced features, since it does not appear in the spectrum of the As-doped sample (b), but seems to be directly related to the presence of carbon. Also, this feature disappears when carbon content becomes high enough to begin the formation of complexes. Thus, it seems reasonable to assume that this peak arises from a vibration of the C atom in a Ga cage, as a result of C entering the host lattice by substituting the N-atoms. A feature similar to this one is seen in the Raman spectrum of C-doped GaAs, and can be unambiguously attributed to a localized vibration of C atoms occupying As sites in the host GaAs lattice.<sup>19-21</sup> In this case the mode is a true localized vibration appearing at a frequency ( $582 \text{ cm}^{-1}$ ) well above the highest possible value for allowed vibrations of the host lattice ( $296 \text{ cm}^{-1}$ ). In our case, the identification is not quite as straightforward because the peak appears in the region of allowed GaN vibrations. However, knowing that the nearest-neighbor forces are the most important ones in determining the lattice vibrations, it is reasonable to expect that the peak should appear in about

J. R. L. FERNANDEZ *et al.*

the same frequency region in both materials, since in both cases it would result from C vibrations in a Ga cage. In order to justify this assignment a theoretical calculation using a valence force field (VFF) model was performed.

In order to determine the vibrational mode frequencies of carbon replacing N in cubic GaN we proceed as follows. First, the VFF method and the effective charge approximation for the long-range Coulomb interaction are used to carry out calculations of the phonon dispersion curves and phonon density of states of GaN. Bond-stretching and bond-bending force constants and nearest- and next-nearest-neighbors interactions are taken into account in the VFF phonon Hamiltonian.<sup>22</sup> Second, the Green's function technique is used to handle the perturbation introduced by the impurity. The relevant local density of states introduced by carbon is computed from the portion of the Green's function matrix, which covers the space of the defect, comprising the central carbon atom, its four nearest-neighbors (Ga) and 12 next-nearest-neighbors (N), in  $T_d$  symmetry.<sup>23,24</sup> The eigenvectors and eigenvalues of the Green's function matrix of the perturbed crystal are computed as a function of the force constants connecting carbon to its first neighbors. For suitable values of the force constants,<sup>25</sup> the calculation produces a resonance mode with  $T_2$  symmetry, which would originate the line at  $584\text{ cm}^{-1}$  in the Raman spectrum of our C-doped samples. The frequency of this mode is contained in the gap between the zone-center TO and LO modes and occurs at a point where the density of vibrational states is low. Thus, the results of the calculation strengthen the assignment of this Raman line as being the signature of the resonance vibration of a C atom occupying a N site in the GaN lattice.

HR-XRD  $\omega$ - $2\theta$  scans of the (002) Bragg reflection of the GaN layers were taken in order to evaluate crystalline quality of the samples. Typical results from the undoped (A1 through A3), and two doped (D and G) samples are shown in Fig. 4 and its inset. The peak position ( $2\theta$ ) and the full width at half maximum ( $\Gamma$ ) for each sample were obtained by fitting the experimental data by the least-squares method using pseudo-Voigt functions (shown by the solid lines in Fig. 4). The values of peak positions and linewidths obtained from this fit are listed in Table I. The peak positions are very similar in samples of comparable thicknesses and therefore, its value does not provide an indicator of differences in crystalline quality among them. On the other hand, linewidths vary considerably from one sample to the other and this can be used as a criterion to compare crystalline quality. Larger linewidths indicate a wider distribution of interplanar distances, resulting from poorer crystalline quality. In the inset of Fig. 4 we display data for undoped samples of different thicknesses. The linewidth of the thinnest sample (sample A1 with  $d=185\text{ nm}$ ) is much larger than those of the thicker ones (samples A2 and A3 with  $d>600\text{ nm}$ ), as can be seen by direct inspection of the figure or from the values of their linewidths listed in Table I. We believe that this is a consequence of stress relaxation and a reduction of stacking faults, which occurs as the GaN layer grows away from the substrate.<sup>11</sup> Sample A2 exhibits the smallest linewidth among the undoped samples and will be used as a reference sample when comparisons are made between doped and un-

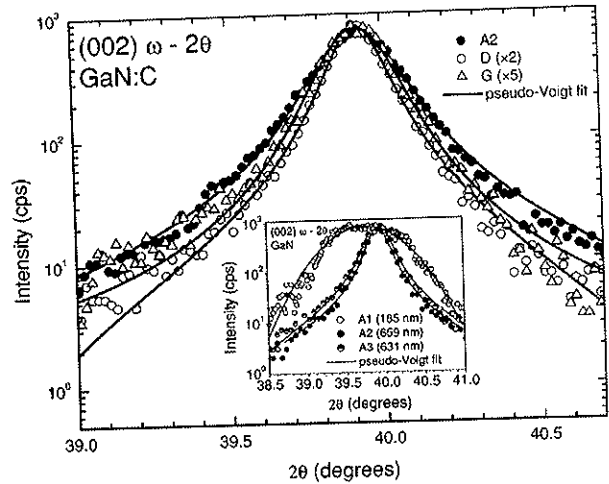


FIG. 4. High-resolution  $\omega$ - $2\theta$  x-ray diffraction scans of the symmetric (002) reflex of cubic GaN for different C doping concentrations, as shown in Table I. Solid lines are fits to the experimental data using pseudo-Voigt functions. The main figure compares the reference undoped sample with two carbon-doped ones. The inset compares three undoped samples of different thicknesses.

doped samples. In the main part of the figure this reference sample is compared to two doped samples (D and G), chosen because they have, respectively, the smallest and largest linewidths of the samples under study (see Table I). Here we see that both C-doped samples have thinner lines and, therefore, better crystalline quality than the undoped reference sample. This evidence reinforces the picture of carbon incorporation suggested by the Raman data. Other optical measurements show significant evidence in the same direction. We shall discuss this evidence in what follows and postpone a quantitative discussion of linewidths vs carbon concentration until PLE data have been discussed.

The PL spectra of samples with different C content (including samples A1 and A2, with no intentional C doping) are shown in Fig. 5. No qualitative difference is found be-

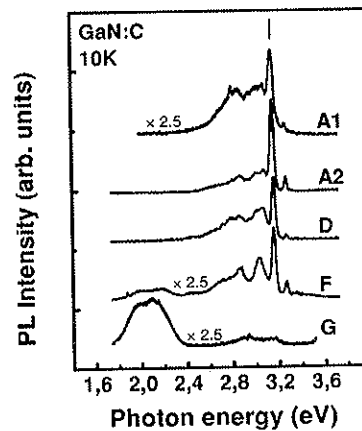


FIG. 5. PL spectra of representative undoped and C-doped cubic GaN with different carbon concentrations.

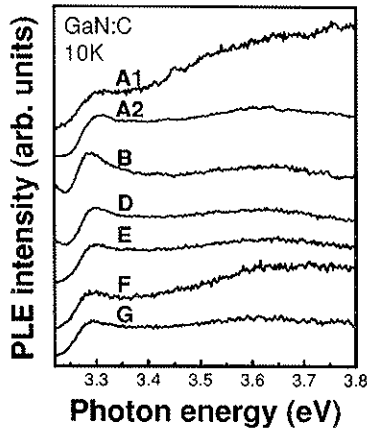


FIG. 6. PLE spectra of representative samples of cubic GaN films with and without carbon doping.

tween the spectra of the two undoped samples, just an improvement in the PL intensity when going from sample *A1* to sample *A2*, in consonance with the results on crystalline quality shown by the XRD data. A detailed discussion on the relationship between carbon content and the PL spectra from carbon doped *c*-GaN samples can be found in Ref. 8. Here we shall concentrate our discussion around two features of these spectra. The first is the sharp peak at 3.15 eV, marked by the arrow in Fig. 5. This peak is attributed to donor-acceptor ( $D_0-A_0$ ) transitions, occurring as well in all samples of cubic GaN not intentionally doped<sup>26</sup> or *n* doped.<sup>8</sup> In these samples there is always a residual acceptor concentration, attributed to the large dislocation density ( $\sim 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>) present in the films, which are involved in the  $D_0-A_0$  transition at 3.15 eV.<sup>8,26</sup> The second feature appears as carbon concentration increases and is composed of a broad structure around 2.1 eV. This structure grows in intensity as the C content increases and eventually dominates the spectrum for the most heavily doped samples. This feature is attributed by the author of Ref. 8 to the formation of a compensating dicarbon split-interstitial center, i.e., a complex formed by a carbon atom occupying a N site and a second C atom in an interstitial position. We want to highlight one particular aspect of the trends illustrated in Fig. 5; namely, the fact that in the C-doped samples, upon increasing the C concentration, the intensity of the original  $D_0-A_0$  transition decreases and all but disappears for the most highly doped sample (Compare curves *D*, *F*, and *G* in Fig. 5). In principle, this can be caused by the disappearance of the donor levels resulting from heavy *p*-type doping. On the other hand, this is also consistent with the reduction of the lattice distortions provoked by the N vacancies. Since these distortions are thought to be responsible for the donor levels involved in the 3.15 eV transition, the reduction in their number would result in the observed decrease in intensity of this line. The latter interpretation is in agreement with the XRD and Raman results discussed in the previous paragraphs.

PLE spectra of representative samples, around the absorption edge region, are shown in Fig. 6. These spectra were obtained by centering the analyzing spectrometer at PL peaks

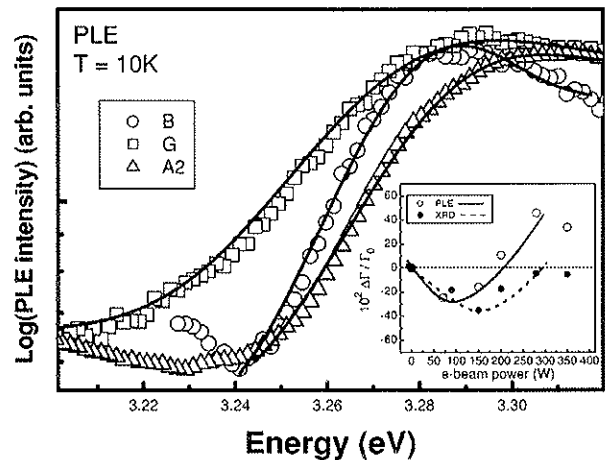


FIG. 7. Log plot of the absorption edges of three cubic GaN samples: The reference undoped sample *A2* and the two C-doped samples with the smallest (*B*) and largest (*G*) linewidths (see Table I). The open symbols represent experimental data and the solid lines are least-square fits performed as explained in the text. The inset shows the behavior of the relative linewidth of PLE and XRD lines, represented by open and close circles, respectively. The solid and dotted lines are guides to the eye.

well below the absorption edge of cubic GaN. For undoped and lightly doped samples, the best results were obtained when this centering was done at the PL peak of 2.86 eV. For the more heavily doped samples this centering was done around the C-complex band at 2.1 eV. The resulting PLE spectrum mimics the absorption spectra. For sample *A1*, it closely resembles a broadened step function, a line-shape characteristic of an  $M_0$  singularity with an exciton that is broad enough to merge with the continuum.<sup>27</sup> Fitting this spectrum with a broadened step function, we obtain for the photon energy of the absorption edge and broadening parameter (full width at half maximum) the values:  $E_g = 3.26$  eV and  $\Gamma = 50$  meV, respectively.<sup>27</sup> The absorption edge profile of the other samples has the exciton well resolved from the continuum, as a result of their improved crystalline quality. This profile is well fitted with the combination of a Gaussian (exciton absorption) and broadened step function (continuum). The result of this procedure yields values for the excitonic and absorption edge critical energies ( $E_{exc}$  and  $E_g$ , respectively) and full widths at half maxima ( $\Gamma_{exc}$  and  $\Gamma_g$ ). The parameters resulting from fitting the PLE spectra of all our samples are listed in Table I. The clear separation between exciton and continuum begins to blur as carbon concentration increases beyond a certain point, as a consequence of the increased broadening of the absorption edge. This is made explicit in Fig. 7, where the log of the absorption coefficient is plotted as a function of photon energy for the reference sample (*A2*, undoped) and for the doped samples having largest (sample *G*) and smallest (sample *B*) linewidths. In this figure, open symbols represent experimental data while continuous lines are least-squares fits to the data using the line shapes previously described. Visual inspection of this figure shows that for low carbon concentrations, the

absorption edge becomes sharper than in the undoped reference sample (compare curves for samples *B* and *A2*). For high carbon concentrations the opposite happens, as can be seen by comparing the curves of sample *G* with the other two. The evolution of the linewidth with carbon concentration can be followed systematically by examining the behavior of the function:

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} = (\Gamma - \Gamma_0),$$

where  $\Gamma$  is the linewidth derived from the spectrum of a given sample and  $\Gamma_0$  is the  $\Gamma$  obtained for the reference undoped sample *A2*. This definition allows the results from fitting the PLE and XRD spectra to be plotted in the same graph. In the inset of Fig. 7 we plot this relative variation in linewidth against *e*-beam power, which is a measure of carbon concentration (see Table I). Open (closed) dots are results obtained from the PLE (XRD) spectra of our samples. The solid (dotted) lines are meant to guide the eye and illustrate the overall trend. The data for both types of experiments follow the same general trend:  $\Delta\Gamma/\Gamma_0$  initially decreases as carbon begins to be incorporated, passes through a minimum and then increases again as the carbon concentration continues to increase beyond this point. The PLE curve has a minimum at lower concentrations, and rises in a steeper manner after that, than the one corresponding to XRD data. The XRD curve correlates with the distribution of interplane distances and is, therefore, an indicator of the quality and regularity of the lattice. Hence, its minimum corresponds to the carbon concentration which produces the best crystalline quality. The broadening of the absorption coefficient, however, contains two distinct contributions: (i) a reduction in broadening resulting from improved crystalline quality and (ii) an increase in the broadening resulting from the formation of band tails associated with increasing concentrations of the doping impurity. The latter effect has been extensively discussed in the literature<sup>28</sup> and is more easily observed when plotting the log of the absorption coefficient versus photon energy (Fig. 7). The curve representing the relative difference in linewidth of the PLE data has its minimum before the carbon concentration reaches that corresponding to best crystallinity (minimum of the corresponding line for XRD data) because both contributions to the linewidth have opposite directions as carbon concentration increases. Beyond this point, the PLE curve rises more steeply than the XRD one because both contributions (band tails and decrease in crystalline quality) now combine to increase the linewidth. So the results from both types of measurements,

PLE and XRD, are consistent with one another and with the picture suggested by the other optical measurements.

The results from all our measurements agree on the point that crystalline quality increases as carbon concentration increases, up to a certain critical value. Above this concentration crystalline quality begins to deteriorate again. This behavior is consistent with the picture of the way in which carbon impurities are incorporated in the GaN lattice during growth by rf-plasma assisted MBE, in which C atoms enter preferentially into the sites of N vacancies. This is not surprising in view of the similarity in size between C and N. Also, *ab initio* self-consistent electronic structure calculations show that the formation energy for carbon replacing N in GaN is much lower than when it replaces Ga or when it is incorporated interstitially.<sup>29-31</sup> However, as carbon concentration increases, C atoms begin to incorporate nonsubstitutionally and form complexes, degrading the crystalline quality once more.

#### IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We have presented experimental HR-XRD and optical data that give a strong indication of the lattice sites occupied by carbon during growth of carbon doped cubic-GaN by rf-plasma assisted MBE on semi-insulating (001) GaAs. Although each result by itself gives merely a suggestive evidence, the agreement between the results of the four distinct types of measurements, supported by a model calculation in the case of the Raman results, form a compelling body of evidence in favor of the proposed picture. These results lead us to the following picture for the carbon incorporation into the *c*-GaN lattice: the C atoms initially enter the sites of N vacancies in the native material, thus improving its crystalline quality. The higher the *e*-beam power used during growth, and therefore the C concentration, the better the crystallinity of the sample, up to a critical power ( $\sim 200$  W in our system). At higher powers, C atoms begin to incorporate nonsubstitutionally and form complexes, degrading the crystalline quality once more.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) (Grants No. 01/01067-4 and 98/12779-0) is gratefully acknowledged. The support from the *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico* (CNPq) and *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) is also acknowledged. The authors would like to thank Professor J. C. Galzerani from *Universidade Federal de São Carlos* for the use of his laboratory and Dr. M. T. O. Silva for his help with the Raman experiments.

\*Electronic address: jtsouares@if.usp.br

<sup>1</sup>S.F. Chichibu, A.C. Abare, M.P. Mack, M.S. Minsky, T. Deguchi, D. Cohen, P. Kozodoy, S.B. Fleischer, S. Keller, J.S. Speck, J.E. Bowers, and E. Hu, *Mater. Sci. Eng., B* **59**, 298 (1999).

<sup>2</sup>L.M.R. Scolfaro, *Phys. Status Solidi A* **15**, 190 (2002).

<sup>3</sup>H. Yang, L.X. Zheng, J.B. Li, X.J. Wang, D.P. Xu, Y.T. Wang, X.W. Hu, and P.D. Han, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2498 (1999).

<sup>4</sup>D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Minikes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).

<sup>5</sup>H. Gomez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romeo, A. Philippe, C. Bru



- Chevalier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Daudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, *Phys. Status Solidi A* **131**, 176 (1999).
- <sup>6</sup>Y. Taniyasu, K. Suzuki, D.H. Lim, A.W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *Phys. Status Solidi A* **241**, 180 (2000).
- <sup>7</sup>C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, S.J. Pearton, and W.S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1996).
- <sup>8</sup>D.J. As, *Defect Diffus. Forum* **206–207**, 87 (2002).
- <sup>9</sup>D.J. As and U. Köhler, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8923 (2001).
- <sup>10</sup>D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- <sup>11</sup>D. J. As, in *III-Nitride Semiconductor Materials: Growth*, edited by M. O. Manasreh and I. T. Ferguson, *Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices Vol. 19* (Gordon and Breach, New York, 2002), p. 323.
- <sup>12</sup>A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- <sup>13</sup>Y.A. Pusep, M.T.O. Silva, J.R.L. Fernandez, V.A. Chitta, J.R. Leite, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **91**, 6197 (2002).
- <sup>14</sup>L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2577 (2002).
- <sup>15</sup>P. Bogustawski, E.L. Briggs, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **51**, 17255 (1995).
- <sup>16</sup>For a more detailed discussion, see M.D. McCluskey, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 3593 (2000); A.S. Barker, Jr. and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47** (S2), FS1 (1975).
- <sup>17</sup>H. Siegle, A. Kaschner, A. Hoffmann, I. Broser, C. Thomsen, S. Einfeldt, and D. Hommel, *Phys. Rev. B* **58**, 13 619 (1998).
- <sup>18</sup>G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **61**, 5353 (2000).
- <sup>19</sup>R.C. Newman, F. Thompson, M. Hyliands, and R.F. Peast, *Solid State Commun.* **10**, 505 (1972).
- <sup>20</sup>W.M. Theis, K.K. Bajaj, C.W. Litton, and W.G. Spitzer, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 70 (1982).
- <sup>21</sup>L.M.R. Scolfaro, R. Pintanel, V.M.S. Gomes, J.R. Leite, and A.S. Chaves, *Phys. Rev. B* **34**, 7135 (1986).
- <sup>22</sup>A.M. Santos, E.C.F. da Silva, O.C. Noriega, H.W.L. Alves, J.L.A. Alves, and J.R. Leite, *Phys. Status Solidi B* **232**, 182 (2002).
- <sup>23</sup>R.M. Feenstra, R.J. Hauenstein, and T.C. McGill, *Phys. Rev. B* **28**, 5793 (1983).
- <sup>24</sup>J.R. Leite, E.C.F. da Silva, and A. Dal Pino, Jr., *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 263 (1989).
- <sup>25</sup>A detailed description of the steps undertaken to obtain such values will be given in a future publication by A. M. Santos *et al.*
- <sup>26</sup>D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schotter, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1311 (1997).
- <sup>27</sup>J.R.L. Fernandez, O.C. Noriega, J.A.N.T. Soares, F. Cerdeira, E.A. Meneses, J.R. Leite, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Solid State Commun.* **125**, 205 (2003).
- <sup>28</sup>See, for example, J. I. Pankove, in *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971), Chap. 3.
- <sup>29</sup>J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, *Festkoerperprobleme* **35**, 25 (1995).
- <sup>30</sup>L.E. Ramos, J. Furthmueller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 075209 (2002).
- <sup>31</sup>C.H. Seager, A.F. Wright, J. Yu, and W. Götz, *J. Appl. Phys.* **92**, 6553 (2002).



## Dynamical and thermodynamic properties of III-nitrides

L.S. Pereira<sup>a</sup>, A.M. Santos<sup>b</sup>, J.L.A. Alves<sup>a</sup>, H.W.L. Alves<sup>a,\*</sup>, J.R. Leite<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, Caixa Postal 110, 36300-000 São João del Rei, Minas Gerais, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, Brazil

### Abstract

In this work, we have calculated *ab initio* the equation of state, the principal phonon modes, the effective charges and the temperature dependence of the specific heat for the III-Nitrides, by using the density-functional theory within the local density approximation, plane wave expansions and the pseudopotential method. A good agreement with the experiment and other calculations is obtained, whenever a comparison is possible. From our results, we speculate whether these systems undergo, by a second-order phase transition, from the wurtzite structure to the zincblende one.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** III-Nitrides; Phonons; Specific heats

### 1. Introduction

The group III-Nitrides (AlN, GaN, InN) and the corresponding alloys have attracted great interest due to their successful applications in the electronic and optoelectronic device technology [1]. However, their growth in the zinc-blende structure has been a hard task to the experimentalists, once the most stable structure for these compounds is the wurtzite one.

On the other hand, from the theoretical point of view, while the structural and electronic properties of III-Nitrides were extensively studied in the last years, many questions about their growth and stability in cubic modification by the epitaxial techniques are still unaddressed [2] and, besides that, the amount of knowledge on their dynamical and thermodynamic properties are rather scarce: only the description of the phonon dispersion of the unstrained cubic and wurtzite modifications was done [3,4].

In order to supply the missing information on the vibrational and thermodynamical properties of III-Nitrides, we have calculated *ab initio* the equation of state, the principal phonon modes, the effective charges for the III-Nitrides, by using the density-functional theory within the local density approximation (LDA), plane wave expansions and the pseudopotential method (ABINIT code) [5]. We have used the Troullier-Martins pseudopotentials, following

the recipe developed by Stampfl and Van de Walle [6] for the III-Nitrides, which includes the *d*-electrons as valence states for GaN and InN (using the *fnh98PP* code [7]). The phonon modes and their dispersion curves were obtained using the adiabatic perturbation theory [8]. And, with the tetrahedron approach for the density of phonon states [9], we also have calculated the temperature dependence for the free energies, entropies and specific heats.

With the methods described above, we have started by checking the equilibrium properties of the III-Nitrides in both hexagonal and cubic modifications. We obtained 4.31(4.51, 4.99) Å for the AlN(GaN, InN) lattice parameters in the zinc-blende structure and 2.09(1.88, 1.38) Mbar, respectively, for their Bulk Moduli. These results were converged with 55(80, 60) Hartrees of plane-wave cutoff energy and 10 *k*-points for the Brillouin-zone sampling in the Monkhorst-Pack scheme. Also, in the wurtzite structure, we obtained 3.04(3.18, 3.53) Å for their lattice parameter, 1.638(1.643, 1.633) for the *c/a* ratio, 0.378(0.375, 0.377) for the internal parameter *u* and 2.00(1.89, 1.33) Mbar for their Bulk Moduli, respectively, converged with 60(85, 65) Hartrees of plane-wave cutoff energy and 6 *k*-points for the Brillouin-zone sampling. All these values agree very well (within 2%) with the established data for the III-Nitrides [1,3,4,6,10].

### 2. Phonons and effective charges

In Tables 1 and 2, we show our converged values for the zone-center phonon frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for both cubic

\* Corresponding author. Tel.: +55-32-3379-2489; fax: +55-32-3379-2483.

E-mail address: hwlalves@funrei.br (H.W.L. Alves).

Table 1  
Zone-center phonon frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for cubic III-Nitrides. In parenthesis are the experimental results (first value) and other theoretical results taken from Refs. [3,10]

	LO( $\Gamma$ )	TO( $\Gamma$ )
AlN	891 (902, 890, 813)	650 (655, 665, 711)
GaN	710 (741, 746, 636)	534 (555, 567, 613)
InN	571 (588, 596, 526)	465 (470, 467, 489)

and hexagonal III-Nitrides, compared with experimental and theoretical results. The overall agreement is very good (within 4% for the cubic structures, and 5% for the hexagonal ones).

From the obtained phonon dispersions, we have noticed that while the cation mass increases (from Al to In), besides the increasing of the frequency gap, flatter become both LO and TO bands. This is an indication that both modes are strain-dependent and, by this reason, there is a lot of published Raman data on h-InN [4,11].

We have detected, from our results, signs of anisotropy on the Born effective charges due to the inclusion of d-electrons in the calculations for the cubic structures. While for AlN, we found  $Z = 2.49$ , for GaN(InN) we have  $Z_* = 2.73(3.08)$  and  $Z_{\perp} = 2.71(3.06)$ , in disagreement with the values obtained previously [3]. However, our results for the hexagonal modification agree well with those published in Ref. [4], i.e.  $Z_* = 2.50(2.65, 2.85)$  and  $Z_{\perp} = 2.56(2.73, 3.00)$  for AlN(GaN, InN), respectively. Further details of our calculations will come up soon in another publication.

### 3. Thermodynamic properties

In Figs. 1 and 2, we show the temperature dependence of the specific heat for AlN and GaN, respectively, evaluated as follows,

$$C_V = 3rNk_B \int_0^{\omega_M} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{cosec}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) D(\omega) d\omega,$$

Table 2  
Zone-center phonon frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the wurtzite III-Nitrides. In parenthesis are the experimental results (first value) and other theoretical results taken from Ref. [4] except for InN, which the experimental results were taken from Ref. [11]

	AlN	GaN	InN
$E_2(\text{low})$	240 (252, 233)	136 (145, 138)	83 (87, 83)
$B_1(\text{low})$	553 (-, 547)	330 (-, 334)	223 (-, 225)
$A_1(\text{TO})$	612 (614, 614)	531 (533, 530)	451 (447, 443)
$E_1(\text{TO})$	661 (673, 666)	555 (561, 572)	474 (476, 467)
$E_2(\text{high})$	674 (660, 655)	564 (570, 690)	490 (488, 491)
$B_1(\text{high})$	730 (-, 719)	684 (-, 690)	574 (-, 576)
$A_1(\text{LO})$	887 (893, 875)	726 (735, 733)	601 (586, 586)
$E_1(\text{LO})$	936 (916, 898)	757 (742, 737)	637 (593, 595)

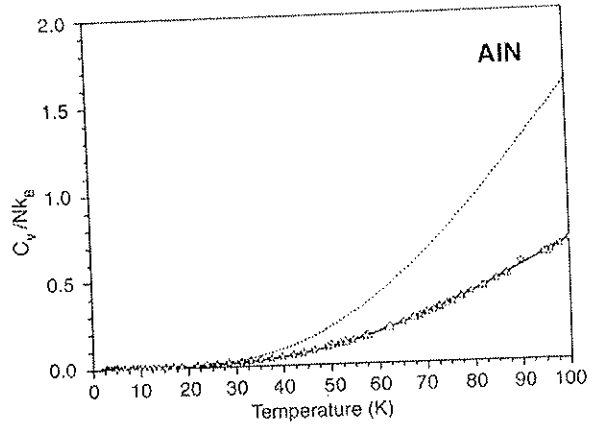


Fig. 1. Calculated temperature dependence of the specific heat for AlN. The full (dotted) line are the results for the cubic (hexagonal) modification, and the symbols denotes the experimental data (Ref. [12]).

where  $N$  is the number of the cells,  $r$  is the number of the atoms its basis,  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $D(\omega)$  is the density of phonon states. It is interesting to note that, until around 30 K, in both cases, the hexagonal and cubic structures have the same capacity of heat absorption. Also, the experimental results [12] agree well with the cubic ones.

Despite the fact that the experimental sample had hexagonal symmetry [12], our results are showing that a second-order phase transition, from the hexagonal modification to the cubic one, took place at very small temperature. However, after a careful analysis of our calculated results for the Gibbs and Helmholtz free energies and entropies (at  $p = 0$  GPa condition), such transition is not possible, once it is very clear that the hexagonal structure is the most stable one, even at high temperatures. Based on this controversy, we hope that our results work as a guide for further experiments on this issue, in order to clarify this specific question.

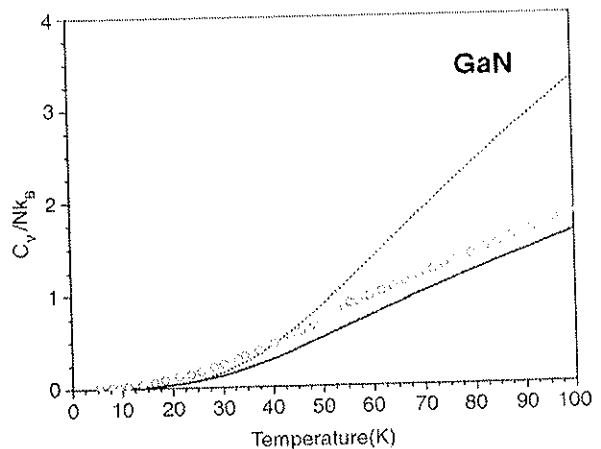


Fig. 2. Same as Fig. 1 for GaN specific heat.

#### 4. Final remarks

We presented here our preliminary results for the dynamical and thermodynamic properties of III-Nitrides, which are in good agreement with the well established data. Further details of our calculations will come up soon in another publication.

#### Acknowledgements

Work supported by the PIBIC/CNPq-FUNREI, CAPES and CNPq/PRONEX scientific programs, Brazil. The computational resources were provided by the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em Minas Gerais e Região Centro-Oeste, CENAPAD-MG/CO.

#### References

- [1] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. van Overstraeten, III-Nitrides: growth, characterization, and properties, *Journal of Applied Physics* 87 (3) (2000) 965–1006.
- [2] A. de Paiva, J.L.A. Alves, H.W.L. Alves, Adsorption of Ga, In and N over GaAs (110) surfaces, *Physica Status Solidi (c)* 10 (1) (2002) 418–420.
- [3] F. Bechstedt, U. Grossner, J. Furthmüller, Dynamics and polarization of group-III nitride lattices: a first-principles study, *Physical Review B* 62 (12) (2000) 8003–8011. and references therein.
- [4] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc, Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN and InN, *Physical Review B* 61 (10) (2000) 6720–6725. and references therein.
- [5] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Computational Materials Science* 25 (3) (2002) 478–492.
- [6] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, Density-functional calculations for III–V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation, *Physical Review B* 59 (8) (1999) 5521–5535.
- [7] M. Fuchs, M. Scheffler, Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of polyatomic systems using density-functional theory, *Computer Physics Communications* 119 (1) (1999) 67–98.
- [8] X. Gonze, Adiabatic density-functional perturbation theory, *Physical Review A* 52 (2) (1995) 1096–1114.
- [9] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 49 (23) (1994) 16223–16233.
- [10] H.W.L. Alves, J.L.A. Alves, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, Planar force-constant method for lattice dynamics of cubic III-nitrides, *Brazilian Journal of Physics* 32 (2A) (2002) 448–451.
- [11] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, M.B. Smirnov, V.V. Emtsev, V.D. Petrikov, I.A. Abroyan, A.I. Titov, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, V.V. Mamutin, S.V. Ivanov, T. Inushima, Phonons in hexagonal InN. Experiment and theory, *Physica Status Solidi (b)* 216 (1999) 779–783.
- [12] I.N. Przhevalskii, S.Yu. Karpov, Yu.N. Maskarov, Thermodynamic properties of group-III nitrides and related species, *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 3 (1998) 30.



## Vibrational Properties of Cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Ternary Alloys

A. M. SANTOS (a), E. C. F. SILVA (a), O. C. NORIEGA (a), H. W. L. ALVES (b), J. L. A. ALVES (b), and J. R. LEITE<sup>1</sup>) (a)

(a) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, CEP 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

(b) Departamento de Ciências Naturais, FUNREI, Praça D. Helvécio, 74 CEP 36300-000, São João Del Rei, MG, Brazil

(Received November 26, 2001; accepted March 15, 2002)

PACS: 63.22.+m; 73.21.Fg; 78.30.Fs

The phonon dispersion curves and phonon density of states of the cubic  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys were calculated within the framework of a valence force field method and an effective charge approach for the long-range Coulomb interaction. The valence-force parameters and effective charges for the cubic GaN, AlN and InN binary compounds were fitted to the phonon frequencies at high-symmetry points in the Brillouin zone measured by Raman spectroscopy and calculated by *ab initio* methods. The scaling factor approximation was used to obtain the valence-force parameters and effective charges for the alloys. A good agreement between our calculations and recent Raman data for the alloys is achieved.

**Introduction** The GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  quantum wells (QW) have been successfully used in highly efficient light emitting diodes (LED) and laser diodes (LD) operating in the green-blue region of the spectrum [1]. In order to extend the emission to the short wavelength UV region, GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  QWs have been used since the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy band gap covers a region ranging from 3.4 to 6.2 eV. Moreover, the large conduction band offsets which can be achieved in Al-related QW give rise to intersubband transitions in the near-infrared region, important for telecommunication applications [2]. The  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy has been intensively investigated since it is the active medium in the LED and LD. However, the origin of the luminescence in these devices is still a subject of a long standing debate in the literature [3]. The understanding of the light emission mechanism taking place in this alloy is essential to improve the performance of the devices and to extend their operation to the red region. On the other hand, the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy has been less investigated so far [4–6]. In this work the dynamic properties of the cubic polytype of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys are investigated. Once the cubic modifications can be grown free of spontaneous polarization and piezoelectric fields, the basic studies performed here are important to understand the light emission mechanism in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy and to exploit the possibility of increasing the recombination efficiency in GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  QWs.

The valence force field method (VFFM) and the effective charge approximation for the long-range Coulomb interaction are used to carry out phonon frequency calculations for the cubic  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys [7]. The valence-force parameters are bond-stretching and bond-bending force constants and nearest and next nearest

<sup>1</sup>) Corresponding author; e-mail: jrleite@macbeth.if.usp.br

neighbors interactions are taken into account in the model [8, 9]. The Coulomb interaction is described by an effective charge, thus a five independent parameter VFFM is adopted in our calculation [10].

**Theory** Within the framework of the harmonic approximation and a rigid ion model, the elastic crystalline potential can be written as

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\{ \sum_x \alpha(i,j) (u_x(i) - u_x(j))^2 e_x(i,j)^2 + \sum_{x,y,x \neq y} \alpha(i,j) \right. \\ \times (u_x(i) - u_x(j)) (u_y(i) - u_y(j)) e_x(i,j) e_y(i,j) + \frac{1}{2} \sum_{x,y,x \neq y} \beta(i,j) \\ \left. \times [(u_x(i) - u_x(j)) e_y(i,j) - (u_y(i) - u_y(j)) e_x(i,j)]^2 \right\}, \end{aligned}$$

where  $\alpha(i,j)$  and  $\beta(i,j)$  represent the bond-stretching and bond-bending force constants of spring simulating the interaction between the pair of atoms  $(i,j)$ , respectively;  $\mathbf{u}(i)$  is the displacement vector of the atom  $i$ ,  $\mathbf{e}(i,j)$  is the unit vector connecting the equilibrium position of atoms  $i$  and  $j$ ,  $x$  and  $y$  are cartesian coordinates.

In the polar nitrides the atomic displacements are accompanied by electrostatic forces. By using Ewald lattice summation we can characterize each cation (anion) by a dynamic charge which can be interpreted as an effective charge  $e^*$  ( $-e^*$ ) screened statically by the valence electrons of the system [11]. The elastic and Coulomb contributions for the crystalline potential define the dynamic matrix of the system. The VFFM used here comprises the bond-stretching  $\alpha_1(\alpha_2)$  and bond-bending  $\beta_1(\beta_2)$  force constants describing first (second) nearest neighbor interactions and the effective charge  $e^*$ . The parameters for the binary compound AlN, GaN and InN were determined by fitting the calculated phonon energies at  $\Gamma$  and X points to the available results from Raman spectroscopy measurements and from *ab initio* calculations. Large cubic unit cells are used to simulate the vibration properties of the alloy. We show that a good agreement between the measured values for the phonon frequencies at  $\Gamma$  and the calculations for the  $A_x\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $A = \text{Al}, \text{In}$ ) alloys is achieved when a linear factor scaling the VFF parameters from c-GaN to c-AN is assumed.

**Results** We start by first discussing the solutions of the dynamic equations for the cubic binary compounds. In Fig. 1 the phonon spectra and phonon density of states (DOS) for the cubic AlN are depicted. The transverse-optical (TO) and longitudinal-optical (LO) phonon frequencies at  $\Gamma$ , as measured by Raman [11], and the acoustic phonon frequencies at X, as calculated by *ab initio* method [12], were used to fit the valence-force parameters for the c-AlN compound. The values  $\alpha_1 = 15.32$ ,  $\beta_1 = -0.59$ ,  $\alpha_2 = 0.70$ ,  $\beta_2 = 0$  eV/Å<sup>2</sup>, and  $e^* = 1.22$  e.s.u. were used in the calculation. The results obtained for c-GaN and c-InN are shown in Figs. 2 and 3, respectively. In order to obtain the valence-force parameters for these binaries, recent Raman measurements of the TO and LO phonon frequencies, by Tabata et al. [13, 14] were considered along with the theoretical *ab initio* calculations by Bechstedt et al. [12] for the phonon frequencies at the X point. For GaN (InN) the values found for the parameters were  $\alpha_1 = 14.23(9.85)$ ,  $\beta_1 = -0.88(-0.55)$ ,  $\alpha_2 = 0.77(0.38)$ ,  $\beta_2 = 0(0)$  eV/Å<sup>2</sup>, and  $e^* = 1.16(1.03)$  e.s.u. The phonon spectra and phonon density of states for the cubic AlN, GaN, and InN binaries are in good agreement with the results of recent VFFM calculations [15].



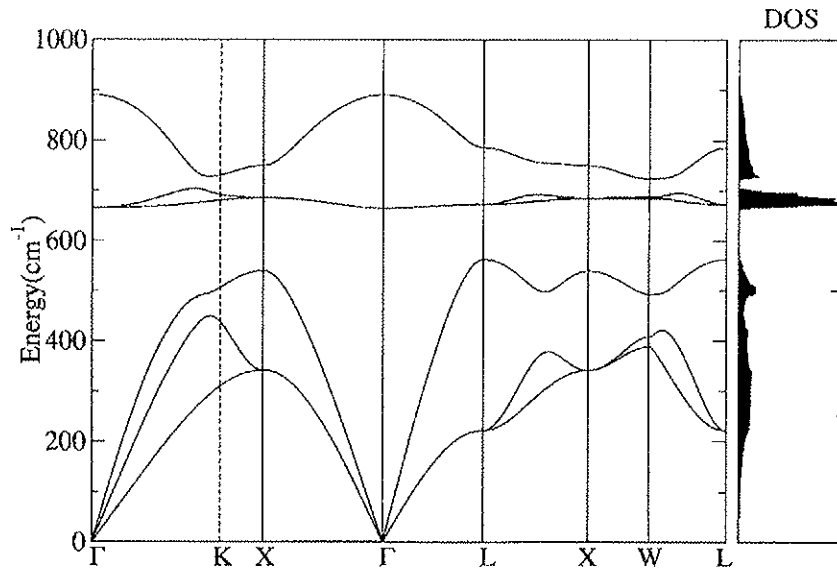


Fig. 1. Phonon dispersion curves and phonon density of states (DOS) for the c-AlN binary compound

The results obtained for the binary compounds allow us to access the phonon dispersion curves and phonon density of states of the  $\text{c-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{c-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys. It has been recently demonstrated that these alloys follow Vegard's law, or the alloy averaged lattice parameter is a linear function of the alloy composition  $x$  [16]. In our VFFM for the alloys we assume that the valence-force parameters  $\alpha$ ,  $\beta$  and the effective charges  $e^*$  also depend linearly on the alloy composition [11]. The large unit cell approach used to simulate the alloy and the direct application of a scaling factor model to determine the parameters lead to the phonon dispersion curves and phonon density of states of the alloys. In order to compare theory and experiment we decided to discuss here only the results obtained for the TO and LO phonon modes at the center of the

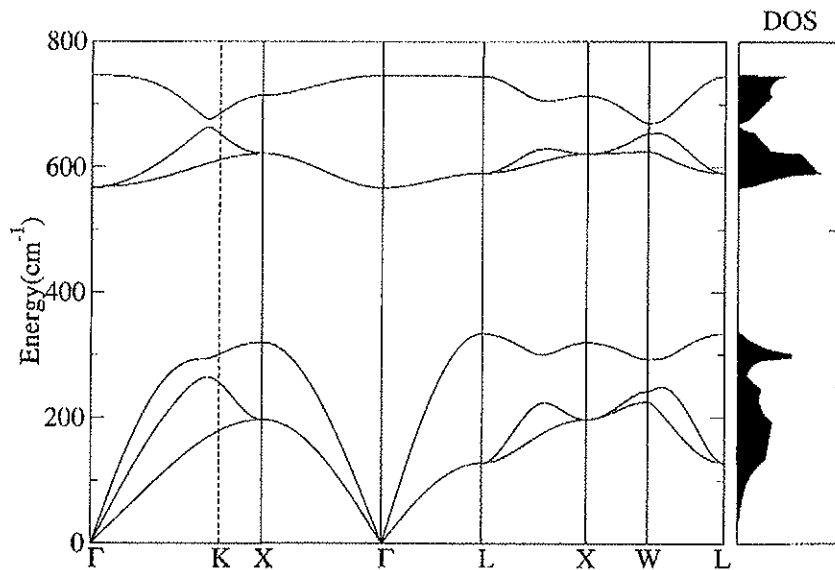


Fig. 2. Phonon dispersion curves and phonon density of states (DOS) for the c-GaN binary compound

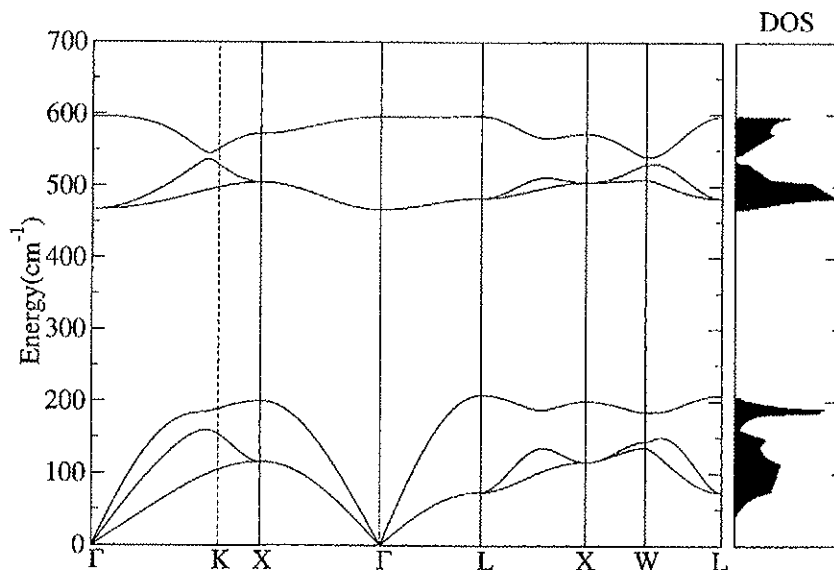


Fig. 3. Phonon dispersion curves and phonon density of states (DOS) for the c-InN binary compound

Brillouin zone  $\Gamma$ . Figures 4a and b depict the TO and LO phonon frequencies as a function of the molar fraction  $x$  for the alloys  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , respectively. The circles denote the results of recent Raman experiments and the lines are the calculated frequencies.

The TO and LO phonon frequencies of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy (MBE) on GaAs(001) substrates were recently measured by Raman spectroscopy [17]. It was found that both, the TO and LO phonons exhibit a one-mode-type behavior and their frequencies display a linear dependence on the alloy composition. As shown in Fig. 4a, this behavior is accurately described by the VFFM used by us in this work. The TO and LO phonon frequencies for  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  were also measured recently by Raman [5, 11]. The experiments were performed on  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy layers grown by MBE on cubic-SiC/Si [11] and GaAs (001) [5] substrates. As we observe in Fig. 4b, the calculations indicate that the TO phonon exhibits a two-mode-type behavior while only one LO phonon branch occurs for the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy. The results of our calculations depicted in Fig. 4b are in good agreement with the Raman data.

In order to investigate the origin of the splitting of the TO in two phonon modes in the Al-related alloy we calculate the eigenvectors of the dynamic matrix for the  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  alloy. According to Fig. 4b, there are two vibrational frequencies associated to the TO phonon mode, 576.14 and 654.08  $\text{cm}^{-1}$ . The corresponding eigenvectors, expressed as the collective atomic displacements in a cubic cell with 8 atoms are shown in Fig. 5. For the higher eigenvalue the displacement of the Al atoms is much larger than the displacement of the Ga atoms. This mode characterizes the AlN-like TO phonon branch resulting from the independent vibrations of the AlN sublattice. The displacements of the Al and Ga atoms in the eigenvector corresponding to the lower eigenvalue are of the same order of magnitude. This characterizes the GaN-like TO phonon branch. By diminishing the mass of the Al atom towards that of the Ga atom our VFFM shows that the TO(AlN-like) and TO(GaN-like) modes merge into a single TO branch.

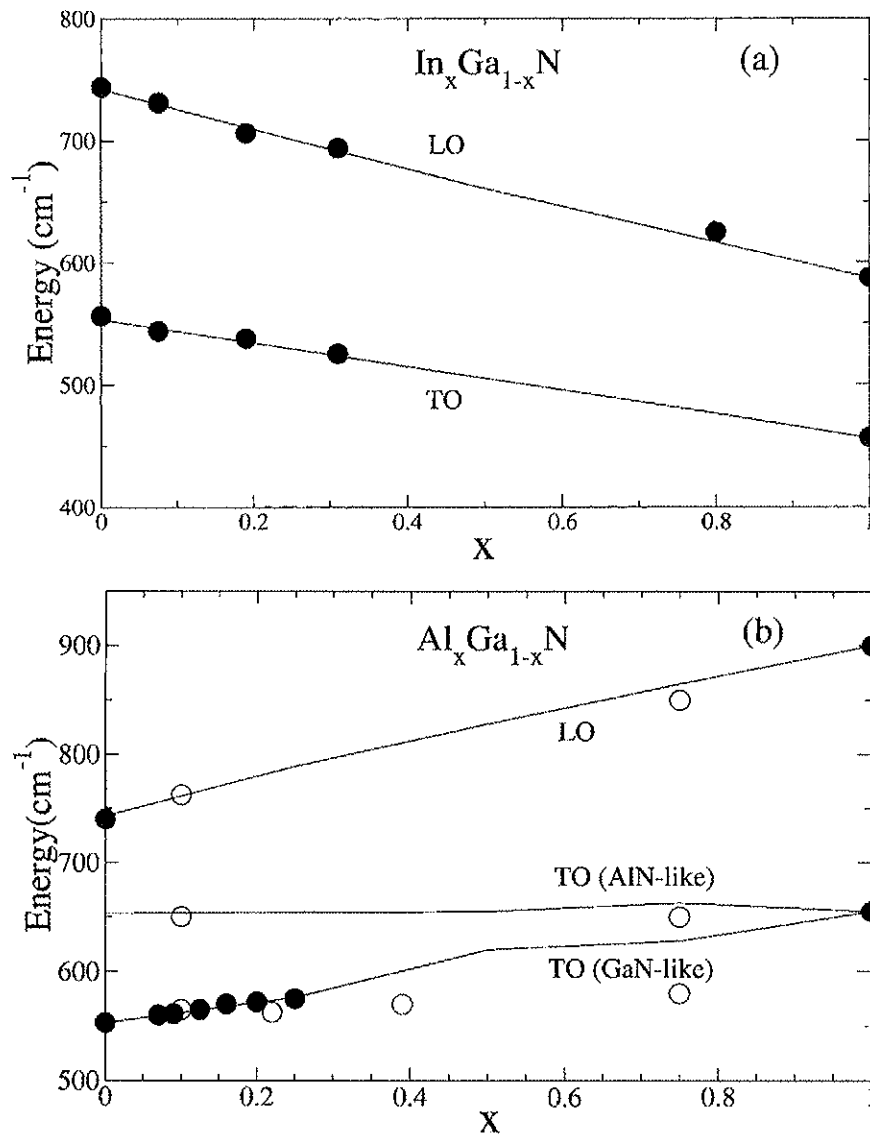


Fig. 4. TO and LO phonon frequencies at  $\Gamma$  for a) the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and b)  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys. Black circles and white circles are experimental Raman results according to Refs. [5, 11, 13, 14, 17]. The lines are the results of the VFFM calculations

**Conclusion** The vibrational properties of the cubic  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys are studied using a VFFM which comprises valence-force bond-stretching and bond-bending parameters and an effective charge to take into account the long range Coulomb interaction present in the polar systems. The eigenvalues and eigenvectors of the dynamic equation are calculated assuming a large unit cell approximation to describe the alloy and a scaling factor to obtain the valence-force parameters and effective charge. The good agreement between the calculated TO( $\Gamma$ ) and LO( $\Gamma$ ) frequencies and recent Raman spectroscopy measurements performed for the alloys indicate that the VFFM described here is accurate enough to describe the vibrational properties of these systems. The model allows to access other important properties of these ternary alloys such as local mode vibrational frequencies and resonances of defects and impurities, defect formation entropies, etc.

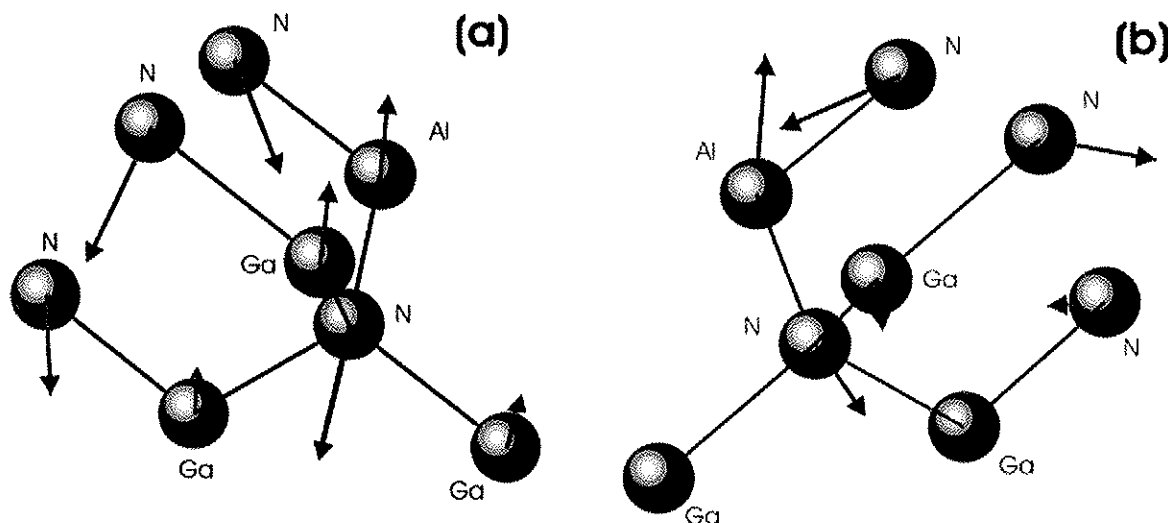


Fig. 5. Dynamic matrix eigenvectors, represented by the collective atomic displacements, corresponding to the eigenvalue frequencies a)  $576.14$  and b)  $654.08 \text{ cm}^{-1}$  obtained for the  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  alloy

**Acknowledgements** This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), brazilian science funding agencies. The authors are indebt to Prof. L. M. R. Scolfaro for the critical reading of the manuscript.

## References

- [1] S. NAKAMURA and G. FASOL, in: *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin 1997.
- [2] H. M. NG, C. GMACHL, T. SIEGRIST, S. N. G. CHU, and A. Y. CHO, *phys. stat. sol. (a)* **188**, 825 (2001).
- [3] V. LEMOS, E. SILVEIRA, J. R. LEITE, A. TABATA, R. TRENTIN, L. M. R. SCOLFARO, T. FREY, D. J. AS, D. SCHIKORA, and K. LISCHKA, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [4] V. YU. DAVYDOV, I. N. GONCHARUK, A. N. SMIRNOV, A. E. NIKOLAIEV, W. V. LUNDIN, A. S. USIKOV, A. A. KLOCHIKHIN, J. ADERHOLD, J. GRAUL, O. SEMCHINOVA, and H. HARIMA, *Phys. Rev. B* **65**, 125203 (2002).
- [5] T. FREY, D. J. AS, M. BARTELS, A. PAWLIS, K. LISCHKA, A. TABATA, J. R. L. FERNANDEZ, M. T. O. SILVA, J. R. LEITE, C. HAUG, and R. BRENN, *J. Appl. Phys.* **89**, 2631 (2001).
- [6] H. OKUMURA, H. HAMAGUCHI, T. KOIZUMI, K. BALAKRISHNAN, Y. ISHIDA, M. ARIDA, S. CHICHIBU, H. NAKANISHI, T. NAGATOMO, and S. YOSHIDA, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 390 (1998).
- [7] K. KUNC and O. HOLM NIELSEN, *Comput. Phys. Commun.* **16**, 181 (1979).
- [8] E. C. F. DA SILVA, L. V. C. ASSALI, A. DAL PINO JR., and J. R. LEITE, *Phys. Rev. B* **37**, 3113 (1988).
- [9] R. M. FEENSTRA, R. J. HAUENSTEIN, and T. C. MCGILL, *Phys. Rev. B* **28**, 5793 (1983).
- [10] G. KACZMARCZYK, A. KASCHNER, A. HOFFMANN, and C. THOMSEN, *Phys. Rev. B* **61**, 5353 (2000).
- [11] H. HARIMA, T. INOUE, S. NAKASHIMA, H. OKUMURA, Y. ISHIDA, S. YOSHIDA, T. KOIZUMI, H. GRILLE, and F. BECHSTEDT, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 191 (1999).
- [12] F. BECHSTEDT, U. GROSSNER, and J. FURTHMÜLLER, *Phys. Rev. B* **62**, 8003 (2000).
- [13] A. TABATA, R. ENDERLEIN, J. R. LEITE, S. W. DA SILVA, J. C. GALZERANI, D. SCHIKORA, M. KLOIDT, and K. LISCHKA, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
- [14] A. TABATA, A. P. LIMA, L. K. TELES, L. M. R. SCOLFARO, J. R. LEITE, V. LEMOS, B. SCHÖTTKER, T. FREY, D. SCHIKORA, and K. LISCHKA, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [15] F. BECHSTEDT and H. GRILLE, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 761 (1999).
- [16] L. K. TELES, J. FURTHMÜLLER, L. M. R. SCOLFARO, J. R. LEITE, and F. BECHSTEDT, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- [17] A. TABATA, J. R. LEITE, A. P. LIMA, E. SILVEIRA, V. LEMOS, T. FREY, D. J. AS, D. SCHIKORA, and K. LISCHKA, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095 (1999).

# Raman phonon modes of cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys

A. M. Santos<sup>‡</sup>, E. Silveira<sup>§</sup>, J. R. Leite, and E. C. F. Silva

Instituto de Física, Universidade de São Paulo,  
CP 66318, CEP 05315-970, São Paulo-SP, Brazil.

E. A. Meneses and E. Ribeiro

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,  
CP 6165, CEP 17083-970, Campinas-SP, Brazil

**Abstract.** We study the vibrational properties of cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers and  $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  double heterostructures, both grown on GaAs substrates by combining first-order micro-Raman spectroscopy and lattice dynamic calculation, using a valence force field method and rigid ion model. The experimental data shows a linear behavior of the one-mode-type TO and LO frequencies of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy as a function of the In content  $x$ . Assuming a linear scaling factor to the parameters, in the description of dynamical properties, from cubic GaN to cubic InN, the linear one-mode-type behavior is accurately reproduced by the calculations.

## 1. Introduction

Due to a combination of favorable physical properties semiconductors from the nitride family, GaN, InN, AlN and their alloys, have experienced a fast progress in the past decade. The solution of many problems related to the material growth and doping culminated with the commercial availability of a number of emitters and detector devices. Specifically, the interest on the ternary  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy is motivated by the fact that this material is the active medium in GaN/InGaN Quantum Wells - based optoelectronic devices emitting in the green-blue-UV spectral range [1]. Despite the commercial success of these devices, the improvement on their optoelectronic properties has been mostly empirical, since even the mechanism of light emission taking place in the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  active region is still a controversial matter in the literature [2]. The commercial available devices, as well as the majority of the studies published on nitrides are based on the stable hexagonal phase of these materials. Due to technical difficulties in the growth process and lack of high quality samples, the physical properties of nitrides with the metastable cubic zincblende structure have not been as extensively explored. In order to improve the performance of the optoelectronic devices in the UV region and extend their operation to the red spectral range, further studies of the physical properties

<sup>‡</sup> permanent address: Depto. de Física, UEMS, CP 351, CEP 79804-970, Dourados-MS, Brazil.

<sup>§</sup> permanent address: Depto. de Física, UFPR, CP 19044, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brazil.

of the cubic, as well as hexagonal,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy are required. Once the cubic phase of these alloys are free of spontaneous polarization and piezoelectric fields, the basic studies performed on these materials contribute to the understanding of their basic physical properties, including light emission and carrier transport mechanisms, defect formation, elastic properties and stress. It is very important to address these last issues, since there are still no suitable lattice matched substrates commercially available and stress formation, due to lattice and expansion coefficient mismatches, and elastic properties play important roles in the device performance. Raman spectroscopy is a powerful tool to characterize semiconductors. It gives insight in the sample local composition, strain field, morphology and phase mixing. Recently Torii et al. [3] published a study on infrared reflectance spectroscopy and complementary Raman scattering from ternary cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  samples, showing their optical phonons to exhibit one-mode-type behavior, confirming therefore our results on Raman scattering published previously [4]. The present work combines first-order micro-Raman spectroscopy and lattice dynamic calculation to study the vibrational properties of cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers and  $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  double heterostructures (DHs) with alloy composition of  $0.09 \leq x \leq 0.45$ , therefore extending the composition interval studied in previous works. A valence force field (VFF) method with the rigid ion model was used to calculate the phonon dispersion curves and phonon density of states of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy, in order to explain the experimental results.

## 2. Experiment

All the cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  samples studied here, as well as in our previous works, were grown on GaAs (001) substrates by molecular beam epitaxy. For the nitrogen source a rf plasma was used. High resolution x-ray diffractometry was used to measure the alloys lattice constants. The In content in the alloy was obtained then through Vegard's law. More details can be found in previous works [5, 6]. The DHs analyzed here have been grown as 30 nm - thick  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers with alloy composition in the interval of  $0.09 \leq x \leq 0.45$ , sandwiched between a 300 nm thick GaN layer and a 30 nm thick GaN top layer. All the Raman scattering measurements were performed at room temperature in the backscattering configuration from the (001) sample growth surface. The 514.5 nm line of an  $\text{Ar}^+$  laser was used as excitation source. The laser was focused to a spot size of about  $2 \mu\text{m}$  and to avoid damage to the samples the power density was kept under  $105 \text{ W}/\text{cm}^2$ . The incident laser light was polarized along the (110) crystallographic direction and no polarization analyzer was used in order to select the scattered light coming from the sample. The scattered light was collected and dispersed by a Jobin-Yvon T64000 micro-Raman spectrometer and detected by a liquid nitrogen cooled charge coupled device (CCD). The spectral resolution was about  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Theory

In the study of the vibrational properties of InGaN we used the VFF method [7] and the rigid ion model [8]. The VFF method treats the interactions corresponding to the electronic part, that are interactions of short range, and that in our model is represented by a process of elastic vibration (linear), where the potential energy is given by,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{lK} \sum_{l'K' \neq lK} \left[ \alpha(lK, l'K') |(\vec{u}(lK) - \vec{u}(l'K')) \cdot \vec{e}(lK, l'K')|^2 + \beta(lK, l'K') |(\vec{u}(lK) - \vec{u}(l'K')) \times \vec{e}(lK, l'K')|^2 \right], \quad (1)$$

where  $\vec{u}(lK)$  represents the displacement of the atom  $K$  in the cell  $l$ ,  $\vec{e}(lK, l'K')$  represents an unitary vector connecting atom  $lK$  with the atom  $l'K'$  at the equilibrium positions,  $\alpha$  represents the force constant *bond-stretching* and  $\beta$ , the force constant *bond-bending*. We considered in the calculations only the interactions of an atom with their first ( $\alpha_1, \beta_1$ ) and seconds ( $\alpha_2, \beta_2$ ) neighbors. To include the ionic characteristic of the alloys based in the group-III nitride, we used the rigid ion method, where the coulomb interaction (long range) is calculated considering a punctual effective electric charge ( $e^*$ ).

To determine these parameters for the binary nitrides, InN and GaN, we used first-principle calculations (Density-Functional Perturbation Theory) for the phonons energies at the points of high symmetry  $\Gamma$  and  $X$ , obtained with the use of the code ABINIT [9, 10]. A linear scaling factor was used to obtain the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $e^*$  parameters for the different alloy composition, to calculate the respective phonon dispersion curves.

Considering the harmonic approach and the expression for the atomic force constant tensor, the dynamic matrix was separate in an electronic component and an ionic component, given by the Ewald lattice summation. For the calculation of the dispersion curves for determined concentrations of the alloy, a large unitary cell was used, together with their respective lattice.

For the calculation of the vibrational density of states a surface integration was made on the first Brillouin zone, using the following expression [11]

$$n^o(\omega) = \sum_{\eta} \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla\omega_{\eta}(\vec{k})|}, \quad (2)$$

where  $\eta$  designates the band index of phonon energy,  $dS$  designates the element of area in a surface of constant frequency in the  $\vec{k}$  space and  $\omega_{\eta}(\vec{k})$  are the calculated phonon frequencies.

### 4. Results and Discussion

Figure 1 shows phonon density of states corresponding the concentrations of 0, 25, 50, 75, 100% of In in a cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys, calculated by our five-parameter model. The linear behavior of the TO and LO frequencies at  $\Gamma$  point as a function of the alloy composition  $x$  is emphasized by the dotted lines, used to guide the eyes. Figure 2

shows a typical Raman spectrum of a cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  double heterostructure, which in this particular case has  $x=0.09$ . The experimental data is represented by the hollow squares, while the full line is our best fit to the data. The frequency positions, the line widths and the integrated intensities for all the samples discussed here have been carefully determined by fitting the Raman spectra using Lorentzian line shapes after background subtraction. It is possible to observe two most pronounced features in the Raman spectrum of Figure 2, one at about  $555\text{ cm}^{-1}$  and other at  $741\text{ cm}^{-1}$ . These two features are attributed to the TO and LO modes, respectively from the GaN layers. The arrows in Figure 2 indicate the position of the TO and LO modes from the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy layer itself. They appear as shoulders close to the respectively TO and LO modes from the GaN layers. It is also possible to observe a mode at about  $620\text{ cm}^{-1}$  and another one at about  $511\text{ cm}^{-1}$ . The former originates from a separated In-rich phase. This In-rich phase separation is typical for the growth conditions used for our samples and can also be observed by x-ray diffractometry and luminescence measurements. The phase separation can be suppressed by external biaxial strain as observed in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy layers by Raman scattering spectroscopy [6]. A detailed discussion about phase separation and its consequences to the optical properties can be found in some of our previous works [2, 6, 12]. The second mode at about  $511\text{ cm}^{-1}$  has been observed in other samples before [13] and as far as we know remains still unidentified.

Figure 3 shows the evolution of the  $\text{TO}_\Gamma$  and  $\text{LO}_\Gamma$  phonon frequencies of the cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy as a function of the In molar fraction  $x$ . The data obtained for the DHs (hollow squares) complement our previous measurements, extending them to  $x = 0.45$  and reinforce our previous conclusion that the TO and LO phonon modes of the cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ternary alloy display a one-mode-type behavior and their frequencies vary linearly with the In content of the alloy. The circles and hollow triangle represent measurements performed on thick  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers reported previously by us [4, 13, 14, 15]. The points assigned by full triangles had been gotten with measurements of infrared reflectance by Torii et al. [3]. Reciprocal space maps of the asymmetric (113) Bragg reflex revealed that the alloy layers, as well as the InN layer are fully relaxed while the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  double heterostructures are only slightly strained. In the Table 1 a summary of the analyzed sample is made, with its respective references.

The dotted lines in Figure 3 denote theoretical calculations within a framework of our interaction model, using large cubic unit cells to simulate the alloy. The good agreement between the measurements and the calculated phonon frequencies at  $\Gamma$  for the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy is achieved by assuming a linear factor scaling for the parameters, from c-GaN to c-InN.

## 5. Conclusion

In conclusion we have performed first-order micro-Raman spectroscopy and used lattice dynamic calculation in order to study the vibrational properties of cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers in GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN double heterostructures. The observed linear



behavior of the TO and LO frequencies for the samples as a function of the In content  $x$  is accurately reproduced by the calculations. The very good agreement between experiment and theory was possible by assuming a linear factor scaling for parameters of interaction model, from cubic GaN to cubic InN.

## 6. Acknowledgements

This work was partially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), FAPESP, CNPq and CAPES.

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin (1997).
- [2] V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666(2000).
- [3] K. Torii, N. Usukura, A. Nakamura, T. Sota, S. F. Chichibu, T. Kitamura, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 52(2003).
- [4] A. Tabata, J. R. Leite, A. P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095(1999).
- [5] O. Husberg, A. Khartchenko, D. J. As, H. Vogelsang, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, O. C. Noriega, A. Tabata, and J. R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1243(2001).
- [6] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 769(2002).
- [7] R. M. Feenstra, R. J. Hauenstein, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* **28**, 5793(1983).
- [8] W. Cochran, *CRC Critical Reviews in Solid State Sciences* **2**, 1(1971).
- [9] A. M. Santos, E. C. F. Silva, O. C. Noriega, H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, and J. R. Leite, *phys. stat. sol. (b)* **232**, 182(2002).
- [10] L. S. Pereira, A. M. Santos, J. L. A. Alves, H. W. L. Alves, and J. R. Leite, *Microelectronics Journal* **34**, 655(2003).
- [11] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, New York (1976).
- [12] E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3602(1999).
- [13] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137(1996).
- [14] A. Tabata, E. Silveira, J. R. Leite, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 769(1999).
- [15] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362(1999).

## Figure Captions

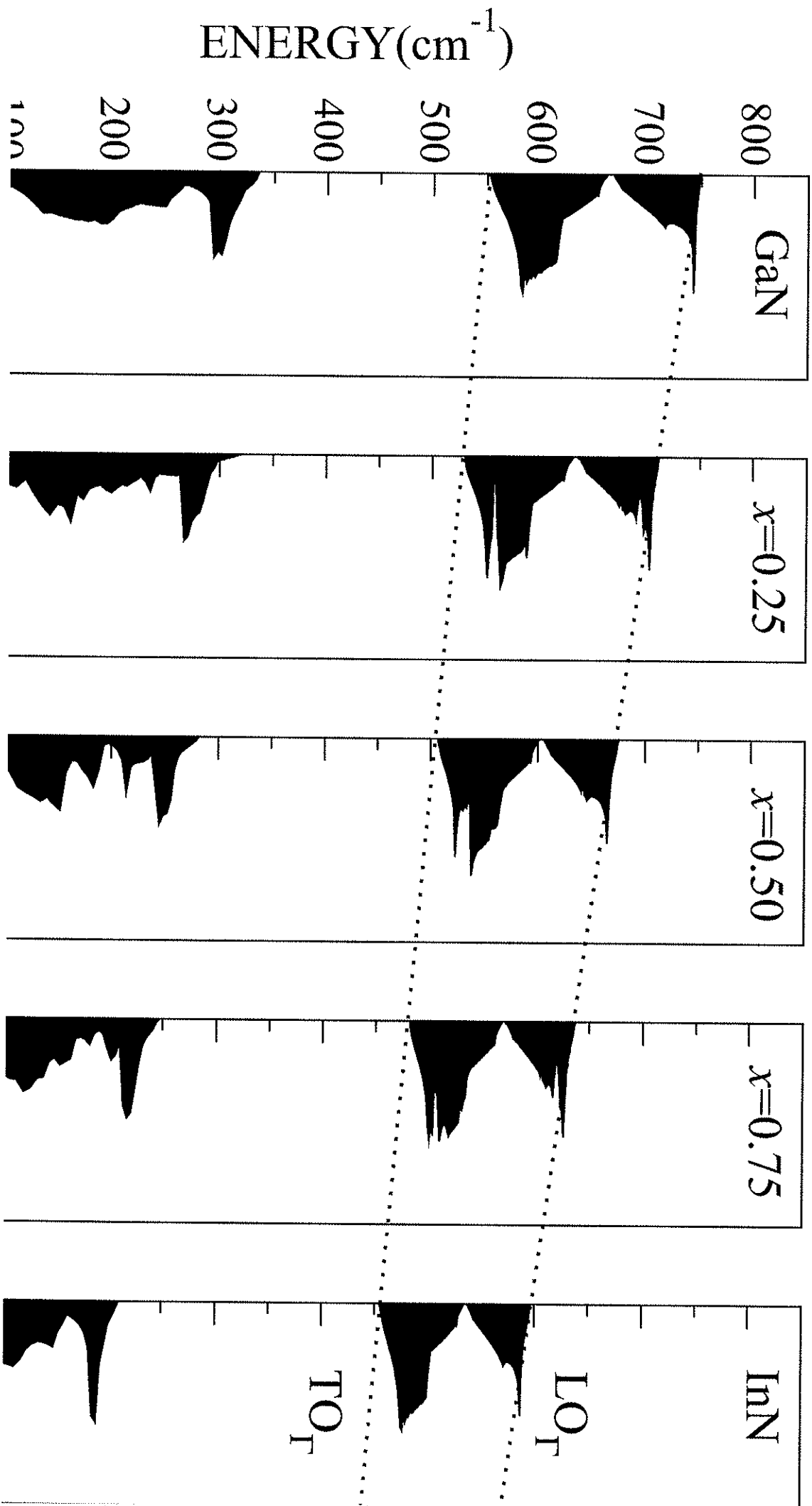
Figure 1. Variation in the vibrational density of states of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy, calculated for the concentrations assigned in the Figure. The dotted lines represent the variation in the position of  $\text{TO}_\Gamma$  and  $\text{LO}_\Gamma$  phonon energies as a function of the alloy concentration.

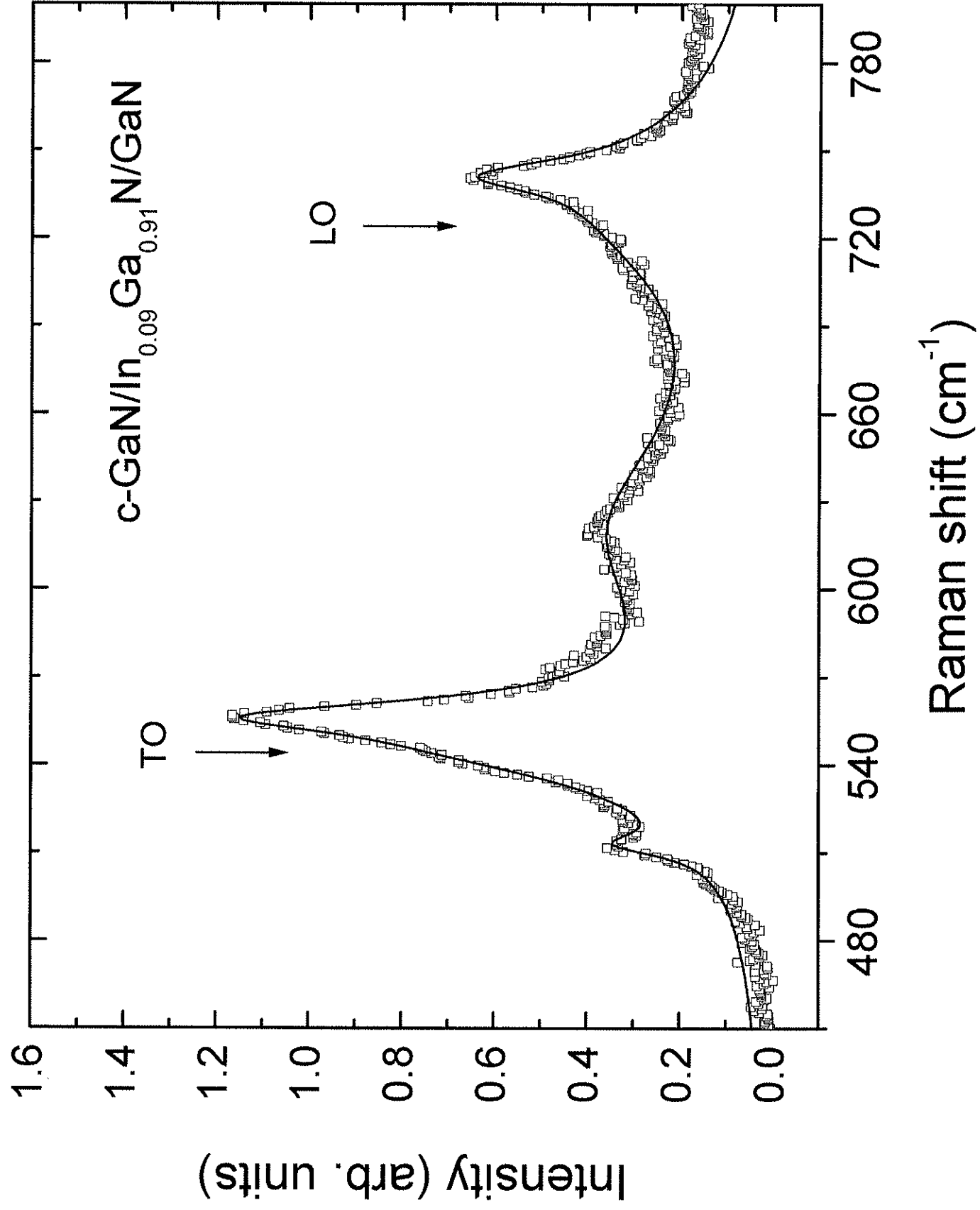
Figure 2. Typical Raman spectrum of a cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  double heterostructure with  $x=0.09$ . The hollow symbols represent the experimental data, while the full line is our best fit using Lorentzian line shapes. The arrows indicate the position of the modes due to the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy.

Figure 3. Zone Center TO and LO frequencies of cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . The measurements were performed on thick InGaN layers (full circles and triangles) and on GaN/InGaN/GaN double heterostructures (empty squares). The symbols are identified in Table 1.

### Table 1.

Phonon energy of  $\text{TO}_\Gamma$  and  $\text{LO}_\Gamma$  for cubic layers (l) of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and double heterostructures (DHs) obtained by Raman spectroscopy (R) and infrared reflectance (IR) measurements. The  $x$  indicates the In concentration in the alloy. Symbols represent the measurements shown in Figure 3. The energy is in  $\text{cm}^{-1}$ .





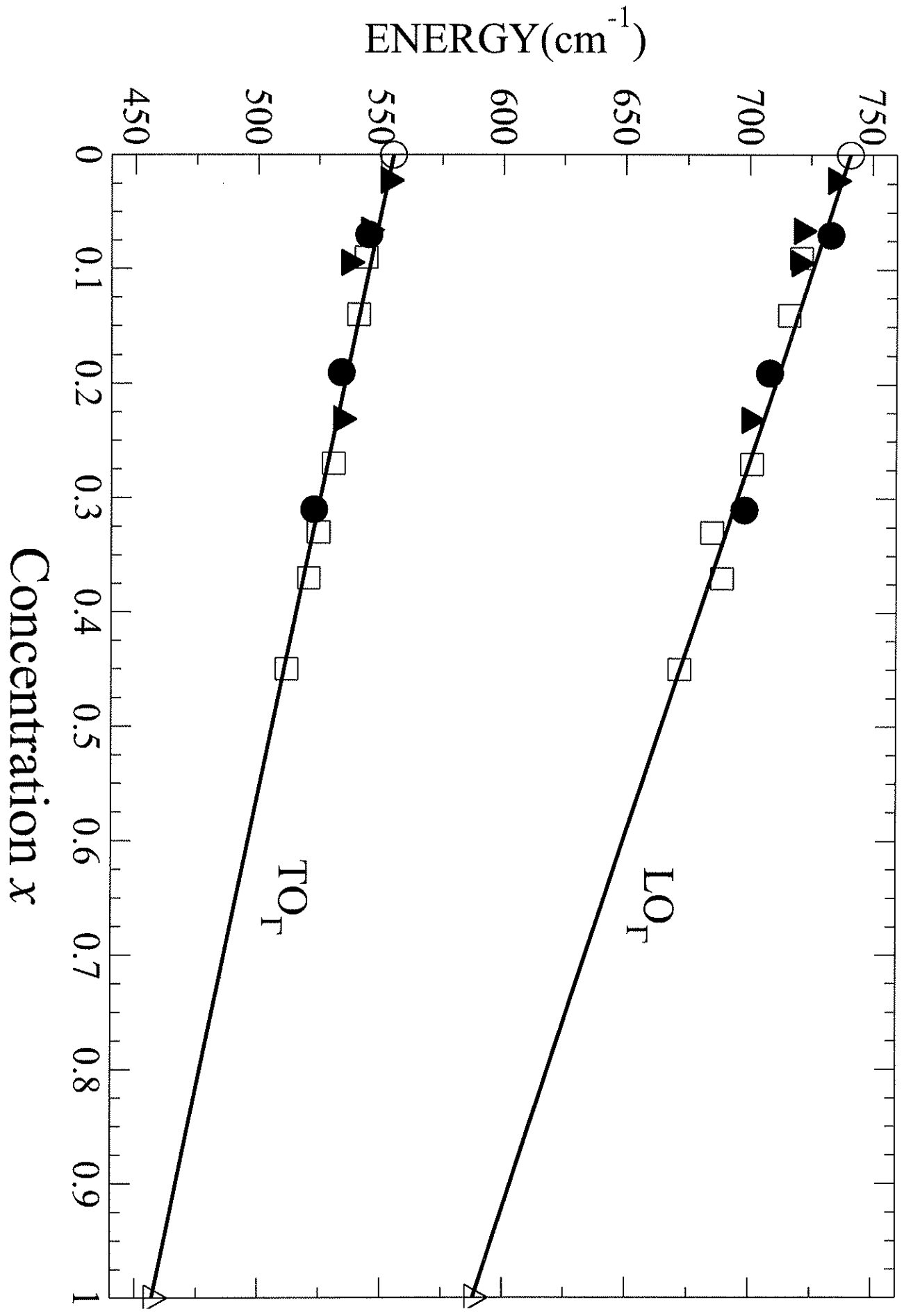


Tabela .1:

Symbol	Structure	Exp.	Ref.	$x$	TO <sub>r</sub>	LO <sub>r</sub>
○	$l$	$R$	[13]	0	555	741
●	$l$	$R$	[4, 14]	0,07	545	733
●	$l$	$R$	[4, 14]	0,19	534	708
●	$l$	$R$	[4, 14]	0,31	523	698
△	$l$	$R$	[15]	1,0	455	588
▲	$l$	$IR$	[3]	0,0222	553	735
▲	$l$	$IR$	[3]	0,066	545	721
▲	$l$	$IR$	[3]	0,0944	537	720
▲	$l$	$IR$	[3]	0,231	534	700
□	$DHs$	$R$	This work	0,09	544	721
□	$DHs$	$R$	This work	0,14	541	716
□	$DHs$	$R$	This work	0,27	531	701
□	$DHs$	$R$	This work	0,33	525	685
□	$DHs$	$R$	This work	0,37	521	689
□	$DHs$	$R$	This work	0,45	512	672

## Strain-induced shifts of the zone-center phonons of III-Nitrides

H. W. Leite Alves\*, J. L. A. Alves\*, A. M. Santos†, L. M. R. Scolfaro† and J. R. Leite†

\*Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei  
Caixa Postal 110, 36.300-000, São João del Rei, Minas Gerais, Brazil

†Instituto de Física, Universidade de São Paulo  
Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, São Paulo, Brazil

Received on March 10<sup>th</sup>, 2003

In this work, by using the density-functional theory within the local density approximation, plane wave expansions and the pseudopotential method, we present our preliminary results for the strain-induced shifts of the zone center phonon modes and of the effective charges on the III-Nitrides. Our results are in good agreement with the experiment as well as with other calculations, whenever a comparison is possible.

### I. Introduction

The group III-Nitrides (AlN, GaN, InN) and the corresponding alloys have attracted great interest due to their successful applications in the electronic and optoelectronic device technology [1]. However, their growth in the zinc-blende structure has been a hard task to the experimentalists, once the most stable structure for these compounds is the wurtzite one. Moreover, by using MBE or MOCVD growth techniques, the lattice matching between the III-Nitrides and the most used substrates (such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC or GaAs) is around 5 %, leading to strained samples with large contents of structural induced defects. So, in order to avoid such defects, Nitride buffer-layers are introduced but, the resulting sample has hexagonal modification, instead of the desired cubic one.

From the theoretical point of view, while the structural and electronic properties of III-Nitrides were extensively studied in the last years, the amount of knowledge on their dynamical properties are rather scarce: only the description of the phonon dispersion of the unstrained cubic modification was done [2]. In order to supply the missing information on the vibrational properties of strained III-Nitrides, we have calculated *ab initio* the strain-induced shifts of the zone center phonon modes and the effective charges for the III-Nitrides, by using the density-functional theory within the local density approximation (LDA), plane wave expansions and the pseudopotential method (ABINIT code) [3]. We have used the Troullier-Martins pseudopotentials, follow-

ing the recipe developed by Stampfl and Van de Walle [4] for the III-Nitrides, which includes the d-electrons as valence states for GaN and InN (using the fhi98PP code [5]). The phonon modes and their dispersion curves were obtained using the adiabatic perturbation theory [6]. Details about the converged bulk equilibrium properties of AlN, GaN and InN and their unstrained phonon dispersions were described in our previous work [7].

### II. Hydrostatic strains

In Figs. 1, 2 and 3, we show the stress dependence of the frequencies of the zone-center phonons of AlN, GaN and InN, respectively, under a hydrostatic compressive force. It is interesting to note that, as the hydrostatic strains preserve the crystal symmetry, there is no induced splittings of the TO modes. So, the obtained stress dependence can be expressed, by a linear fit, as (in cm<sup>-1</sup>/GPa units):

- i)  $\Delta\omega_{LO} = (4.32 \pm 0.06)\epsilon$  and  $\Delta\omega_{TO} = (4.29 \pm 0.06)\epsilon$  for AlN;
- ii)  $\Delta\omega_{LO} = (4.33 \pm 0.14)\epsilon$  and  $\Delta\omega_{TO} = (4.16 \pm 0.13)\epsilon$  for GaN;
- iii)  $\Delta\omega_{LO} = (5.51 \pm 0.11)\epsilon$  and  $\Delta\omega_{TO} = (5.07 \pm 0.09)\epsilon$  for InN.

From the above results, we can infer that, for AlN and GaN, the LO mode has the same behaviour while, for InN, it is more sensitive to the applied strain. For the TO mode, it is interesting to note that, for GaN, it is less sensitive to the applied strain than for AlN. However, the InN TO mode is still the most sensitive one to the applied strain.





The mode Grüneisen parameter can also be obtained from hydrostatic strains as follows,

$$\gamma = -\frac{d(\ln\omega)}{d(\ln V)}$$

So, from our results, we found, for the AlN, GaN and InN LO modes,  $\gamma = 1.03, 1.21$  and  $1.35$ , respectively. And, for the AlN, GaN and InN TO modes,  $\gamma = 1.39, 1.51$  and  $1.61$ , respectively. Our values compare well with previous theoretical and experimental ones [8]. Also, comparing our results with the experimental values for the GaN  $\gamma_{LO}$  and  $\gamma_{TO}$ , which are  $1.2$  and  $1.4$ , respectively [8], the agreement is very good.

We can infer, from our results, that as these  $\gamma$  values increase for the increasing cation mass, besides the fact it is greater than 1, the III-Nitride optical phonon bands will become flatter, as observed in recent theoretical calculations [2,7].

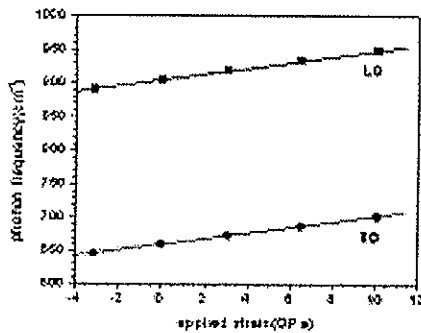


Fig. 1. Hydrostatic stress dependence of the frequencies of the zone-center phonons of AlN.

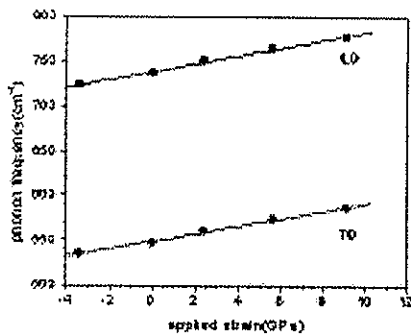


Fig. 2. Same as Fig. 1 for zone-center phonons of GaN.

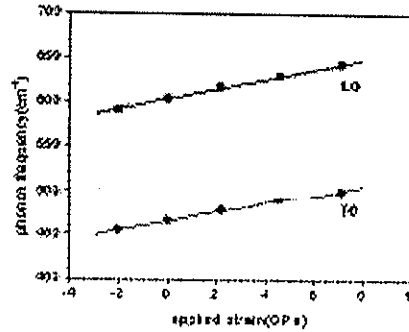


Fig. 3. Same as Fig. 1 for zone-center phonons of InN.

In Fig. 4, we show the stress dependence of the cation Born effective charges of AlN, GaN and InN, respectively, under a hydrostatic compressive force. As noted by Wagner *et al.* [8], the effective charges decrease monotonically with the rising pressure. However, contrary to Ref. 8, the pressure dependence is more pronounced for InN. Moreover, the pressure behaviour of the Born effective charges indicates an electron transfer from the N atom to the cation in comparison to the pressure-free situation.

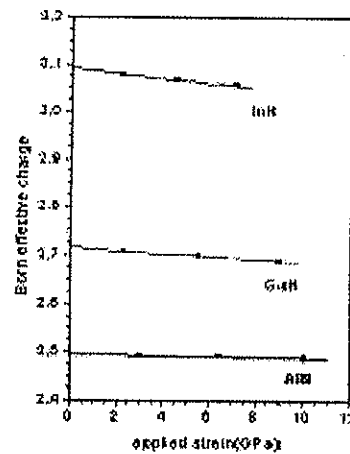
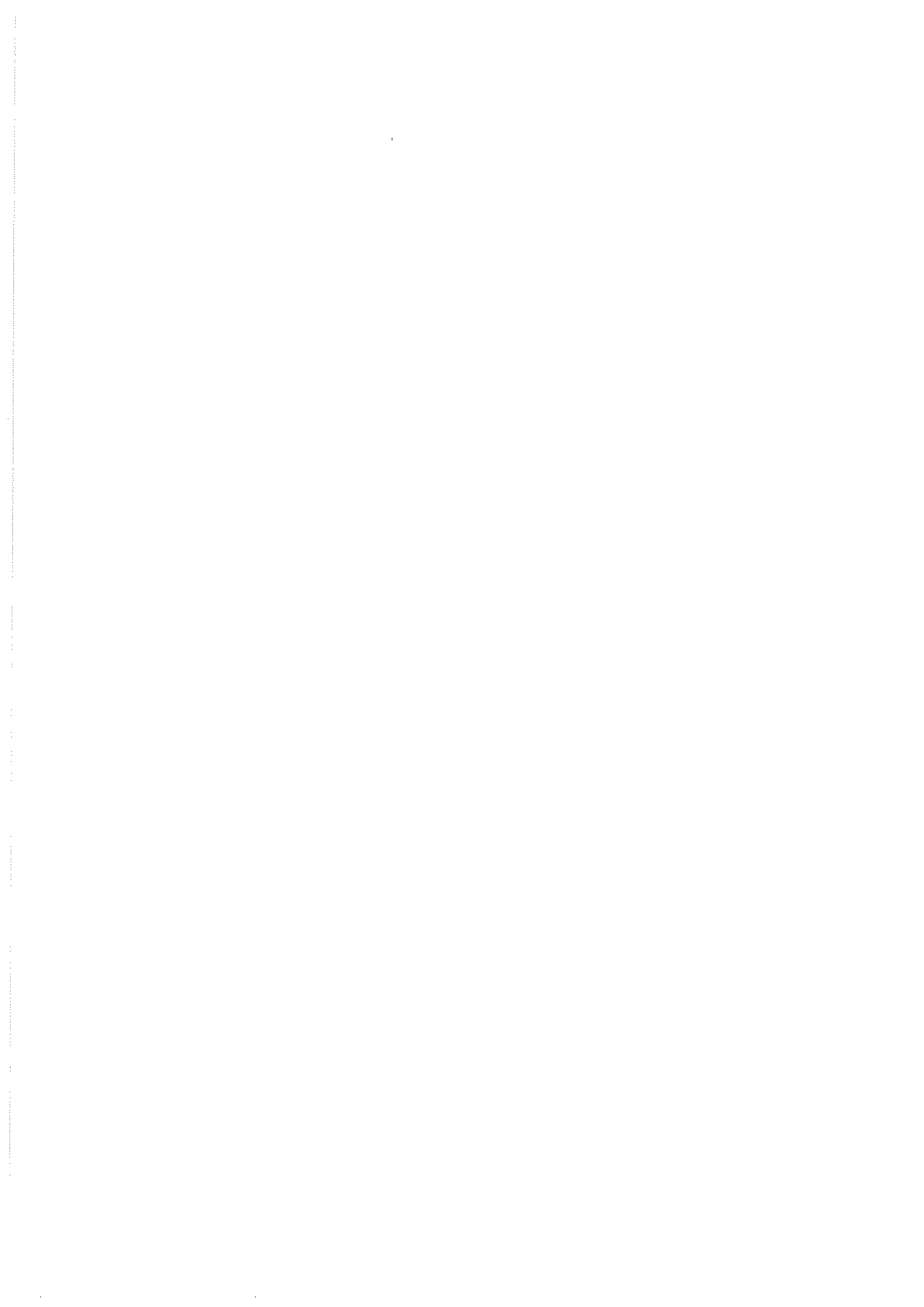


Fig. 4. Hydrostatic stress dependence of the cation Born effective charges of III-Nitrides.



### III. Uniaxial strains

In Fig. 5, we show the stress dependence of the frequencies for the AlN TO( $\Gamma$ ) mode under a [100] compressive force. We proceed exactly as described in Ref. 9: we first minimized the [010] and [001] lattice parameters when a [100] strain is applied, and then, we evaluated the phonon frequencies at  $\Gamma$  point in the final minimized structure. In these specific calculations, we have used a 8-atoms supercell in a cubic symmetry, and a (2 2 2) Monkhorst-Pack was used to sample the supercell Brillouin zone.

The obtained stress dependence of the AlN zone-center phonons can be expressed as (in  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  units):

$$\Delta\omega_{\text{LO}} = (14.22 \pm 0.02)\epsilon,$$

$$\Delta\omega_{\text{TO1}} = (34.97 \pm 0.04)\epsilon, \text{ and}$$

$$\Delta\omega_{\text{TO2}} = (13.61 \pm 0.04)\epsilon.$$

If we compare these results with the hydrostatic strains ones, we can infer that the zone-center vibrational modes of the III-Nitrides are very sensitive to uniaxial strains, once we found that the GaN and InN phonons are even more sensitive to hydrostatic strains than the AlN ones. Calculations for the [100] strain dependences of the zone-center phonons of GaN and InN to check this tendency are currently under way.

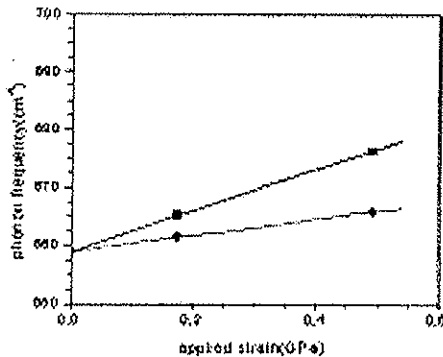


Fig. 5. [100] stress dependence of the frequencies of the AlN TO( $\Gamma$ ) mode.

### IV. Final Remarks

We present, here, our preliminary results for the strain-induced shifts of the zone center phonon modes and the effective charges on the III-Nitrides. A good agreement with the experiment as well as with other calculations were obtained, whenever a comparison is possible. We hope that our results give guidelines for future experiments on this subject. Further details of our calculations and a careful analysis of the behaviour of the vibration modes under strains will be published soon in another publication.

### Acknowledgements

The computer resources were provided by the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em Minas Gerais & Região Centro-Oeste (CENAPAD-MG/CO), Brazil.

### References

- [1] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [2] F. Bechstedt, U. Grossner and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **62**, 8003 (2000).
- [3] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty and D. C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478(2002), and references therein.
- [4] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521(1999).
- [5] M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67(1999).
- [6] X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**, 1096 (1995).
- [7] L. S. Pereira, A. M. Santos, J. L. A. Alves, H. W. Leite Alves and J. R. Leite, *Microelect. J.* **34**, in press (2003).
- [8] J. -M. Wagner, G. Portisch, K. Karch and F. Bechstedt, *Mater. Sci. Eng.* **B59**, 248(1999), and references therein.
- [9] A. T. Lino, N. Meskini, H. W. L. Alves and K. Kunc, *Int. J. Quantum Chem.* **45**, 43(1993).



## *Ab initio* calculation of the (100) and (110) surface phonon dispersion of GaAs and GaN

H. W. Leite Alves<sup>\*‡</sup>, J. L. A. Alves<sup>\*</sup>, A. M. Santos<sup>†</sup>, L. M. R. Scolfaro<sup>†</sup> and J. R. Leite<sup>†</sup>

<sup>\*</sup>*Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei  
Caixa Postal 110, 36.300-000, São João del Rei, Minas Gerais, Brazil*

<sup>†</sup>*Instituto de Física, Universidade de São Paulo  
Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, São Paulo, Brazil*

Received on March 10<sup>th</sup>, 2003

In this work, we have calculated *ab initio* the atomic geometry and the phonon dynamics of the Ga-rich GaAs(100) (1 × 1), GaAs(100) (2 × 1), GaN(100) (1 × 1), GaAs (110) and GaN (110) surfaces. The calculated properties agree very well with the available experimental data from LEED, HEELS and inelastic He-atom scattering as well as with other theoretical calculations.

### I. Introduction

The evaluation of dynamical properties of the solids, and of their surfaces, is a powerful tool to give a complete macroscopic characterization of the studied systems and, also, to check the accepted models [1]. On the other hand, a great amount of efforts is spent to understand the growth mechanism of cubic GaN (and its alloys), which is the prototype material for the optoelectronic devices operating on the visible part of the electromagnetic spectra. Many substrates were employed and, recently, (100) and (110) GaAs substrates were used with relative success [2]. However, while the GaN and GaAs (100) and (110) surfaces electronic structures and structural properties were extensively studied, the amount of knowledge on their dynamical properties are rather scarce: only the (110) surfaces were studied [3,4].

So, in this work, using the Density Functional Theory (DFT), within the local density approximation (LDA), based on the plane-wave pseudopotential method together with the slab-supercell description, we have calculated the atomic geometry and the phonon dynamics of the Ga-rich GaAs (100) (1 × 1), GaAs(100) (2 × 1), GaN(100) (1 × 1) surfaces, as well as the non-polar GaAs and GaN (110) ones, in order to supply the missing information on the vibrational properties of these surfaces. We have used the Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) ultrasoft

pseudopotentials [5]. For the GaN calculations, we have included Ga-3d electrons as a semicore correction, as defined in Ref. 5. The phonon modes and their dispersion curves were obtained using the adiabatic perturbation theory (abinit code) [6]. Details about the converged bulk and surface equilibrium properties of GaN and GaAs were described in our previous works [7].

### II. (100) Surfaces

To perform the phonon dynamics calculations within the slab supercell model, we have used a plane-wave cutoff energy of 30 Ry, with the forces, after the relaxation or reconstruction, converged to 0.05 mHartree/Bohr. While the (100) (2×1) surface was modelled with an atomic slab of four (100) layers and a vacuum region equivalent to 4 atomic layers, the (100) (1×1) ones, were described by a slab supercell of six (100) layers and a vacuum region build up of 6 atomic layers. In all slabs, the back surface was passivated by hydrogen atoms arranged in a dihydride structure. Also, a (4 4 2) Monkhorst-Pack was used to sample the slab Brillouin zone [8].

In Fig. 1, we show our results for GaAs (100) (1×1) surface where the surface modes are depicted as circles and the open ones describes the damped vibrations. The hydrogen (at 1200 cm<sup>-1</sup> and 720 cm<sup>-1</sup>) and dihydride modes (just above 300 cm<sup>-1</sup>) were excluded from the figure because they have

<sup>‡</sup> Corresponding author, tel.: (55)(32)33.79.24.89, fax: (55)(32)33.79.24.83, e-mail: hwlalves@funrei.br



hydrogen character. The lowest surface mode is the Rayleigh wave (RW), starting at  $\Gamma$  point as a shear-horizontal mode and, close to the zone boundary K, at  $130.5 \text{ cm}^{-1}$ , acquiring a strong vertical component in the displacement pattern. However, looking to the J point, at  $27.4 \text{ cm}^{-1}$ , this mode keeps with its shear-horizontal character.

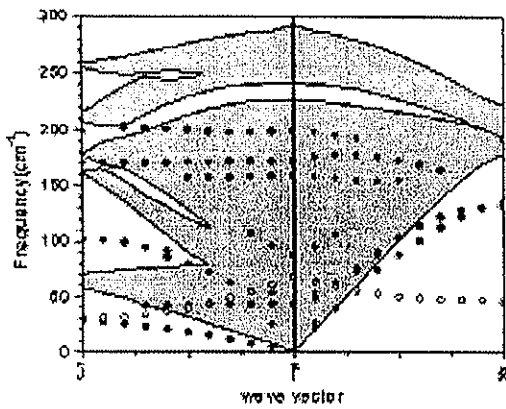


Fig. 1. Calculated phonon dispersion for the GaAs (100) (1x1) surface. The circles denote the surface modes while the hatched area are the projected bulk results. The open circles depicts the damped vibrations.

We have detected another fully surface-localized mode as a flat branch at  $87.4 \text{ cm}^{-1}$  and Fuchs-Kliwer(FK) (surface-subsurface chain vibration) modes at  $42.5$ ,  $171$  and  $199 \text{ cm}^{-1}$  at  $\Gamma$  point, arriving to  $102$ ,  $170$  and  $198 \text{ cm}^{-1}$  at J point. Also, we note that, when the bulk modes start to fall at the frequency gap region, the top Ga component on the displacement pattern increases. Also, we note, from our results, that there is a Ga damped vibration perpendicular to the surface (with negative frequency) at  $66.9 \text{ cm}^{-1}$ . All these features agree well with our recent results obtained with a smaller supercell [7].

We show, in Fig. 2, our results for GaN (100) (1x1) surface and, also, we have excluded the hydrogen modes by the same reasons described above, in the GaAs case. In GaN, due to the large mass difference for Ga and N atoms, the bulk acoustical and optical phonon modes are separated by a large frequency gap. Our results show that the lowest localized mode is the RW one, arriving at K point with  $166 \text{ cm}^{-1}$ , and at J point, at  $115.2 \text{ cm}^{-1}$ ,

keeping the same character as observed for the GaAs surface. A fully surface-localized mode as a flat branch at  $98.6 \text{ cm}^{-1}$  and a FW mode at  $619.9 \text{ cm}^{-1}$ . Also, as observed by Tütüncü *et al.* [4] for the GaN (110) surface, we found a rock mode at  $442.6 \text{ cm}^{-1}$  but, it does not keep the flat band character when we goes from  $\Gamma$  to J point in the surface Brillouin zone. Finally, we found two Ga damped vibrations, one perpendicular to the surface and the other parallel to it, at  $132.8$  and  $69.9 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The second mode was not observed for the GaAs surface.

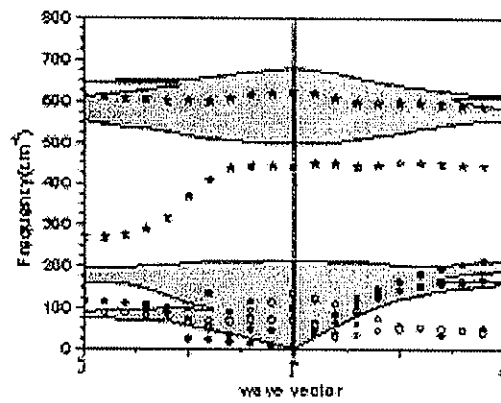


Fig. 2. Same as Fig. 1 for the GaN (100) (1x1) surface. Here, the stars denote the sub-surface modes.

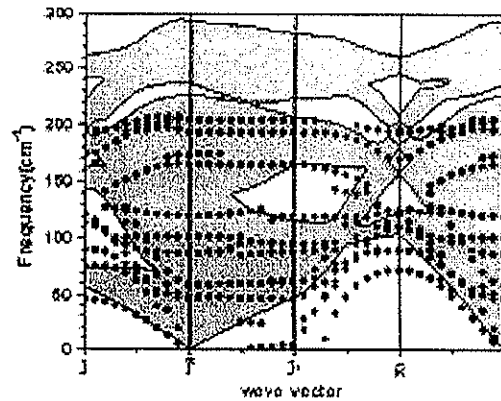


Fig. 3. Same as Fig. 1 for the GaAs (100) (2x1) surface.

Fig. 3 depicts our results for the GaAs(100) (2x1) surface, showing new features when compared to the





(1×1) pattern. Again, the lowest surface mode is the RW one, starting at  $\Gamma$  point as a shear-horizontal mode, keeping this character at the K point, at 72.6  $\text{cm}^{-1}$ , and at the J point, at 45.2  $\text{cm}^{-1}$ , but it is not observed at J' point. The other modes at  $\Gamma$  are Ga-dimer vibrations, where at 46, 87, 102.1, 119.7, 172.9 and 203.6  $\text{cm}^{-1}$ , the dimer vibrates perpendicular to the surface, and at 58.3, 58.7, 164.6 and 193.3  $\text{cm}^{-1}$ , the dimer vibrates in the (-1,1,0) direction.

### III. (110) Surfaces

The phonon dynamics of these particular surfaces were recently studied by the theoretical point of view [3,4]. There is experimental data only for GaAs (110) surface [9,10], once there is experimental technical difficulties in obtain GaN (110) surfaces by epitaxial growth. In Table I, we display the calculated surface modes for the  $A''$  irreducible representations of the point group symmetry of the surface unit cell, because the experimental results have only detected modes on this particular symmetry representation. As seen in Table I, our results are in good agreement with other theoretical and experimental results: also the lowest localized mode is the RW one, and the dispersion curves show the same features as described in other theoretical works [3,4].

Table I. Calculated surface phonon frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for GaAs and GaN (110) at  $\Gamma$  point in the  $A''$  irreducible representations of the point group symmetry of the surface unit cell, compared with available theoretical and experimental results.

	Ref.	$A''$					
GaAs	This work	82.6	124	184	250	288	
	[3]		133	191	249	279	
	[4]	88.6	127	168	184	246	289
	[9]	80.7					
	[10]	84.7	134	170		289	
GaN	This work	135	189	500	579	720	
	[4]			508		726	

Finally, we presented our results for the phonon dynamics of the Ga-rich GaAs(100) ( $1 \times 1$ ), GaAs(100) ( $2 \times 1$ ), GaN(100) ( $1 \times 1$ ), GaAs (110)

and GaN (110) surfaces. We hope that our results give guidelines for future experiments on this subject. Further details of our calculations and a careful analysis of the above mentioned vibration modes will be published soon in another publication.

### Acknowledgements

The computer resources were provided by the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em Minas Gerais & Região Centro-Oeste (CENAPAD-MG/CO), Brazil.

### References

- [1] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [2] S. A. Ding, G. Neuhold, J. H. Weaver, P. Häberle, K. Horn, O. Brandt, H. Yang and K. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 819 (1996).
- [3] C. Eckl, R. Honke, J. Fritsch, P. Pavone and U. Schröder, *Z. Phys.* **B104**, 715(1997); J. Fritsch, P. Pavone and U. Schröder, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4194(1993).
- [4] H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 1345(1996); H. M. Tütüncü, R. Miotto, G. P. Srivastava and J. S. Tse, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3322(2002).
- [5] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev.* **B58**, 3641(1998).
- [6] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty and D. C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478(2002), and references therein.
- [7] A. de Paiva, J. L. A. Alves and H. W. Leite Alves, *phys. stat. sol. (c)* **0**, 417(2002); H. W. Leite Alves, J. L. A. Alves, A. M. Santos, L. M. R. Scolfaro and J. R. Leite, *Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors*, IOP, in press(2003).
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B13**, 5188 (1976).
- [9] U. Harten and J. P. Toennies, *Europhys. Lett.* **4**, 833(1987).
- [10] H. Nienhaus and W. Mönch, *Phys. Rev.* **B50**, 11750(1994), and references therein.