UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
TERMODINÂMICAS DOS NITRETOS DO
GRUPO-III E DE SUAS LIGAS

LARA KÜHL TELES

SBI-IFUSP

305M810T3533

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3533
ex. 1

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

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Luísa M. R. Scolfaro (IFUSP-orientadora)

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP)

Prof. Dr. Mário José de Oliveira (IFUSP)

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar (UNICAMP)

Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves (FUNREI)

Trabalho financiado
pela FAPESP

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo
-2001-

10.05.0000

530.4
T269p
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Teles, Lara Kuhl

Propriedades Estruturais, Eletrônicas, e
Termodinâmicas dos Nitretos do Grupo-III e de
Suas Ligas. São Paulo, 2001.

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

Orientador: Profa. Dra. Luísa Maria R. Scolfaro
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Nitretos; 2. Ligas Ternárias; 3. InGaN;
4. Separação de Fase; 5. "gap" de miscibilidade.

USP/IF/SBI-035/2001

*Em memória do meu avô Marius Kühl e
aos meus queridos Sandro e Júlia
com muito amor.*

“Gott sei dank.”

Agradecimentos

Agradeço a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão de mais esta etapa de minha vida profissional,

- Meus familiares, principalmente minha mãe e meu pai, pelo constante apoio e incentivo mesmo nos momentos de maior dificuldade. E ao meu pequeno núcleo que eu mais amo, constituído pelo Sandro e pela Júlia pelo amor que recebo diariamente;*
- À Profa. Luísa M. R. Scolfaro, expresso os meus sinceros agradecimentos pela orientação amiga, pelo apoio, incentivo e valorização constantes;*
- Ao Prof. José Roberto Leite pelo interesse, participação e oportunidade de trabalhar no grupo;*
- Ao Prof. Friedhelm Bechstedt, pela orientação, participação e, principalmente, pelo seu extremo entusiasmo com relação ao meu trabalho realizado durante a minha estadia junto ao seu grupo na Friedrich-Schiller Universität, Jena, Alemanha;*
- Ao Prof. Jürgen Furthmüller, da Friedrich-Schiller Universität, Jena, Alemanha, pelas orientações importantes na utilização do programa VASP e interpretação dos dados obtidos;*
- Aos Profs. Klaus Lischka e Donat J. As da Universidade de Paderborn, em Paderborn, Alemanha, pelas medidas experimentais, amostras fornecidas ao grupo e preciosas discussões;*
- Ao Prof. Américo Tabata do Departamento de Física da UNESP – Bauru, pelas caracterizações das amostras fornecidas ao grupo;*
- Meus amigos, Sara e Roberto, pela preciosa paciência e amizade;*
- A todos do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores - LNMS;*
- À Enza pela prestabilidade para com todos do grupo;*
- Ao Prof. Rolf Enderlein (em memória).*

Índice

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Capítulo I – Introdução Geral.....	1
Capítulo II – Propriedades eletrônicas e estruturais dos nitretos do grupo-III....	7
II.1 – Introdução.....	7
II.2 – Método FLAPW.....	8
II.3 – Aplicação para o cálculo das propriedades dos nitretos do grupo-III.....	13
II.4 – Resultados e comparação com outros cálculos e com a experiência.....	15
II.4.1 – Propriedades estruturais.....	15
II.4.2 – Propriedades eletrônicas.....	17
II.4.3 – Derivação dos parâmetros da massa efetiva e de Luttinger.....	24
II.4.4 – Cálculo dos fônons TO para o InN e GaN.....	28
Capítulo III – Estrutura Eletrônica e Propriedades Relacionadas de Impurezas em GaN.....	31
III.1 – Introdução.....	31
III.2 – Propriedades do “bulk” de c-GaN.....	35
III.3 – Estudo da impureza de magnésio em c-GaN.....	36
III.3.1- Energia de formação: Mg_{Ga} , Mg_i e Mg_N	36
III.3.2 – Estrutura eletrônica do GaN: Mg_{Ga} – estados de carga neutro e negativo.....	39
III.3.3 – Efeitos de relaxação e comparação com a experiência.....	44
III.4 – Estudo da impureza isoeletrônica de In em c-GaN.....	46

Capítulo IV – Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Termodinâmicas de Ligas de Nitretos do Grupo-III.....	49
IV.1 – Introdução.....	49
IV.2 – Método Pseudopotencial (VASP).....	51
IV.2.1 – Introdução.....	51
IV.2.2 – O conceito de pseudopotencial.....	52
IV.2.3 – O código VASP.....	65
IV.3 – Termodinâmica de ligas ternárias $A_xB_{1-x}C$.....	66
IV.3.1 – Introdução.....	66
IV.3.2 – Expansão de uma liga em “clusters”.....	68
IV.3.3 – Estatística e entropia de mistura.....	70
IV.3.4 – “Clusters” para ligas não tensionadas e tensionadas.....	72
IV.4 – Cálculo da estrutura eletrônica e energia total.....	78
IV.5 – Resultados para as ligas $In_xGa_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$ e $In_xAl_{1-x}N$.....	80
IV.5.1 – Equilíbrio e flutuações.....	80
IV.5.2 – Diagramas de fase.....	86
IV.5.2.1 - $In_xGa_{1-x}N$	86
IV.5.2.2 - Comparação com os resultados experimentais obtidos pela caracterização de amostras no grupo LNMS do IFUSP: confirmação da separação de fase para a liga de $InGaN$	88
IV.5.2.3 - $In_xAl_{1-x}N$	92
IV.5.3 – Parâmetros estruturais.....	94
IV.5.4 – Propriedades eletrônicas da liga de $In_xGa_{1-x}N$ não tensionada.....	98
IV.5.5 – Influência da tensão biaxial nas propriedades termodinâmicas e eletrônicas.....	101
IV.5.5.1 – Liga de $In_xGa_{1-x}N$: Diagrama de fase e “gap” de energia.....	102
IV.5.5.2- Comparação com os resultados experimentais obtidos pela caracterização de amostras no grupo LNMS do IFUSP: confirmação da supressão da separação de fase em ligas tensionadas de $In_xGa_{1-x}N$	110
IV.5.5.3 – Liga de $In_xAl_{1-x}N$: Diagrama de fase.....	112

IV.5.6 – Influência da tensão biaxial nas propriedades estruturais das ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: comprimentos e ângulos de ligação.....	113
IV.5.6.1 – Introdução.....	113
IV.5.6.2 – Resultados para os ângulos entre as ligações, na ausência da tensão biaxial.....	115
IV.5.6.3 - Resultados obtidos com tensão biaxial inhomogênea.....	118
IV.6 – Diagramas de fase das ligas de nitretos envolvendo boro: $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	125
Capítulo V – Conclusão Geral.....	129
Bibliografia.....	133
Publicações.....	143
Anexos (artigos do doutoramento).....	145

Resumo

Neste trabalho foram efetuados estudos importantes e pioneiros sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas dos nitretos e de suas ligas, através de dois métodos de primeiros princípios distintos, o FLAPW (“Full-potential Linear Augmented Plane Wave”) e o pseudopotencial combinado com a aproximação quasequímica generalizada.

Na primeira parte, utilizando o método FLAPW, calculamos as estruturas de bandas para os nitretos cúbicos do grupo-III, BN, AlN, GaN e InN. Foram obtidos valores para a constante de rede e “bulk modulus” para os nitretos do grupo-III através de cálculos relativísticos da energia total. Através das estruturas de bandas e analisando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução perto do ponto Γ ou, no ponto k correspondente ao mínimo da banda de condução, derivamos os respectivos valores para as massas efetivas de elétron e de buraco pesado, leve e de “split-off” e correspondentes parâmetros de Luttinger. Todos os resultados são comparados com dados experimentais e teóricos existentes na literatura.

Na segunda parte, utilizando o método FLAPW, estudamos a influência da impureza de Mg na estrutura eletrônica do GaN cúbico (c-). Realizamos cálculos da otimização da geometria, incluindo deslocamentos dos primeiros e segundos vizinhos, para os casos da impureza com estados de carga neutro e negativo. Obtivemos o valor de 190 meV para o deslocamento de Franck-Condon da energia térmica, o qual apresenta um bom acordo com os dados experimentais de fotoluminescência e efeito Hall. Nós concluímos que os primeiros e segundos vizinhos desempenham um papel importante na determinação das energias do nível aceitador resultante da dopagem do c-GaN com Mg.

Na terceira parte, nós apresentamos cálculos das propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas de ligas cúbicas envolvendo os nitretos do grupo-III, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Nós combinamos o método de expansão de “clusters” através da aproximação quasequímica generalizada (“Generalized Quasichemical Approximation –GQCA”) com cálculos de pseudopotenciais “ab initio” DFT-LDA. Para todas as ligas, exceto a de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, encontramos separação de fase para temperaturas próximas das temperaturas de crescimento. Generalizamos o método de

expansão de “clusters” para estudar a influência da tensão biaxial. Encontramos uma significativa supressão da separação de fase induzida pela tensão para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, sendo no caso da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ confirmado experimentalmente. Observamos também que flutuações da energia do “gap” da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ permitem definir valores mínimo e médio para a energia do “gap” com diferentes valores para o “bowing”. Observamos que a tensão biaxial reduz as flutuações da energia do “gap”, resultando em uma diminuição do valor do “bowing”. Através deste estudo mostramos uma possível explicação para a discrepância experimental para valores do “bowing”.

Abstract

In this work we performed a pioneer theoretical study of structural, electronic and thermodynamic properties of the group-III nitrides and their alloys, by using two distinct first principles methods, the FLAPW – full potential linear augmented plane wave and the pseudopotential-plane-wave method combined with the generalized quasichemical approximation.

In the first part of our work, by using the FLAPW, we present the electronic band structures of the zinc-blende-type group-III nitrides compounds, BN, AlN, GaN, and InN. Lattice constant and bulk modulus are obtained from full relativistic total-energy calculations. Electron, heavy-, light-, and split-off-hole effective masses and corresponding Luttinger parameters are extracted from the band-structure calculations. A comparison with other available theoretical results and experimental data is made.

In the second part of our work, by using the FLAPW method, the electronic structure of Mg impurity in zinc-blende (c-) GaN is investigated. Full geometry optimization calculations, including nearest and next-nearest neighbor displacements, were performed for the impurity in the neutral and negatively charged states. A value of 190 meV was obtained for the Franck-Condon shift to the thermal energy, which is in good agreement with that observed in recent low temperature photoluminescence and Hall-effect measurements. We conclude that the nearest and the next-nearest neighbors of the Mg impurity replacing Ga in c-GaN undergo outward relaxations which play an important role in the determination of the center acceptor energies.

In the third part of our work, we present a study of electronic, structural, and thermodynamic properties of the cubic group-III nitrides alloys, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. We combined the generalized quasichemical approximation (GQCA) with an ab initio pseudopotential-plane-wave method. For all alloys, except the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, we observe a miscibility gap for temperatures near those of the growth. The cluster treatment is generalized to study the influence of biaxial strain. We find a remarkable suppression of phase separation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ induced by strain which is confirmed by experiments on the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. We also observed that the gap fluctuations in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy allow the definition of a minimum gap and

an average gap with different bowing parameters. Biaxial strain drastically reduces the gap fluctuations, resulting in a reduction of the bowing. The different gaps and the strain influence investigated provide an explanation for the discrepancies found in the experimental values of the bowing parameter.

I

Introdução Geral

Nos últimos anos, os nitretos do grupo III (GaN, AlN, InN) e suas ligas ternárias e quaternárias têm sido amplamente utilizados na fabricação de dispositivos semicondutores eletrônicos e optoeletrônicos [1]. Esta importância provém do fato dos nitretos do grupo III possuírem “gaps” de energia diretos variando de 1,9 até 6,2 eV, o que inclui toda a região do visível se estendendo até a região do ultravioleta (UV). Eles formam uma série completa de ligas ternárias que, em princípio, torna possível a existência de qualquer “gap” de energia dentro deste intervalo. O espetacular desenvolvimento neste campo nos últimos anos produziu eficientes diodos de emissão de luz (LEDs) verde-azul-UV, diodos lasers (LDs), detetores UV, detetores de raios-X e alta voltagem, e dispositivos eletrônicos que atuam no regime de alta temperatura e alta frequência. Diferentes aspectos envolvendo o crescimento, propriedades e aplicações tecnológicas dos nitretos do grupo III têm sido assunto de diversas conferências internacionais, bem como de diversos artigos de revisão [2-5]. A maioria dos trabalhos apresentados refere-se à fase estável hexagonal (h-) (“wurtzite”). No entanto, a fase metaestável cúbica (c-) (“zincblende”) surgiu como uma alternativa vantajosa para a aplicação em dispositivos [5]. Recentemente, c-GaN crescido por MOCVD (“Metal Organic Chemical Vapor Deposition”) e por “plasma assisted Molecular Beam Epitaxy” (MBE) sobre substratos de GaAs (001) foram usados na fabricação de LEDs de junção p-n [6,7]. O mesmo tipo de dispositivo foi formado a partir de c-GaN crescido sobre substratos de SiC/Si por MBE [8]. Da mesma forma foi obtido recentemente LED de heteroestruturas de c-InGaN/GaN crescidas sobre GaAs (001) através de MOCVD [9]. Além dos dispositivos já crescidos, há um grande progresso na obtenção não só da liga cúbica de InGaN, mas também das ligas cúbicas de InAlN e AlGaIn [10-13]. O fato das estruturas derivadas de GaN cúbico serem livres de polarização espontânea e, se crescidas na direção $\langle 100 \rangle$ não apresentarem efeito piezoelétrico, torna o estudo de suas propriedades básicas muito importante para o entendimento das características dos dispositivos bem como para a melhora de seu desempenho [14]. Neste sentido o nosso

grupo – LNMS (Laboratório de Novos Materiais Semicondutores) do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da USP tem realizado durante os últimos cinco anos uma intensa atividade de pesquisa, tanto do ponto de vista experimental como teórico, sobre as propriedades dos nitretos cúbicos e das ligas por eles formadas [15-38].

O InN e o AlN podem juntamente com o GaN formar as ligas InGaN e AlGaN, o que permite, como já foi dito anteriormente, mudar o “gap” de energia e os comprimentos de onda de emissão. Usando AlGaN ou GaN como barreiras e “cladding layers” e GaN ou InGaN como camada ativa, poços quânticos e super-redes podem ser fabricados. Atualmente, a tecnologia de heteroestruturas usada na fabricação de super-redes é essencial para a fabricação dos dispositivos modernos. No caso, poços quânticos de InGaN são indispensáveis para a fabricação de dispositivos de emissão de luz, pois a incorporação de pequenas quantidades de In em camadas ativas de GaN aumenta consideravelmente a eficiência da luminescência. De fato a liga InGaN é o meio ativo nos modernos LEDs e LDs operando na região verde-azul-UV do espectro.

Por outro lado, recentemente a separação de fase devida à decomposição spinodal, presente na liga de InGaN, tornou-se muito importante como sendo o fenômeno básico responsável pelo processo de emissões de luz verde-azul-UV em dispositivos optoeletrônicos de semicondutores baseados em nitretos do grupo-III. Foi proposto [39,40] e demonstrado [15] que a emissão de luz é proveniente de “quantum dots” (QDs) formados através da decomposição spinodal em ligas de InGaN.

Desta forma, as ligas de InGaN e AlGaN têm sido intensamente estudadas ultimamente devido à sua vasta aplicação tecnológica na fabricação de dispositivos eletrônicos que atuam na região do azul e ultra-violeta [2-5]. As ligas de InAlN [10-11,41-45] e baseadas em boro [46-50] são bem menos estudadas.

A liga InAlN exibe grande variação no “gap” de energia. O AlN possui um “gap” direto de energia aproximadamente 3 eV maior do que o GaN, ainda que seu volume seja apenas 9% menor. Portanto, é razoável esperar que a liga de InAlN possua um casamento com o parâmetro de rede do GaN e deva ter um “gap” de energia suficientemente grande de forma a servir como barreira de potencial em dispositivos eletrônicos baseados em GaN. Há trabalhos experimentais que indicam que a liga teria um “gap” de energia de 3,34 eV, ou seja, menor do que o do GaN (3,5 eV) [41] e outros que a liga com altas concentrações de Al possam servir como barreiras efetivas para a camada de GaN [42]. No entanto, há trabalhos que mostram a existência de várias fases do cristal para concentrações de In acima de 16% [10]. Bem como, há outros trabalhos que mostram que

as ligas cúbicas de InAlN e InGaN tendem a ser do tipo-n com o aumento da concentração de In [13].

Da mesma forma que a liga de InAlN, o estudo da diversidade dos compostos formados pelos nitretos é extremamente útil para propostas, tais como casamento de rede aos diversos substratos disponíveis e engenharia de estruturas de bandas. Sendo assim, outra forma de se aumentar a flexibilidade dos materiais III-V pode ser obtida usando-se o boro. Os filmes de nitreto de boro são muito úteis para diversas aplicações devido às suas propriedades únicas de alta condutividade térmica, dureza, excelente estabilidade química e transparência ótica através de um largo intervalo do espectro. Além do mais, os parâmetros de rede das ligas de BGaN e BAlN podem ser “casados” com o do SiC se uma quantidade suficiente de boro puder ser incorporada [48]. No entanto, apesar de uma certa quantidade de boro poder ser dissolvida, o limite de solubilidade é baixo e há a formação de diversas fases quando o limite de solubilidade é excedido [46-48]. Mesmo assim, há fortes indicações de que a liga de BGaN possa ser aplicada na fabricação de dispositivos emissores de luz operando na região UV [49, 50].

A fim de continuar o rápido progresso no desenvolvimento de dispositivos baseados nos nitretos do grupo III é fundamental o entendimento não só das ligas por eles formadas, mas também do comportamento de defeitos pontuais e impurezas. Neste sentido, cálculos de primeiros princípios têm exercido um papel importante. A dopagem a fim de criar níveis aceitadores no GaN com alta concentração de buracos tem sido o problema mais sério para a fabricação de dispositivos baseados em nitretos do grupo-III. A dopagem de Mg em GaN não foi bem sucedida em 1970 e no começo dos anos 80, pois o Mg era sempre compensado com defeitos do tipo-n ou passivados com átomos de hidrogênio. A grande descoberta para a dopagem tipo-p se deu no final dos anos 80, quando Amano e colaboradores [51] descobriram que o GaN dopado com Mg podia ser convertido em GaN tipo-p através da técnica de irradiação por feixe de elétrons de baixa energia (LEEBI – “Low Energy Electron Beam Irradiation”). Depois disso percebeu-se que nas amostras crescidas tanto por MOCVD (“Metalorganic Vapor Deposition”) quanto por HVPE (“Hydride Vapor Phase Epitaxy”), o hidrogênio, o qual atua como doador, passivava o aceitador incorporado, havendo portanto a necessidade de um tratamento pós-crescimento por LEEBI ou por tratamentos térmicos em atmosferas de nitrogênio para ativar os aceitadores. Estas técnicas, utilizando o Mg como dopante, resultam em “epilayers” do tipo-p e a concentração de buracos atingida era suficiente para produzir os primeiros dispositivos optoeletrônicos emissores de luz no intervalo do

espectro de azul-UV. No entanto, à temperatura ambiente a concentração de buracos livres estava limitada a 10^{17} cm^{-3} . Para obter bons contatos ôhmicos com a camada-p e para diminuir a resistência dos dispositivos optoeletrônicos são necessárias altas concentrações de buracos. Este fato iniciou uma intensa pesquisa no sentido de se encontrar aceitadores alternativos para os nitretos do grupo-III tanto na estrutura hexagonal como na cúbica. No entanto, até agora somente o Mg é utilizado na produção dos dispositivos.

Os aceitadores podem ser divididos em dois grupos. O primeiro substitui os átomos de grupo-III e o segundo substitui os átomos de N. Como mostrado por Neugebauer e Van de Walle [52] um dos fatores mais importantes para o dopante ser incorporado como um aceitador substitucional é a proximidade do tamanho de seu raio atômico com o do átomo a ser substituído.

Do ponto de vista teórico diversos cálculos foram realizados[52-59]. Neste sentido, concluiu-se que no sítio do N somente o carbono é um bom candidato, para os demais há uma diferença considerável entre seus raios atômicos quando comparados com o do nitrogênio. No sítio do gálio, os elementos das colunas II e I são candidatos a dopantes do tipo-p. Apesar dos cálculos para a maioria dos elementos concordarem entre si, o mesmo não ocorre no caso do carbono, o qual varia de aceitador raso a nível profundo.

No presente trabalho, efetuamos um estudo teórico sobre as propriedades de todos os nitretos binários (BN, AlN, GaN e InN) [16], de impurezas em nitretos [24], bem como, das propriedades estruturais e eletrônicas das ligas ternárias de InGa₂N, AlGa₂N e InAlN levando-se em conta a termodinâmica do sistema [17-21]. Incluímos também o efeito da tensão biaxial no sistema. Todos os estudos foram realizados para a estrutura cúbica, de acordo com o programa científico adotado pela equipe do LNMS. Foi iniciado ainda um estudo sobre as propriedades termodinâmicas das ligas de nitretos envolvendo boro, BAlN e BGaN, também na estrutura cúbica.

Para os cálculos das propriedades de defeitos nativos e impurezas utilizamos o método FLAPW – “Full Potential Linear Augmented Plane Wave”. E, para os cálculos das propriedades das ligas de nitretos, fizemos uso de dois métodos:

1. método pseudopotencial “ab-initio” [60] para o cálculo das energias totais;
2. aproximação quiquímica generalizada (GQCA – “Generalized Quasi-Chemical Approximation”)[61], afim de descrever a energia livre de mistura de uma liga randômica e introduzir a descrição estatística dos “clusters”.

A tensão biaxial foi levada em conta fixando-se a constante de rede no plano xy, perpendicular à direção z de crescimento da liga. Nós consideramos dois tipos diferentes de tensão, homogênea e não homogênea, onde , respectivamente, a tensão aplicada em cada “cluster” é igual ou diferente entre si. Sendo esta a primeira vez em que se obteve as propriedades termodinâmicas de uma liga tensionada de nitretos através de um método *ab-initio*, o que até então só havia sido feito utilizando o método “Valence Force Field” [62].

Mostraremos no próximo capítulo (Cap. II) os resultados por nós obtidos das propriedades eletrônicas e estruturais dos nitretos do grupo-III, obtendo as estruturas de bandas, as massa efetivas e os parâmetros de Luttinger correspondentes. Neste capítulo, mostraremos também uma forma simplificada de se obter os fônons transversal ótico (TO) para o InN e o GaN. Para todos os cálculos deste capítulo, utilizamos o método “ab-initio” – FLAPW e comparamos os resultados obtidos com a experiência e com outros cálculos existentes na literatura.

No Capítulo III, aplicamos novamente o método FLAPW para o estudo da estrutura eletrônica e das propriedades relacionadas de impurezas em GaN. No caso do GaN, estudamos a impureza de magnésio nos estados de carga neutro e negativo, incluindo relaxações, a fim de obter a diferença entre a energia de ativação térmica e a energia de ativação óptica, obtida através da experiência. Estudamos também a impureza isoeletrônica de In em c-GaN.

No Capítulo IV, estudamos em profundidade as propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas de ligas de nitretos do grupo III. Neste ponto, mudamos o método para os cálculos, devido principalmente ao custo do tempo computacional, o qual é consideravelmente menor no caso do pseudopotencial. Para todas as ligas (InGa_xN, InAl_xN, AlGa_xN, BGa_xN e BAl_xN), obtivemos o diagrama de fase, temperatura versus composição. Como o estudo dos nitretos é muito recente, não existem muitos resultados experimentais na literatura, principalmente sobre as ligas. Neste sentido, parte de nossos resultados são previsões para futuras experiências. Para as ligas Al_xGa_{1-x}N e In_xGa_{1-x}N, comparamos as distâncias de ligação obtidas por nós diretamente com resultados de EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”). Um destaque especial foi dado na comparação dos resultados obtidos pelo grupo do LNMS para a separação de fase no In_xGa_{1-x}N, meio ativo nos modernos LEDs e LDs. Os resultados experimentais de difração de raios-X mostram a presença de fases separadas na liga, em excelente concordância com o diagrama de fase calculado por nós. Além disso, a supressão da

separação de fase devida à tensão biaxial induzida em filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é confirmada pela equipe do LNMS em poços quânticos de $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ crescidos por MBE. Estes resultados, de grande importância para o entendimento do mecanismo de emissão nos modernos dispositivos optoeletrônicos baseados nos nitretos do grupo-III, são também discutidos no Capítulo IV. No Capítulo V, fazemos uma conclusão geral.

II

Propriedades eletrônicas e estruturais dos nitretos do grupo-III

II.1- Introdução

Simultaneamente à extensa atividade no crescimento, caracterização e aplicação em dispositivos baseados em nitretos do grupo III, uma igualmente concentrada atividade se produziu na parte teórica. Nos últimos anos, praticamente todas as técnicas de cálculos de bandas consideradas importantes foram aplicadas ao estudo da estrutura eletrônica dos nitretos do grupo III [16, 63-77], sendo que a maioria dos cálculos são feitos para a estrutura “wurtzite”.

Dentre os nitretos, o GaN foi o mais intensamente estudado, seguido do AlN, BN e do InN. Valores para os parâmetros da massa efetiva foram obtidos utilizando o método pseudopotencial empírico [69,70] e o método FLAPW [16,71,72]. A inclusão da interação spin-órbita no cálculo da estrutura de bandas é considerada em diversos trabalhos [53, 65, 69-71], no entanto, alguns destes efeitos relativos à interação spin-órbita são levados em conta através de parâmetros empíricos ajustados a fim de se obter os mesmos valores obtidos através de cálculos de primeiros princípios [69, 70, 73, 74].

Neste trabalho, devido à importância da inclusão de efeitos relativísticos, principalmente no cálculo das propriedades eletrônicas dos nitretos, particularmente aqueles envolvendo elementos pesados como é o caso do Ga e In, incluímos não só a interação spin-órbita, mas também outros efeitos relativísticos como correções de massa com a velocidade e efeitos de Darwin. Vale ressaltar aqui que não há cálculos para as massas efetivas e para os parâmetros de Luttinger para o BN.

O método FLAPW utilizado por nós é bem estabelecido na literatura, com larga aplicação no cálculo da estrutura eletrônica de cristais e ligas, principalmente de metais [78], tendo sido inclusive já utilizado no cálculo de nitretos [65, 71, 72]. Trata-se de um

método “ab initio” que inclui no processo de autoconsistência todos os elétrons do sistema e, como os demais, utiliza a teoria do funcional densidade de acordo com a aproximação local para tratar os efeitos de troca-correlação eletrônica [79]. Sendo um método em que todos os elétrons do sistema são considerados no cálculo.

Neste trabalho, apresentamos um cálculo detalhado das estruturas de bandas para todos os nitretos do grupo-III, fornecendo valores precisos para as constantes de rede, “bulk moduli”, os quais foram comparados com dados experimentais, bem como com outros cálculos existentes na literatura. Apresentamos também as estruturas de bandas ao longo das direções de mais alta simetria da zona de Brillouin (BZ). Analisando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução perto do ponto Γ ou, no ponto $\mathbf{k}$ correspondente ao mínimo da banda de condução, derivamos os respectivos valores para as massas efetivas de buraco pesado, leve e de “split-off” e correspondentes parâmetros de Luttinger. Nós tratamos os elétrons 4d do índio e 3d do gálio como elétrons de valência. Como um cálculo protótipo para as massas efetivas, utilizamos o silício, tendo em vista o fato do mesmo ser bem conhecido teoricamente.

Na seção a seguir, faremos uma breve descrição do método FLAPW utilizado nos nossos cálculos.

II.2- Método FLAPW

Como a maioria dos métodos de cálculos de bandas de energia, o método LAPW consiste em um procedimento para resolver as equações de Kohn-Sham para o estado fundamental e obter a densidade, a energia total e os autovalores de um sistema de muitos elétrons (aqui em se tratando de um cristal), através da introdução de uma base adequada para este problema. No método FLAPW, a célula unitária é dividida em: esferas atômicas não-superpostas, centradas nos sítios atômicos (esferas “muffin-tin”-MT) e, região intersticial (RI).

Nestes dois tipos de regiões dois tipos diferentes de bases de funções são usadas:

(i) dentro da esfera atômica t , de raio $R_t=R_{MT}$ (raio “muffin-tin”), é usada uma combinação linear das funções radiais vezes os harmônios esféricos, $u_t(r)Y_{\ell m}(\hat{r})$, e de suas derivadas com relação à energia

$$\phi_{k_n} = \sum_{\ell m} [A_{\ell m} u_{\ell}(r, E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell}(r, E_{\ell})] Y_{\ell m}(\hat{r}) , \quad (\text{II.1.})$$

onde $u_{\ell}(r, E_{\ell})$ é a solução regular da equação radial de Schrödinger para a energia E_{ℓ} (escolhida normalmente no centro da banda correspondente) e a parte esférica do potencial dentro da esfera t , $\dot{u}_{\ell}(r, E_{\ell})$ é a derivada de u_{ℓ} com relação à energia tomada para a mesma energia E_{ℓ} . A expressão constitui, portanto, a linearização da função radial em torno de E_{ℓ} . Os coeficientes $A_{\ell m}$ e $B_{\ell m}$ são funções de k_n , determinados a partir da condição de contorno de que as bases de funções e suas derivadas “casem” com as funções de base correspondentes da região intersticial; u_{ℓ} e $\dot{u}_{\ell}$ são obtidos através de integração numérica da equação radial de Schrödinger numa malha radial dentro da esfera.

(ii) na região intersticial é usada uma expansão em ondas planas

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{ik_n r} , \quad (\text{II.2.})$$

onde $k_n = k + K_n$; K_n são vetores da rede recíproca e k é um vetor de onda dentro da primeira Zona de Brillouin. Assim, cada onda plana é aumentada para uma função de onda tipo atômica em toda esfera atômica.

As soluções da equação de Kohn-Sham são expandidas nestes conjuntos de bases formados por ondas planas lineares aumentadas (LAPW's) de acordo com o método variacional

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n} \quad (\text{II.3.})$$

e os coeficientes c_n são determinados pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz. A convergência da base é controlada pelo parâmetro de corte dado pelo produto $R_{mt} K_{max} = 6 - 9$, onde R_{mt} é o menor raio de esfera atômica da célula unitária e K_{max} é o módulo do maior vetor k na equação (II.3).

A fim de melhorar a linearização (i.e. aumentar a flexibilidade da base) e tornar possível um tratamento consistente dos estados de valência e semicaroço num intervalo de energia (assegurando a ortogonalidade) devem ser adicionadas funções de base suplementares, chamadas de “orbitais locais, OL” [80]. Estas consistem de uma combinação linear de 2 funções radiais para dois valores de energia diferentes e uma derivada com relação à energia, dadas por:

$$\phi_{\ell m}^{\text{OL}} = [A_{\ell m} u_{\ell}(r, E_{1\ell}) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell}(r, E_{1\ell}) + C_{\ell m} u_{\ell}(r, E_{2\ell})] Y_{\ell m}(\hat{r}). \quad (\text{II.4.})$$

Os coeficientes $A_{\ell m}$, $B_{\ell m}$ e $C_{\ell m}$ são determinados através da condição de contorno, que as ϕ^{OL} sejam normalizadas e se anulem na superfície da esfera, bem como as suas derivadas.

Na sua forma geral, o método LAPW possui a seguinte representação para o potencial e para a densidade, a qual se assemelha com a empregada para as funções de onda, também chamada de “full-potential”

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), & \vec{r} \in \text{RI} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m, \alpha}(r_{\alpha}) Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha}), & \vec{r}_{\alpha} \in \text{esfera } \alpha \end{cases} \quad (\text{II.5.})$$

onde $V_{\vec{k}}$ e $V_{\ell m}$, são respectivamente, os coeficientes das ondas planas e dos harmônicos esféricos. Portanto, não é feita nenhuma aproximação quanto a forma do potencial. Vale ressaltar que a forma conhecida como aproximação “muffin-tin” é obtida tomando-se a expressão acima para os valores de $\ell=0$, $m=0$ e $k=0$.

A energia total é calculada de acordo com Weinert e colaboradores [81].

Como vimos anteriormente, o FLAPW usa uma representação dual, isto é, o espaço é dividido em duas regiões, esferas “muffin-tin” centradas nos átomos e a região intersticial entra elas. Esta representação dual resulta em um tratamento eficiente e preciso de elementos de metais de transição, fornecendo uma descrição do caroço do átomo, o que é muito difícil de tratar usando ondas planas, como por exemplo ocorre no método pseudopotencial. Entretanto, por outro lado, ela torna muito difícil a tarefa de determinar as forças atômicas. Sabemos através do teorema de Hellman-Feynman (HF) [82, 83], que

a força em um átomo é igual à força eletrostática em seu núcleo. No entanto, as forças obtidas em qualquer cálculo “ab initio” de estrutura eletrônica podem ser bastante imprecisas. Isto se deve ao fato da densidade de carga calculada e conseqüentemente o potencial elétrico serem aproximados. Por outro lado, a energia total é calculada com precisão. Como foi mostrado por Pulay, a força de HF deve ser somada uma contribuição devida ao fato do conjunto de base utilizado em um cálculo ser incompleto (CBI), esta contribuição deve ser igual a zero se as funções de base forem independentes das posições atômicas [84]. É necessário então calcular esta contribuição para os diversos métodos, no caso do FLAPW, isto foi feito por Yu e colaboradores em 1991 [85], sendo este o formalismo utilizado nos nossos cálculos feitos com o FLAPW.

Uma vez tendo a forma das funções de onda e do potencial, descreveremos como estes são utilizados no ciclo autoconsistente do método FLAPW.

Fluxograma do programa FLAPW em linhas gerais

A versão do FLAPW por nós utilizada, WIEN95, consiste de um conjunto de programas distintos, contudo dependentes via resultados. O fluxograma de uma iteração autoconsistente está ilustrado nos diagramas abaixo.

A 1ª. parte tem como objetivo obter a densidade de carga inicial partindo de programas atômicos. Para tal é necessário executar uma série de pequenos programas auxiliares os quais fornecem os arquivos de entrada para os programas principais:

Uma vez obtida a densidade de carga inicial, inicia-se o ciclo autoconsistente propriamente dito, o qual é repetido até que seja atingido um critério de convergência pré-estabelecido.

II.3- Aplicação para o cálculo das propriedades dos nitretos do grupo-III

As propriedades eletrônicas e estruturais dos nitretos (BN, AlN, GaN e InN) na sua forma cúbica, bem como do silício, foram obtidas através do método FLAPW acima descrito. A teoria do funcional local da densidade foi utilizada [79]. Utilizamos dois átomos por célula (um de cada elemento), situados segundo à estrutura “zinc-blende”, ou seja, um na origem (0,0,0) e o outro na posição $(a/4, a/4, a/4)$ em simetria T_d , onde a é o parâmetro de rede. Devemos ressaltar o fato de que mantivemos o valor do raio das esferas fixo ao variarmos os outros parâmetros envolvidos nos cálculos, tais como número de ondas planas, expansão no momento angular, etc, apesar do mesmo ser aparentemente irrelevante pois se trata de um cálculo “full-potential”.

Outro ponto a ser ressaltado é de como são realizadas as integrações. Sabemos que para determinar a densidade de carga e outras quantidades (energia total, forças, etc.) é necessário realizar somas sobre os estados ocupados, as quais em um cristal se tornam integrais sobre a zona de Brillouin (ZB) e, usando simetria, reduzem-se a integrais sobre a zona de Brillouin reduzida. Estas integrais são calculadas numericamente usando funções de onda e autovalores para um número finito de pontos k 's. Neste trabalho utilizamos o método de integração dos tetraedros [86].

Abaixo, explicitamos os parâmetros utilizados nos cálculos para obtenção da estrutura de bandas dos nitretos:

1. $\ell_{max} = 10$ para a expansão no momento angular das funções de onda dentro das esferas e $\ell_{max} = 5$ para termos não esféricos do potencial na região intersticial;
2. Raios “muffin-tin” (RMT) adotados: foram considerados RMT iguais para os átomos de cada material, ou seja, $r_X = r_N$ ($X = \text{In, Ga, Al e B}$): para o BN temos o valor $1,46 a_B$, $1,8 a_B$ para o AlN e GaN e $1,9 a_B$ para o InN e Si, onde a_B é o raio de Bohr;
3. Número de pontos k 's na zona irreduzível de Brillouin: 30;
4. Critério de convergência na energia total de 1×10^{-6} eV e nos autovalores de 1×10^{-5} eV;
5. Os estados de caroço são tratados totalmente relativísticos em todos os cálculos, no sentido de que as densidades de carga atômicas são obtidas resolvendo-se a equação de

Dirac. Os estados de valência são tratados tanto semi-relativisticamente, como não-relativisticamente, i.e., dentro do tratamento escalar-relativístico ou via a inclusão dos efeitos de acoplamento spin-órbita através do procedimento “second variational” [87];

6. Para o termo de troca-correlação, dentre as muitas propostas existentes, utilizamos aquela devida a Perdew, Burke e Ernzerhof (aproximação GGA-“Generalized Gradient Approximation”) e aquela baseada na parametrização de Perdew e Wang (LDA – “Local Density Approximation”) [88].

Como uma das entradas do programa FLAPW, temos a densidade de carga inicial, a qual é dada pelas densidades de carga atômicas a partir da resolução da equação relativística para o átomo. Através dos níveis de energia atômicos, podemos observar que há níveis muito profundos, os quais não interferirão na hibridização do átomo quando o mesmo estiver no cristal. Desta forma, podemos considerá-los como orbitais de caroço, o que significa dizer que os mesmos contribuirão com uma densidade de carga “fixa”. Por outro lado, os demais níveis são considerados como orbitais de valência, pois são os verdadeiros responsáveis pelas ligações químicas, fazendo parte da hibridização e por sua vez no cristal, constituirão a banda de valência. Desta forma para os nitretos, temos como orbitais de valência: para o N 2s, 2p, para o B 2s, 2p, para o Al 3s, 3p, para o Ga 3p, 3d, 4s, 4p, e para o In, 4p, 4d, 5s e 5p. É sabido que os orbitais d do Ga e In desempenham um papel importante na descrição das bandas de energia, uma vez que há uma forte hibridização entre eles e os estados 2s provenientes do N e uma forte interação com o topo da banda de valência, sendo importante a sua inclusão como orbitais de valência. Consideramos os orbitais Ga 3p e In 4p como estados de valência para assegurar que não houvesse carga pertencente ao caroço fora das esferas MT.

Uma vez definidos os parâmetros de corte, o RMT, e tendo como entradas as densidades de cargas atômicas e a simetria da rede utilizada, prosseguimos com o cálculo FLAPW propriamente dito para os nitretos na sua forma cúbica (“zinc-blende”).

Obtivemos inicialmente os valores correspondentes ao parâmetro de rede teórico (a_0), minimizando-se a energia total em função do parâmetro de rede, e ao “bulk modulus” (B). A partir do valor encontrado de a_0 , calculamos a estrutura de bandas, obtendo outra quantidade importante, a massa efetiva, a qual pode ser comparada com a experiência, e calculamos também os seus correspondentes parâmetros de Luttinger. Os resultados e a discussão sobre os mesmos são descritos na próxima seção.

II.4- Resultados e comparação com outros cálculos e com a experiência

II.4.1- Propriedades estruturais

Primeiramente, antes de obtermos a estrutura de bandas para cada composto estudado, obtivemos os respectivos parâmetros de rede teóricos a_o e os módulos de compressibilidade, B , para isto variamos a energia total, E_{tot} , em função do parâmetro de rede e ajustamos segundo a equação de estado de Murnaghan [89]. Na **Tabela II.1** nós mostramos os resultados obtidos para os parâmetros de rede de equilíbrio, a_o . Comparamos os resultados com outros cálculos e com a experiência. Utilizamos dois tipos de potencial de troca e correlação: “Local Density Approximation – LDA” e “Generalized Gradient Approximation – GGA”. LDA é a tão conhecida aproximação da densidade local, a qual possui uma boa precisão para propriedades do estado fundamental, tais como propriedades estruturais, constantes elásticas, estados da banda de valência. É sabido, que correções de gradiente, GGA, produzem uma melhora significativa das propriedades relativas ao AlN, como por exemplo, constantes de rede, “bulk modulus” e energia de coesão [53, 64], porém para os demais nitretos não é observada uma melhora significativa em suas propriedades.

Tabela II.1. Parâmetros de rede dos nitretos do grupo III para a estrutura cúbica.

Método	Parâmetros de rede (Å)			
	BN	AlN	GaN	InN
LDA-FLAPW	3,57	4,36	4,470	4,920
GGA-FLAPW	3,63	4,400	4,552	5,035
Outros cálculos	3,59 ^a , 3,62 ^c	3,615 ^b , 4,342 ^d , 4,345 ^e , 4,400 ^f , 4,32 ^a	4,460 ^{a,d} , 4,59 ^g , 4,464 ^e , 4,57 ^f	4,932 ^d , 4,957 ^e , 5,06 ^f , 5,109 ^g
Experiência	3,616 ^h	4,38 ^h	4,50 ⁱ	4,98 ^j , 4,97 ^k

^a Ref. [90] – FLMT0 usando LDA

^e Ref. [64] – FLMT0 usando LDA

^b Ref. [91] – LCAO-ortogonalizado usando LDA

^f Ref. [64] – FLMT0 usando GGA

^g Ref. [53] – PWPP usando GGA

^c Ref. [92] – LMTO-ASA usando LDA

^h Ref. [93]

ⁱ Ref. [94]

^d Ref. [63] – PWPP usando LDA

^j Ref. [95]

^k Ref. [32, 96]

Apesar dos cálculos, os quais usam LDA, possuírem uma certa precisão na obtenção de propriedades óticas, os mesmos tendem a subestimar os valores para os “gaps” de energia. As correções de gradiente não melhoram estes resultados relativos aos “gaps”, pois não solucionam o problema fundamental, o qual está relacionado à própria aproximação LDA [53, 64].

Observamos que os cálculos LDA concordam de forma excelente entre si, bem como os resultados obtidos utilizando-se GGA. A aproximação LDA (GGA) é conhecida por subestimar (superestimar) a ligação entre átomos livres de cerca de 1-2%. Porém, como dito anteriormente, a aproximação GGA fornece resultados melhores em particular para o AlN [53]. Desta forma, escolhemos nos cálculos a seguir, utilizar a aproximação GGA.

Na **Tabela II.2**, mostramos resultados para o módulo de compressibilidade (“Bulk Modulus” – B), observamos que os mesmos estão de pleno acordo com outros cálculos e a experiência.

Tabela II.2. Valores para o módulo de compressibilidade (B) em GPa.

Método	BN	AlN	GaN	InN
Este trabalho	386	198	192	138
Outros cálculos	392-400 ^a , 370 ^b , 378 ^c	191 ^d , 203 ^a , 207 ^e , 215 ^c	156 ^d , 187 ^e , 184 ^c , 201 ^{a,f}	117 ^d , 137 ^c , 139 ^{a,f}
Experiência	290-465 ^g	207,9±6,3 ^h	237±31 ^h	125,5±4,6 ^h

^a Ref. [90] – FLMTO usando LDA

^d Ref. [53] – PWPP usando GGA

^b Ref. [91] – LCAO-ortogonalizado usando LDA

^e Ref. [63] – PWPP usando LDA

^f Ref. [64] – FLMTO usando LDA

^c Ref. [92] – LMTO-ASA usando LDA

^g Ref. [93]

^h Ref. [97] – fase “wurtzite”

Observamos através dos valores obtidos, a constatação de ser o BN o material mais duro, seguido do AlN, GaN e InN, sendo este último portanto, o material mais mole. Esta afirmação é apoiada no fato dos nitretos apresentarem a tendência de possuir valores maiores para o módulo de compressibilidade à medida que o cátion possui menor massa atômica. Vale ressaltar aqui que, embora não mostremos os valores obtidos para a energia de coesão, o mesmo comportamento é observado [16], indicando que a ligação B-N é mais forte do que a ligação Al-N e assim por diante, como também se observa para os arsenetos do grupo-III.

II.4.2- Propriedades eletrônicas

Para os valores teóricos (a_0), dos parâmetros de rede encontrados no item anterior, nós calculamos as correspondentes estruturas de bandas e as apresentaremos ao longo das principais direções de simetria da zona de Brillouin. As **Figuras II-1 a II-4** mostram as estruturas de bandas para os nitretos. Nós comparamos nas figuras os resultados obtidos com e sem incluir efeitos relativísticos.

Figura II-1. Estrutura de bandas para o BN cúbico, utilizando 2 átomos por célula e 30 pontos k 's. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência. A linha cheia corresponde aos cálculos que incluem efeitos relativísticos e a linha tracejada aos que não incluem. Os índices indicados nos níveis de energia correspondem à notação do grupo puntual de simetria do cristal naquele ponto.

Nos cálculos que utilizam LDA há dois aspectos a serem levados em conta, os quais ainda permanecem com a utilização da aproximação GGA. O primeiro, o qual já foi citado anteriormente e, do ponto de vista aplicado mais importante é a tendência de subestimar o “gap” de energia de 1,5-2,0 eV, o que faz com que, por exemplo, o “gap” do InN em alguns cálculos se torne negativo. Recentemente correções de auto-energia do elétron foram introduzidas para as bandas do InN e um “gap” positivo de 1,3 eV é obtido para este material [53].

Figura II-4. Estrutura de bandas para o InN cúbico, utilizando 2 átomos por célula e 30 pontos k 's. O zero de energia foi colocado no topo da banda de valência. A linha cheia corresponde aos cálculos que incluem efeitos relativísticos e a linha tracejada aos que não incluem. Os índices indicados nos níveis de energia correspondem à notação do grupo puntual de simetria do cristal naquele ponto.

Neste ponto, observamos também que mesmo dentro da aproximação LDA, quando incluímos efeitos relativísticos há uma redução significativa da energia do “gap”. Esta forte diminuição no valor da energia do “gap” devida aos efeitos relativísticos não é inesperada, uma vez que o topo da banda de valência tem forte contribuição dos estados ligantes tipo p e o fundo da banda de condução é devido principalmente a estados antiligantes tipo s. Os efeitos relativísticos são maiores para os estados antiligantes tipo s do que para os estados ligantes tipo p, o que se deve à ortogonalização aos estados 1s mais internos, como também à diferente distribuição de carga destes estados ligantes e antiligantes. O deslocamento para baixo em energia dos estados da banda de valência tende a puxar todos os estados mais altos em energia para baixo, porém os estados antiligantes (tipo s) possuem uma densidade de carga maior próxima ao núcleo, conseqüentemente efeitos relativísticos maiores. Uma vez que estados com diferentes k 's possuem caráter ℓ e distribuição de carga diferentes, os efeitos relativísticos escalares não são iguais para todos os estados, o que pode ser observado através do fato de que o maior deslocamento ocorre para estados Γ_{1c} enquanto que estados X_{1c} não são praticamente afetados. Isto significa que a dispersão das bandas é sensível à aproximação relativística e então afeta o cálculo, por exemplo, de massas efetivas. Vale ressaltar aqui que, no caso do “gap” do InN, como o mesmo já apresenta um valor de energia muito pequeno para os cálculos LDA, quando nós incluímos os efeitos relativísticos, o mesmo se torna negativo, -0,48 eV. Observamos através dos valores obtidos para as energias dos “gaps” fundamentais e para a largura da banda de valência para os diversos nitretos (ver **Tabela II.3**), que enquanto para o BN e AlN os efeitos relativísticos não possuem um papel importante (mudanças nos “gaps” de energia menores do que 1%), no caso do GaN e InN, os mesmos provocam grandes mudanças, o que já era esperado, pois o GaN e InN envolvem elementos mais pesados. Observamos também a limitação do método, proveniente da aproximação LDA, quando comparamos os valores através dele obtidos para a energia do “gap” com os da experiência.

Antes de analisarmos o segundo problema introduzido pela aproximação LDA/GGA, devemos observar qual o caráter de cada banda, ou seja, quais bandas são decorrentes de quais níveis atômicos. Observamos que as bandas possuem principalmente no fundo e no topo da banda de valência, respectivamente, o caráter 2s e 2p do nitrogênio. Observamos também, que de fato, o nível d hibridiza com o nível 2s do nitrogênio, tanto no caso do GaN quanto do InN, sendo que a banda proveniente do nível

d está situada dentro da banda de valência, este será o principal fato discutido abaixo, o qual está relacionado com o segundo erro mencionado anteriormente.

Tabela II.3. Valores para os “gaps” fundamentais de energia, E_g , (as transições estão indicadas entre parênteses) e para as larguras das bandas de valência, ΔE_v , em eV. São mostrados os resultados incluindo e não incluindo efeitos relativísticos. Os resultados experimentais para a estrutura cúbica também são apresentados.

	Não relativístico		Relativístico		Experiência	
	E_g	ΔE_v	E_g	ΔE_v	E_g	ΔE_v
BN	4,47 ($\Gamma \rightarrow X$)	20,08	4,45 ($\Gamma \rightarrow X$)	20,11	6,0-6,4 ^a ($\Gamma \rightarrow X$)	15,4-22,0 ^a
AlN	3,31 ($\Gamma \rightarrow X$)	14,83	3,31 ($\Gamma \rightarrow X$)	14,87	5,34 ^b ($\Gamma \rightarrow X$)	—
GaN	1,72 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	15,57	1,53 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	15,69	3,45-3,20 ^c ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	12,5 ^d
InN	-0,11 (GGA) } ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) 0,004 (LDA) }	15,22	-0,48 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	14,79	—	—

^a Refs. [99-101]

^c Ref. [12, 13, 103]

^b Ref. [102]

^d Ref. [98]

O segundo aspecto, ou problema, importante, o qual podemos perceber em cálculos de estruturas de bandas utilizando LDA/GGA, no caso, por exemplo, do GaN, é relativo ao valor obtido para a energia das bandas provenientes do nível d, o qual é muito alto. Experimentalmente, estas bandas estão abaixo das provenientes do nível s, correspondendo a um deslocamento do nível d obtido teoricamente de aproximadamente 4 eV [67, 98]. Devido a este fato, o nível s hibridiza com o nível d e o fundo da banda proveniente do nível s se localiza mais abaixo. Lambrecht explica o deslocamento de 4 eV comparando a dependência da energia total do cálculo LDA com a ocupação do nível d [67]. Ou seja, devemos lembrar que a medida experimental, a qual é realizada através da técnica de “X-ray Photoelectron Spectroscopy -XPS”, envolve uma transição de um nível ocupado para um não ocupado, onde os efeitos de correlação e relaxação de carga são importantes no processo de fotoionização, enquanto que os cálculos reportam apenas o estado fundamental.

Podemos, analisando a banda d do InN, dizer que o mesmo fato deva ocorrer, pois a mesma se assemelha com a do GaN.

Para incluir o efeito spin-órbita, os elétrons devem ser tratados como partículas com spin. Os estados eletrônicos dependem então tanto da coordenada espacial, quanto

do spin. As autofunções que representam os estados eletrônicos no espaço coordenada-spin devem ser formadas pelas funções de Bloch multiplicadas pelas autofunções de S_z , acarretando numa quebra de degenerescência. O topo da banda de valência que era hexadegenerado no ponto Γ sem a inclusão da interação spin-órbita, agora com a inclusão da mesma, divide-se em duas bandas, uma com $j=3/2$ e outra com $j=1/2$, o que corresponde às representações em teoria de grupos Γ_8 e Γ_7 , respectivamente. O quanto as bandas se dividem (“splitting”) é dado pela quantidade Δ_{so} , a qual determina a magnitude da interação spin-órbita. Logo, Δ_{so} é a diferença de energia entre as bandas correspondentes às representações Γ_8 e Γ_7 . Assim, no ponto Γ temos estas duas bandas presentes, sendo Γ_8 quadridegenerada e Γ_7 bidegenerada. Fora do ponto Γ temos três bandas cada uma bidegenerada, uma vez que a primeira (Γ_8) se divide em duas outras bandas (ver por exemplo a **Figura II-4**).

Obtivemos os seguintes valores para Δ_{so} : 21 meV (BN), 19 meV (AlN), 13,4 meV (GaN) e 3 meV (InN). Observamos que os valores obtidos estão de acordo com o outro cálculo FLAPW (19, 15 e 6 meV, respectivamente para o AlN, GaN e InN) [65]. A magnitude de Δ_{so} normalmente aumenta com o número atômico. Em geral, os estados p possuem uma contribuição positiva para Δ_{so} enquanto que os estados d uma contribuição negativa. Nos fosfetos, arsenetos e antimonetos, há uma influência muito pequena dos níveis d no caráter da estrutura de bandas, especialmente no topo da BV, o que reflete na seguinte ordem dos Δ_{so} : $\Delta_{so}(\text{AlX}) < \Delta_{so}(\text{GaX}) < \Delta_{so}(\text{InX})$, com $X=\text{P, As ou Sb}$. A Ref. [65] explica a ordem inversa no caso dos nitretos através da significativa mistura entre os estados provenientes do nível 2p com o nível d na BV, sendo a hibridização d mais efetiva no InN do que nos outros elementos. Neste caso, a pequena diferença entre os valores obtidos entre os nossos cálculos FLAPW e a referência citada acima [65] deve ser proveniente da utilização de diferentes parâmetros, tais como o número de ondas planas, energias de corte, etc. Por outro lado, quando comparamos o valor experimental de (17 ± 1) meV para o GaN [104] nós devemos levar em consideração o fato de que a hibridização dos estados d do cátion e os estados p do N é superestimada em cálculos LDA, porém, acreditamos que a ordem da magnitude de Δ_{so} entre os nitretos não deve se alterar, ou seja, de fato $\Delta_{so}(\text{InN}) < \Delta_{so}(\text{GaN})$, o que pode ser reafirmado se levarmos em conta também os valores para Δ_{so} para o BN e AlN.

II.4.3- Derivação dos parâmetros da massa efetiva e de Luttinger

O topo da banda de valência perto do ponto Γ fornece dados interessantes e tecnologicamente importantes. Em vista deste fato, uma quantidade importante a ser calculada é a massa efetiva. Como a interação spin-órbita é incluída, teremos três valores para a massa efetiva, os quais são massas efetivas de buraco pesado, leve e “split-off” (m_{hh} , m_{lh} e m_{so}). Obtivemos também os respectivos parâmetros de Luttinger (γ_1 , γ_2 e γ_3), os quais estão relacionados às massas efetivas pelas seguintes expressões [105]:

A. sem interação spin-órbita:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{1}{3} (2m_{hh}^{-1} \langle 100 \rangle + m_{lh}^{-1} \langle 100 \rangle) = \frac{1}{3} (2m_{hh}^{-1} \langle 111 \rangle + m_{lh}^{-1} \langle 111 \rangle) \\ \gamma_2 &= \frac{1}{6} (m_{lh}^{-1} \langle 100 \rangle - m_{hh}^{-1} \langle 100 \rangle) \\ \gamma_3 &= \frac{1}{6} (m_{lh}^{-1} \langle 111 \rangle - m_{hh}^{-1} \langle 111 \rangle)\end{aligned}\tag{II.6.}$$

B. com interação spin-órbita:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{1}{2} (m_{hh}^{-1} \langle 100 \rangle + m_{lh}^{-1} \langle 100 \rangle) = \frac{1}{2} (m_{hh}^{-1} \langle 111 \rangle + m_{lh}^{-1} \langle 111 \rangle) = \frac{1}{m_{so}} \\ \gamma_2 &= \frac{1}{4} (m_{lh}^{-1} \langle 100 \rangle - m_{hh}^{-1} \langle 100 \rangle) \\ \gamma_3 &= \frac{1}{4} (m_{lh}^{-1} \langle 111 \rangle - m_{hh}^{-1} \langle 111 \rangle)\end{aligned}\tag{II.7.}$$

No nosso caso, como realizamos o cálculo relativístico, utilizaremos o conjunto B de equações (II.7).

O conhecimento desses parâmetros é fundamental para os estudos que utilizam a teoria da massa efetiva em heteroestruturas, poços quânticos, fios quânticos e outros sistemas que envolvam a banda de valência [22, 30].

Os valores obtidos para as massas efetivas para o BN, AlN e GaN estão listados nas **Tabelas II.4** (por nós obtidos) e **II.5** (obtidos na literatura). Os respectivos

parâmetros de Luttinger estão listados nas **Tabelas II.6** (por nós obtidos) e **II.7** (obtidos por outros autores). Note que há discrepâncias entre os diferentes conjuntos de parâmetros obtidos por diversos autores. Particularmente para o GaN, que é o nitreto mais estudado, nossos valores para os parâmetros de Luttinger apresentam um bom acordo com aqueles obtidos por métodos de primeiros princípios. É importante ressaltar que para a estrutura cúbica destes nitretos, há alguns poucos trabalhos que fornecem os valores para as massas efetivas, sendo que há somente uma medida experimental da massa efetiva de elétron para o GaN [106], a qual obteve o valor de $(0,15 \pm 0,01)m_0$, o qual apresenta uma excelente concordância com o valor por nós obtido de $0,14m_0$.

Para o InN, ressaltamos que as massas efetivas e os parâmetros de Luttinger calculados derivariam da estrutura de bandas obtida apresentada na **Figura II.4**, a qual, como discutimos, mostra valor negativo para o “gap”. No cálculo, portanto, o estado que define o fundo da banda de condução, encontrando-se ressonante na banda de valência, é um estado ocupado. Sendo este estado espúrio neste sentido, o que faz com que não seja possível a determinação correta das massas e respectivos parâmetros de Luttinger.

Tabela II.4. Valores para as massas efetivas (em unidade da massa do elétron livre, m_0) do BN, AlN e GaN tomando-se 0,25% da zona de Brillouin em todas as direções.

	BN	AlN	GaN
$m_{lh}<111>$	0,33	0,36	0,19
$m_{hh}<111>$	1,26	4,24	1,65
$m_{lh}<110>$	0,35	0,37	0,19
$m_{hh}<110>$	1,09	3,03	2,09
$m_{lh}<100>$	0,51	0,42	0,21
$m_{hh}<100>$	0,53	1,44	0,86
$m_{so}(\text{isotrópica})$	0,51	0,63	0,30
m_e	0,94 (m_l) 0,23 (m_l)	0,28	0,14
Experiência [m_e]	—	—	$0,15 \pm 0,01$
Ref. [106]			

Tabela II.5. Valores para as massas efetivas (em unidade da massa do elétron livre) do BN, AlN e GaN obtidos através de outros cálculos.

	BN	AlN	GaN
$m_{lh}<111>$	—	0,30 ^a	0,18 ^{a,b}
$m_{hh}<111>$	—	2,85 ^a ; 6,03 ^c	1,82 ^a ; 1,95 ^b ; 2,40 ^c
$m_{lh}<110>$	—	0,31 ^a	0,19 ^{a,b}
$m_{hh}<110>$	—	2,16 ^a	1,51 ^a ; 0,84 ^b
$m_{lh}<100>$	—	0,35 ^a ; 0,33 ^c ; 0,44 ^d	0,21 ^a ; 0,18 ^c ; 0,24 ^d ; 0,20 ^e
$m_{hh}<100>$	—	1,02 ^a ; 1,20 ^c ; 1,39 ^d	0,74 ^a ; 0,87 ^b ; 0,80 ^c ; 0,85 ^d ; 0,42 ^e
m_{so}	—	0,51 ^a ; 0,49 ^c	0,33 ^a ; 0,26 ^c
m_e	—	0,21 ^a ; 0,19 ^c ; 0,30 ^d	0,13 ^a ; 0,16 ^b ; 0,11 ^c ; 0,17 ^d ; 0,20 ^e

^a Ref. [69] – pseudopotencial empírico

^b Ref [72] – FLAPW sem considerar interação spin-órbita

^c Ref. [73] – pseudopotencial empírico

^d Ref. [75] – FLAPW – massas obtidas através dos parâmetros γ_i

^e Ref. [107] – método **k•p** - massas obtidas através dos parâmetros γ_i

Tabela II.6. Parâmetros de Luttinger para o BN, AlN e GaN, obtidos através dos nossos cálculos.

	BN	AlN	GaN
γ_1	1,92	1,54	2,96
γ_2	0,02	0,42	0,90
γ_3	0,56	0,64	1,20

Tabela II.7. Parâmetros de Luttinger para o BN, AlN e GaN, obtidos por outros autores.

	BN	AlN	GaN
γ_1	—	1,50 ^a ; 1,81 ^b	2,70 ^a ; 3,16 ^b ; 3,06 ^c ; 3,75 ^d ;
γ_2	—	0,39 ^a ; 0,50 ^b	0,76 ^a ; 1,21 ^b ; 0,85 ^c ; 0,69 ^d
γ_3	—	0,62 ^a ; 0,88 ^b	1,07 ^a ; 1,51 ^b ; 1,25 ^c ; 1,44 ^d

^a Ref. [75] – FLAPW

^b Ref. [108] – pseudopotencial empírico

^c Ref. [69] – pseudopotencial empírico

^d Ref. [107] – método **k•p**

Como um cálculo protótipo para as massas efetivas, utilizamos o silício, tendo em vista o fato do mesmo ser bem conhecido teoricamente.

Abaixo descrevemos os parâmetros da massa efetiva obtidos para o silício.

♦ **Resultados obtidos para o cálculo protótipo do silício**

Primeiramente, obtivemos a estrutura de bandas para o silício, nas direções de mais alta simetria; utilizamos neste cálculo o parâmetro de rede experimental do silício (5,43 Å).

Analisando o topo da banda de valência obtivemos as massas efetivas e os respectivos parâmetros de Luttinger (**Tabelas II.8 e II.9**).

Tabela II.8. Massas efetivas (em unidades da massa do elétron livre) de buraco pesado (m_{hh}), leve (m_{lh}) e de "split-off" (m_{so}) para o silício nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
m_{hh}	0,29	0,56	0,68
m_{lh}	0,20	0,14	0,14
m_{so}	0,21	0,21	0,21

Tabela II.9. Parâmetros de Luttinger para o silício, obtidos e comparados com a experiência [109-113] e com outros cálculos [114-116].

	γ_1	γ_2	γ_3
Este			
trabalho	4,21	0,39	1,39
Ref. [109]	4,00	0,55	1,18
Ref. [110]	4,00	0,55	1,10
Ref. [111]	4,00	0,55	1,30
Ref. [112]	4,26	0,38	1,56
Ref. [113]	4,27	0,32	1,46
Ref. [114]	4,22	0,39	1,44
Ref. [115]	4,10	0,40	1,40
Ref. [116]	4,31	0,34	1,43

Observamos através dos valores obtidos e sua comparação com os demais, que os mesmos estão dentro do esperado, sendo portanto este um motivo para confiarmos em nossos cálculos para os demais materiais.

II.4.4- Cálculo dos fônons TO para o InN e GaN

Esta parte do trabalho surgiu da motivação originada principalmente pelas investigações experimentais realizadas pelo grupo experimental do LNMS das propriedades estruturais e vibracionais do InN cúbico. A amostra de InN cúbico foi crescida sobre uma camada “buffer” de InAs, esta por sua vez crescida sobre um substrato de GaAs (001) através da técnica de MBE. O crescimento da amostra de InN cúbico foi feita através de um monitoramento contínuo do processo de crescimento através de “Reflection High Energy Electron Diffraction – RHEED” e um sistema de gravação das imagens do RHEED. A amostra otimizada foi obtida da seguinte forma: após o crescimento da camada “buffer” de GaAs à temperatura de 610 °C, foi crescida uma camada de 300 nm de InAs à temperatura de 480 °C. O crescimento das camadas de InN foi precedido por uma nitridação da superfície de InAs, a qual foi realizada à temperatura de 450 °C. Após a formação de poucas monocamadas de c-InN durante o processo de nitridação, baseado na troca dos ânions da superfície N-As, a célula de In foi aberta e foi iniciado de fato, o crescimento de c-InN à mesma temperatura de 450 °C. Através do RHEED, pôde-se confirmar a fase cúbica do material. A espessura da camada de c-InN crescida foi de 300 nm. Após o crescimento, foi confirmada mais uma vez a estrutura cristalina através de experimentos de difração de raios-X. Foram realizadas também medidas de espectroscopia Raman, através das quais foram obtidas as frequências dos fônons em Γ para o InN cúbico, sendo que esta foi a primeira vez que se mediu as frequências de fônon neste material [32]. Da mesma forma o grupo LNMS caracterizou amostras de c-GaN, obtendo também valores para as frequências dos fônons em Γ [32] (onde detalhes sobre o crescimento desta amostra pode ser encontrado na Ref. [23]).

Devido ao fato do método FLAPW ser muito preciso em fornecer parâmetros da estrutura eletrônica para o estado fundamental e ter a capacidade de levar em conta todas contribuições não esféricas da densidade de carga e do potencial, torna possível o cálculo preciso de pequenas mudanças na energia total devida às distorções da estrutura do cristal, como por exemplo, investigar as frequências de fônons. Desta forma, efetuamos o cálculo “ab initio” dos fônons transversais óticos (TO) para o GaN e InN utilizando um método bem conhecido nesta área: “frozen phonons”, no qual a frequência do fônon é obtida através da diferença entre energias totais das estruturas na posição de equilíbrio e numa posição deslocada no modo particular do fônon [117]. O deslocamento

correspondente ao fônon $\text{TO}(\Gamma)$ é obtido afastando-se os átomos e aproximando-os na direção $\langle 111 \rangle$ de u_k (com k o índice do átomo).

Este fônon têm forte contribuição anarmônica, quando os átomos se aproximam a variação da energia é maior do que quando eles se afastam, pois é mais fácil esticar uma ligação do que comprimí-la. Para eliminar este efeito, fazemos uma média aritmética simples para termos o valor de ΔE_{TOTAL} que melhor se enquadra dentro da aproximação harmônica e, esta média é usada para a obtenção da frequência do fônon, ω . A frequência de fônon é obtida através da seguinte relação:

$$\frac{1}{2} \omega^2 \sum_k m_k |u_k|^2 = \Delta E_{\text{TOTAL}}, \quad (\text{II.8.})$$

onde a soma em k corresponde à soma sobre todos os átomos da célula, m_k é a massa do átomo k . Portanto, no nosso caso: célula com 2 átomos – “zincblende”, temos:

$$\frac{1}{2} \omega^2 (m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2) = \Delta E_{\text{TOTAL}}. \quad (\text{II.9.})$$

Logo,

$$\omega^2 = \frac{2 \Delta E_{\text{TOTAL}}}{m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2}. \quad (\text{II.10.})$$

Com relação ao referencial do centro de massa, temos:

$$\vec{u} = \vec{u}_2 - \vec{u}_1 \quad (\text{II.11.})$$

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{u}_1 + m_2 \vec{u}_2}{m_1 + m_2} = 0 \quad \Rightarrow \text{permanece em repouso}$$

logo,

$$\vec{u}_1 = -\frac{m_2}{m_1} \vec{u}_2. \quad (\text{II.12.})$$

Substituindo (II.12) em (II.11) temos:

$$\vec{u} = \vec{u}_2 \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \right) \Rightarrow \vec{u}_2 = \frac{m_1 \vec{u}}{m_1 + m_2} \quad (\text{II.13.})$$

$$\therefore \vec{u}_1 = -\frac{m_2 \vec{u}}{m_1 + m_2}. \quad (\text{II.14.})$$

Substituindo (II.14) e (II.13) em (II.10) vem

$$\omega^2 = \frac{2\Delta E_{TOTAL}}{u^2} \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} = \frac{2\Delta E_{TOTAL}}{\mu u^2}, \quad (\text{II.15.})$$

onde μ é a massa reduzida.

Desta forma obtemos a frequência do fônon TO(Γ):

$$\boxed{\omega = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{2\Delta E_{TOTAL}}{\mu}}} \quad (\text{II.16.})$$

Tomando $u = a_0 \delta(1,1,1)$ onde a_0 é a constante de rede e δ o deslocamento, e considerando no caso do GaN, $u = 0,01a_0(1,1,1)$, e para o InN, $u = 0,001a_0(1,1,1)$ obtivemos os valores para TO(Γ) apresentados na **Tabela II.10**, onde comparamos com resultados experimentais obtidos através de medidas de espectroscopia Raman nas amostras do grupo LNMS, as quais foram descritas acima [32]. Observamos uma excelente concordância entre os nossos resultados experimentais e teóricos, bem como com um resultado teórico para o c-InN obtido através do método LMTO [90], para o qual notamos que os valores estão superestimados no caso do GaN.

Tabela II.10. Frequências do fônon transversal ótico no ponto Γ para o InN e GaN na estrutura cúbica (em cm^{-1}).

	InN	GaN
Experiência (Raman)	457 ^a	555 ^b
cálculos	453, 540 ^c	556, 580 ^c

^a Ref [32]

^b Ref [23]

^c Ref [90]

III

Estrutura Eletrônica e Propriedades Relacionadas de Impurezas em GaN

III.1- Introdução

Um defeito puntual num cristal é um elemento que causa uma interrupção na periodicidade da rede. Isto ocorre durante, por exemplo, as seguintes circunstâncias:

1. Um átomo do cristal é removido de seu sítio regular: vacância;
2. Um átomo está em um sítio diferente do normal (substitucional), o defeito é intersticial. Um defeito intersticial pode ser da mesma natureza, i. e., um elemento da própria rede (defeito intrínseco, auto-interstício, defeito nativo) ou de natureza diferente (defeito extrínseco, uma impureza intersticial);
3. Uma impureza ocupando um sítio substitucional.

Vários outros tipos de defeitos são formados pela associação de defeitos intrínsecos ou extrínsecos, substitucionais ou intersticiais.

A noção de defeito puntual implica que a perturbação da rede se torna localizada, isto é, ela envolve um sítio atômico e poucos vizinhos. Mas, a perturbação eletrônica associada pode se estender a grandes distâncias e ser, no limite, “delocalizada”. O perfeito arranjo da rede só é quebrado numa região localizada.

Para um material semicondutor o processo de dopagem é de extrema importância para a obtenção de dispositivos eletrônicos de alta eficiência. O GaN possui uma alta concentração de portadores tipo-n resultante de defeitos nativos ou contaminantes, isto é, impurezas não intencionais, presentes durante o processo de crescimento. Tradicionalmente, esta propriedade está relacionada com a possibilidade da perda de nitrogênios durante o crescimento, isto é, a presença de vacâncias de nitrogênio, V_N . Este fato tem sido amplamente questionado do ponto de vista teórico [52,118]. Por outro lado,

a vacância de gálio V_{Ga} (a qual é esperada ser um aceitador) é acreditada ser o defeito nativo dominante [119]. A inadvertida dopagem tipo-n freqüentemente observada parece ser devida a contaminação de oxigênio, o qual induz um nível doador raso no GaN com energia de ativação de cerca de 35 meV por dados óticos [120]. O doador assumido na literatura é a impureza de oxigênio substitucional ao nitrogênio, O_N [121], apesar de tal fato ainda não ter sido provado. Dados recentes, de fato, indicam que o nível doador provocado pelo O_N , poderia ser um nível doador profundo [122]. Logo, o nível doador raso no GaN deve ser um defeito diferente relacionado ao oxigênio. Há portanto a necessidade de um melhor entendimento nesta área.

Já como dopantes intencionais geradores de um nível doador raso, o Si, substitucional no sítio do Ga, é o dopante tipo-n mais comum no crescimento de GaN, apresentando uma energia de ativação ótica de cerca de 29 meV. Tendo sido conseguida uma dopagem controlada entre 10^{17} e 10^{20} cm⁻³. Uma alternativa ao Si como dopante doador raso é o Ge, o qual parece ter propriedades semelhantes às do silício [2]. As propriedades do Ge como doador no GaN, ainda não foram estudadas com detalhes na literatura.

Enquanto parecem existir diversos doadores rasos no GaN, os quais podem ser usados eficientemente para a dopagem, a situação é mais complicada no caso dos aceitadores. Já na década de 70, há dados consideráveis na literatura sobre aceitadores. Na **Tabela III.1**, nós resumimos alguns dados experimentais para o nível aceitador obtido via medidas de fotoluminescência (“photoluminescence –PL”) [3]. Notamos um aceitador raso que possui energia de ~230 meV acima do topo da banda de valência. Este está relacionado a alguma impureza residual, como o C, o qual é um contaminante comum em GaN, não estando este fato ainda comprovado, ou podendo também estar relacionado a algum defeito nativo como V_{Ga} . Uma vez que o mesmo é comum em GaN dopado com Mg, foi também sugerido que ele possa ser o próprio Mg. No entanto, é observada a sua ocorrência também em amostras que nunca foram expostas ao Mg. Logo, como infelizmente este aceitador raso ainda não foi identificado, ele não pode ser usado para a produção de amostras dopadas.

Tabela III.1. Níveis de transição observados em espectros de PL de aceitadores em GaN na fase “wurtzite”[3].

Aceitador	Posição do pico da PL (eV a 2K)	Nível aceitador (eV)
Residual	3,26	0,23
Li	2,2	0,75
Be	2,2	1,1
Mg	2,95	0,25-0,3
Zn	2,87	0,34
Cd	2,72	0,5
Hg	2,9	0,4
Ca	2,5	0,8

Como também pode ser observado, o Mg é a impureza geradora de nível aceitador mais raso dentre as demais, e conseqüentemente, é o aceitador utilizado para dopagem tipo-p em dispositivos de nitretos do grupo III. Deve ser notado, no entanto, que um nível aceitador de $\sim 200\text{meV}$ corresponderia a uma ativação de buracos de poucos % à temperatura ambiente, o que significa que seria necessária uma alta concentração (10^{20} cm^{-3}) para se obter uma concentração de buracos desejável em dispositivos ($>10^{18}\text{ cm}^{-3}$). Assim, enquanto o Si no GaN leva facilmente a uma concentração da ordem de 10^{19} cm^{-3} , o Mg dopante leva a concentrações significativamente menores, 10^{18} cm^{-3} em GaN hexagonal [123] e 10^{16} cm^{-3} em GaN cúbico [124, 125]. Logo, o estudo de níveis aceitadores em GaN é crucial para a tecnologia de dispositivos, principalmente para a fase cúbica do material. Para atingir este objetivo, são necessários mais estudos das propriedades básicas da impureza de Mg em GaN.

Recentemente, a dopagem de Mg em c-GaN através de camadas epitaxiais crescidas por “RF plasma assisted molecular beam epitaxy - MBE” sobre o substrato de GaAs(001) foi analisada através das técnicas de caracterização de fotoluminescência (PL) à baixa temperatura e medidas de efeito Hall [124, 125]. Foram obtidos os seguintes valores para as energias de ativação (nível aceitador), $E_A = 230$ e 110 meV , respectivamente para as técnicas de PL e efeito Hall. Estas energias correspondem à transição ótica (0/-) para a qual o estado inicial é um estado de carga neutro da impureza (Mg^0) e o estado final é o estado de carga negativo (Mg^-). A transição ótica envolve o

estado relaxado Mg^0 e não relaxado Mg^- . O estado final da transição térmica envolve ambos estados de carga relaxados. A diferença entre as energias de ativação ótica e térmica resulta no deslocamento de Frank-Condon da energia térmica. De acordo com os experimentos realizados, mencionados acima, é esperado um valor de 120 meV para o deslocamento de Frank-Condon da impureza de Mg em c-GaN.

Nesta parte de nosso trabalho, utilizamos o método de primeiros princípios FLAPW, dentro da teoria do funcional da densidade e da aproximação da densidade local (LDA) para estudar a estrutura eletrônica da impureza de Mg em GaN cúbico. Considerando 32 átomos por célula, pudemos estudar os estados de carga negativo e neutro da impureza substituindo o gálio na rede. O objetivo aqui foi o de investigar o papel empregado pelas relaxações atômicas na energia de formação da impureza carregada negativamente, o estado final de carga das transições ópticas e térmicas (0/-), para comparação com a experiência [24, 124, 125].

Por outro lado, é conhecido da literatura que a dopagem com impurezas isoeletrônicas aumenta a qualidade cristalina dos semicondutores típicos III-V, isto é, pode ser extremamente reduzida a quantidade de níveis profundos, concentração de dopantes não intencional e a densidade de deslocamentos. Exemplos reconhecidos são nitrogênio (substitucional ao P) em GaP e índio (substitucional ao Ga) em GaAs. Para o material de “gap” indireto, GaP, o nitrogênio pode formar um centro isoeletrônico que provê o aumento da eficiência quântica de emissão de aproximadamente duas ordens de magnitude [126]. Para o material de “gap” direto GaAs, a dopagem com índio mostra a redução da densidade de deslocamentos em uma ordem de magnitude [127, 128]. Recentemente, experiências de fotoluminescência, espectroscopia Raman e “Scanning Electron Microscopy (SEM)” mostraram que pequenas quantidades de In em GaN aumentam a qualidade cristalina, tornando a superfície mais lisa [126]. Foi mostrado também através de medidas recentes de corrente e voltagem (“current-voltage, I-V”) e “Deep Level Transient Spectroscopy – DLTS” [129] que as propriedades eletrônicas de GaN dopado isoeletronicamente com In podem ser melhoradas, se considerarmos como objetivo a fabricação de dispositivos eletrônicos eficientes, uma vez que níveis profundos no “gap”, os quais funcionam como “armadilhas” de elétrons puderam ser significativamente reduzidos.

Desta forma, resolvemos estudar não só o Mg em seus estados de carga neutro e negativo, mas também a impureza isoeletrônica de In em GaN, através do estudo da estrutura de bandas e da densidade de estados.

III.2- Propriedades do “bulk” de c-GaN

Fizemos, inicialmente, o cálculo do “bulk” de GaN com 16 e 32 átomos por célula. Para estudarmos as propriedades de defeitos em qualquer material necessitamos inicialmente realizar o cálculo do material puro. Dentre os principais motivos desta análise podemos citar três:

- Devido à supercélula ser finita, necessitamos de uma referência para os níveis de energia;
- Necessitamos para o cálculo da energia de formação uma referência para a energia total;
- Determinação dos parâmetros a serem utilizados nos cálculos para os defeitos.

Primeiramente, necessitamos observar que conforme o número de átomos presentes na célula unitária, para representarmos uma estrutura “zincblende”, temos uma rede diferente, assim montamos a seguinte tabela (**Tabela III.2**):

Tabela III.2. Características das diferentes células com diferentes números de átomos. O vetor primitivo deve ser permutado para a obtenção da base. “a” é o parâmetro de rede.

Número de átomos na célula unitária	Tipo de Rede ^a	Vetor primitivo	Distância entre as impurezas vizinhas
2	CFC	$a/2, a/2, 0$	-
8	CS	$a, 0, 0$	a
16	CFC	$a, a, 0$	$a\sqrt{2}$
32	CCC	$a, a, -a$	$a\sqrt{3}$
54	CFC	$3a/2, 3a/2, 0$	$3a\sqrt{2}/2$
64	CS	$2a, 0, 0$	2a
128	CFC	$2a, 2a, 0$	$2a\sqrt{2}$

^a CFC...cúbica de face centrada

CS... cúbica simples

CCC...cúbica de corpo centrado

Devido ao grande custo computacional dos cálculos com 16 e 32 átomos por célula, tivemos de redimensionar os seguintes parâmetros: número de pontos k's na zona

irredutível – de 30 para 4, o corte no momento angular – $\ell_{\max}$ de 12 para 10 para a expansão das funções de onda dentro das esferas e, $\ell_{\max}$ de 6 para 5 para termos não esféricos do potencial na região intersticial, e o valor de $R_{\text{mt}} * K_{\max}$ (valor diretamente relacionado com o número de ondas planas) de 9 para 8. Os demais parâmetros permanecem todos iguais aos cálculos de 2 átomos por célula.

Na **Tabela III.3** abaixo mostramos os valores da energia do “gap” e da largura da banda de valência, obtidos para o cristal de c-GaN puro utilizando 2, 16 e 32 átomos por célula.

Tabela III.3. Valores para a energia do “gap” fundamental e da largura da banda de valência (BV) para o c-GaN.

	2 átomos/cél.	16 átomos/cél.	32 átomos/cél.
Energia do “gap”(eV)	1,72	1,70	1,72
Largura da BV(eV)	15,57	15,59	15,58

Observamos que as diferenças entre as energias dos dois sistemas descritos acima são de no máximo centésimos de eV, o que indica que os nossos resultados para células maiores são confiáveis, mesmo utilizando valores menores para o número de ondas planas, $\ell_{\max}$ e número de pontos k's. Uma vez realizado o cálculo para o cristal puro, passamos agora para o estudo do cristal dopado.

III.3- Estudo da impureza de magnésio em c-GaN

III.3.1- Energia de formação: Mg_{Ga} , Mg_{i} e Mg_{N}

Primeiramente, antes de estudarmos as propriedades da impureza de Mg no sítio do Ga, analisamos também, a sua energia de formação comparada com a sua possibilidade de ocorrência em outros sítios da rede, como por exemplo, no interstício, Mg_{i} , e substitucional ao nitrogênio, Mg_{N} . Calculamos a energia de formação utilizando um

método já adotado no nosso grupo (LNMS) [130] no caso do estudo da impureza de Be em c-BN, o qual fizemos analogia ao nosso caso. Desta forma a energia de formação da impureza neutra de Mg é dada por:

Mg substitucional ao Ga (Mg_{Ga}):

$$E_f = E(Mg_{Ga}) - E(GaN) + \mu_{Ga} - \mu_{Mg} \quad (III.1.)$$

Mg substitucional ao N (Mg_N):

$$E_f = E(Mg_N) - E(GaN) + \mu_N - \mu_{Mg} \quad (III.2.)$$

Mg no interstício de gálio (Mg_i^{Ga}):

$$E_f = E(Mg_i^{Ga}) - E(GaN) - \mu_{Mg} \quad (III.3.)$$

Onde nas equações acima, E_X^{AT} são as energias do átomo livre do correspondente elemento X, $E(A)$ é a energia total da supercélula correspondente ao sistema A e μ são os potenciais químicos.

Como o potencial químico μ_{GaN} é dado pela soma dos potenciais químicos de cada elemento, temos,

$$\mu_{GaN} = \mu_{Ga} + \mu_N. \quad (III.4.)$$

Por outro lado, a partir da definição de calor de formação ΔH_{GaN} do material, podemos escrever

$$\mu_{GaN} = \mu_{Ga}^{bulk} + \mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN}. \quad (III.5.)$$

Se considerarmos, por exemplo, a condição rica em Ga ($\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulk}$), resolvendo o sistema de equações (III.4) e (III.5) temos que

$$\mu_N = \mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN}. \quad (III.6.)$$

Ou seja, como limites para μ_N temos

$$\mu_N^{bulk} + \Delta H_{GaN} \leq \mu_N \leq \mu_N^{bulk}. \quad (III.7.)$$

Vamos considerar a formação de Mg_3N_2 (que é usualmente utilizado) como sendo o limite superior para a solubilidade de Mg em GaN. Como,

$$\mu_{Mg_3N_2} = 3\mu_{Mg} + 2\mu_N \quad (III.8.)$$

ou, se escrevemos utilizando a definição do calor de formação ($\Delta H_{Mg_3N_2}$), temos

$$\mu_{Mg_3N_2} = 3\mu_{Mg}^{bulk} + 2\mu_N^{bulk} + \Delta H_{Mg_3N_2}. \quad (III.9.)$$

Fazendo uso dos valores já conhecidos da literatura para μ_{Mg}^{bulk} (-1,51 eV), μ_N^{bulk} (-4,92 eV) [131] e do calor de formação do composto, $\Delta H_{Mg_3N_2}$ (-4,8 eV) [132] obtemos o valor de -19,17 eV para $\mu_{Mg_3N_2}$. Da mesma forma, sabendo que o valor para ΔH_{GaN} é de -1,15 eV [132] e μ_{Ga}^{bulk} é de -2,81 eV [131], utilizando a equação (III.5) obtemos o valor de -8,88 eV para μ_{GaN} .

Desta forma, utilizando as equações (III.4) e (III.8) e os valores obtidos através de nossos cálculos para as energias atômicas e dos nitretos com e sem a impureza, podemos reescrever as equações (III.1), (III.2) e (III.3) como

$$\text{Mg substitucional ao Ga (Mg}_{Ga}\text{): } E_f[\text{eV}] = 0,71 - \frac{1}{3} \mu_N$$

$$\text{Mg substitucional ao N (Mg}_N\text{): } E_f[\text{eV}] = 21,41 + \frac{5}{3} \mu_N$$

$$\text{Mg no interstício de gálio (Mg}^{Ga}_i\text{): } E_f[\text{eV}] = 14,89 + \frac{2}{3} \mu_N$$

Utilizando o valor de ΔH_{GaN} e a equação (III.7) temos os seguintes limites para μ_N : $-6,07 \text{ eV} \leq \mu_N \leq -4,92 \text{ eV}$, possibilitando assim, a análise do comportamento da energia de formação para a impureza de Mg em c-GaN nas condições de crescimento “rica” e “pobre” em nitrogênio (**Figura III.1**).

Como observado na **Figura III.1**, quando o Mg ocupa a subrede do N, o sistema apresenta uma alta energia de formação, sendo que o mesmo ocorre quando o Mg ocupa o interstício tetraédrico da rede, tornando assim improvável a existência do Mg nestes sítios. Podemos observar através da **Figura III.1**, que a energia de formação mais baixa do Mg em GaN, se dá no sítio da subrede do Ga. Portanto, no GaN, o Mg atua como um aceitador ocupando o sítio do Ga.

Figura III.1. Comportamento da energia de formação, E_f , para a impureza de Mg em GaN entre as condições de crescimento rica e pobre em nitrogênio. Mg_N , magnésio substitucional ao N; Mg_i , magnésio intersticial; Mg_{Ga} , magnésio substitucional ao Ga.

III.3.2- Estrutura eletrônica do GaN:Mg_{Ga} – estados de carga neutro e negativo

Investigamos as propriedades da impureza de magnésio substitucional ao gálio utilizando uma célula de 32 átomos, na qual procedemos a substituição de um átomo de gálio da rede pelo átomo de magnésio. Como dissemos anteriormente, os parâmetros utilizados no cálculo do GaN puro nos servirão de base para todos os demais cálculos, permanecendo portanto fixos.

Ao substituírmos o gálio pelo magnésio no GaN, através da tabela periódica, observamos que o magnésio tem um elétron a menos na valência do que o gálio,

provocando uma perturbação no topo da banda de valência e introduzindo um nível aceitador no “gap”, já se o mesmo é raso ou profundo não sabemos, em princípio, prever.

Há dois métodos para a obtenção do nível de defeito no “gap” e sua dispersão. Primeiramente, podemos realizar um gráfico da densidade de estados e, através do pico desta função na região do “gap” determinamos a posição do nível de defeito. Outro método é através dos autovalores obtidos no ponto Γ da zona de Brillouin, os quais comparamos com os autovalores do cristal puro. Em ambos os métodos utilizamos uma referência (o que será explicado logo abaixo) [130].

Necessitamos de uma referência apropriada para a localização dos níveis de energia obtidos com a célula que inclui o defeito/impureza em relação à estrutura do cristal puro. Esta necessidade decorre do fato de utilizarmos a aproximação de supercélula para simularmos o cristal como um todo. No entanto, devemos nos lembrar de que estamos tratando de impurezas, logo se a supercélula não tiver muitos átomos, teremos a superposição das funções de onda de duas impurezas vizinhas. Já se simulássemos uma única impureza num cristal infinito, teríamos a superposição natural dos níveis de energia produzidos pela impureza aos níveis do cristal perfeito. Como no nosso caso a célula é finita, devemos comparar os níveis produzidos em cada caso: impureza e perfeito. Para tal, fazemos uso de uma referência, a qual como adotada normalmente em estudos de defeitos/impurezas, trata-se do nível mais profundo de caroço dos átomos pertencentes a ambas as células (com e sem defeito/impureza) que se encontrem mais afastados da impureza ou defeito e, portanto, sofrendo menor influência do mesmo (medida através da força sobre os átomos).

A projeção dos estados eletrônicos do sistema com a impureza de magnésio na estrutura eletrônica do c-GaN puro estão mostrados na **Figura III.2**, onde podemos observar o aparecimento de um nível tridegenerado de simetria t_2 , preenchido com 5 elétrons (ou então, poderíamos dizer: preenchido com um buraco), situado à 0,109 eV acima do topo da banda de valência.

Figura III.2. Projeção dos estados eletrônicos do sistema com a impureza de magnésio na estrutura eletrônica do c-GaN puro. A ocupação do nível de impureza no “gap”, t_2 , está indicada entre parênteses.

Na **Figura III.3** mostramos a densidade de estados para o cálculo do GaN puro e dopado com o magnésio. Comparando as duas densidades de estados, observamos que o magnésio produz uma perturbação, a qual se dá principalmente no topo da banda de valência, acarretando num deslocamento do topo da banda de valência para o interior do “gap”, o que chamamos de “blue shift” da densidade de estados para a região de mais alta energia da banda de valência.

Mostramos na **Figura III.4** a densidade de carga de valência no plano (110) para o centro GaN:Mg_{Ga}, o que confirma a conclusão anterior, podemos observar também que o Mg refaz as ligações com os nitrogênios vizinhos quebradas pela remoção do átomo de Ga.

Figura III.3. Densidade de estados total para o $\text{GaN:Mg}_{\text{Ga}}^0$ comparada com o GaN puro. Na figura inserida é enfatizada a região mais próxima ao topo da banda de valência.

Sabemos da literatura que a energia de formação do $\text{Mg}_{\text{Ga}}^{(-)}$ é baixa, o que o faz um dos mais estáveis defeitos em GaN juntamente com a vacância de nitrogênio (estado de carga positivo) [133]. Como dissemos anteriormente, há uma diferença significativa na determinação do nível de defeito do Mg obtido através das medidas óticas e térmicas. O que é explicado através do seguinte modelo:

É sabido por definição que o nível de ionização térmico de $\varepsilon(0/-)$ de um nível aceitador é a diferença entre as energias de formação entre os dois estados de carga $Q=0$ e $Q=-1$, ou de outra forma, o valor do potencial químico do elétron para o qual o estado de

Figura III.4- Densidade de carga de valência no plano (110) para a impureza de Mg substitucional ao Ga no GaN cúbico. O espaçamento entre os contornos é de $0,1 \text{ elétron}/\text{\AA}^3$. O máximo da densidade de carga para o nitrogênio foi usado como corte para a densidade de carga representada no gráfico.

carga negativo se torna favorável em relação ao estado neutro. Isto, efetivamente, corresponde à captura de um elétron por um centro com a relaxação geométrica decorrente. O nível ótico, acessível em experiência de fotoluminescência, é obtido somando o deslocamento de Frank-Condon à energia térmica, o qual está diretamente ligado à diferença entre a relaxação atômica dos diferentes estados de carga [133].

A projeção dos estados eletrônicos do sistema com a impureza de magnésio no estado de carga negativo na estrutura eletrônica do c-GaN puro é muito semelhante à apresentada para o magnésio no estado de carga neutro, não acrescentando nenhuma informação extra, sendo, portanto, omitida nesta parte, da mesma forma a densidade de carga. Assim, analisamos apenas os valores em energia, onde podemos observar o aparecimento de um nível de simetria t_2 , preenchido com 6 elétrons, situado a $0,241 \text{ eV}$ (célula com 32 átomos) acima do topo da banda de valência. Na **Figura III.5**, mostramos um esquema dos níveis de impureza t_2 relativos à banda de valência para o Mg^0 e Mg^- . A

densidade de estados para o cálculo do GaN puro e do GaN com o $\text{Mg}^{(-)}_{\text{Ga}}$, quando comparadas, observamos que o magnésio produz uma perturbação no topo da banda de valência, acarretando num deslocamento do topo da banda de valência para o interior do “gap”. Apresentando, portanto o mesmo comportamento do magnésio com estado de carga neutro. Logo, novamente não julgamos necessário apresentar a figura, pois a mesma é muito semelhante à do magnésio neutro.

Figura III.5. Esquema da localização dos níveis de defeito induzidos pela impureza de Mg no GaN cúbico relativos ao topo da banda de valência. As ocupações dos níveis são representadas por círculos preenchidos (elétrons) e círculos vazios (buracos).

III.3.3- Efeitos de relaxação e comparação com a experiência

Como dito anteriormente, o deslocamento de Frank-Condon à energia térmica está diretamente relacionado à diferença entre a relaxação atômica dos dois diferentes estados de carga. Sendo assim, é fundamental para a determinação do mesmo a inclusão dos efeitos de relaxação, apesar de muito custosos computacionalmente, utilizando-se o método FLAPW. Neste tópico, foram adicionados os cálculos realizando-se a relaxação dos primeiros e segundos vizinhos, utilizando-se uma célula de 32 átomos sem simetria. Adotando-se o mesmo sistema de referência para os níveis energéticos do sistema anterior e utilizando-se os valores da energia total para cada configuração, bem como a resultante do cálculo das forças atuando em átomos vizinhos (minimização das forças - $\leq 1 \text{ mRy/u.a.}$), encontramos a configuração mais estável para cada sistema (estados de carga neutro Mg^0 e negativo Mg^-).

A **Tabela III.4** mostra as posições dos níveis de energia de um elétron no “gap” para Mg^0 e Mg^- , para ambas configurações atômicas, relaxadas (r) e não relaxadas (nr). Foi observado que a relaxação dos vizinhos do defeito se dá no sentido de se afastarem do mesmo, correspondente a aproximadamente 3% para os primeiros vizinhos e menor do que este valor para os segundos vizinhos, levando a uma configuração estável. Esta nova configuração torna o nível da impureza mais próximo do topo da banda de valência, quando comparado com o caso não relaxado.

Tabela III.4. Nível aceitador induzido pela impureza relativo ao topo da banda de valência (NA), energia total da célula de 32 átomos (E), e energia de relaxação (ΔE) da impureza de Mg em c-GaN. A referência para os valores de E é $-59890,000$ Ry.

Estado de carga	Configuração	NA (eV)	-E(Ry)	ΔE (eV)
Mg^0	nr	0,10	2,268	
Mg^0	r	0,09	2,283	0,20
Mg^-	nr	0,24	1,751	
Mg^-	r	0,11	1,765	0,19

Através da **Tabela III.4**, observamos que a energia de relaxação ΔE , isto é, a diferença entre as energias totais dos sistemas relaxados e não relaxados, quando calculada para Mg^- , fornece exatamente o valor do deslocamento de Frank-Condon, 190 meV.

Desta forma, através dos cálculos de estrutura eletrônica para a impureza de Mg substituindo o Ga na rede cúbica de GaN utilizando-se o método FLAPW, obtivemos o valor de 190 meV para o deslocamento de Frank-Condon da energia térmica. Este resultado possui um bom acordo com o resultado experimental de 120 ± 50 meV [124, 125], o que nos permite concluir que as relaxações dos primeiros e segundos vizinhos no sentido de se afastarem da impureza de magnésio desempenham um papel importante na determinação das energias do centro aceitador [24].

III.4- Estudo da impureza isoeletrônica de In em c-GaN

Realizamos o cálculo da impureza isoeletrônica, In, substitucional ao Ga em GaN, sistema GaN:In_{Ga}. Utilizamos os mesmos parâmetros do cálculo do Mg para $\ell_{\max}$, número de pontos k's e número de ondas planas, sendo que os demais parâmetros são os mesmos para o caso de 2 átomos por célula (Cap. II). Através da análise do gráfico da densidade de estados, o qual está mostrado na **Figura III.6**, pudemos observar que há um deslocamento de toda a banda de valência (BV) em direção ao “gap”, o que já não ocorre no caso do Mg, onde somente o topo da BV se deslocava para o interior do mesmo, o que nos leva a concluir que o In em GaN, possui um comportamento diferente do Mg e, aparentemente, tende a formar uma liga, mesmo em poucas quantidades. Podemos observar também uma maior localização da função de onda dos níveis perto do topo da banda de valência, no caso do GaN isoeletronicamente dopado com In, do que no caso do GaN puro.

Figura III.6. Densidade de estados total para o GaN:In_{Ga} comparada com a do GaN puro.

Como o GaAs é um material já amplamente estudado na literatura, resolvemos realizar o mesmo cálculo para o GaAs e comparar o resultado com o GaN, ou seja, calculamos a densidade de estados para o GaAs puro e para o GaAs dopado isoeletronicamente com In, $\text{GaAs:In}_{\text{Ga}}$. O resultado está mostrado na **Figura III.7**. Podemos notar que no caso do $\text{GaAs:In}_{\text{Ga}}$ não há um deslocamento rígido da banda como no caso do GaN, bem como não há um aumento da localização dos níveis perto do topo da banda de valência quando comparado com o caso do GaAs puro. Este resultado para o GaAs confirma o fato de que uma única impureza isoeletrônica não leva a nenhuma localização da função de onda, sendo necessário um aglomerado de alguns átomos [134].

Figura III.7. Densidade de estados total para o $\text{GaAs:In}_{\text{Ga}}$ com 32 átomos na célula unitária.

Devemos ressaltar o fato de que não há na literatura, até onde sabemos, nenhum cálculo teórico de primeiros princípios já realizado para impurezas isoeletrônicas ao cátion como o In, ao contrário do caso de impurezas isoeletrônicas ao ânion, como As e P

em GaN [135]. Recentemente, foi reportado um estudo teórico, o qual utiliza o método pseudopotencial empírico com uma célula de ~ 4000 átomos, sobre a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com baixa concentração de In ($x < 0,1$) com o qual podemos comparar o resultado por nós obtido [136]. Os autores também realizam uma comparação entre este resultado para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Neste trabalho, os autores encontram uma localização da função de onda de “buracos” ao redor do átomo de In, no caso da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, mas não a observam no caso da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Mais especificamente, no caso do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, eles observam uma localização dos estados na vizinhança do topo da banda de valência, o que eles denotam como estados de “buracos” com caráter ressonante (“hole localization”). Estes podem ser interpretados, como afirmam os autores, como uma combinação das funções de onda da impureza de In hibridizadas com um contínuo das bandas de valência do GaN. Este resultado, portanto, confirma aquele por nós obtido. Embora nos cálculos da impureza de In não tenhamos incluído efeitos de relaxação, não esperamos que a inclusão dos mesmos altere o comportamento observado do ponto de vista qualitativo.

IV

Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Termodinâmicas de Ligas de Nitretos do Grupo-III

IV.1- Introdução

Nos últimos anos, como já foi dito no Capítulo I, um enorme progresso vem sendo observado no crescimento de materiais e produção de dispositivos derivados dos nitretos do grupo-III (AlN, GaN, InN e suas ligas) [1-4]. GaN “bulk” de alta qualidade foi recentemente obtido através da técnica de ELO (“Epitaxial Lateral Overgrowth”) [137], poços quânticos de InGaN têm sido utilizados na produção de diodos de emissão de luz (LEDs) e de diodos laser (LDs) [1] atuantes na região do verde-azul-UV do espectro eletromagnético e, transistores de efeito de campo baseados em AlGaIn com características surpreendentes foram fabricados [138]. Ainda dentre as aplicações bastante recentes, o AlGaIn tem se mostrado um candidato excelente para a produção de fotodetetores para utilização em “solar blind UV” e sua monitorização, em comunicação espacial, em detetores de chamas, etc [139].

O grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do IFUSP e seus colaboradores realizam desde 1995 investigações sobre as propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas de nitretos do grupo-III e de suas heteroestruturas, na fase cúbica. Além das colaborações experimentais com diversos grupos no Brasil e no exterior, particularmente com a Universidade de Paderborn, na Alemanha, onde as amostras têm sido crescidas, o LNMS mantém estreita colaboração com o grupo teórico liderado pelo Prof. Friedhelm Bechstedt da Universidade de Jena (Alemanha). Esta parte de nosso trabalho surgiu essencialmente da colaboração do nosso grupo com o grupo teórico liderado pelo Prof. Friedhelm Bechstedt, onde eu realizei um estágio. Esta colaboração se estendeu também com o grupo experimental de Paderborn liderado pelo Prof. Klaus Lischka, uma vez que o mesmo forneceu amostras da liga de c-InGaIn, as

quais foram caracterizadas pelo nosso grupo. Durante este período iniciamos um trabalho propiciando o entendimento das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas do AlGa_xN cúbico, e dos mecanismos de emissão na liga c-InGa_xN, meio ativo dos dispositivos [17, 20, 21], o qual estendemos também para as demais ligas de nitretos envolvendo boro, BAlN e BGaN, e a liga de InAlN.

Na interpretação dos resultados experimentais de fotoluminescência, espectroscopia Raman, etc., tem sido fundamental os cálculos teóricos realizados concomitantemente através de métodos de primeiros princípios. Foi possível, por exemplo, mostrar teoricamente que, na temperatura de crescimento da liga c-In_xGa_{1-x}N (~600 °C) é esperada uma decomposição spinodal em duas fases, uma rica em In ($x = 0,8$) e uma pobre em In ($x = 0,2$) [21]. A liga com composição x neste intervalo é instável (“gap” de miscibilidade), decompondo-se em duas fases metaestáveis. Utilizando espectroscopia Raman ressonante, foi medida pelo grupo a frequência do fônon LO propagando-se na região rica em In da liga [26]. Este é um exemplo de como a teoria vem explicando e/ou prevendo resultados importantes obtidos no grupo para estes materiais.

Portanto, esta parte do trabalho trata de uma contribuição muito importante no entendimento das propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas das ligas ternárias Al_xGa_{1-x}N e In_xGa_{1-x}N [17-21], bem como das ligas de InAlN, BAlN e BGaN. Utilizamos cálculos “ab initio” de estrutura eletrônica via método pseudopotencial (código VASP – “Vienna Ab-initio Simulation Package”) [60] em conjunção com o “Generalized Quasichemical Approach” (GQCA) [61] para tratar os efeitos de desordem e composição. Estudamos os diagramas de fase dessas ligas na fase cúbica, incluindo efeitos de “strain” biaxial, miscibilidade, flutuações no “gap” de energia, parâmetro de rede, etc, devido às flutuações na liga, e a supressão da separação de fase em InGa_xN devida ao “strain”. Os trabalhos teóricos existentes baseiam-se em modelos bastante simplificados para o tratamento da energia livre de mistura das ligas [62, 64]. Mostramos que para as ligas ternárias semicondutoras envolvendo nitretos, simulações teóricas baseadas em cálculos mais rigorosos são fundamentais para uma descrição mais realística destes sistemas.

Na seção seguinte, faremos uma breve descrição do método pseudopotencial utilizado nos nossos cálculos.

IV.2- Método pseudopotencial (VASP)

Neste item faremos uma rápida explanação sobre o método pseudopotencial de forma geral, enfatizando para os pseudopotenciais utilizados no caso do código VASP [60], particularmente para os nitretos. As principais características do código VASP estão sintetizadas no item IV.2.3.

IV.2.1- Introdução

Novamente, da mesma forma que o método FLAPW, o método pseudopotencial consiste de um procedimento para resolver as equações de Kohn-Sham [79] para o estado fundamental e obter a densidade, a energia total e os autovalores de um sistema de muitos elétrons (aqui em se tratando de um cristal), através da introdução de uma base adequada para este problema. A equação de Kohn-Sham, a qual considera a teoria do funcional da densidade (DFT), é dada por

$$H_{KS}\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{IV.1.})$$

sendo H_{KS} a Hamiltoniana de Kohn-Sham (em unidades atômicas: $e = \hbar = m = 1$), $H_{KS} = T + V^{\text{eff}}(\mathbf{r})$, onde T é o operador energia cinética $-\left(\frac{1}{2}\right)\nabla^2$ e V^{eff} é um potencial efetivo,

$$V^{\text{eff}} = V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V^{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (\text{IV.2.})$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade de carga dos elétrons, $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ é o potencial externo imposto pela configuração dos núcleos (o potencial sentido pelos elétrons ao aproximarem-se dos núcleos), o segundo termo da equação é proveniente da interação elétron-elétron (também conhecido como potencial de Hartree), e o terceiro termo o potencial de troca-correlação (“exchange-correlation”).

Por outro lado, consideramos também a aproximação da densidade local, uma vez que o potencial de troca-correlação $V^{\text{xc}}(\mathbf{r})$ não está definido dentro da DFT. Assim, a energia de troca-correlação é aproximada por:

$$E^{xc}[n] \approx \int \epsilon^{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{IV.3.})$$

onde $\epsilon^{xc}[n]$ é a densidade de energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo de densidade n . Logo, o potencial de troca-correlação é dado por

$$V^{xc}[n(\mathbf{r})] = \epsilon^{xc}[n(\mathbf{r})] + \frac{d\epsilon^{xc}[n]}{dn} n \Big|_{n=n(\mathbf{r})}. \quad (\text{IV.4.})$$

Os valores de ϵ^{xc} , se for utilizado o código VASP, são calculados de acordo com Ceperley e Alder usando a técnica de Monte Carlo [140] e parametrizado por Perdew e Zunger [141] que é uma das formas mais utilizadas para descrever essa aproximação.

As funções de onda de Kohn-Sham, ψ_i , da equação (IV.1), podem ser representadas em termos de qualquer base de funções completa. O uso de uma base formada por ondas planas (PW) oferece uma série de vantagens, dentre elas podemos citar: a simplicidade da base de funções, a qual não impõe nenhuma condição quanto a forma da solução, a ausência de erros por superposição de base e a habilidade de calcular eficientemente as forças de Hellmann-Feynman sobre os átomos [82, 83]. Em princípio a desvantagem de usar ondas planas é o número de funções de base necessárias para uma representação precisa dos orbitais de Kohn-Sham. Este problema é reduzido através do uso de pseudopotenciais como será descrito logo abaixo.

IV.2.2- O conceito de pseudopotencial

Ao resolvermos a equação de Schrödinger para um agregado de átomos o espaço pode ser dividido em duas regiões com propriedades completamente diferentes. A região próxima ao núcleo, chamada de região do caroço, que é composta por elétrons fortemente ligados. A segunda região, composta pelo volume restante, contém a densidade eletrônica de valência, responsável pelas ligações entre os átomos.

Quanto mais estados ocupados ou de elétrons possui um sistema, mais funções de base são necessárias para descrevê-lo, neste caso ondas planas. Por outro lado, os estados de caroço não são importantes as propriedades que estamos interessados. Com o

uso de pseudopotenciais é possível diminuir o número de funções de base e, conseqüentemente, o número de estados a serem descritos.

A primeira aproximação é a aproximação dos “frozen core” (caroços congelados). Aqui os elétrons de caroço e de valência são tratados separadamente sob a condição que as funções de onda de caroço não mudam em um diferente arranjo químico. As condições para esta aproximação são:

- as regiões de caroço dos átomos no sistema estão longe uma da outra, de tal forma que as funções de onda de caroço não se sobrepõem;
- a superposição entre a densidade de carga de valência e de caroço não é muito grande.

Estas condições devem ser sempre seguidas, se as regiões de valência e caroço são razoavelmente definidas. Por outro lado, estados intermediários de caroço e valência, os chamados estados de semi-caroço devem ser assumidos como estados de valência. O erro absoluto induzido pela aproximação de “frozen core” tipicamente é de cerca de 10 meV [142].

Neste ponto, podemos notar um dilema básico da aplicação desta aproximação nos nitretos. Por um lado, temos o átomo de nitrogênio, um elemento da primeira linha da tabela periódica, com raio covalente muito pequeno. Por outro lado, o gálio e o índio que possuem estados de semi-caroço, os elétrons das camadas 3d e 4d, respectivamente. Infelizmente, os níveis de energia destes estados de semi-caroço estão no mesmo intervalo de energia que os estados 2s do nitrogênio. Logo, é necessário um tratamento especial para a descrição dos nitretos do grupo-III como será descrito a seguir.

A densidade e a função de onda de uma partícula são divididas em duas partes: caroço (c) e valência (v):

$$n(\mathbf{r}) = n^v(\mathbf{r}) + n^c(\mathbf{r}). \quad (\text{IV.5})$$

Da mesma forma o funcional da energia total pode ser dividido em uma parte constante dos elétrons de caroço e uma dos elétrons de valência. Podemos definir a parte constante dos elétrons de caroço como zero de energia. A equação de Kohn-Sham para os elétrons de valência é dada então por,

$$\left(T + \int \frac{n^v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_v^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^v(\mathbf{r}) = \epsilon_i^v \psi_i^v(\mathbf{r}), \quad (\text{IV.6})$$

onde v_v^{xc} é o potencial de “exchange” relativo aos elétrons de valência. A influência dos elétrons do caroço está contida no potencial, o qual chamaremos de externo, V^{ext}

$$V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n^c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V^{\text{xc}}(\mathbf{r}) - v_v^{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (\text{IV.7})$$

Usualmente, uma outra simplificação é feita, onde $V^{\text{xc}}(\mathbf{r})$ e $v_v^{\text{xc}}(\mathbf{r})$ são substituídos pelo potencial de troca e correlação do caroço. Esta aproximação é razoável se as funções de onda dos elétrons de valência e do caroço não se sobrepõem, desde que a energia de troca e correlação não depende linearmente com a densidade.

A segunda aproximação consiste em se considerar potenciais mais suaves (pseudopotenciais), os quais não descrevem a região do caroço, porém descrevem exatamente a de valência fora do raio de corte r_c . Assim, o número de funções de base é diminuído e, da mesma forma o custo numérico, uma vez que os elétrons do caroço fortemente ligados não precisam ser tratados.

Podemos encontrar na literatura diversas aplicações de métodos de pseudopotencial de norma conservada e não-conservada no estudo da estrutura eletrônica de “bulk”, impurezas e defeitos em semicondutores, etc [20, 21, 53, 63, 143-146]. Descreveremos a seguir sucintamente a teoria dos pseudopotenciais. São também apresentados os pseudopotenciais gerados no caso do nosso trabalho. Para uma discussão mais detalhada a respectiva literatura é recomendada [60, 147-151].

A. Pseudopotenciais de norma conservada [152].

Aqui, a base do conceito de pseudopotencial é dada, e o mesmo será logo adiante estendido aos potenciais de norma não conservada, usados no caso deste trabalho (VASP) [153, 154].

Em princípio, o pseudopotencial pode ser calculado por uma inversão da parte radial da equação de Schrödinger para uma partícula. Este método se desenvolveu a partir do método OPW (Ondas Planas Ortogonalizadas) de estrutura de bandas [80]. Neste método, ondas planas são combinadas com uma soma de Bloch de funções de onda do caroço. Esta expansão se torna muito grande a medida que o número de nodos da função aumenta. Se tomarmos a combinação linear das ondas planas, porém, sem incluir os estados de caroço, obteremos uma função suave na região próxima ao caroço. Esta função é chamada de pseudofunção de onda. Sua representação não necessita de um número elevado de ondas planas, pois ela não tem mais nodos. Com esta função e impondo que os autovalores de energia sejam iguais aqueles obtidos por cálculos com todos os elétrons (inclusive os do caroço), invertendo a equação de Schrödinger obtemos um pseudopotencial. Como temos um pseudopotencial para cada pseudofunção, cada componente do momento angular da pseudofunção de onda num dado centro atômico sente um potencial diferente.

Esta maneira de obtermos os pseudopotenciais apresenta alguns problemas. A pseudofunção normalizada e a autofunção OPW normalizada têm a mesma forma na região longe do caroço, porém diferentes amplitudes. A pseudofunção é menor que a OPW. Isso ocorre porque como a pseudofunção não possui nodos, a maior parte da carga total fica na região do caroço. Este problema é muito sério, pois em cálculos autoconsistentes, causa erros no potencial de Coulomb devido a distribuição de carga de valência ser incorreta entre as regiões de valência e caroço. Isto foi resolvido da seguinte forma: a partir de um dado raio r_c , o qual separa a região de caroço da região de valência, a pseudofunção deve ser idêntica a função real. E desta maneira é evidente que o potencial também é idêntico ao potencial real para $r > r_c$. Na região do caroço, $r < r_c$, o pseudopotencial deve reproduzir as mesmas propriedades de espalhamento do potencial real, para o mesmo autovalor de energia (e, conseqüentemente para a particular pseudofunção de onda correspondente). Pseudopotenciais construídos dessa maneira são chamados de pseudopotenciais com conservação da norma.

Existem basicamente, duas maneiras distintas de obtermos os pseudopotenciais. Na primeira o potencial é forçado a ser suave na origem e é encontrado empiricamente de forma a reproduzir as energias de bandas obtidas experimentalmente. Uma segunda maneira é obtermos os pseudopotenciais de primeiros princípios de cálculos atômicos através de funções de ondas planas orthogonalizadas. Em nossos cálculos foram utilizados pseudopotenciais gerados dessa segunda forma.

Para representar razoavelmente as propriedades físicas de um sistema, três condições devem ser preenchidas. Primeiro, os reais e pseudo autovalores de valência devem ser os mesmos para uma dada configuração atômica. Segundo, fora do raio de corte, r_c , as funções de onda verdadeiras e pseudo devem ser as mesmas. A terceira condição é dada pela conservação da norma, a qual não será usada para os pseudopotenciais utilizados neste trabalho. Para um melhor entendimento, será explicado logo adiante em que condições ela pode ser desprezada. Em princípio, a conservação da norma significa que as integrais de 0 a r da real e pseudo densidade de carga são iguais para $r > r_c$ para cada estado de valência. Para $r \rightarrow \infty$ a densidade de carga é normalizada para um. Isto é necessário para garantir a transferibilidade dos pseudopotenciais em diferentes arranjos químicos.

Quando falamos em função de onda real ou verdadeira, nos referimos àquela obtida com cálculos onde são tomados todos os elétrons do caroço.

A terceira condição também implementa que o pseudopotencial é um operador não local. Logo, o efeito sobre todas as funções de onda deve ser o mesmo. No espaço real o operador é diagonal: $\langle \mathbf{r} | V | \mathbf{r}' \rangle = \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r})$.

A ortogonalidade das pseudo funções de onda de todos os elétrons pode não ser mantida com a mudança da parte radial com respeito ao número quântico principal. Somente os diferentes momentos angulares garantem a ortogonalidade. O “ansatz” para o potencial externo é então dado por,

$$V^{\text{ext}} \equiv V^{\text{ps}} = \sum_{\ell} V_{\ell}^{\text{ps}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|) P_{\ell}, \quad (\text{IV.8})$$

onde $\mathbf{R}_s$ representa a posição atômica do átomo s . V_{ℓ}^{ps} descreve a interação entre os elétrons do caroço e da valência, sendo este o pseudopotencial que atua na componente da função de onda que tem momento angular ℓ . Logo, este é um potencial dependente do momento angular ℓ , P_{ℓ} é o operador projeção $|\ell\rangle\langle\ell|$ no momento angular ℓ . E conseqüentemente, o raio do caroço agora é selecionado para cada ℓ , $r_{c\ell}$, $r_{c\ell}$ deve estar entre o último nodo das funções de onda de valência de todos os elétrons e o seu extremo final. Kleinman e Bylander apresentaram em 1982 a forma completamente não-local dos

pseudopotenciais [152]. Aqui, a soma na equação (IV.8) está limitada à projeção nas pseudo funções de onda do estado fundamental do átomo livre:

$$\langle \mathbf{r} | \ell m \rangle = \psi_{\ell m}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) = R_{\ell}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}^{\text{ps}}(\theta, \phi), \quad (\text{IV.9})$$

onde $Y_{\ell m}^{\text{ps}}$ são os harmônicos esféricos e R_{ℓ}^{ps} são as funções radiais.

O pseudopotencial de Kleinman-Bylander tem a forma

$$\begin{aligned} V^{\text{ps}} &= V^{\text{local}}(\mathbf{r}) + V^{\text{KB}} \\ &= V^{\text{local}}(\mathbf{r}) + \sum_{l,m} \frac{|\Delta V_{\ell}(\mathbf{r}) \psi_{\ell m}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi_{\ell m}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) \Delta V_{\ell}(\mathbf{r})|}{\langle \psi_{\ell m}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) | \Delta V_{\ell}(\mathbf{r}) | \psi_{\ell m}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) \rangle}, \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

onde V^{local} é o potencial local e $\Delta V_{\ell}(\mathbf{r})$ é a contribuição não local do pseudopotencial.

As contribuições não-locais ΔV_{ℓ} são diferentes de zero somente para uma pequena região ao redor do caroço atômico. Para diferentes arranjos químicos as pseudo funções de onda diferem pouco das pseudo funções de onda do pseudo átomo, de tal forma que a aproximação (IV.10) é razoável.

B. Pseudopotenciais de norma não conservada:

Com os pseudopotenciais de norma conservada da seção anterior, em princípio todos os elementos da tabela periódica podem ser descritos com uma energia de corte de 20 Ry exceto para os metais de transição e os elementos da primeira linha da tabela periódica. Para elementos com estados de valência fortemente localizados, precisamos, no entanto, de uma energia de corte muito mais alta, cerca de 150 Ry. A principal razão é a condição da conservação da norma. Devido à condição de que toda a pseudo carga dentro do raio de caroço deve ser a mesma que a carga obtida com as funções de onda de todos os elétrons, é impossível construir uma pseudo função de onda muito mais suave do que a função de onda de todos os elétrons. Para superar este problema, Vanderbilt introduziu um novo conceito para o tratamento da interação dos elétrons de valência e caroços iônicos [148]. Neste caso, o potencial de Kleinman-Bylander é calculado

diretamente. Logo, várias energias de referência para um dado momento angular ℓ devem ser usadas e, então, as propriedades de espalhamento devem ser reproduzidas mais exatamente. Também, a condição da conservação da norma é desprezada. Para assegurar a correta distribuição de carga, a densidade de carga na região do caroço é corrigida dentro do cálculo autoconsistente.

- **Energias de referência**

Seja $\psi_i^{\text{ps}}(\mathbf{r})$ uma pseudo função de onda gerada com as condições acima mencionadas, onde o índice i representa o conjunto completo de números quânticos $\{i, \ell, m\}$. Com a função de onda $\chi_i(\mathbf{r})$

$$|\chi_i\rangle = (\epsilon_i - T - V^{\text{local}})|\psi_i^{\text{ps}}\rangle \quad (\text{IV.11})$$

definida pelo operador energia cinética T e o potencial local V^{local} (eq. IV.10) o potencial não local de Kleinman-Bylander pode ser reescrito. V^{local} limita a função de onda $|\chi_i\rangle$ na região dentro de r_c . O potencial não local V^{NL} de Kleinman-Bylander é agora dado por

$$V^{\text{NL}} = V^{\text{KB}} = \sum_i \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\psi_i^{\text{ps}}\rangle}, \quad (\text{IV.12})$$

uma vez que $|\chi_i\rangle = \Delta V_\ell |\psi_i^{\text{ps}}\rangle$.

A energia de referência ϵ_i não precisa ser necessariamente um autovalor da equação de Schrödinger para todos os elétrons. O conceito deve ser estendido para um número arbitrário de energias de referência. Uma vez que as pseudo funções de onda e as de todos os elétrons não estão mais normalizadas, uma condição geral de conservação da norma é introduzida:

$$Q_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_{r_c} - \langle\psi_i^{\text{ps}}|\psi_j^{\text{ps}}\rangle_{r_c} = 0. \quad (\text{IV.13})$$

Onde, ψ_i é a função de onda de todos os elétrons e $\langle a|b\rangle_{r_c}$ é a integral de (ab) sobre a esfera de raio r_c . Agora definimos a matriz B_{ij} e o conjunto de funções de onda $|\beta_i\rangle$ como

$$B_{ij} = \langle \psi_i^{ps} | \chi_j \rangle, \quad (IV.14)$$

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle, \quad (IV.15)$$

sendo que $\langle \beta_i | \psi_j^{ps} \rangle = \delta_{ij}$. O potencial não local V^{NL} fica agora dado como

$$V^{NL} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| = \sum_j |\chi_j\rangle \langle \beta_j| = \sum_{i,j} (B^{-1})_{ij}^* |\chi_j\rangle \langle \chi_i|. \quad (IV.16)$$

Para todo ϵ_i temos $(T + V^{local} + V^{NL} - \epsilon_i) |\psi_i^{ps}\rangle = 0$, tal que V^{NL} representa o operador pseudopotencial corrigido. A matriz B e o operador V^{NL} são Hermiteanos, se $Q_{ij} = 0$ [148]:

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_i - \epsilon_j) Q_{ij}. \quad (IV.17)$$

- **Caso em que a conservação da norma é desprezada**

Se a conservação da norma da equação (IV.13) é completamente desprezada, a matriz B da equação (IV.17) não é mais Hermiteana. O problema de autovalores $(T + V^{local} + V^{NL} - \epsilon_i) |\psi_i^{ps}\rangle = 0$ deve, no entanto, ser convertido em um problema de autovalores com um Hamiltoniano Hermiteano e um operador de “overlap”. Da equação (IV.17) temos que

$$D_{ij} = B_{ij} + \epsilon_j Q_{ij} \quad (IV.18)$$

é um operador Hermitiano. O pseudopotencial não local “fully separable” V^{NL} é redefinido como sendo,

$$V^{NL} = \sum_{i,j} D_{i,j} |\beta_j\rangle \langle \beta_i|, \quad (IV.19)$$

onde $|\beta_i\rangle \langle \beta_i|$ são projetores localizados, com $|\beta_i\rangle$ estados ortogonais as funções de onda “ultrasoft” $|\psi_i^{US}\rangle$,

$$\langle \beta_i | \psi_i^{US} \rangle = \delta_{i,j}. \quad (IV.20)$$

Os coeficientes $D_{i,j}$ representam a contribuição associada a cada estado.

O conjunto de $|\beta_i\rangle$ deve formar uma base completa dentro das pseudo esferas dos íons. Dos métodos “linearizados de esfera atômica”, tais como LAPW, LMTO (“Linear Muffin-Tin Orbital”), é sabido que uma função de onda atômica para uma certa energia e sua derivada com relação a energia formam uma base “completa” para um certo ℓm [151]. Desta forma, neste trabalho foram usadas duas energias de referência para os orbitais ocupados. Para restaurar a norma correta das pseudocargas, “augmentation charges” são usadas, Q_{ij} . Estas são definidas como a diferença entre a densidade de carga derivada das funções de onda de norma conservada ψ_i^{NC} e aquelas derivadas das funções de onda “ultrasoft” ψ_i^{US}

$$Q_{i,j}(r) = \Psi_i^{NC}(r) \Psi_j^{NC}(r)^* - \Psi_i^{US}(r) \Psi_j^{US}(r)^*. \quad (IV.21)$$

Em contraste com as funções de onda de norma conservada “ordinárias”, as funções de onda ψ_i^{NC} introduzidas acima podem possuir nodos. No entanto, prefere-se funções de onda sem nodos, uma vez que pode-se controlar muito bem a qualidade das “augmentation charges” através de cálculos com os correspondentes pseudopotenciais de norma conservada.

As pseudo funções de onda (PS) pertencentes a um momento angular ℓ e a uma energia ϵ são expandidas em funções de Bessel esféricas j_ℓ dentro da região de caroço definidas pelo raio $r_{c\ell}$ ($r \leq r_{c\ell}$),

$$\Psi_{\ell\epsilon}^{PS}(r) = \sum_{i=1}^n \alpha_i r j_\ell(q_i r), \quad (IV.22)$$

onde os números q_i são escolhidos tais que as funções de Bessel possuem a mesma derivada logarítmica em $r = r_{cl}$ que a correspondente função de onda de todos os elétrons (TE),

$$\frac{\partial}{\partial r} [\ln \Psi_{\ell e}^{TE}(r)]_{r=r_{cl}} = \frac{\partial}{\partial r} \{\ln [j_{\ell}(q_i r)]\}_{r=r_{cl}}. \quad (IV.23)$$

Os coeficientes α_i em (IV.22) são determinados de acordo com as condições de que a função de onda deve ser duas vezes continuamente diferenciável em $r = R_{ps}$ e não conter nodos.

Este esquema é usado tanto para a construção das pseudo funções de onda “ultrasoft” quanto para a construção das funções de onda de norma conservada definindo as “augmentation charges”. Assim, r_{cl} deve ser identificado com o raio de corte R_{corte} (das funções de onda “ultrasoft”) e R_{aug} (das funções de onda de norma conservada).

Na **Figura IV.1** as pseudo funções de onda e a de todos os elétrons estão

Figura IV.1. Funções de onda de todos os elétrons (linhas cheias) e pseudo- (linhas tracejadas). As energias e os raios de corte, $r_c = R_{cut}$, (em unidades atômicas) são dados para as pseudo funções de onda, como extraídas da Ref. [154].

representadas para os pseudopotenciais “ultrasoft” para o Ga (gráfico da esquerda) e In (gráfico da direita). Para as pseudo funções de onda, o raio de corte e a energia de referência são dados. Como pode ser observado, as pseudo funções de onda não possuem nodos e coincidem a partir do respectivo raio de corte com as funções de onda de todos os elétrons. O procedimento de alisamento (“softening”) dos pseudopotenciais de norma não conservada é dado a seguir.

- **Pseudopotenciais “ultrasoft”**

A construção de um pseudopotencial não é um procedimento definido. É conveniente variar o raio de corte com o momento angular. Quanto maior o raio de corte, mais suave será o pseudopotencial. Sem nenhuma perda na precisão, como mostrado por J. Furthmüller e colaboradores na Ref. [151] o raio de corte máximo $R_{\text{corte,max}}$ pode ser escolhido de acordo com a seguinte relação

$$R_{\text{corte,max}} \approx 0,5d_{\text{NN}} + \delta, \quad 0,2\text{u.a.} \leq \delta \leq 0,5\text{u.a.}, \quad (\text{IV.24})$$

onde d_{NN} é a distância entre os primeiros vizinhos. Esta regra tem uma consequência bem definida para o corte mínimo nas ondas planas $G_{\text{corte,min}}$. Empiricamente, temos

$$G_{\text{corte,min}} R_{\text{corte}} \approx 1,4(\xi + \ell_{\text{max}}), \quad 4,5 \leq \xi \leq 5, \quad (\text{IV.25})$$

com ℓ_{max} sendo o momento angular máximo.

Utilizando estas duas limitações (IV.24) e (IV.25) podemos derivar o número mínimo de ondas planas por átomo, N^{PW} , o qual é uma medida direta da suavidade do pseudopotencial. Sendo o volume da célula unitária da rede recíproca Ω_{BZ} , o número de ondas planas por átomo, N^{PW} , é dado por

$$N^{\text{PW}} N_{\text{átomo}} \approx \frac{4\pi G_{\text{corte}}^3}{3\Omega_{\text{BZ}}}, \quad (\text{IV.26})$$

onde $N_{\text{átomo}}$ é o número de átomos na célula unitária. Esta relação é explicada da seguinte forma: o número de ondas planas é dado pelo número de vetores da rede recíproca dentro da esfera de raio G_{corte} .

Lembrando que o volume da célula unitária do espaço real, Ω_C , é dado por,

$$\Omega_C = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{\text{BZ}}} \quad (\text{IV.27})$$

e, introduzindo o fator de empacotamento, s , para esferas de raio R_{corte} escolhidas de acordo com a equação (IV.24), podemos escrever o volume Ω_C como,

$$\Omega_C = s^{-1} \frac{4\pi}{3} R_{\text{corte}}^3 N_{\text{átomo}}. \quad (\text{IV.28})$$

Por simplicidade o mesmo R_{corte} é usado para todos os átomos. Substituindo a equação (IV.27) em (IV.26) e fazendo uso da equação (IV.28), temos que o número de ondas planas é dado por

$$N^{\text{PW}} \approx \frac{2}{9\pi} s^{-1} (R_{\text{corte}} G_{\text{corte}})^3. \quad (\text{IV.29})$$

Obviamente, o número de ondas planas somente é determinado através do preenchimento do espaço com as esferas de raio R_{corte} e pelo número quântico máximo correspondente ao momento angular. Entretanto, é recomendado um número maior de ondas planas para assegurar a transferibilidade do pseudopotencial de um elemento específico em diferentes arranjos químicos. Desta forma, utilizamos cerca de 70 ondas planas para o gálio e índio com elétrons d na valência.

Na **Tabela IV.1.** são dados todos os raios de pseudoionização (“pseudoionization radii” - raios de corte das pseudo funções de onda “ultrasoft” e das funções de onda de norma conservada) e as energias de referência dos pseudopotenciais usados neste trabalho. Para todos os orbitais atômicos (por exemplo, s , p e d no caso do In e Ga) duas energias de referência foram utilizadas para construir os pseudopotenciais. Para todos os estados desocupados os pseudopotenciais foram construídos usando uma única energia de referência.

Tabela IV.1. Parâmetros para os pseudopotenciais “ultrasofts” usados para diferentes momentos angulares ou para o potencial local. O número e os valores para as energias de referência, ϵ_{ref} , são dados nas colunas 2 e 3, respectivamente. São apresentados também, os raios de corte para a parte “ultrasoft”(US) de norma não conservada e para a parte de norma conservada (NC) que definem as “augmentation charges”. Os dados estão em unidades atômicas.

	Nº de ϵ_{ref}	ϵ_{ref}	$R_{\text{corte-US}}$	$R_{\text{corte-NC}}$
B 2s	2	-0,6898 / -0,4800	1,600	1,40
B 2p	2	-0,2736 / -0,4800	1,800	1,40
B local (3d)	1	-0,2000	-	1,80
N_B 2s	2	-1,3527 / -0,9500	1,600	1,20
N_B 2p	2	-0,5324 / -0,9500	1,800	1,20
N_B local (3d)	1	-0,4000	-	1,80
Al 3s	2	-0,5753 / -0,3900	2,100	1,90
Al 3p	2	-0,2051 / -0,3900	2,050	1,65
Al local (3d)	1	-0,1500	-	2,30
Ga 4s	2	-0,6722 / -0,4000	2,100	2,00
Ga 4p	2	-0,2015 / -0,4000	2,300	2,20
Ga 3d	2	-1,4301 / -1,5000	2,600	2,10
Ga local (TE)	1	-	-	1,60
In 5s	2	-0,6210 / -0,4000	2,100	2,20
In 5p	2	-0,1988 / -0,4000	2,200	2,30
In 4d	2	-1,3797 / -1,4500	2,300	1,80
In local (TE)	1	-	-	1,60
N 2s	2	-1,3527 / -1,2000	1,850	1,35
N 2p	2	-0,5324 / -0,4500	2,225	1,50
N local (TE)	1	-	-	1,20

Devido ao pequeno comprimento das ligações no BN, os pseudopotenciais correspondentes para o B e nitrogênio (N_B) tiveram de ser construídos ligeiramente menos suaves do que os pseudopotenciais para os átomos maiores. A razão é que quanto mais suave é o pseudopotencial, maior o raio de corte no momento angular, logo deve ser evitado uma superposição não física das funções de onda. Da mesma forma, para átomos maiores como o Al, Ga e In, um pseudopotencial mais suave para o N teve que ser usado. Um potencial tipo d de norma conservada foi usado como potencial local para o B, Al e N_B (na **Tabela IV.1** estão representados como B local (3d), N_B local (3d) e Al local (3d)).

Para o Ga, In e N uma forma truncada do potencial de todos os elétrons (TE) foi usado como potencial local (representados na **Tabela IV.1** como Ga local (TE), In local (TE), In local (TE) e N local (TE)).

Uma discussão mais detalhada sobre a construção dos pseudopotenciais usados neste trabalho pode ser encontrada nas Refs. [60, 148-150, 153, 154]. Vale ressaltar aqui, que não foi objetivo deste trabalho a construção dos mesmos, mas sim apenas a sua utilização, sendo que eles já foram amplamente testados e utilizados em trabalhos envolvendo os nitretos do grupo-III [153, 154].

IV.2.3- O código VASP

No item anterior procuramos fornecer uma introdução ao método pseudopotencial, enfatizando para os pontos utilizados caso do código VASP [60].

VASP é um pacote complexo para resolução de problemas de estrutura eletrônica de cristais de forma “ab initio” baseado na aproximação local da densidade LDA, utilizando para isso pseudopotenciais e uma base de ondas planas. A interação entre os elétrons e os íons é descrita através de pseudopotenciais “ultrasoft” de Vanderbilt [148, 149]. No caso dos nitretos, observamos que os elétrons provenientes dos níveis d do Ga e In devem ser tratados como elétrons de valência, neste caso o código VASP oferece vantagens, pois tratando-se de estados extremamente localizados como os elétrons d (do In e Ga) e p (e s) do N utilizando-se pseudopotenciais “ultrasoft” (de norma não conservada) a energia de corte é muito menor, cerca de 16 Ry ao invés de 80 Ry ou mais no caso de potenciais de norma conservada [151]. São calculadas as forças e o tensor de “stress”, os quais são utilizados para relaxar os átomos. O código VASP determina a simetria de uma configuração arbitrária automaticamente e a integração sobre a zona de Brillouin é realizada utilizando-se os pontos especiais do tipo Monkhorst-Pack e o método dos tetraédros [60].

IV.3- Termodinâmica de ligas ternárias $A_xB_{1-x}C$

IV.3.1- Introdução

Consideremos uma liga semicondutora pseudobinária $A_xB_{1-x}C$ que se cristaliza na estrutura “zincblende” de cristais binários AC e BC. Os átomos da liga dos tipos A e B estão distribuídos a princípio aleatoriamente em sítios de uma subrede fcc, enquanto os átomos do tipo C ocupam a outra subrede fcc. Se os átomos C são tratados como fixos, então esta liga pseudobinária se comporta como uma liga binária A_xB_{1-x} dentro do formalismo estatístico. No entanto, na realidade as subredes desviam da estrutura ideal fcc e a distribuição dos átomos A e B na subrede de cátions nunca é totalmente randômica, o que podemos notar já numa primeira aproximação, se levarmos em conta o fato de que a ligação dos átomos AC é diferente da dos BC.

O estado de equilíbrio de tal sistema a uma temperatura e pressão fixas é aquele que possui o mínimo da energia livre de Gibbs G .

O estado de equilíbrio pode conter somente uma fase, tais como uma liga ordenada numa dada estrutura cristalina ou uma solução desordenada com uma concentração uniforme. Pode também conter várias fases, tais como uma liga ordenada mais uma desordenada ou duas fases desordenadas com diferentes concentrações. Logo, para determinar o estado de equilíbrio à uma temperatura e pressão constantes de uma liga, é necessário que se conheça a energia livre de Gibbs para todas as fases possíveis.

Sob pressão normal de cerca de 1atm, a diferença entre a energia livre de Gibbs e a energia livre de Helmholtz, $G-F=pV$, é insignificante para um sólido. Logo, é suficiente usar F na maioria dos casos. Para uma liga pseudobinária desordenada (“zincblende”) $A_xB_{1-x}C$, devemos considerar no mínimo as energias livres da liga em questão e correspondente mistura macroscópica, $F_{\text{liga}}(x,T)$ e $F_{\text{mistura}}(x,T)$, como funções da composição (fração molar) x e da temperatura T . Como

$$F_{\text{mistura}}(x,T) = xF_{AC}(T) + (1-x)F_{BC}(T), \quad (\text{IV.30})$$

onde $F_{AC}(T)$ e $F_{BC}(T)$ são as energias livres dos compostos puros AC e BC, é conveniente definirmos a energia livre de mistura para uma pressão fixa da seguinte forma,

$$\Delta F(x, T) = F_{\text{liga}}(x, T) - F_{\text{mistura}}(x, T). \quad (\text{IV.31})$$

Uma vez que $F=U-TS$, a energia livre de mistura pode ser definida também como,

$$\Delta F(x, T) = \Delta U(x, T) - T\Delta S(x, T) \quad (\text{IV.32})$$

onde ΔU é a energia interna de mistura e ΔS é a entropia de mistura, definidas da mesma forma que a energia livre de mistura. A energia interna de mistura é substituída pela diferença entre as energias totais $\Delta E(x, T)$.

O significado da energia interna de mistura pode ser descrito da seguinte maneira:

Para $\Delta E < 0$, há sempre uma região possível de se formar ligas ordenadas, pelo menos a baixas temperaturas.

Para $\Delta E > 0$, sendo este o caso da maioria das ligas semicondutoras, há a coexistência de mais de uma fase para algum intervalo de x e T .

Através de um gráfico de ΔF versus x para diversas temperaturas, podemos montar o diagrama de fase T versus x , conforme a **Figura IV.2**. Para $T > T_c$, onde definimos T_c a temperatura crítica, a liga para qualquer composição é estável. No entanto, para $T < T_c$ pode existir um “gap” de miscibilidade para x dentro do intervalo $x_1 < x < x_2$, onde x_1 e x_2 são pontos tais que uma tangente comum toca $F(x, T)$. Esta definição para a determinação de x_1 e x_2 provém da definição de potencial químico, $\mu(x, T) = \frac{\partial}{\partial x} F(x, T)$, e do fato dos potenciais químicos em x_1 e x_2 serem iguais. Através dos pontos x_1 e x_2 , determinados para cada temperatura, definimos a linha binodal no diagrama de fase (linha cheia na **Figura IV.2 (b)**). Para uma dada temperatura, a liga é estável termicamente para frações molares $x \leq x_1$ e $x \geq x_2$. Há duas outras frações molares especiais, x_1' e x_2' , definidas através dos pontos de inflexão de $F(x, T)$ e $\Delta F(x, T)$ para $T < T_c$, isto é,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x, T) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Delta F(x, T) = 0. \quad (\text{IV.33})$$

Os pontos x_1' e x_2' , definem a curva spinodal no diagrama de fase (linha pontilhada na **Figura IV.2 (b)**), e separam a região em metaestável e instável. Nos intervalos $x_1 < x < x_1'$ e $x_2' < x < x_2$, a liga é metaestável com relação à decomposição. Uma barreira de energia existe. Por outro lado, dentro do intervalo $x_1' < x < x_2'$ acontece a decomposição espontânea

nas ligas binárias correspondentes com composições fixas definidas pela curva spinodal. Resumindo, o diagrama de fase se divide em três regiões: I - estável; II - metaestável e III - instável (ver novamente **Figura IV.2**).

Figura IV.2. Representação esquemática de (a) ΔF versus x , para diferentes temperaturas e (b) correspondente diagrama de fase T versus x . Região I, estável; região II, metaestável; região III, “gap” de miscibilidade [61].

IV.3.2- Expansão de uma liga em “clusters”

Afim de descrever a energia livre de mistura de uma liga randômica, utilizamos o método especial de expansão em “clusters” chamado de “Generalized Quasichemical Approximation-GQCA” [61]. Nesta aproximação, o cristal misto $A_xB_{1-x}C$ é dividido em um conjunto de “clusters”, cada um independente do ponto de vista estatístico e

energético da configuração atômica ao redor. O material é assumido ser espacialmente homogêneo na escala macroscópica, ou pelo menos mesoscópica. Na subrede do cátion consideramos N sítios nos quais os átomos A e B assumem alguma configuração. Os números de átomos do tipo A e B são

$$\begin{aligned} N_A &= xN, \\ N_B &= (1-x)N \\ N &= N_A + N_B. \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

Primeiramente compomos o sistema em M “clusters” com $2n$ átomos ($nM = N$), os quais são tratados independentemente. Para uma dada configuração da liga, os “clusters” podem ser arranjados em $(J+1)$ classes com energias totais distintas ϵ_j com $j=0,1,\dots,J$. Em cada classe há M_j “clusters” com a mesma energia ϵ_j , o que leva a $M = \sum_j M_j$. Introduzindo a fração de “clusters” de energia ϵ_j , $x_j = M_j / M$, esta última equação pode ser escrita como

$$\sum_{j=0}^J x_j = 1. \quad (\text{IV.35})$$

Além de diferirem em energia, os “clusters” podem diferir com relação ao número n_j de átomos do tipo A e ao número $(n-n_j)$ de átomos do tipo B, respectivamente. Estes números levam a uma condição devido à dada composição média x , isto é, a fração molar x , como

$$\sum_{j=0}^J n_j x_j = nx. \quad (\text{IV.36})$$

De acordo com o método de Connolly-Williams [155], a condição acima pode ser interpretada como um caso especial da representação

$$P(x, T) = \sum_{j=0}^J x_j P_j \quad (\text{IV.37})$$

da propriedade P , onde x_j é a probabilidade de ocorrência de cada “cluster” e P_j é o valor da propriedade P para cada “cluster” j . No caso da equação (IV.36), temos $P_j = n_j/n$ e

$P(x,T)=x$. A definição acima permite a introdução de flutuações ao redor de valores médios considerando os desvios quadráticos médios (rms)

$$\Delta P(x, T) = \left\{ \sum_{j=0}^J x_j P_j^2 - \left[\sum_{j=0}^J x_j P_j \right]^2 \right\}^{1/2} . \quad (IV.38)$$

A definição (IV.37) também produz consequências para a energia total (energia interna) da liga consistindo de $2N$ átomos. Para a liga representada pelo conjunto de “clusters” $M_0, M_1, \dots, M_J$ temos

$$U(x, T) = \sum_{j=0}^J M_j \varepsilon_j . \quad (IV.39)$$

Dividindo a equação acima pelo número de “clusters” na liga, M , a equação (IV.39) corresponde à definição de energia média de um “cluster” de acordo com a equação (IV.37) e a definição $x_j = M_j/M$. Desta forma, dentro deste modelo, a energia interna total de mistura é dada por

$$\Delta U(x, T) = \sum_{j=0}^J M_j \varepsilon_j - M[(1-x)\varepsilon_0 + x\varepsilon_J] , \quad (IV.40)$$

com ε_0 e ε_J as energias dos “clusters” AC e BC, respectivamente.

IV.3.3- Estatística e entropia de mistura

A entropia de mistura pode ser calculada utilizando-se a definição de Boltzmann, $\Delta S(x,T) = k_B \ln W$, onde W é o número de configurações da liga formada pelos “clusters” $M_0, M_1, \dots, M_J$ e k_B é a constante de Boltzmann. O número W de configurações é obtido através do número total de arranjar N_A átomos do tipo A e N_B átomos do tipo B em N sítios, ou seja, $N!/(N_A!N_B!)$. Este número deve ser multiplicado pela probabilidade $M!/\prod_{j=0}^J M_j!$, isto é o número de formas de se arranjar os diferentes “clusters”. Uma

vez também que os “clusters” são independentes entre si, devemos multiplicar ainda pela probabilidade de achar o conjunto de “clusters” $M_0, M_1, \dots, M_J$ na liga, dada por $\prod_{j=0}^J (x_j^0)^{M_j}$, onde

$$x_j^0 = g_j x^{n_j} (1-x)^{n-n_j} \quad (\text{IV.41})$$

é a fração de “clusters” do tipo j para uma dada composição x , obtida para uma liga totalmente aleatória. O fator de degenerescência g_j é o número de arranjos dos cátions de um “cluster” com energia ϵ_j . Concluindo, temos,

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!} \frac{M!}{\prod_{j=0}^J M_j!} \prod_{j=0}^J (x_j^0)^{M_j}. \quad (\text{IV.42})$$

Com as expressões (IV.42), (IV.41) e a fração $x_j = M_j/M$, no limite de Stirling ($\ln(N!) \cong N \ln N - N$ para N grande), obtemos a seguinte expressão para a entropia de mistura

$$\Delta S(x, T) = -k_B \left\{ N \left[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + M \sum_{j=0}^J x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^0} \right) \right] \right\}. \quad (\text{IV.43})$$

A probabilidade de cada “cluster”, x_j , é desconhecida. No entanto, podemos encontrá-la utilizando o princípio variacional, para minimizar a energia livre de mistura, e aplicando as condições (IV.35) e (IV.36), ou seja,

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \frac{\Delta F}{M} - \lambda_1 \left[\sum_{j=0}^J x_j - 1 \right] - \lambda_2 \left[\sum_{j=0}^J n_j x_j - nx \right] \right\} = 0, \quad (\text{IV.44})$$

onde λ_1 e λ_2 são multiplicadores de Lagrange. Assim temos

$$x_j = x_j^0 \frac{1}{e} \exp[(\lambda_1 + \lambda_2 n_j - \Delta_j)/k_B T], \quad (\text{IV.45})$$

$$\text{com } \Delta_j = \varepsilon_j - \frac{n - n_j}{n} \varepsilon_0 - \frac{n_j}{n} \varepsilon_J.$$

Utilizando a condição $\sum_j x_j = 1$ encontramos λ_1 ,

$$\lambda_1 = k_B T \left\{ 1 - \ln \left(\sum_{j=0}^J x_j^0 \exp[(\lambda_2 n_j - \Delta_j)/k_B T] \right) \right\} \quad (\text{IV.46})$$

e, conseqüentemente, definindo a variável $\eta = [x \exp(\lambda_2 \beta)]/(1-x)$, podemos escrever

$$x_j = \frac{g_j \eta^j e^{-\beta \Delta_j}}{\sum_{j=0}^J g_j \eta^j e^{-\beta \Delta_j}}, \quad (\text{IV.47})$$

com $\beta = (k_B T)^{-1}$ e onde o parâmetro desconhecido η pode ser determinado utilizando-se a condição (IV.36). Note que podemos identificar o denominador como uma função de partição grande canônica dos “clusters”, Z_c [61].

IV.3.4- “Clusters” para ligas não tensionadas e tensionadas

Dentro da GQCA o tamanho e a forma dos “clusters” com energia ε_j usados no cálculo da energia interna (IV.39), são importantes. Os menores “clusters” que consideram correlação local são os “clusters” com 16 ligações e 8 átomos por célula (ver **Figura IV.3**). Há outra vantagem em usar tal “cluster” com 16 ligações ou 8 átomos, esta escolha nos fornece um esquema de contagem para a entropia (IV.43) exato, uma vez que

Figura IV.3. “Cluster” de 8 átomos numa liga pseudobinária $A_xB_{1-x}C$ sem tensão externa aplicada (a). A presença de uma possível tensão biaxial paralela à direção $\langle 001 \rangle$ é indicada por duas constantes de rede diferentes $a_{j||}$ e $a_{j\perp}$, conforme mostrado em (b).

não há dois “clusters” compartilhando os mesmos átomos da liga (A ou B); em outras palavras, as superfícies dos “clusters” são quimicamente ordenadas e o “cluster” é, portanto, quatro vezes maior que um simples tetraédro.

Desta forma, analisaremos o caso para a liga formada por estes tipos de “clusters” com 8 átomos, que por sua vez será adotado neste trabalho.

Na ausência de tensão, há cinco tipos de “clusters” $j=0, \dots, 4$ ($J=4$) distintos com energias ϵ_j distintas. Estes “clusters” podem ser denominados de acordo com os números n_j e $(4-n_j)$ de cátions diferentes, $A_0B_4C_4$, $A_1B_3C_4$, $A_2B_2C_4$, $A_3B_1C_4$ e $A_4B_0C_4$, com $n_j = j = 0, 1, 2, 3, 4$ e $n = J = 4$. O fator de degenerescência é dado por $g_j = \binom{4}{j} = \frac{4!}{j!(4-j)!}$, isto é, $g_0 = 1$, $g_1 = 4$, $g_2 = 6$, $g_3 = 4$ e $g_4 = 1$. Cada “cluster” ocupa um cubo no cristal. O número total de “clusters” é $M = N/4$. As energias de cada “cluster” ϵ_j podem ser calculadas usando o método de supercélula, onde o sistema consiste somente de supercélulas correspondendo ao “cluster” em consideração.

Utilizando a expressão (IV.47) e a condição (IV.36) no caso $J=4$, temos

$$4x = \frac{\sum_{j=0}^4 j g_j \eta^j e^{-\beta \epsilon_j}}{\sum_{j=0}^4 g_j \eta^j e^{-\beta \epsilon_j}}. \quad (\text{IV.48})$$

Definindo

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 4x \\
 a_1 &= 4(4x-1)\exp[-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)] \\
 a_2 &= 6(4x-2)\exp[-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)] \\
 a_3 &= 4(4x-3)\exp[-\beta(\varepsilon_3 - \varepsilon_0)] \\
 a_4 &= (4x-4)\exp[-\beta(\varepsilon_4 - \varepsilon_0)],
 \end{aligned}
 \tag{IV.49}$$

temos a seguinte equação para η a ser resolvida

$$a_0 + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + a_4\eta^4 = 0, \tag{IV.50}$$

a qual possui somente uma raiz positiva, sendo esta a solução para o nosso problema. Para resolver a equação acima fizemos um programa simples em Fortran.

Uma vez encontrado o valor para η , substituímos na equação (IV.47) e obtemos todas as probabilidades para cada “cluster” x_j . Sabendo por sua vez x_j , sabemos $\Delta F(x, T)$. Fazendo o cálculo para diferentes temperaturas, podemos montar o diagrama de fase.

No cálculo de ε_j , inicialmente utilizamos $\varepsilon_j = \varepsilon_j(a(x))$, ou seja, consideramos uma única constante de rede para os diversos “clusters”. Assim, seguimos o seguinte esquema: para $x = 0$, $x = 0,25$, $x = 0,5$, $x = 0,75$ e $x=1$ e para uma temperatura fixa calculamos $\Delta F(x, a(x))$ versus $a(x)$, ou seja, escrevemos inicialmente

$$E(x, a(x)) = \sum_{j=0}^4 x_j \varepsilon_j(a(x)). \tag{IV.51}$$

Variando a constante de rede e calculando $\varepsilon_j(a(x))$ em um intervalo grande de pontos, podemos calcular para cada composição x o valor de $E(x, a(x))$ e $\Delta F(x, a(x))$. Assim, para cada x fixo, minimizando $\Delta F(x, a(x))$ com relação à constante de rede, determinamos $a_{\min}(x)$ e da mesma forma $x(a_{\min})$, onde verificamos a validade da lei de Vegard [156], isto é, que o parâmetro de rede apresenta um comportamento linear com a composição. Variando a temperatura, repetimos o cálculo. Para estes valores de $a_{\min}$ encontrados,

calculamos os valores de x_j onde os valores de x são substituídos por $x(a_{\min})$. Encontramos finalmente $\Delta F(x, a(x), T)$, a qual chamaremos de ΔF_1 .

Podemos observar que utilizando este método, o número de cálculos é muito grande. Por outro lado, observamos que também é possível escrever que, $\varepsilon_j = \varepsilon_j(a_j)$, onde a_j já é a constante de rede de equilíbrio do “cluster” j , ou seja, cada “cluster” tende a ir para a sua constante de rede de equilíbrio (chamaremos neste caso, a energia livre de mistura ΔF_2). Por questão de segurança, resolvemos comparar os dois métodos através do valor obtido para ΔF , ou seja, o método que possuir ΔF menor deve ser o mais próximo da realidade. O resultado obtido foi que para qualquer temperatura $\Delta F_2 < \Delta F_1$, ou seja, realmente $\varepsilon_j = \varepsilon_j(a_j)$, isto é, numa liga não temos um parâmetro de rede uniforme. Mas sim, a liga consiste de uma combinação de parâmetros de rede diferentes, no nosso caso, correspondente a cada “cluster”, os quais na média obedecem a lei de Vegard. Isto ocorre pois, a altas temperaturas o sistema formado por “clusters” tende a relaxar e cada “cluster” ir para a sua constante de rede de equilíbrio. Logo, deste ponto em diante denotaremos ΔF_2 por ΔF simplesmente.

Assim no cálculo de ε_j substituímos a constante de rede cúbica, a_j , pela constante de rede de equilíbrio obtida minimizando a energia total de um cristal consistindo apenas de “clusters” do tipo j . Isto significa assumirmos que cada “cluster” pertencente à liga possui o seu volume de equilíbrio independente das distâncias atômicas médias nas outras regiões da liga. De acordo com a definição geral da expressão (IV.37), a constante de rede dependente da composição e da temperatura, $a = a(x, T)$, da liga pseudobinária é dada por

$$a = \sum_{j=0}^J x_j a_j, \quad (\text{IV.52})$$

onde a_j são as constantes de rede de equilíbrio dos vários tipos de “clusters”.

O método descrito possui ainda uma vantagem adicional. Em princípio, nestes cálculos usando um cubo, somente os cátions são permitidos relaxarem para dar conta dos diferentes comprimentos da ligação. Assim, a relaxação dos segundos vizinhos é desprezada. No entanto, vamos além desta limitação, uma vez que relaxamos os segundos vizinhos assumindo diferentes volumes para as diversas configurações.

Outra vantagem em se utilizar estes “clusters”, é que eles permitem a realização do cálculo com tensão de uma forma muito simples. No nosso caso, consideramos uma

tensão biaxial paralela à direção $\langle 100 \rangle$ do cubo, a qual deforma o cubo. Desta forma, os cristais que consistem de um certo tipo de “cluster” passam a possuir simetria tetragonal. E, portanto, temos que estudar duas constantes de rede, $a_{j//}$ e $a_{j\perp}$, diferentes da constante de rede de equilíbrio a_j no caso sem tensão. Para modelar a influência da tensão, fixamos a constante de rede num dos planos, por exemplo xy , como sendo uma certa razão da constante de rede a_j (veja novamente a **Figura IV.3**). Duas distribuições extremas podem ser consideradas.

- Distribuição homogênea de tensão, a mesma tensão no plano xy ocorre em todos os “clusters”. O componente do tensor $\epsilon_{j//} = (a_{j//} - a_j)/a_j$ possui o mesmo valor $\epsilon_{j//}$ independentemente de j .

- Distribuição inhomogênea de tensão - se considerarmos o crescimento epitaxial pseudomórfico, a razão $a_{j//}/a$ deve ser mais ou menos fixa. Levando-se em conta que cada “cluster” possui o seu próprio volume de equilíbrio, a tensão $\epsilon_{j//} = (a_{j//} - a_j)/a_j$ em cada “cluster” deve ser diferente assumindo que a constante de rede fixa no plano é determinada pelo substrato e possui o mesmo valor para cada “cluster”. Neste limite, fixamos a constante de rede do plano em cada “cluster” e minimizamos a energia total do cristal com a correspondente supercélula do “cluster” com relação a $a_{j\perp}$.

As energias livres resultantes dos cálculos são utilizadas no cálculo da energia livre da liga.

A presença da tensão biaxial quebra a degenerescência do “cluster” no caso $j = 2$. Enquanto o número total de “clusters” distribuídos na liga inteira ainda é $M=N/4$, o número de tipos diferentes de “clusters” é aumentado para $J = 5 = n + 1$. O que leva agora a $n_j = j$ para $j = 0, 1, 2$ ou $n_j = j - 1$ para $j = 3, 4, 5$. Os fatores de degenerescência são $g_0 = 1$, $g_1 = 4$, $g_2 = 2$, $g_3 = 4$, $g_4 = 4$ e $g_5 = 1$.

Mais detalhadamente, temos

j	"Cluster"	g_j	ϵ_j	Observação
0	$A_0B_4N_4$	1	ϵ_0	
1	$A_1B_3N_4$	4	ϵ_1	Independente dos arranjos de B
2	$A_2B_2N_4$	4	ϵ_2	Os dois átomos A(B) em diferentes planos $\perp <001>$
3	$A_2B_2N_4$	2	ϵ_3	Os dois átomos A(B) no mesmo plano $\perp <001>$
4	$A_3B_1N_4$	4	ϵ_4	Independente dos arranjos de A
5	$A_4B_0N_4$	1	ϵ_5	

Temos 4 cátions em cada "cluster". Logo, $n=4$. Note que este número agora é diferente de $J=5$.

Aplicando as condições $\sum_{j=0}^5 x_j = 1$ e $\sum_{j=0}^5 n_j x_j = 4x$ temos,

$$4x = \frac{\sum_{j=0}^5 n_j g_j \eta^{n_j} e^{-\beta \epsilon_j}}{\sum_{j=0}^5 g_j \eta^{n_j} e^{-\beta \epsilon_j}}. \quad (IV.53)$$

Definindo

$$\begin{aligned} a_0 &= 4x \\ a_1 &= 4(4x-1)\exp[-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)] \\ a_2 &= 4(4x-2)\exp[-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_0)] \\ a_3 &= 2(4x-2)\exp[-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_0)] \\ a_4 &= 4(4x-3)\exp[-\beta(\epsilon_4 - \epsilon_0)] \\ a_5 &= (4x-4)\exp[-\beta(\epsilon_5 - \epsilon_0)], \end{aligned} \quad (IV.54)$$

temos o seguinte polinômio para η a ser resolvido

$$a_0 + a_1\eta + (a_2 + a_3)\eta^2 + a_4\eta^3 + a_5\eta^4 = 0. \quad (IV.55)$$

Encontrando o valor de η , temos x_j e por sua vez ΔF . Variando a temperatura obtemos o diagrama de fase.

IV.4- Cálculo da estrutura eletrônica e energia total

Os cálculos da estrutura eletrônica e da energia total para cada “cluster” foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) dentro da aproximação local da densidade (LDA) [79]. Os elétrons de valência, como também os estados de “semicore” Ga3d e In4d foram considerados explicitamente no cálculo. As suas interações com os caroços atômicos foram tratadas através de pseudopotenciais “non-normconserving ab initio” Vanderbilt [148]. A energia de corte utilizada foi de 22 Ry para todos os nitretos e suas ligas, a qual foi cuidadosamente testada em cálculos do “bulk” e superfícies [153]. Utilizamos o potencial de troca-correlação de Ceperley-Alder [140] como parametrizado por Perdew e Zunger [141]. As integrais no espaço k foram aproximadas por somas sobre 5x5x5 pontos especiais do tipo Monkhorst-Pack [157] dentro da zona irreduzível de Brillouin (BZ). Empregamos o método de gradiente conjugado para minimizar a energia total. Mais especificamente, utilizamos o programa desenvolvido em Vienna – VASP (“Vienna Ab-Initio Simulation Package”) [60], já explicado anteriormente no item IV.2.

A fim de determinar as energias dos “clusters” ϵ_j , as constantes de rede $a_{j//}$ e $a_{j\perp}$ foram mantidas fixas num primeiro passo. Todas as coordenadas na supercélula foram relaxadas a fim de anular as forças de Hellmann-Feynman. Num segundo passo, a energia total foi minimizada com relação à $a_{j\perp}$ ajustando-se uma parábola. O tensor da tensão resultante para cada “cluster” é diagonal. Suas duas componentes independentes lineares são $\epsilon_{ji} = (a_{ji} - a_j)/a_j$, onde $i = //$ ou $\perp$. Os elementos diagonais do tensor são

$$\begin{aligned}\sigma_{j//} &= (c_j^{11} + c_j^{12}) \epsilon_{j//} + c_j^{12} \epsilon_{j\perp} \text{ e} \\ \sigma_{j\perp} &= 2c_j^{12} \epsilon_{j//} + c_j^{11} \epsilon_{j\perp},\end{aligned}\tag{IV.56}$$

onde c_j^{11} , c_j^{12} são as constantes elásticas. Estas últimas são dadas com a condição de contorno, $\sigma_{j\perp} = 0$, pois não existe tensão aplicada perpendicularmente ao plano (001). Assim, temos a relação

$$\epsilon_{j\perp} = -2(c_j^{12} / c_j^{11}) \epsilon_{j\parallel}. \quad (\text{IV.57})$$

A comparação entre as constantes de rede, $a_{j\perp}$ e $a_{j\parallel}$ com a equação (IV.57) permite a determinação da razão c_j^{12} / c_j^{11} para cada “cluster”. O “bulk modulus”, B_j , foi obtido utilizando-se a equação de estado de Murnaghan [89]. As quantidades c_{12}/c_{11} e B , correspondentes à média configuracional, foram calculadas utilizando-se a equação (IV.37).

Para cada um dos arranjos periódicos da supercélula do tipo j , foi resolvida para a constante de rede de equilíbrio a equação de Kohn-Sham para uma partícula, obtendo desta forma os autovalores no ponto Γ . Dentre eles, podemos destacar: o fundo da banda de condução E^c , e o topo da banda de valência, buracos pesado e leve $E^{p/l}$ e split-off E^{so} . Nos nossos cálculos, porém, a interação spin-órbita não foi incluída. Particularmente, na presença de tensão biaxial, se considerarmos a notação de Bir-Pikus [158], temos

$$\begin{aligned} E_j^c &= E_{j0}^c + a_j^c (2 \epsilon_{j\parallel} + \epsilon_{j\perp}), \\ E_j^{p/l} &= E_{j0}^{p/l} + a_j^v (2 \epsilon_{j\parallel} + \epsilon_{j\perp}) \pm b_j^v (\epsilon_{j\parallel} - \epsilon_{j\perp}), \\ E_j^{so} &= E_{j0}^{so} + a_j^v (2 \epsilon_{j\parallel} + \epsilon_{j\perp}) - 2b_j^v (\epsilon_{j\parallel} - \epsilon_{j\perp}), \end{aligned} \quad (\text{IV.58})$$

onde a^c , a^v e b^v são os potenciais de deformação. A energia do “gap” fundamental é dada por $E_j^g = E_{j0}^c - E_{j0}^{p/l}$. Novamente a média configuracional é calculada conforme a definição da equação (IV.37). Desta forma, uma das quantidades resultantes, a energia do “gap” da liga $A_xB_{1-x}C$, como função da composição e temperatura pode ser descrita pela relação

$$E_g(x, T) = xE_g(AC) + (1-x)E_g(BC) - bx(1-x), \quad (\text{IV.59})$$

onde b é o “bowing”, o qual mede a não linearidade da curva.

IV.5- Resultados para as ligas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Abaixo descreveremos os cálculos por nós realizados utilizando o método descrito nos itens IV.3 e IV.4 para a obtenção da energia livre de mistura, das ligas ternárias $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$, onde $\text{A}=\text{In}$ ou Al , $\text{B}=\text{Ga}$ ou Al e $\text{C}=\text{N}$. Utilizamos para o cálculo das energias totais supercélulas com 8 átomos, conforme descritas anteriormente.

IV.5.1-Equilíbrio e flutuações

Primeiramente, investigamos a aleatoriedade das ligas semicondutoras de nitretos como, por exemplo, a liga não tensionada $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Para uma liga completamente aleatória, a probabilidade de cada “cluster” j é dada por x_j^0 definida na equação (IV.41). Uma vez calculada a probabilidade de cada “cluster” através da equação (IV.47), podemos analisar o quanto o nosso sistema se desvia do aleatório, se calcularmos a diferença $(x_j - x_j^0)$, a qual chamaremos de excesso de probabilidade. As Figuras IV.4 e IV.5 mostram o excesso de probabilidade de cada “cluster” j , para as temperaturas $T = 800, 950$ e 1100 K para as ligas de InGaN e InAlN , respectivamente. Note que a forma das curvas para as 3 temperaturas é similar, porém a amplitude das mesmas difere para as temperaturas levadas em consideração, sendo que a mesma é maior para temperaturas mais baixas. O sistema não apresenta a conhecida simetria para as probabilidades de um sistema aleatório. As frações reais x_0 e x_4 bem como x_1 e x_3 são diferentes. Isto se deve ao fato das energias ϵ_j serem diferentes. Ao contrário do sistema $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, os sistemas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ se desviam bastante da distribuição randômica, o que reflete a tendência em formar aglomerados. Porém, se analisamos mais detalhadamente, observaremos que o desvio ainda é maior para o sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ do que para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, o que provém do fato do descasamento de rede entre o InN e AlN ser maior do que o descasamento entre o GaN e InN , refletindo numa tendência ainda maior de se formar aglomerados. Podemos, desta forma, prever que o $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ deve ter uma temperatura crítica maior do que o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Em ambos os casos, independentemente da temperatura,

Figura IV.4. Excesso de probabilidade ($x_j - x_j^0$) para os cinco “clusters” $j = 0, \dots, 4$ para a liga não tensionada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Figura IV.5. Excesso de probabilidade ($x_j - x_j^0$) para os cinco “clusters” $j = 0, \dots, 4$ para a liga não tensionada de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

é encontrado um excesso de probabilidade para $j=0$ e $j=4$, o que também ocorre no caso da liga de $\text{Al}_j\text{Ga}_{4-j}\text{As}_4$, por exemplo, mas não com outros compostos III-V [159].

As frações de “cluster” x_j fornecem imediatamente o desvio quadrático médio Δx da composição x de acordo com a expressão (IV.38). Os resultados correspondentes estão representados na **Figura IV.6**. Eles mostram basicamente a mesma dependência que o resultado para alta temperatura $\Delta x = [x(1-x)]^{1/2}/2$. No entanto, para temperaturas mais baixas, as flutuações na composição aumentam levemente e não existe a simetria de reflexão em $x=0,5$. O máximo das flutuações ocorre para frações molares menores que 0,5. No caso do $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, as flutuações são um pouco maiores do que para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, cerca de 0,015 para $x=0,5$ para cada temperatura. No caso do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, o limite aleatório é praticamente independente da temperatura. Deve ser notado que os altos valores de flutuação obtidos estão compatíveis com a escala de “tamanho” dos “clusters” utilizados, isto é, ocorrem a nível microscópico.

Figura IV.6. Desvios quadráticos médios Δx da composição média x nas ligas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para três temperaturas diferentes $T=800$ (1), 950 (2) e 1100 (3) K.

As energias do “cluster” ϵ_j também definem a energia interna de mistura (ou entalpia de mistura) de acordo com a expressão (IV.40). Os resultados para ΔU para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ estão mostrados na **Figura IV.7**.

Figura IV.7. Entalpia de mistura $\Delta U(x, T)$ para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (a) e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (b) por par de cátion-ânion para três diferentes temperaturas $T = 800$ (1), 950 (2) e 1100 (3) K.

O fato do comportamento de ϵ_j não ser linear, repercute numa entalpia de mistura assimétrica, não sendo mais possível descrevê-la por uma expressão do tipo $\Delta U = \Omega x(1-x)$ [160], como é feito utilizando o modelo da solução regular (“regular solution model”), onde Ω é usualmente obtido através da diferença entre as energias totais, segundo as equações [64]:

$$\delta E = \{E(x = 0,5) - \frac{1}{2}[E(x = 1) + E(x = 0)]\}, \quad (\text{IV.60})$$

$$\Omega = 4\delta E.$$

onde a energia E corresponde à energia total do “cluster” isolado com composições 0,5, 0 e 1. Neste caso, a temperatura crítica é dada por $k_B T_c = \Omega/2$. Ao invés disso, devemos considerar a quantidade Ω dependente da composição, $\Omega(x)$ [160]. E, o seu valor máximo (por par de cátion-ânion) determina a temperatura crítica no cristal através da expressão $k_B T_c = \Omega_{\max}/2$. Desta forma, a dependência com a composição influencia no “gap” de miscibilidade [160]. Não mostramos o gráfico da entalpia de mistura para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, pois a mesma é praticamente zero para todas as temperaturas. Conseqüentemente, a temperatura crítica é praticamente zero dentro do modelo GQCA. Utilizando o modelo “regular solution”, obtivemos o valor $T_c = 87$ K para o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Na literatura também encontramos o valor de $T_c = 17$ K [64], o qual utiliza os métodos “regular solution” e “Tight-Binding” para calcular o parâmetro de interação Ω , para o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ cúbico, confirmando o fato da não existência da separação de fase para esta liga. Há também outro cálculo na literatura, este para a estrutura “wurtzite”, que utilizando o método DLP – “delta lattice parameter” obtém $T_c = 233$ K [161], não apresentando, portanto, separação de fase.

Figura IV.8. “Bulk modulus” versus a composição para a temperatura de 950 K para as ligas de InGaIn e AlGaIn.

A dependência com o volume das energias dos “clusters”, ϵ_j , fornece-nos os valores para os bulk moduli, B_j . O valor correspondente do bulk modulus como função da composição para $T=950$ K foi obtido através da equação (IV.37) e está representado na **Figura IV.8** para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e na **Figura IV.9** para a liga de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. A dependência com a composição para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é praticamente zero uma vez que os valores para o bulk modulus para os compostos binários são praticamente iguais, como pode ser observado no gráfico. No caso das ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, podemos calcular o valor para o “bowing”, B_{bow} através da expressão $B(x) = (1-x)B(\text{AN}) + xB(\text{InN}) - B_{\text{bow}}x(1-x)$, onde $A = \text{Al}$ ou Ga obtendo assim, $B_{\text{bow}} = 29$ GPa e $12,5$ GPa para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, respectivamente. Os valores obtidos para os compostos binários estão cerca de 10 GPa acima dos valores obtidos por outros cálculos [63, 64, 90, 162].

Figura IV.9. Bulk modulus versus a composição para a temperatura de 950 K para a liga de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

IV.5.2-Diagramas de fase

IV.5.2.1- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

A **Figura IV.10** mostra a energia livre de mistura para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Podemos notar que de fato as curvas são assimétricas. Abaixo da temperatura crítica $T_c = 1295$ K, observamos a existência de uma tangente em comum para duas composições diferentes, ou seja, temos uma tendência para decomposição de fase, em outras palavras, um “gap” de miscibilidade.

Figura IV.10. Energia livre de mistura para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ versus a composição para diversas temperaturas.

De acordo com as expressões (IV.32), (IV.33), (IV.40) e (IV.43), através do conhecimento da energia livre para diversas temperaturas podemos montar o diagrama de fase, o qual está representado na **Figura IV.11**. A **Figura IV.11** mostra as curvas binodal e spinodal calculadas através do modelo GQCA em conjunto com o método

pseudopotencial (VASP) para obtenção das energias totais. A curva binodal nos fornece o limite para a solubilidade de equilíbrio, uma vez que através do método utilizado temos garantia de que para a região acima desta curva temos a liga estável homogênea e abaixo metaestável e instável, que por sua vez será determinado conforme a curva spinodal. Na área abaixo da curva spinodal temos, portanto, a decomposição em duas ligas com composições definidas pela curva spinodal na correspondente temperatura. Na região entre as duas curvas, binodal e spinodal, temos uma liga metaestável. A separação de fase para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, a qual ocorre para temperaturas usuais de crescimento, como veremos logo adiante, é devida a uma tensão interna decorrente da mistura de dois componentes com descasamento de rede, o InN e o GaN. Para composições, por exemplo, próximas de 0,5, os cátions se rearranjam para formar ligas com diferentes composições, reduzindo desta forma, a energia de tensão do sistema.

Figura IV.11. Diagrama de fase T-x para a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, os nossos resultados concordam com os resultados experimentais [25, 26, 163-165], o que discutiremos em detalhes no próximo ítem. Com relação a resultados teóricos, podemos listar 18 artigos que representam o estado da arte do estudo teórico da liga InGaN [45, 62, 64, 136, 160, 161, 166-177], destes 8 apresentam diagramas de fase, com os seguintes valores para as correspondentes temperaturas críticas (em graus Celsius) 1250 [166], 2174 [175], 2310 [161], 2017 [64], 1417 [160], 1694 [174], 1408 [62] e 1017 [45]. Podemos dizer que a diferença encontrada entre o valor por nós obtido ($1295\text{K} = 1022^\circ\text{C}$) e os demais é devida principalmente à diferença entre os métodos utilizados. Dos 8 cálculos que apresentam diagrama de fase, 6 usam para o tratamento estatístico da liga a aproximação de ordem zero, ou a chamada “regular solution model”. Outro cálculo é absolutamente semi-empírico usando VFF e “delta-lattice parameter” [161] Outro utiliza potenciais interatômicos empíricos para estimar T_c [45]. Só em um único caso foi feita uma tentativa de usar o método “ab initio” do pseudopotencial, sendo que este porém não calcula o diagrama de fase [169]. Portanto, acreditamos que este trabalho, do ponto de vista teórico, apresenta, até o momento, a contribuição mais significativa na obtenção do diagrama de fase, em se tratando do cálculo mais rigoroso realizado até então, com a utilização de um método “ab initio” – LDA (VASP) que permite a inclusão das relaxações atômicas e de um tratamento estatístico para as diversas configurações da liga. Devemos ressaltar também, a perfeita concordância com os dados experimentais obtidos para amostras cúbicas de InGaN , como será descrito a seguir.

IV.5.2.2- Comparação com os resultados experimentais obtidos pela caracterização de amostras no grupo LNMS do IFUSP: confirmação da separação de fase para a liga de InGaN

Através de amostras crescidas pelo grupo do Prof. Lischka da Universidade de Paderborn (Alemanha) caracterizadas pelo grupo LNMS, foi demonstrado que a emissão observada da luz azul-verde com energia abaixo do valor do “gap” da liga é originária da separação de fase da liga de InGaN e conseqüente formação de regiões ricas em In, mais especificamente, “quantum dots – QDs” [15]. Este trabalho foi portanto essencial para

esclarecer o papel de QDs de In formados pela separação de fase no mecanismo de emissão de luz.

As amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0,07, 0,19$ e $0,33$) analisadas pelo nosso grupo foram crescidas sobre substratos de GaAs (001) através da técnica de MBE. O GaN foi crescido na mesma temperatura do substrato de 720°C . As camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com espessuras entre 50 e 330 nm foram depositadas a temperatura de crescimento mais baixas de 610 - 680°C . O crescimento foi continuamente monitorado por RHEED. O padrão de difração não mostrou nenhuma reflexão originária de cristais cúbicos desorientados ou hexagonais e exibiu uma simetria cúbica ao longo do azimute $\langle 110 \rangle$. As medidas de raios-X foram realizadas utilizando a varredura $\omega - 2\theta$ em torno da reflexão de Bragg (002) e (113) da heteroestrutura de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. As camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ estavam completamente relaxadas. A **Figura IV.12**, mostra a varredura $\omega - 2\theta$ de simetria (002), para as amostras $x=0,33, 0,19$ e $0,07$. Os espectros foram ajustados por funções pseudo-Voigt, revelando um pico em $2\theta = 39,90^\circ$, correspondendo a reflexão do GaN-cúbico. Os picos com valores menores que 2θ , correspondem às camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ cúbico totalmente relaxadas. A presença de uma fase rica em In ($x \approx 0,8$) em todas as amostras está enfatizada no espectro através de setas. Estes resultados obtidos por difração de raios-X foram confirmados por espectroscopia Raman [26].

Para comparar os resultados experimentais com os resultados teóricos por nós obtidos, incluímos os dados experimentais, como temperatura de crescimento e composição das amostras no diagrama de fase T versus x por nós obtido (ver **Figura IV.13**). Podemos observar que a amostra #1, de composição 0,07, encontra-se na região metaestável, na qual é possível a obtenção da mesma dependendo das condições de crescimento, não havendo necessariamente separação de fase e conseqüente formação da fase rica de In. Já para as amostras #2 e #3, observamos que as mesmas se encontram dentro da curva spinodal, havendo por conseguinte, separação de fase no intervalo de composições mostrado na figura pela área cinza claro. Observamos portanto, que no intervalo da temperatura de crescimento a predição da fase rica em In, $x = 0,8$, está em exata concordância com nossas experiências, $x = 0,8 \pm 0,08$. A fase pobre em In, menos importante no contexto de nosso trabalho é difícil de ser observada devido ao sinal muito forte originado do “buffer” GaN. A comparação com resultados do uso do “regular solution model” mostra uma melhoria considerável no diagrama de fase, como por

Figura IV.12. As reflexões de Bragg (002) para as camadas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ com composições da liga de $x=0,07$, $0,19$ e $0,33$. Os quadrados são resultados experimentais e as curvas sólidas são ajustes de mínimos quadrados com funções pseudo-Voigt para cada exemplo. As composições das fases separadas estão indicadas por setas.

exemplo a assimetria da curva T versus x . O fato de as fases separadas observadas em nossos filmes e previstas pela teoria atingirem o limite da curva spinodal ao invés da binodal é digno de nota. Interpretamos isto como sendo devido a existência de uma barreira para a dinâmica de separação estabilizando as fases separadas ricas em In em um estado metaestável.

Figura IV.13. Diagrama de fase T - x , obtido teoricamente e os resultados experimentais obtidos no LNMS. Os círculos cheios correspondem às amostras com composição 0,07 (#1), 0,19 (#2) e 0,33 (#3). O retângulo hachurado denota a composição das fases separadas $x = 0,8 \pm 0,08$ e as linhas pontilhadas horizontais delimitam a temperatura de crescimento.

IV.5.2.3- $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

A **Figura IV.14** mostra a energia livre de mistura ΔF versus a composição x para $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, para várias temperaturas. Podemos notar que, como também ocorre para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, as curvas são assimétricas.

Abaixo da temperatura crítica $T_c = 1485 \text{ K}$ observamos novamente, a existência de uma tangente em comum para duas composições diferentes, ou seja, temos uma tendência para decomposição de fase, em outra palavras, um “gap” de miscibilidade. Através do conhecimento da energia livre para diversas temperaturas montamos o diagrama de fase, o qual está representado na **Figura IV.15**. Como no caso do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, a separação de fase para a liga $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, a qual ocorre para temperaturas de crescimento, é devida a uma tensão interna decorrente da mistura de dois componentes com descasamento de rede, o InN e o AlN . Para composições, por exemplo, por volta de 0,5, os átomos de Índio (Alumínio) são excluídos da rede $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para formar ligas com diferentes composições, reduzindo desta forma, a energia de tensão do sistema.

Figura IV.14. Energia livre de mistura ΔF para a liga de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ versus a composição para diversas temperaturas.

Figura IV.15. Diagrama de fase T-x para a liga $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

Observamos também no diagrama de fase que há um intervalo entre as curvas binodal e spinodal, onde pode existir a liga aleatória homogênea como uma fase metaestável. Há tendência de decomposição para uma concentração de In de 15 até 79% se considerarmos por exemplo, $T=1000\text{K}$. Existem outros cálculos divulgados na literatura, os quais encontram os seguintes valores para a temperatura crítica: 1474 K [45], 2960 K [64] e 2337 K [175]. Vale ressaltar que estes cálculos utilizam o método “regular solution” ou de potenciais interatômicos empíricos, que como já descrevemos anteriormente é muito mais simplificado que o nosso, pois o diagrama de fase é simétrico.

IV.5.3- Parâmetros estruturais

Estudamos as seguintes quantidades, parâmetro de rede, a , comprimento das ligações entre os primeiros vizinhos, d_{X-N} ($X=In, Al, Ga$) e segundos vizinhos, d_{X-X} . Os resultados estão mostrados nas **Figuras IV.16, IV.17, IV.18 e IV.19**. Em geral, os desvios dos comprimentos de ligação e as distâncias entre os segundos vizinhos são mais importantes para o $In_xAl_{1-x}N$, seguido do $In_xGa_{1-x}N$. As mudanças são muito menores para o caso do $Al_xGa_{1-x}N$ devido ao menor descasamento de rede entre o AlN e GaN. As distâncias entre os segundos vizinhos d_{N-N} não são dadas nas figuras.

Figura IV.16. Parâmetro de rede versus a composição para as ligas $In_xGa_{1-x}N$ e $Al_xGa_{1-x}N$, para a temperatura de 950 K. As flutuações estão indicadas através das linhas tracejadas.

Através das **Figuras IV.16 e IV.17** podemos ver que a constante de rede média satisfaz a lei de Vegard [156] independente da liga ternária $In_xAl_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ e $Al_xGa_{1-x}N$, sendo que a influência da temperatura é desprezível. As **Figuras IV.16 e IV.17** também indicam a influência das flutuações da constante de rede, Δa , versus a composição. Enquanto que no caso $Al_xGa_{1-x}N$ estes desvios são pequenos quando comparados com a constante de rede média, eles não são desprezíveis nos casos das ligas $In_xAl_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$. Para uma composição intermediária de $x=0,5$, temos $\Delta a = 0,197 \text{ \AA}$ (para a liga $In_xAl_{1-x}N$) e $0,15 \text{ \AA}$ (no caso da liga $In_xGa_{1-x}N$). O que significa que o desvio

Figura IV.17. Parâmetro de rede versus a composição para a liga $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, para a temperatura de 950 K. As flutuações estão indicadas através das linhas tracejadas.

Figura IV.18. Comprimento das ligações entre os primeiros vizinhos (linha cheia) versus a composição para as ligas $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (a), $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (b) e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (c), para a temperatura de 950 K. As linhas tracejadas correspondem aos comprimentos das ligações de acordo com a Lei de Vegard [156]. Os quadrados [178] e círculos [179] correspondem a valores experimentais de EXAFS com as suas respectivas barras de erro.

quadrático médio da constante de rede é de cerca de 4,2% e de 3 %, respectivamente. Isto já acontece para uma liga aleatória sem qualquer decomposição.

Figura IV.19. Distância entre os segundos vizinhos (linha cheia) versus a composição para as ligas $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (a), $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (b) e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (c), para a temperatura de 950 K. Os quadrados [178] e círculos/triângulos [179] correspondem a valores experimentais de EXAFS com as suas respectivas barras de erro.

Neste ponto precisamos reformular a definição da equação (IV.52), generalizando-a para as distâncias entre os primeiros e segundos vizinhos, pois existem diferentes tipos de pares X-Y em um “cluster”. Assim temos,

$$d_{X-Y} = \frac{\sum_{j=0}^J x_j n_{X-Y}^j d_{X-Y}^j}{\sum_{j=0}^J x_j n_{X-Y}^j}, \quad (\text{IV.61})$$

onde d_{X-Y}^j e n_{X-Y}^j são, respectivamente, o comprimento e o número relativo de ligações X-Y dentro do “cluster” j. No nosso caso, se tomarmos por exemplo a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ temos:

Distâncias entre os primeiros vizinhos

j	“Cluster”	$n_{\text{In-N}}$	$n_{\text{Ga-N}}$	$n_{\text{Ga-N}} + n_{\text{In-N}}$
0	$\text{In}_0\text{Ga}_4\text{N}_4$	0	16	16
1	$\text{In}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	4	12	16
2	$\text{In}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	8	8	16
3	$\text{In}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	12	4	16
4	$\text{In}_4\text{Ga}_0\text{N}_4$	16	0	16
j		4j	4(4-j)	16

Assim, temos que $n_{\text{In-N}} = j/4$ e $n_{\text{Ga-N}} = (1-j)/4$, o que satisfaz a condição $n_{\text{In-N}} + n_{\text{Ga-N}} = 1$.

Distâncias entre os segundos vizinhos

J	“Cluster”	$n_{\text{In-In}}$	$n_{\text{Ga-In}}$	$n_{\text{Ga-Ga}}$	$n_{\text{In-In}} + n_{\text{In-Ga}} + n_{\text{Ga-Ga}}$
0	$\text{In}_0\text{Ga}_4\text{N}_4$	0	0	48	48
1	$\text{In}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	0	24	24	48
2	$\text{In}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	8	32	8	48
3	$\text{In}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	24	24	0	48
4	$\text{In}_4\text{Ga}_0\text{N}_4$	48	0	0	48
j		4j(j-1)	8j(4-j)	4(4-j)(3-j)	48

Assim, temos que $n_{\text{In-In}} = j(j-1)/1$, $n_{\text{Ga-In}} = j(4-j)/6$ e $n_{\text{Ga-Ga}} = (4-j)(3-j)/12$, o que satisfaz a condição $n_{\text{In-In}} + n_{\text{Ga-In}} + n_{\text{Ga-Ga}} = 1$.

As distâncias d_{X-Y} são obtidas através dos resultados para a otimização da energia total. Observamos nas **Figuras IV.18 (b) e (c)**, um acordo com a experiência para os dois comprimentos de ligação d_{X-N} ($X=\text{In}, \text{Al}$) e $d_{\text{Ga-N}}$ [178, 179]. A despeito de estarmos

usando DFT-LDA, a qual subestima o comprimento das ligações ($\sim 1\%$), há um acordo não só qualitativo, mas também quantitativo com resultados experimentais recentes obtidos através de absorção de raios-X de estrutura fina (EXAFS) para camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [178], como também, para ligas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ na estrutura “wurtzite” [179]. O mesmo acordo pode ser observado com outros cálculos recentes utilizando o método “Valence Force Field – VFF”, os quais utilizam aglomerados moleculares bastante grandes [160, 167]. A **Figura IV.18** mostra que a lei de Vegard não se aplica para os comprimentos das ligações das ligas $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. O acordo razoável da teoria com a experiência na **Figura IV.18** também indica a validade da aproximação de “clusters” utilizada.

As distâncias entre os segundos vizinhos d_{X-Y} ($X, Y = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) versus a composição estão mostradas na **Figura IV.19**. Podemos observar novamente que a Lei de Vegard não é válida. São observados três valores distintos. A magnitude de d_{X-Y} provém do raio covalente dos átomos no caso. Logo, observamos uma seqüência decrescente das distâncias In-In, In-Al e Al-Al, no caso (a) e, In-In, In-Ga e Ga-Ga no caso (b). Novamente, podemos observar um acordo com a experiência e teoria [160, 167, 178], especialmente se levarmos em conta as incertezas devidas às flutuações dos comprimentos e ao método (experimental) ou técnica utilizado para a determinação dos mesmos. Qualitativamente, o mesmo comportamento é observado para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. No entanto, as variações são muito menores, pois o descasamento entre os parâmetros de rede é menor, como explicado anteriormente. Novamente podemos observar um acordo entre experiência e teoria [160, 167, 179].

IV.5.4- Propriedades eletrônicas da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ não tensionada

Neste ítem estudamos as propriedades do “gap” fundamental no ponto Γ da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Através dos cálculos da energia total, pudemos obter também os autovalores e conseqüentemente a energia do “gap” dada pela diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução no ponto Γ , E_g . Infelizmente, como já sabemos os cálculos utilizando LDA subestimam o “gap”, sendo que correções de auto-energia de quasipartículas devem ser levadas em conta [53, 180]. No entanto, assumindo que estas correções variam linearmente com a composição, elas não irão interferir no valor obtido para o “bowing”, o coeficiente b na equação (IV.59) [181]. Desta forma,

iremos considerar os valores obtidos por nós através do nosso cálculo utilizando LDA para discutir a sua dependência com a composição.

Os resultados para a liga cúbica de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para três diferentes temperaturas estão mostrados na **Figura IV.20**, onde estão representados o “gap” de energia e o seu desvio quadrático médio, ΔE_g . A influência da temperatura é muito pequena. Há claramente um “bowing” do “gap” de energia. No intervalo de temperatura considerado, nós encontramos um valor pequeno para o “bowing”, com uma dependência

Figura IV.20. “Gap” fundamental de energia, E_g (a), e desvios rms, ΔE_g (b) para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ versus a composição para três temperaturas diferentes. Os círculos indicam as energias do “gap” fundamental calculadas para os “clusters” isolados. A curva para o “gap” foi deslocada linearmente com a composição fazendo-se coincidir os extremos com os “gaps” experimentais do GaN e InN.

praticamente linear com a temperatura $b = [0,68 + 0,02(T - 950K)/100K] \text{ eV}$. No entanto, como uma consequência de uma possível localização de buracos [136], o “bowing” é também dependente da composição

$$b(x) = \alpha - \beta x \quad (\text{IV.62})$$

onde

$$\alpha = [0,74 + 0,03(T - 950K)/100K] \text{ eV}$$

$$\beta = [0,10 + 0,02(T - 950K)/100K] \text{ eV}.$$

As flutuações do “gap”, isto é, os desvios quadráticos médios, os quais estão na parte de baixo da **Figura IV.20**, variam fortemente com a composição, apresentando um máximo em $x=0,37$ de $\Delta E_g \sim 0,75 \text{ eV}$. Podemos observar que mesmo a liga homogênea, isto é se tomarmos a composição em torno de $x=0,1$ ou $0,9$ (fora do “gap” de miscibilidade), ainda há uma grande influência das flutuações, o que significa que a energia do “gap” não está realmente fixa a um valor. Podem ocorrer desvios da medida da energia na média de cerca de 39 % para $x=0,1$. Vale notar, entretanto, que aqui também estes altos valores nas flutuações são obtidos na escala de “tamanho” dos “clusters” usados. Todavia, o comportamento (ou a tendência) nestas flutuações não irá mudar com o aumento dos “clusters”.

Os nossos resultados para o “bowing” possuem um acordo razoável com outros cálculos que utilizam DFT-LDA, dentre eles podemos citar Ref. (Kim e colaboradores – [182]) $b=0,69 \text{ eV}$, (van Schilfgaarde e colaboradores – [64]) $b=1,3 \text{ eV}$ e (Wright e Nelson – [169]) $b=1,0 \text{ eV}$. Há também resultados experimentais através de medidas de refletividade e elipsometria espectral que indicam também um “bowing” pequeno $b=1,0 \text{ eV}$ [183, 184] e $1,07 \text{ eV}$ [185]. No entanto por outro lado, há resultados que mostram um “bowing” muito maior, pelo menos para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com composições de índio $x < 0,2$. Resultados de espectroscopia de fotoreflexão extrapolando para a situação sem tensão [186], fotoluminescência [187] e espectroscopia de transmissão ótica [170] fornecem valores por volta de $3,8 \text{ eV}$. Outros cálculos de estrutura eletrônica confirmam estes valores de cerca de $3,2 \text{ eV}$, $3,4 \text{ eV}$ ou $3,8 \text{ eV}$ para $x < 0,2$ [170, 171].

Possíveis explicações para estas discrepâncias para o valor do “bowing”, apontadas na literatura, são:

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3533
ex. 1

- A determinação não muito precisa da composição média x por não se levar em conta a influência da tensão biaxial na constante de rede [170, 186]. Além do mais, há também uma clara tendência em se usar apenas um intervalo pequeno de x , $x < 0,2$, o que fornece valores maiores para o “bowing” [170, 186, 187]. Isto é observado também por nós em nossos cálculos;

- A fase hexagonal apresenta “bowing” maiores [64, 185].

A técnica de fotoluminescência e outras técnicas de espectroscopia ótica detectam valores menores para a energia dos “gaps”. Os nossos cálculos para os desvios rms da sua energia média do “gap”, ΔE_g , indicam que a posição do pico de fotoluminescência e a absorção poderiam ser reduzidos de ΔE_g (ver **Figura IV.20**). Desta forma, o “bowing” do “gap” resultante ($E_g - \Delta E_g$) seria aumentado substancialmente devido à grande variação de ΔE_g . Ao invés de $b = (0,74 - 0,10x)$ eV, nós estimamos $b = (5,14 - 2,59x)$ eV, o que resulta em um valor médio de $b = 4,88$ eV no intervalo $x=0-0,2$. Desta forma, explicamos as controvérsias dos resultados experimentais para o “bowing”.

A determinação teórica do “bowing” é influenciada também pelo procedimento de cálculo. Note na **Figura IV.20** que os “clusters” isolados, por exemplo $\text{In}_1\text{Ga}_3\text{N}$, podem ter “gaps” substancialmente menores do que a média configuracional da liga. O procedimento de se tomar a média, aumenta em valor absoluto o “gap” em cerca de 33 % com relação às energias dos “gaps” dos “clusters” isolados.

IV.5.5- Influência da tensão biaxial nas propriedades termodinâmicas e eletrônicas

Iremos nos ater aqui a estudar as ligas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, pois para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, devido ao pequeno descasamento do parâmetro de rede entre o AlN e GaN, as mudanças induzidas pela tensão nas propriedades desta liga devem ser similares aquelas já conhecidas para os compostos binários AlN e GaN.

IV.5.5.1-Liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: Diagrama de fase e “gap” de energia

Estudamos neste primeiro item dois tipos de tensão, as quais chamaremos de tensão homogênea e inhomogênea, descritas no item IV.3.4. A seguir discutiremos os resultados para cada caso.

- Distribuição homogênea da tensão biaxial

Na **Figura IV.21**, nós mostramos a influência da tensão biaxial sobre a energia livre de mistura para diferentes temperaturas. No cálculo, nós consideramos que a liga é homogeneamente tensionada, isto é, todos os “clusters” de diferentes j estão igualmente tensionados compressivamente de 1% e 5%, isto é, $\epsilon_{//} = -0,01$ e $-0,05$, respectivamente.

A **Figura IV.21** mostra que a energia livre de mistura é decrescida da quantidade da energia elástica devida ao “strain”. Há pelo menos uma tendência a valores mais negativos para a energia livre de mistura com o aumento da tensão. Conseqüentemente, o “gap” de miscibilidade também diminui, o que pode ser observado no diagrama de fase da **Figura IV.22**. Para uma tensão biaxial de -1% a temperatura crítica praticamente não muda, devido à pequena energia elástica. O diagrama de fase se torna ligeiramente mais assimétrico. No entanto, ocorrem mudanças drásticas para tensões biaxiais maiores, uma vez que a energia elástica é proporcional ao quadrado da tensão no plano $\epsilon_{//}$. No caso de uma tensão -5% a temperatura crítica é reduzida de cerca de 120 K.

Figura IV.21. Energia livre de mistura por par de átomos para a liga homogeneamente tensionada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com $\epsilon_{//} = 0,0$ (linha cheia), $-0,01$ (tracejada) e $-0,05$ (pontilhada).

Da mesma forma é diminuído o “gap” de miscibilidade e a região de decomposição espontânea, em particular para frações molares grandes de In. Nós podemos de fato falar que há uma tendência à supressão da separação de fase na liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ devido à tensão elástica.

Figura IV.22. Diagrama de fase T-x para a liga homogeneamente tensionada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Curvas binodais (linhas cheias) e spinodais (linhas tracejada e pontilhada).

Passemos agora aos resultados obtidos para as propriedades eletrônicas. De acordo com a expressão (IV.58) a tensão biaxial desloca e quebra a degenerescência das bandas que definem o “gap” fundamental de energia. Em nossos cálculos encontramos os valores de $c_{12}/c_{11} = 0,54$ (GaN) e $0,69$ (InN), os quais apresentam um excelente acordo com outros cálculos da literatura [90, 92, 162, 188, 189]. Utilizando o método proposto por Van de Walle [190] encontramos os valores para o “gap” de energia na presença de

tensão, bem como, os potenciais de deformação ($a_c - a_v$) e b_v , os quais estão apresentados na **Tabela IV.2**. Os nossos resultados concordam com os obtidos por outros cálculos [90, 92, 162, 189]. Logo, acreditamos que a presente teoria é capaz de descrever a influência da tensão na energia fundamental do “gap” em ligas ternárias.

Tabela IV.2. Potenciais de deformação (em eV) hidrostático, $a_c - a_v$, e de cisalhamento, b_v , para GaN e InN.

Nitreto	referência	$a_c - a_v$	b_v
GaN	Presente trabalho	-6,92	-1,67
	90	-6,4	-1,6
	162		-1,62
	189	-8,0	-1,7
	92	-7,4	
InN	Presente trabalho	-3,14	-1,37
	90	-3,0	-1,3
	189	-5,0	-1,2
	92	-2,2	

Os resultados obtidos para o “gap” de energia e para as flutuações ΔE_g estão apresentados na **Figura IV.23**. Para a temperatura de 950 K e uma tensão de -1% , nós encontramos um “bowing” $b = 1,16$ eV. Se considerarmos o “bowing” dependente de x , $b = \alpha - \beta x$, obtemos $\alpha = 0,81$ eV e $\beta = 0,39$ eV. Há portanto um aumento de 70% do “bowing”.

Figura IV.23. “Gap” de energia, E_g , (a) e flutuações no “gap”, ΔE_g , (b) para a liga homogeneamente tensionada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com $\epsilon_{//} = 0,0$ (linha cheia), $-0,01$ (tracejada) e $-0,05$ (pontilhada) para a temperatura de 950 K. As curvas para o “gap” foram deslocadas linearmente com a composição fazendo-se coincidir os extremos da curva sólida com os “gaps” experimentais do GaN e InN.

- Distribuição inhomogênea da tensão

Neste caso assumimos dois casos extremos $a_{//} = a_{\text{GaN}}$ e $a_{//} = a_{\text{InN}}$. O resultado está apresentado na **Figura IV.24**.

Figura IV.24. Energia livre de mistura por par de átomos versus a composição para a liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sob tensão inhomôgenea para duas temperaturas diferentes 700 e 950 K, onde $a_{//} = a_{\text{GaN}}$ (linha cheia) ou $a_{//} = a_{\text{InN}}$ (linha tracejada).

A tensão inhomôgenea influi fortemente na energia livre de mistura. Devido à energia elástica de cada “cluster” ser $\sim \epsilon_{j//}^2$, a energia interna de mistura é diminuída consideravelmente, até mesmo mudando de sinal, em comparação com a situação sem tensão (ver **Figura IV.21** – linhas cheias). A energia livre de mistura exibe somente um mínimo para uma fração intermediária x . Conseqüentemente, a energia livre de mistura é governada pelo termo da entropia, e a temperatura crítica T_c da liga tensionada inhomogeneamente se aproxima de valores pequenos quando comparada com as temperaturas de crescimento. Neste caso, então, a liga é estável para qualquer composição x , independente da temperatura. Concluindo, nós observamos uma completa supressão da separação de fase, quando simulamos tensões biaxiais, não homogêneas, situação mais

próxima daquela que ocorre em camadas das ligas crescidas sobre substrato de GaN (onde a tensão é de fato inhomogênea). Isto explica, por exemplo, porque em ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com $x = 0,3$ crescidas à temperatura de 1150 – 1200 K, sob tensão biaxial, não há evidência de separação de fase [163, 164]. Esta influência da tensão biaxial na separação de fase em amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ foi recentemente estudada pelo grupo experimental do LNMS, tendo sido diretamente comprovada a supressão da separação em amostras tensionadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, como será mostrado no item a seguir.

Figura IV.25. Razão da tensão macroscópica $-\epsilon_{\perp}/2\epsilon_{\parallel}$ versus a composição x . Linha cheia: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crescendo sobre GaN e linha tracejada: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crescendo sobre InN.

Como explicado anteriormente (seção IV.4), nós fixamos a constante de rede, por exemplo, no plano xy e encontramos a constante de rede $a_{\perp}$ para cada “cluster” minimizando a energia total. O valor médio de $a_{\perp}$ dado pela expressão (IV.37), juntamente com $a_{\parallel}$, pode ser comparado com a constante de rede $a = a(x)$ para a liga não tensionada e assim obtemos $\epsilon_{\parallel} = (a_{\parallel} - a)/a$ e $\epsilon_{\perp} = (a_{\perp} - a)/a$. Assumindo que a Lei de

Hooke ainda é válida (o que possivelmente não é verdade para cerca de 10 % de tensão para alguns “clusters”), a razão $-\epsilon_{\perp}/2\epsilon_{\parallel}$ define a razão c_{12}/c_{11} . Esta razão como função da composição está mostrada na **Figura IV.25**. Estas razões aumentam (diminuem) levemente com o aumento (diminuição) da fração molar de índio x para o crescimento sobre GaN (InN), sendo que as curvas apresentam um comportamento praticamente linear, o que resulta em duas importantes conclusões: a validade (i) do uso de “clusters” com 8 átomos e (ii) da distribuição inhomogênea da tensão em escala microscópica.

Outra influência significativa da tensão biaxial inhomogênea se dá na energia do “gap” [170, 176]. Na **Figura IV.26** está mostrada a média configuracional para o “gap” de energia, E_g , e suas respectivas flutuações (desvios rms), ΔE_g para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ considerando-se $a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$ e $a_{\parallel} = a_{\text{InN}}$. Para fins de comparação apresentamos também o “gap” de energia não tensionado. Sob tensão biaxial não compressiva ($a_{\parallel} = a_{\text{InN}}$) o “gap” fundamental de energia da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ diminui para qualquer composição, porém mais consideravelmente conforme temos uma concentração menor de In. Na presença de tensão biaxial compressiva ($a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$) o esperado aumento no valor do “gap” de energia só ocorre para pequenas concentrações de x , para composições maiores o caráter do InN começa a dominar e há uma diminuição no valor do “gap” de energia. Este fato decorre do pequeno valor absoluto do potencial de deformação hidrostático em comparação com o de cisalhamento, bem como o fato de não termos mais a validade da lei de Hooke para tensões grandes, o que ocorre já para concentrações de In próximas de 0,2. Notamos também através da **Figura IV.26** que o comportamento do “gap” de energia, tanto para o caso compressivo como para o caso distendido, acarreta em mudança no valor do “bowing”. As curvas $E_g = E_g(x)$ se tornam mais lineares quando comparadas com o caso não tensionado. Em geral, o valor do “bowing” é menor para o caso tensionado, encontramos o valor $b=0,54$ no caso de $a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$ e 0,26 para $a_{\parallel} = a_{\text{InN}}$. Este fato está de acordo com outros trabalhos da literatura, que indicam que o valor do “bowing” deve aumentar no caso onde extrapolamos para a situação não tensionada [170, 186], bem como está de pleno acordo, apresentando o mesmo comportamento, com outro cálculo recente, sendo este para a estrutura “wurtzite”, onde também é estudado e calculado o efeito da tensão biaxial no valor do “gap” de energia [176]. Vale ressaltar que para a estrutura “wurtzite” há também diversos estudos experimentais que indicam o mesmo comportamento por nós encontrado [176], infelizmente não há até o momento estudos feitos para a estrutura cúbica. A **Figura IV.26** também indica outro efeito interessante da

tensão biaxial. Independente do sinal (compressiva ou não) as flutuações do “gap” de energia são em geral reduzidas. Em particular, há uma maior diminuição no caso $a_{//}=a_{\text{InN}}$. Para composições intermediárias $x=0,5$ o desvio rms é reduzido cerca de 36% do valor para o caso não tensionado. No caso da tensão compressiva ($a_{//}=a_{\text{GaN}}$) este efeito é bem menor, podendo até ocorrer um aumento para grande concentrações de In.

Figura IV.26. “Gap” de energia, E_g , (a) e flutuações no “gap”, ΔE_g , (b) para a liga inhomogeneamente tensionada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com $a_{//}=a$ (de acordo com a lei de Vegard) (linha cheia), $a_{//}=a_{\text{GaN}}$ (linha pontilhada) e $a_{//}=a_{\text{InN}}$ (linha tracejada) para a temperatura de 950 K. As curvas para o “gap” foram deslocadas fazendo-se coincidir os extremos da curva sólida com os “gaps” experimentais do GaN e InN.

IV.5.5.2-Comparação com os resultados experimentais obtidos pela caracterização de amostras no grupo LNMS do IFUSP: confirmação da supressão da separação de fase em ligas tensionadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

As amostras analisadas foram crescidas por MBE. Os filmes foram depositados à temperatura de crescimento de 600 °C e após o crescimento de InGa_xN um “cap layer” de GaN foi depositado. A estrutura final consiste em, uma heteroestrutura de GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN. Foram produzidas camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ completamente relaxadas e tensionadas com composição de $x \approx 0,4$. As espessuras das camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ são de 30 nm e 3 nm. A **Tabela IV.3** mostra as características de cada amostra. Para determinar se as amostras estavam tensionadas ou não, foram realizadas medidas de “High Resolution X-ray Diffraction (HRXRD)” [19].

Tabela IV.3 Características das amostras. L_w é a espessura da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e o fato de ser relaxada ou não se refere também à camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Amostra	#436	#437	#438	#439
L_w (nm)	30	3	30	3
	relaxada	tensionada	relaxada	tensionada

A **Figura IV.26.** mostra o mapeamento do espaço recíproco das amostras #436 e #437 (as amostras #438 e #439 apresentam resultados similares) feito através da distribuição da intensidade dos raios-X espalhados no espaço recíproco. Nós podemos identificar na **Figura IV.26-a)**, os “spots” associados à camada “buffer” de GaN, ao “cap layer” e às camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Podemos observar um “spot” menos intenso, o qual está relacionado ao $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com maior quantidade de In. Esta fase rica é resultado da separação de fase derivada da decomposição spinodal, como já foi explicado anteriormente no caso não relaxado (item IV.5.2.2). Na figura também estão indicados os pontos relativos ao InN totalmente tensionado e relaxado. As linhas cheias mostram as posições calculadas das reflexões de Bragg das camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tensionadas e relaxadas, se variarmos a composição. As linhas tracejadas mostram a posição das reflexões de Bragg para a camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parcialmente tensionada para uma dada

composição. O mapeamento do espaço recíproco da amostra #436 mostra as reflexões de Bragg da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com duas composições diferentes ($x = 0,33 \pm 0,03$ e $0,54 \pm 0,03$). Estas composições da liga são obtidas pela medida das constantes de rede perpendiculares através da Lei de Vegard considerando os efeitos da tensão nas camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. A posição do pico correspondente a $x = 0,33$ revela que o grau de relaxação nesta camada é cerca de 50 %, enquanto que o parâmetro de rede no plano da fase rica em In ($x = 0,54$) é quase igual ao do GaN, o que mostra que a camada está completamente tensionada.

Figura IV.26. Mapeamento do espaço recíproco das reflexões assimétricas de Bragg das amostras (a)#436 e (b)#437, especificadas na **Tabela IV.3**.

Uma vez que a camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ da amostra #437 tem somente 30 Å de espessura, a intensidade da reflexão de Bragg é baixa. Contudo, uma análise cuidadosa do número de linhas revela somente uma intensidade máxima a qual está indicada na **Figura IV.26-b**). Desta posição a composição de In encontrada é $x = 0,45 \pm 0,03$. O parâmetro de rede no plano, $a_{//}$, é igual ao do GaN indicando que a camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ está totalmente tensionada.

Ou seja, resumindo, não temos separação de fase para as amostras totalmente tensionadas (inhomogênea), tendo sido observada somente uma composição de In para a

camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, enquanto que para as amostras não tensionadas observamos a separação de fase da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Este resultado está de pleno acordo com os cálculos por nós realizados, onde previmos a total supressão da separação de fase em ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ inhomogeneamente tensionadas, como foi explicada no ítem anterior.

Esta parte de nosso trabalho foi um exemplo de como a teoria pôde ajudar na interpretação de dados experimentais, e como é possível e produtivo o trabalho em conjunto da teoria e experiência.

IV.5.5.3-Liga de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: Diagrama de fase

Apesar de para a liga de InGaN termos estudado dois tipos de tensão, homogênea e inhomogênea, estudaremos neste caso, apenas o caso de distribuição inhomogênea da tensão, pois o mesmo pode ser comparado imediatamente à experiência.

Neste caso assumimos $a_{//}=a_{\text{GaN}}$. O resultado está apresentado na **Figura IV.27**.

Observamos que da mesma forma que no caso da liga de InGaN , para a liga de InAlN , a energia livre exibe somente um mínimo para uma fração intermediária x . Conseqüentemente, a energia livre de mistura é governada pelo termo da entropia e a temperatura crítica T_c da liga tensionada inhomogeneamente se aproxima de valores pequenos quando comparada com as temperaturas de crescimento. Neste caso, então, a liga é estável para qualquer composição x , independente da temperatura. Concluindo, nós observamos uma completa supressão da separação de fase, quando simulamos tensões biaxiais, não homogêneas, situação mais próxima daquela que ocorre em camadas das ligas crescidas sobre substrato digamos de GaN (onde a tensão é de fato inhomogênea).

Podemos observar através dos cálculos realizados para a liga de InAlN que a mesma apresenta o mesmo comportamento e é influenciada da mesma maneira pela tensão biaxial do que a liga de InGaN . No entanto, apresenta flutuações com intensidade maiores do que a liga de InGaN , o que pode ser proveniente do fato do descasamento do parâmetro de rede entre o InN e AlN ser maior do que o InN e GaN . Outro fato a se ressaltar é que a temperatura crítica é cerca de 200K maior do que no caso do InGaN , apresentando portanto, uma região maior para o “gap” de miscibilidade. Estes resultados

podem ser bastante úteis para guiar futuras experiências, em especial o fato da separação de fase ser suprimida com a tensão biaxial.

Figura IV.27. Energia livre de mistura versus a composição para a liga $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sob tensão inhomogênea para três temperaturas diferentes, onde $a_{//} = a_{\text{GaN}}$.

IV.5.6- Influência da tensão biaxial nas propriedades estruturais das ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: comprimentos e ângulos de ligação

Nesta seção estudaremos o comportamento do comprimento das ligações e ângulos nas ligas de InGaN e InAlN na presença de tensão biaxial.

IV.5.6.1. Introdução

O crescimento epitaxial de heteroestruturas tensionadas abriu um novo campo na tecnologia de semicondutores permitindo o crescimento de heteroestruturas formadas por

materiais com diferentes constantes de rede e “gaps” de energia. Como exemplo disso podemos citar as próprias heteroestruturas formadas com os nitretos. Uma camada epitaxial tensionada pode ser crescida sobre um substrato com diferente parâmetro de rede, sendo que a sua espessura deve estar abaixo de um certo valor crítico. Neste caso, a tensão devido ao descasamento de rede é acomodada elasticamente por uma distorção tetragonal da camada crescida, satisfazendo assim o crescimento pseudomórfico. Se a espessura da camada excede o valor crítico, a tensão é diminuída através da formação de deslocamentos, por exemplo. Uma descrição microscópica da estrutura da camada epitaxial tensionada pode fornecer informações úteis nos mecanismos de distribuição da tensão, os quais afetam o crescimento pseudomórfico.

Para as ligas de InAlN e InGaN, já no caso não tensionado, i. e., sem que haja uma tensão externa aplicada, temos uma distorção do comprimento das ligações e dos ângulos entre elas, a qual é proveniente do fato de termos uma grande diferença dos comprimentos das ligações entre In-N e X-N ($X = \text{Ga}$ ou Al). Há diversos estudos na literatura sobre o comportamento dos comprimentos das ligações para o caso do InGaN, mas nenhum para o caso do InAlN. Porém, no caso onde há tensão externa aplicada, como por exemplo a tensão biaxial no crescimento pseudomórfico, não há nenhum estudo na literatura relatado até então para os comprimentos das ligações, como também para os ângulos entre elas. A análise teórica da estrutura atômica destas ligas é indispensável para o entendimento da estabilidade das mesmas, uma vez que a entalpia de mistura é igual a energia da tensão devida às distorções dos comprimentos das ligações e dos ângulos entre as mesmas.

Nesta seção, estudaremos o efeito da tensão biaxial proporcionado pelo crescimento pseudomórfico das ligas de InGaN e InAlN sobre GaN, a fim de dar uma interpretação microscópica de possíveis medidas de EXAFS em heteroestruturas tensionadas de InGaN/GaN e InAlN/GaN. EXAFS é uma das poucas técnicas capazes de medir as distâncias atômicas num material.

IV.5.6.2-Resultados para os ângulos entre as ligações, na ausência da tensão biaxial

Neste ítem, mostraremos os resultados obtidos somente para os ângulos entre as ligações para as ligas de InGaN e InAlN, uma vez que os resultados para o comprimento das ligações já foram mostrados no ítem IV.5.3 (**Figuras. IV.18 e IV.19**).

Como foi dito anteriormente, precisamos reformular a definição da média configuracional, generalizando-a para as distâncias entre os primeiros e segundos vizinhos (pois existem diferentes tipos de pares X-Y em um “cluster”), as quais são dadas então pela equação (IV.61). Da mesma forma, tivemos que reformular a definição da média configuracional, generalizando-a para os ângulos, pois devido à relaxação dos átomos, existem diferentes ângulos dentro da célula. Assim temos,

$$\theta_{X-Y-Z} = \frac{\sum_{j=0}^J \sum_{k=1}^{N_j} x_j n_{X-Y-Z}^{kj} \theta_{X-Y-Z}^{kj}}{\sum_{j=0}^J \sum_{k=1}^{N_j} x_j n_{X-Y-Z}^{kj}}, \quad (\text{IV.63})$$

onde podemos entender a expressão acima da seguinte maneira: para cada tipo de “cluster” j, temos diferentes valores para o ângulo $X\hat{Y}Z$, θ_{X-Y-Z}^{kj} , que por sua vez podem ser agrupados em N_j grupos com n_{X-Y-Z}^{kj} elementos.

Os ângulos entre os átomos são obtidos através do conhecimento das posições dos mesmos nos diversos “clusters”. A **Figura IV.28** mostra a média configuracional para os diversos ângulos como função da composição, na ausência de tensão biaxial, para as ligas de InAlN(a) e InGaN(b).

Através da **Figura IV.28**, observamos que os ângulos entre as ligações, θ 's, estão distribuídos no intervalo de 109,47 (ângulo entre ligações tetraédricas - θ_0) $\pm$ 9 graus. A distribuição dos ângulos deve ser entendida em termos da tensão e relaxação locais, as quais não são obviamente centrosimétricas. Os ângulos entre as ligações podem ser categorizados em N-In-N, N-Ga-N (ou N-Al-N), In-N-In, In-N-Ga (ou In-N-Al) e Ga-N-Ga (ou Al-N-Al). Observamos que os ângulos N-In-N e N-Ga-N (ou N-Al-N) possuem o

valor constante de aproximadamente $109,47^\circ$ (θ_0) com relação à composição. Já os valores médios para os ângulos X-N-X (X=In, Ga ou Al) não são constantes com a composição, apresentando um comportamento crescente com x. Em linhas gerais podemos afirmar que:

- a) O ângulo In-N-In: possui valor $\theta < \theta_0$ para qualquer $x < 1$ e $\theta = \theta_0$ para $x = 1$, o que é óbvio, pois $x = 1$ se trata do “bulk” de InN;
- b) O ângulo In-N-Ga (In-N-Al): possui valor $\theta < \theta_0$ para $x < 0,5$, $\theta = \theta_0$ para $x = 0,5$ e $\theta > \theta_0$ para $x > 0,5$. O que se deve ao fato de que para $x = 0,5$ há uma compensação entre Ga (Al) e In tal que as ligações são tetraédricas;
- c) O ângulo Ga-N-Ga (Al-N-Al): possui valor $\theta > \theta_0$ para qualquer $x > 0$ e $\theta = \theta_0$ para $x = 0$, novamente porque se trata do “bulk” de GaN (AlN).

Esta ordem $\text{Ga-N-Ga} > \text{Ga-N-In} > \text{In-N-In}$, bem como a sua magnitude com relação a θ_0 , pode ser entendida da seguinte maneira: quando um átomo de In substitui um átomo de Ga numa rede de GaN a fim de fazer a liga, os quatro N primeiros vizinhos tendem a se afastar do In, a fim de aumentar o tamanho da ligação In-N em relação ao Ga-N (ou Al-N numa rede de InAlN). Devido ao deslocamento dos átomos de N, o ângulo In-N-Ga (In-N-Al) se torna menor do que o ângulo Ga-N-Ga (Al-N-Al) e menor que θ_0 para $x < 0,5$ e maior para $x > 0,5$, enquanto que o ângulo Ga-N-Ga, conseqüentemente, torna-se maior do que θ_0 , uma vez que o mesmo só é igual a θ_0 no caso do GaN (AlN) puro. Quando o átomo de nitrogênio se liga a dois átomos de In, o átomo de N se desloca ainda mais, tornando o ângulo In-N-In ainda menor. Por outro lado, a subrede de cátions não se desloca devido às suas ligações à quatro átomos equivalentes de N, deixando os ângulos N-In-N e N-X-N (X=Al ou Ga) fixos em θ_0 .

Figura IV.28. Ângulos entre as ligações, θ , para as ligas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (a) e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (b) versus a composição. Assumimos a temperatura de $T = 950$ K.

Poderíamos pensar que o fato destes últimos resultados N-X-N e N-In-N estarem praticamente fixos a θ_0 , fosse decorrente de termos uma célula pequena (8 átomos), o que faria com que a subrede de N não relaxasse, necessitando portanto de uma célula maior. Porém, existe na literatura um estudo recente, referente ao $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, o qual utiliza de 592 a 13.000 átomos por célula e obtém o mesmo resultado [160]. O que mostra que não é necessário utilizar células muito grandes e que o nosso modelo é adequado para o estudo estrutural da liga, bem como de sua estabilidade e estrutura eletrônica.

Observamos, porém, que apesar das duas ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ apresentarem o mesmo comportamento e possuírem as mesmas características com relação aos ângulos, a variação dos mesmos é maior para o caso do $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ do que para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, o que é facilmente compreendido se lembrarmos que a diferença entre o comprimento das ligações segue a ordem $\text{Al-N} < \text{Ga-N} < \text{In-N}$, ou seja, há uma maior diferença entre os comprimentos das ligações do Al-N para o In-N do que do Ga-N para o In-N e, conseqüentemente, uma maior diferença entre os ângulos.

IV.5.6.3-Resultados obtidos com tensão biaxial inhomogênea

Neste item, estudaremos a influência da tensão biaxial no comportamento microscópico da liga, ou seja, nos comprimentos das ligações e ângulos entre elas. Analisaremos, como foi dito na introdução, o caso da tensão biaxial inhomogênea, a qual corresponde à simulação do crescimento biaxial sobre GaN, ou seja, consideraremos $a_{||}=a_{\text{GaN}}$.

a) Comprimento das ligações

Na **Figura IV.29** mostramos os resultados obtidos por nós para o comprimento das ligações para os primeiros vizinhos, d_{X-N} ($X=\text{Ga}, \text{In}$) para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sem tensão (a) e com tensão (b), comparados com resultados obtidos por experiências de EXAFS em $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crescido sobre Si(100) oxidado [178]. Na **Figura IV.30** mostramos os resultados para a liga de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Nas **Figuras IV.31 e IV.32** apresentamos os resultados obtidos para as distâncias entre os segundos vizinhos com e sem tensão para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, respectivamente.

Ao compararmos os resultados obtidos teoricamente com os experimentais, é necessário lembrarmos que a aproximação LDA sempre subestima o comprimento das ligações (tipicamente de 1%, o que significa no nosso caso de 0,2 Å). Logo, se as curvas teóricas concordarem exatamente com as experimentais, os pontos das curvas teóricas corrigidas ficariam acima das experimentais.

Outro ponto a ser notado é que os resultados experimentais devem estar entre as curvas obtidas sem tensão e completamente tensionados, abrangendo portanto todo o espectro de amostras de InGa_{1-x}N.

Podemos observar através das figuras os seguintes resultados:

♦ Primeiros vizinhos (ver Figuras IV.29 e IV.30)

- ♦ Em geral há uma contração do comprimento das ligações com relação ao caso não tensionado, sendo que este resultado já foi observado para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [191, 192]. Devemos notar porém, que a mesma é mais significativa para o caso In-N do que para Ga-N, o que significa que o crescimento pseudomórfico de InGa_{1-x}N sobre

um “buffer” de GaN (001) com uma constante de rede menor resulta numa tensão do comprimento da ligação que é acomodada principalmente por uma distorção do maior comprimento de ligação, o In-N, do que pelo menor Ga-N.

- ♦ InGaN tensionado: observamos uma compressão do comprimento das ligações que é devida ao fato da expansão na direção z ser menor do que a contração na direção x-y (razão de Poisson menor do que 1).

Comparando os resultados com os experimentais, observamos que há um bom acordo para In-N para $x < 0,8$, estando porém o valor para $x=1$ distante da curva (ver região A do gráfico). Este resultado para $x=1$ é facilmente explicado se lembrarmos que uma amostra de InN “bulk” é não tensionada, ou seja, este ponto deve concordar com o comprimento das ligações para o In-N não tensionado e realmente discordar do tensionado.

Figura IV.29. Comprimento das ligações, d_{X-N} (com $X=\text{Ga}, \text{In}$), para as ligas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sem tensão (a) e com tensão (b) versus a composição. Assumimos a temperatura de $T = 950 \text{ K}$. A região hachurada A está descrita no texto. Os quadrados pretos se referem aos dados experimentais da Ref. [178].

É por este motivo que já explicitamos acima que os resultados experimentais devem estar entre as curvas para o caso tensionado e não tensionado.

- ♦ InAlN tensionado: observamos que para o comprimento das ligações entre In-N, obtemos o mesmo comportamento que o observado para a liga de InGaN. Já para Al-N, observamos que o mesmo é maior do que para o caso não tensionado para a região rica em In, e menor para a região rica em Al. Neste caso não há experiências até então relatadas.

Figura IV.30. Comprimento das ligações, d_{X-N} (com $X=Al, In$), para as ligas de $In_xAl_{1-x}N$ sem tensão (a) e com tensão (b) versus a composição. Assumimos a temperatura de $T = 950$ K.

- ♦ Segundos vizinhos (ver Figuras IV.31 e IV.32)

- ♦ As distâncias entre os átomos no plano paralelo estão praticamente fixas pela constante de rede $a_{||}=a_{GaN}$, o que pode ser observado pelas linhas horizontais por

volta de 3,15 Å nos gráficos das Figuras IV.31(b) e IV.32(b). E, conseqüentemente, ocorre uma expansão da constante de rede perpendicular, como no caso anterior.

- ♦ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: há para esta liga uma compressão em x-y e uma expansão em z. Ou seja, há um aumento das distâncias fora do plano de crescimento (001) (“out-of-plane”). Observamos também que os desvios aumentam com a composição de In, o que se deve ao fato da tensão também aumentar com o aumento da concentração de In.

Figura IV.31. Distâncias entre os segundos vizinhos para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (representadas pelas linhas sólidas) para os casos sem tensão (a) e com tensão (b). Os quadrados pretos são relativos à experiência de EXAFS [178]. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos. Assumimos a temperatura de 950K. Na parte (b) notamos linhas praticamente constantes correspondentes às distâncias entre os átomos no plano paralelo.

- ♦ $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: neste caso, como o crescimento se dá sobre GaN, há para pequenos x, uma expansão em x-y, seguido de uma compressão para x maiores. Logo, na direção z temos um comportamento que vai de compressão para expansão conforme o crescimento de x, correspondendo assim à mudança nas distâncias “out-of-plane”.

- ♦ Em ambas as ligas, observamos novamente que o efeito da distorção é maior para o In-In.

Figura IV.32. Distâncias entre os segundos vizinhos para a liga de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (representadas pelas linhas sólidas) para os casos sem tensão (a) e com tensão (b). Assumimos a temperatura de 950K. Na parte (b) notamos linhas praticamente constantes correspondentes às distâncias entre os átomos no plano paralelo.

b) Ângulos entre as ligações

Os ângulos entre as ligações como função da composição estão mostrados nas Figuras IV.33 e IV.34 para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, respectivamente.

Figura IV.33. Ângulos entre as ligações para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ relativos aos átomos do "out-plane"(a) e "in-plane"(b). Assumimos a temperatura de 950K.

Figura IV.34. Ângulos entre as ligações para a liga de InAlN relativos aos átomos do "out-plane"(a) e "in-plane"(b). Assumimos a temperatura de 950K.

A mudança dos ângulos com relação ao caso não tensionado é facilmente compreendido em termos do tensor de deformação. Desta forma dividimos os resultados obtidos para os ângulos em dois grupos: os relativos aos átomos pertencentes ao plano (001) – “in-plane” - e os demais – “out-plane”. Para uma melhor compreensão fizemos também uma figura ilustrativa (**Figura IV.35**), na qual representamos os átomos pertencentes ao plano (001) como sendo In, Ga e Al.

- ♦ **“in-plane”** (**Figuras IV.33 e IV.34**): os ângulos estão mais ou menos fixos devido ao parâmetro de rede fixo do GaN. Sendo que obedecem a seguinte ordem Ga-N-Ga > In-N-Ga > In-N-In (e Al-N-Al > Al-N-In > In-N-In). Além disso, Ga-N-Ga possui $\theta \approx \theta_0$ ($109,47^\circ$) (para o caso do InGaN) e Al-N-Al possui $\theta > \theta_0$ ($109,47^\circ$) (para o caso do InAlN), pois $a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$. Este comportamento é facilmente entendido se levarmos em conta novamente os comprimentos das ligações In-N, Ga-N (ver **Figura IV.35**).

Figura IV.35. Ilustração das ligações entre os átomos de Al-N, Ga-N, In-N e conseqüentemente com os ângulos entre elas, quando os átomos de Ga, Al e In pertencem ao “in-plane”. Note que a constante de rede “in-plane” (perpendicular à direção de crescimento, ou seja plano (001)) está fixa e é igual à constante de rede do GaN.

- ♦ **“out-plane”** (**Figuras IV.33 e IV.34**): variam com a composição no sentido crescente, conforme a relaxação perpendicular, ou seja, aumentando a concentração de índio, aumenta também a tensão, correspondendo portanto a um aumento dos ângulos relativos aos átomos “out-plane” (isto pode também ser

observado através da **Figura IV.35**). A ordem obedece a mesma regra que para os ângulos “in-plane”.

Através da **Figura IV.35**, podemos notar que o comprimento das ligações segue a ordem $\text{In-N} > \text{Ga-N} > \text{Al-N}$, e temos o parâmetro de rede fixo $a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$. Então, temos no caso do Ga-N-Ga o ângulo correspondente à ligação tetraédrica, quando nós colocamos um átomo de In o átomo de nitrogênio tende a se afastar, tornando a ligação $\text{In-N} > \text{Ga-N}$, refletindo no fato do ângulo $\text{In-N-Ga} < \text{Ga-N-Ga}$. Quando colocamos dois átomos de In, observamos que o ângulo In-N-In , torna-se ainda menor. O oposto ocorre quando colocamos um átomo de Al, pois a ligação Al-N é menor do que Ga-N , o que faz com que o ângulo aumente, ou seja, $\text{Al-N-Al} > \text{Al-N-In} > \text{In-N-In}$.

IV.6- Diagramas de fase das ligas de nitretos envolvendo boro: $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

As **Figuras IV.36 e IV.37** mostram os diagramas de fase para as ligas de $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, respectivamente. Através das figuras podemos concluir que é praticamente impossível crescer uma liga aleatória baseada em boro, pelo menos no caso não tensionado.

Ambos os sistemas $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ possuem temperaturas críticas muito altas, cerca de 9500K. Para temperaturas em torno da temperatura de crescimento destes sistemas ($\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: 965 até 1025K, $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: 1325K) [46-48], observamos que há separação de fase para um intervalo grande da composição, sendo que para $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, considerando $T=1000\text{K}$, há decomposição spinodal para $0,028 < x < 0,995$ e binodal para $x > 0,0076$, e para o $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, considerando $T=1300\text{K}$, há decomposição spinodal para $0,084 < x < 0,949$ e binodal para $x > 0,02$. Isto significa que pode haver incorporação de boro, dependendo das condições de crescimento, até 2,8% para a liga de $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ e até 8,4% para a liga de $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Na literatura até onde sabemos há poucos trabalhos relativos ao crescimento destas ligas [46-50] e nenhum trabalho teórico. De acordo com os mesmos, parece ser

possível a incorporação de pequenas quantidades de boro ($B_xGa_{1-x}N$ no máximo 2% [48], $B_xAl_{1-x}N$ variando de 1% a 6% [46, 48]), sendo que para quantidades maiores de boro há a formação de fases ricas em boro. Na referência 48 os autores utilizam como substrato a safira e como “buffer layer” o AlN, e revelam que os filmes de $B_xGa_{1-x}N$ e $B_xAl_{1-x}N$ crescem como fase única, isto é, não são policristalinos, porém com simetria hexagonal. Nesta referência, há indicações de que o boro pode ser incorporado até 2% no $B_xGa_{1-x}N$ e até 6% no $B_xAl_{1-x}N$. No caso do $B_xGa_{1-x}N$, eles observaram que apesar dos parâmetros do MBE predizerem uma incorporação maior do que 8%, as medidas de raios-X mostraram que até 2% é possível de se obter uma estrutura cristalina única, e aparentemente a amostra possui 8% de boro, porém somente 2% no sítio substitucional, enquanto que o restante poderia estar no sítio intersticial. As conclusões experimentais sobre as ligas contendo boro assumem uma liga aleatória ideal e a validade da lei de Vegard. No entanto, é óbvio que uma pequena quantidade de BN, extremamente tensionado, dentro de uma matriz de AlN ou GaN poderia produzir uma tensão compressiva na matriz, reduzindo assim, a constante de rede média, como numa liga.

Figura IV.36. Diagrama de fase T-x para a liga de $B_xGa_{1-x}N$.

Já na referência 46 há indicações de que filmes de $B_xAl_{1-x}N$ podem ser crescidos como uma fase única para composições não excedentes a 1%, e indicam que para concentrações maiores, há a formação de BN na fase hexagonal. Enquanto que para o $B_xGa_{1-x}N$, os autores afirmam ter conseguido dissolver 5-7% de B em GaN, sendo que para esta liga, eles não fornecem detalhes, uma vez que no trabalho o objetivo é tentar crescer $B_xAl_{1-x}N$.

Vale ressaltar, que estas situações, onde há incorporação do boro em outros sítios que não o substitucional, não são cobertas no nosso modelo teórico. Porém, podemos observar que os nossos resultados teóricos concordam plenamente com os resultados experimentais, explicando o porquê da dificuldade em se crescer estas ligas, sendo possível somente para concentrações muito baixas de boro. O que torna este resultado, como dissemos anteriormente, extremamente importante do ponto de vista experimental.

Figura IV.37. Diagrama de fase T-x para a liga de $B_xAl_{1-x}N$.

Apenas ilustrativamente, a fim de compararmos os resultados obtidos para o $B_xGa_{1-x}N$ e $B_xAl_{1-x}N$, colocamos os diagramas de fase para os dois casos num mesmo gráfico (ver **Figura IV.38**). Podemos observar que a temperatura crítica nos dois casos é

muito próxima, sendo que o diagrama está deslocado para altas composições no caso do $B_xGa_{1-x}N$ em relação ao $B_xAl_{1-x}N$. Para temperaturas ao redor de 1000K não há muita diferença entre os dois para pequenos valores de x . Porém, para valores de x próximos a 1 (um) observamos que a possibilidade de se crescer a liga é menor para o caso do $B_xGa_{1-x}N$, o que faz com que este tenha um “gap” de miscibilidade maior do que o do $B_xAl_{1-x}N$ para temperaturas ao redor da de crescimento. Pelo gráfico é possível também concluir que a principal diferença encontrada para a solubilidade do boro (2% e 8%) provém da temperatura de crescimento e não da diferença entre os diagramas de fase.

Figura IV.38. Diagrama de fase T-x para as ligas de $B_xAl_{1-x}N$ (linha cheia) e $B_xGa_{1-x}N$ (linha tracejada).

V

Conclusão Geral

Neste trabalho foram efetuados estudos importantes e pioneiros sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas dos nitretos e de suas ligas, através de dois métodos de primeiros princípios distintos, o FLAPW e o pseudopotencial combinado com a aproximação quasequímica generalizada.

Na primeira parte apresentamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos nitretos do grupo-III, BN, AlN, GaN e InN, na sua fase cúbica e do silício. Para tal, utilizamos o método FLAPW dentro da aproximação DFT-GGA. Foram obtidos resultados para os parâmetros de rede de equilíbrio, bulk moduli e energias relativas ao “splitting” de spin-órbita, os quais foram comparados com valores obtidos através de outros cálculos e dados experimentais disponíveis na literatura e apresentaram um acordo excelente. Foram obtidas também as estruturas de bandas e os respectivos parâmetros da massa efetiva e de Luttinger para todos os materiais exceto para o InN, visto que o mesmo apresenta valor negativo para o “gap” de energia. Os cálculos realizados para o Si, para o qual há diversos dados na literatura, apresentaram uma excelente concordância, afirmando a confiabilidade de nossos resultados para os nitretos do grupo-III. Particularmente para o BN, até onde sabemos esta foi a primeira vez que se obteve os parâmetros da massa efetiva e de Luttinger. Vale ressaltar também, que os resultados obtidos serão úteis para investigações teóricas em poços quânticos e super-redes de nitretos do grupo-III, as quais utilizam a teoria de Luttinger-Kohn acoplada com o método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$.

Na segunda parte, estudamos a estrutura eletrônica das impurezas de Mg e In em c-GaN utilizando o método FLAPW dentro da aproximação DFT-GGA. Estudando a impureza de Mg em GaN, obtivemos que o sítio mais favorável é o substitucional ao Ga, enquanto que os sítios substitucional ao nitrogênio e no interstício tetraédrico, apresentam uma alta energia de formação, sendo portanto, desfavoráveis. Logo, estudamos a impureza de Mg no sítio do Ga, nos estados de carga neutro e negativo, incluindo efeitos de relaxação, onde foram levados em conta deslocamentos dos primeiros e segundos

vizinhos. Obtivemos o valor de 190 meV para o deslocamento de Frank-Condon da energia térmica. Este resultado explica recentes experiências de fotoluminescência à baixa temperatura e medidas de efeito Hall, as quais apresentam o valor de (120 ± 50) meV para a diferença de energia obtida através dos dois métodos. Com este resultado, concluímos que os primeiros e segundos vizinhos da impureza de Mg sofrem relaxações no sentido de se afastarem da impureza, as quais possuem um papel importante na determinação das energias do centro aceitador. No cálculo relativo à impureza de In, concluímos que a mesma não atua como impureza, mas que a incorporação de índio em GaN, mesmo que em pequenas quantidades possui comportamento de liga.

Na terceira parte, nós apresentamos uma combinação de diferentes métodos para realizar um estudo rigoroso das propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas das ligas envolvendo os nitretos do grupo-III, InGa₂N, AlGa₂N, InAlN, BGaN e BAlN. Em todos os casos, exceto nas ligas envolvendo boro, estudamos a influência da tensão biaxial. Nós combinamos o método de expansão de “clusters” através da aproximação quasequímica generalizada (“Generalized Quasichemical Approximation –GQCA”) com cálculos “ab initio” DFT-LDA. Utilizamos cubos e cubos deformados com oito átomos como “clusters” básicos. Eles possuem uma vantagem da superfície ser quimicamente ordenada devido aos segundos vizinhos do átomo central de nitrogênio serem formados também por nitrogênio. A estatística dos “clusters” foi descrita pelo método GQCA, o qual introduziu a dependência com a temperatura para as frações de “clusters”. A energia total de cada “cluster” foi calculada através do método pseudopotencial de ondas planas para as constantes de rede de equilíbrio de cada “cluster”. A média configuracional é dada portanto, por uma soma sobre as quantidades características de cada “cluster” pesadas pela fração de cada um. A tensão biaxial foi levada em conta fixando-se a constante de rede do plano de crescimento. Para a liga de InGa₂N, levamos em conta dois tipos de tensão biaxial, as quais chamamos de homogênea e inhomogênea, onde a tensão de cada “cluster” era igual ou diferente entre si, respectivamente.

Primeiramente, discutimos as propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas das ligas de AlGa₂N, InGa₂N e InAlN no caso não tensionado. Obtivemos que, enquanto a imiscibilidade não ocorre na liga de AlGa₂N, nós observamos um grande “gap” de miscibilidade nas demais ligas, InGa₂N e InAlN, se considerarmos a temperatura de crescimento de ~ 1000 K. A temperatura crítica encontrada para estas ligas foi de 1295 K para o InGa₂N e 1474 K para o InAlN. No entanto, notamos também a presença de um intervalo de composições onde as ligas de InGa₂N e InAlN podem existir como uma fase

metaestável. Em particular para o InGaN, comparamos o nosso resultado com resultados experimentais obtidos através de amostras caracterizadas pelo grupo LNMS, onde foi possível a verificação da separação de fase para amostras com composição de In de 0,19 e 0,33 e conseqüente formação da fase rica de In. Este resultado apresenta um acordo excelente com o nosso resultado teórico. As propriedades estruturais resultantes, em particular, a dependência com a composição do parâmetro de rede, dos comprimentos das ligações dos primeiros e segundos vizinhos, estão de acordo com os resultados obtidos por outros cálculos e pela experiência. Nós previmos consideráveis flutuações dos parâmetros estruturais para frações intermediárias de In, sendo que as mesmas são um pouco maiores no caso do InAlN do que no InGaN. Isto se deve ao fato do parâmetro de rede do InN estar mais próximo do GaN do que do AlN.

Encontramos nos nossos cálculos que a inclusão da tensão biaxial é extremamente importante para o comportamento da miscibilidade nas ligas formadas pelos nitretos do grupo-III. No caso das ligas de InGaN e InAlN, os efeitos da tensão no “gap” de miscibilidade podem ser dramáticos. Este efeito é mais pronunciado nas amostras ricas em In. Em geral, a região de decomposição espontânea é reduzida. Sendo que no caso da tensão biaxial inhomogênea, o “gap” de miscibilidade e a temperatura crítica são consideravelmente reduzidos. Para constantes de rede do plano iguais a um dos componentes primários, a separação de fase é completamente suprimida. Novamente, através de amostras, caracterizadas pelo grupo LNMS, heteroestruturas tensionadas de InGaN/GaN, pudemos observar a concordância com o nosso resultado sobre a supressão da separação de fase em ligas tensionadas de InGaN.

Nós concluímos também que, no caso da liga de InGaN, flutuações do “gap”, acompanhando flutuações da composição mesmo em ligas aleatórias, são muito importantes devido ao grande descasamento de rede interno. Elas permitem a definição de uma energia do “gap” e “gap” mínimo com dependências na composição completamente diferentes. Através deste resultado pudemos explicar os diversos valores contraditórios encontrados na literatura. A tensão biaxial, não só é importante para as propriedades termodinâmicas, mas também para as propriedades eletrônicas das ligas. No caso dos “clusters” tensionados inhomogeneamente, a variação não linear do “gap”, ou seja, o “bowing” é reduzido em qualquer circunstância. Esta parece ser uma possível explicação para o valor do “bowing” medido ser menor em amostras tensionadas.

Estudamos por fim as ligas de nitretos envolvendo boro, BGaN e BAlN. O “gap” de miscibilidade encontrado para essas ligas envolvendo boro foi muito significativo,

tendo as ligas apresentado uma altíssima temperatura crítica, cerca de 9500K. Pudemos neste caso, observar que os nossos resultados teóricos concordam plenamente com os resultados experimentais, explicando o porquê da dificuldade em se crescer estas ligas, sendo possível somente para concentrações muito baixas de boro. O que torna este resultado extremamente importante do ponto de vista experimental.

Concluindo, realizamos um estudo pioneiro das propriedades dos nitretos e de suas ligas, o qual, como pôde ser observado, teve colaboração permanente do grupo experimental. O que tornou possível prever e/ou explicar resultados importantes obtidos no grupo para estes materiais, bem como, obter a confirmação dos resultados teóricos. Acreditamos, portanto, que este trabalho é sem dúvida um exemplo de como a teoria pode ajudar na interpretação de dados experimentais e, como é produtivo o trabalho em conjunto da teoria e experiência.

Perspectivas futuras

Uma continuidade do trabalho aqui apresentado é a utilização do método QGCA para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas das ligas ternárias e quaternárias formadas pelos nitretos do grupo-III ainda não estudadas até o presente momento. O trabalho além de seu interesse amplo terá uma forte componente na interpretação dos resultados experimentais obtidos pelo grupo LNMS que investiga as ligas derivadas dos compostos binários GaN, AlN e InN. Podemos definir os tópicos que serão abordados da seguinte forma:

- Interpretação das propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas da liga de InGaN na sua fase estável “wurtzite”;
- Determinação do “bowing” para as ligas de AlGaN, BGaN e BAlN na presença e ausência de tensão biaxial;
- Estudar o comportamento da massa efetiva de elétrons e da densidade de estados com relação à composição para as ligas cúbicas de AlGaN e InGaN;
- Ampliar o método GQCA (utilizado para ligas ternárias) para ligas quaternárias e utilizá-lo para a liga InAlGaN;
- Fornecer base teórica para a análise de amostras caracterizadas no laboratório LNMS.

Bibliografia

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [2] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [3] B. Monemar, *Journal of Materials Science: Material in Electronics* **10**, 227 (1999).
- [4] S. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [5] J. W. Orton and C. T. Foxon, *Rep. Progr. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [6] Hui 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).
- [7] D. J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbers, J. Mimkes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).
- [8] H. Gamez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romeo, A. Philippe, C. Bru-Chevalier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Baudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 131 (1999).
- [9] 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).
- [10] C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, S. R. Bharatan, K. S. Jones, and S. J. Pearton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 716 (1995); C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, and S. M. Donovan, *J. Crystal Growth* **178**, 74 (1997); S. J. Pearton and C. R. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3643 (1994).
- [11] C. B. Vartuli, S. J. Pearton, J. W. Lee, J. Hong, J. D. MacKenzie, and C. R. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1426 (1996).
- [12] K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **177**, 135 (2000).
- [13] D. J. As and K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 475 (1999).
- [14] O. Ambacher, *J. Phys.* **D31**, 2653 (1998).
- [15] 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).

- [16] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa, and J. R. Leite, *Phys. Rev.* **B63** (2001) – in press.
- [17] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors*, IPAP Conf. Series **1**, 689 (2000).
- [18] A. Tabata, T. Frey, A. Kharchenko, L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, F. Bechstedt, and J. R. Leite, *Proc. 25th ICPS*, Osaka, Japan (2000) – in press.
- [19] A. Tabata, T. Frey, H. Vogesang, L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, F. Bechstedt, and J. R. Leite – submetido para publicação no *Physical Review –rapid communication*
- [20] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **B63** (2001) – in press.
- [21] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **B62**, 2475 (2000).
- [22] S. C. P. Rodrigues, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and G. M. Sipahi, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1015 (2000).
- [23] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Klodt, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
- [24] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, L. E. Ramos, A. Tabata, J. L. P. Castineira, and D. J. As, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 541 (1999).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, J. L. F. da Silva, J. R. Leite, and R. A. Nogueira, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **59**, 258 (1999).
- [29] H. W. L. Alves, J. L. A. Alves, J. L. P. Castineira, and J. R. Leite, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **59**, 264 (1999).
- [30] S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3381 (2001).
- [31] A. Tabata, A. P. Lima, J. R. Leite, V. Lemos, D. Schikora, B. Schottker, U. Kohler, D. J. As, and K. Lischka, *Semicond. Sci. Tech.* **14**, 318 (1999).
- [32] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schottker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).

- [33] J. L. P. Castineira, J. R. Leite, J. L. F. da Silva, L. M. R. Scolfaro, J. L. A. Alves, and H. W. L. Alves, *phys. stat. sol. (b)* **210**, 401 (1998).
- [34] S. C. P. Rodrigues, A. L. Rosa, L. M. R. Scolfaro, D. Beliaev, J. R. Leite, R. Enderlein, and J. L. A. Alves, *Semicond. Sci. Tech.* **13**, 981 (1998).
- [35] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, R. Enderlein, J. R. Leite, A. Josiek, D. Schikora, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **80**, 6322 (1996).
- [36] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, R. Enderlein, J. R. Leite, A. Josiek, D. Schikora, and K. Lischka, *Proc. of the 23rd ICPS*, Berlin, Germany, (ed. M. Scheffler and R. Zimmermann, World Scientific, 1996), Vol.1, p.577.
- [37] M. Marques, L. E. Ramos, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, and J. R. Leite, *Proc. 25th ICPS*, Osaka, Japan (2000) – in press.
- [38] T. Frey, D. J. As, M. Bartels, A. Paulis, K. Lischka, A. Tabata, J. R. L. Fernandez, M. T. O. Silva, C. Haug, and R. Brenn, *J. Appl. Phys.* **89**, 2631 (2001).
- [39] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996); *ibid* **70**, 2822 (1997).
- [40] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 237 (1999).
- [41] K. Kubota, Y. Koayashi, and K. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **66**, 2984 (1989).
- [42] K. S. Kim, A. Saxler, P. Kung, M. Razeghi, and K. Y. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 800 (1997).
- [43] T. Peng, J. Piprek, G. Qiu, J. O. Olowolfe, K. M. Unruh, C. P. Swann, and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2439 (1997).
- [44] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3465 (1995).
- [45] T. Ito, *phys. stat. sol. (b)* **217**, R7 (2000).
- [46] A. Y. Polyakov, M. Shin, W. Qian, M. Skowronski, D. W. Greve, and R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.* **81**, 1715 (1997).
- [47] M. Shibata, M. Kurimoto, J. Yamamoto, T. Honda, and H. Kawanishi, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 445 (1998).
- [48] V. K. Gupta, C. C. Wamsley, M. W. Koch, and G. W. Wicks, *J. Vac. Sci. Technol.* **B17**, 1246 (1999).
- [49] T. Honda, M. Kurimoto, M. Shibata, and H. Kawanishi, *J. Luminescence* **87**, 1274 (2000).
- [50] T. Honda, M. Shibata, M. Kurimoto, M. Tsubamoto, J. Yamamoto, and H. Kawanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2389 (2000).

- [51] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [52] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.* **B50**, 8067 (1994); *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4452 (1995); *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1829 (1996); *J. Appl. Phys.* **85**, 3003 (1999); *Festkörperprobleme* **35**, 25 (1995).
- [53] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.* **B59**, 5521 (1999); C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev.* **B61**, R7846 (2000).
- [54] J. W. Orton, *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 101 (1995).
- [55] B. Pödör, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 827 (1996).
- [56] P. Boguslawski and J. Bernholc, *Phys. Rev.* **B56**, 9496 (1997).
- [57] P. Boguslawski, E. L. Briggs, and J. Bernholc, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 233 (1996).
- [58] F. Mireles and S. E. Ulloa, *Phys. Rev.* **B58**, 3879 (1998).
- [59] A. Bosin, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *MRS Symp Proc.* **395**, 503 (1996).
- [60] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996); *Phys. Rev.* **B54**, 11169 (1996).
- [61] An-Ban Chen and Arder Sher, *Semiconductor Alloys* (edited by Plenum Press, New York, 1995).
- [62] S. Yu. Karpov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 16 (1998).
- [63] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev.* **B50**, 2159 (1994); *Phys. Rev.* **B51**, 7866 (1995).
- [64] M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A. -B. Chen, *J. Crystal Growth* **178**, 8 (1997).
- [65] S. H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2719 (1996).
- [66] V. Fiorentini, M. Methfessel, and M. Scheffler, *Phys. Rev.* **B47**, 13353 (1993).
- [67] W. R. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter, and D. K. Wickenden, *Phys. Rev.* **B51**, 13516 (1995); W.R.L. Lambrecht, B. Segall, S. Strite, G. Martin, A. Agarwal, H. Morkoç, and A. Rockett, *Phys. Rev.* **B50**, 14155 (1994).
- [68] K. Miwa and A. Fukumoto, *Phys. Rev.* **B48**, 7897 (1993).
- [69] W. J. Fan, M. F. Li, T. C. Chong, and J. B. Xia, *J. Appl. Phys.* **79**, 188 (1996).
- [70] Y. C. Yeo, T. C. Chong, and M. F. Li, *J. Appl. Phys.* **83**, 1429 (1998).
- [71] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, *Phys. Rev.* **B52**, 8132 (1995).

- [72] J. L. A. Alves, H. W. L. Alves, C. de Oliveira, R. D. S. C. Valadão, and J. R. Leite, *Mater. Sci. and Engineer.* **B50**, 57 (1997).
- [73] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 23 (1999).
- [74] D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram, *Phys. Rev.* **B61**, 12933 (2000).
- [75] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3378 (1996).
- [76] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev.* **B56**, 7363 (1997).
- [77] G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, H. X. Jiang, S.-H. Wei, M. A. Khan, and C. J. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2784 (1996).
- [78] C.-Z. Wang, R. Yu, and H. Krakauer, *Phys. Rev.* **B53**, 5430 (1996).
- [79] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [80] D. J. Singh, *Phys. Rev.* **B43**, 6388 (1991); “*Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*”, ed. Kluwer Academic Publishers (1994).
- [81] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B26**, 4571 (1982).
- [82] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig (1937).
- [83] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [84] P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- [85] R. Yu, D. J. Singh, and H. Krakauer, *Phys. Rev.* **B43**, 6411 (1991).
- [86] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B49**, 16223 (1994).
- [87] P. Novák (1997) – distribuído com o pacote do FLAPW WIEN97 – para alguma leitura a respeito podemos citar: D.D. Koelling, *Phys. Rev.* **188**, 1049 (1969).
- [88] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) (GGA); J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* **B45**, 13244 (1992) (LDA).
- [89] F. D. Murnaghan, *Proc. Natn. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [90] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev.* **B53**, 16310 (1996).
- [91] Y. -N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev.* **B44**, 7787 (1991).
- [92] N. E. Christensen and I. Gorczyca, *Phys. Rev.* **B50**, 4397 (1994).
- [93] *Properties of Group-III Nitrides*, ed. J. H. Edgar, INSPEC, London (1994).

- [94] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).
- [95] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morkoç, *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993).
- [96] 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* **202**, 396 (1999).
- [97] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev.* **B49**, 14 (1994); M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev.* **B45**, 10123 (1992).
- [98] 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).
- [99] R. M. Chenko, *Solid State Commun.* **14**, 511 (1974).
- [100] A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nisida, and O. Mishima, *Phys. Rev.* **B48**, 2777 (1993).
- [101] V. A. Fomichev and M. A. Rumsh, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1015 (1968).
- [102] M. P. Thompson, G. W. Auner, T. S. Zheleva, K. A. Jones, S. J. Simko, and J. N. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* **89**, 3331 (2001).
- [103] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Kölher, D. J. As, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
- [104] G. Ramírez-Florez, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R. C. Powell, and J. E. Greene, *Phys. Rev.* **B50**, 8433 (1994).
- [105] R. Enderlein and N. J. M. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*, World Scientific (1997).
- [106] M. Fanciulli, T. Lei, and T. D. Moustakas, *Phys. Rev.* **B48**, 15144 (1993).
- [107] D. Ahn, *J. Appl. Phys.* **79**, 7731 (1996).
- [108] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, R. A. Coles, S. Brand, and R. A. Abram, *Proc. of the 24th ICPS* – CD-ROM, Jerusalem, Israel (1998).
- [109] R. N. Dexter, and B. Lax, *Phys. Rev.* **96**, 223 (1954).
- [110] G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
- [111] R. N. Dexter, H. J. Zeiger, and B. Lax, *Phys. Rev.* **104**, 637 (1956).
- [112] J. C. Hensel and G. Feher, *Phys. Rev.* **129**, 1041 (1963).
- [113] I. Balslev and P. Lawaetz, *Phys. Lett.* **19**, 6 (1965).
- [114] P. Lawaetz, *Phys. Rev.* **B4**, 3460 (1971).

- [115] J. R. Chelikowski and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B10**, 5095 (1974).
- [116] M. Rieger and P. Vogl, *Phys. Rev.* **B48**, 14276 (1993).
- [117] H. W. L. Alves and K. Kunc, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6603 (1992).
- [118] P. Boguslawski, E. L. Briggs, and J. Bernholc, *Phys. Rev.* **B51**, 17255 (1996).
- [119] K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys Rev. Lett.* **79**, 3030 (1997).
- [120] B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H. C. Alt, T. Detchprohm, H. Amano, and I. Akasaki, *Solid State Commun.* **95**, 597 (1995).
- [121] C. Wetzel, T. Suski, J. W. Ager III, E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar, and P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3923 (1997).
- [122] W. M. Chen, I. A. Buyanova, M. T. Wagner, B. Monemar, J. L. Lindström, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev* **B58**, R13351 (1998).
- [123] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996).
- [124] D. J. As, *phys. stat. sol. (b)* **210**, 445 (1998).
- [125] D. J. As, T. Simonsmeier, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, and B. K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G 3.24 (1999).
- [126] C. K. Shu, J. Ou, H. C. Lin, W. K. Chen, and M. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 641 (1998).
- [127] P. K. Bhattacharya, S. Dhar, P. Berger, and F. Y. Juang, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 470 (1986).
- [128] W. Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2009 (1989).
- [129] H. M. Chung, W. C. Chuang, Y. C. Pan, C. C. Tsai, M. C. Lee, W. H. Chen, W. K. Chen, C. I. Chiang, C. H. Lin, and H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 897 (2000).
- [130] J.L.P. Castineira – “Defeitos nativos e Impureza de Berílio em Nitreto de Boro Cúbico” – tese de doutoramento (IFUSP) (1997).
- [131] C. Kittel – “Introdução à Física do Estado Sólido”- Ed. Guanabara Dois S. A. (1978).
- [132] “Lange’s Handbook of Chemistry”, 13th Edition, edited by J. A. Dean, (McGraw-Hill, New York).

- [133] V. Fiorentini, F. Bernardini, A. Bosin, and D. Vanderbilt, *Proc. of the 23rd ICPS*, vol. 4, p. 2877, ed. M. Scheffler and R. Zimmermann, Berlin (World Scientific) (1996).
- [134] K. A. Mäder and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B51**, 10462 (1995).
- [135] T. Mattila and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B58**, 1367 (1998).
- [136] L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1842 (1999).
- [137] Z. Yu, M. A. L. Johnson, J. D. Brown, N. A. El-Masry, J. F. Muth, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, K. W. Haberern, H. S. Kong, and J. A. Edmond, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G4.3 (1999).
- [138] L. Eastman, K. Chu, W. Schaff, M. Murphy, N. G. Weismann, and T. Eustis, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, 17 (1997).
- [139] T. N. Oder, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 791 (2000).
- [140] D. M. Ceperly and B. I. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [141] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B23**, 5048 (1981).
- [142] W. E. Pickett, *Comput. Phys. Reports* **9**, 115 (1989).
- [143] A. Fazzio, A. Janotti, A. J. R. da Silva, and R. Mota, *Phys. Rev.* **B61**, R2401 (2000).
- [144] A. Janotti, A. Fazzio, P. Piquini, and R. Mota, *Phys. Rev.* **B56**, 13073 (1997).
- [145] R. Mito, G. P. Srivastava, and A. C. Ferraz, *Phys. Rev.* **B62**, 13623 (2000).
- [146] W. Orellana and A. C. Ferraz, *Phys. Rev.* **B61**, 5326 (2000).
- [147] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [148] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B41**, 7892 (1990).
- [149] G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys. Cond. Matter* **6**, 8245 (1994).
- [150] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. Hafner, *J. Phys. Cond. Matter* **6**, 8245 (1994).
- [151] J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt, and G. Kresse, *Phys. Rev.* **B61**, 4576 (2000).
- [152] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [153] U. Großner, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **B58**, R1722 (1998); U. Großner, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3851 (1999).

- [154] U. Großner – “*Influence of Polytypism and Surfaces on Wide bandgap Semiconductors*” – tese de doutoramento, Physikalisch-Astronomischen Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Alemanha (2000).
- [155] J. W. D. Connolly and A. R. Williams, *Phys. Rev.* **B27**, 5169 (1983).
- [156] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [157] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev.* **B13**, 5188 (1976).
- [158] G.L. Bir and G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors* (Wiley, New York, 1974).
- [159] A. Zunger, in *Statistics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, edited by P.E.A. Turchi and A. Gonis (Plenum Press, New York 1994), p. 361; S.-H. Wei, L.G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B41**, 8240 (1990).
- [160] T. Saito and Y. Arakawa, *Phys. Rev.* **B60**, 1701 (1999).
- [161] A. Wakahara, T. Tokuda, X-Z. Dang, S. Noda, and A. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 906 (1997).
- [162] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **84**, 4951 (1998).
- [163] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1089 (1997).
- [164] N.A. El-Masry, E.L. Piner, S.X. Liu, and S.M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 40 (1998).
- [165] D. Doppalapudi, S.N. Basu, K.F. Ludwig, Jr., and T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **84**, 1389 (1998).
- [166] I. Ho and G.B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996); *J. Cryst. Growth* **178**, 1 (1997).
- [167] T. Mattila and A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **85**, 160 (1999).
- [168] L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B56**, 13872 (1997).
- [169] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3051 (1995).
- [170] C. G. Van de Walle, M. D. McCluskey, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *Mater. Sci. Eng. B* **59**, 274 (1999).
- [171] L. Bellaiche and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 4425 (1998).
- [172] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brandt, and R. A. Abram, *J. Appl. Phys.* **86**, 3768 (1999).
- [173] K. Kassali and N. Bouarissa, *Solid State Electronics* **44**, 501 (2000).

- [174] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, J. S. Harris Jr, *J. Appl. Phys.* **88**, 1104 (2000).
- [175] T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1065 (1997).
- [176] A. F. Wright, K. Leung, and M. van Schilfgaarde, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 189 (2001).
- [177] F. Grosse and J. Neugebauer, *Phys. Rev.* **B63** (2001) – in press.
- [178] N.J. Jeffs, A.V. Blant, T.S. Cheng, C.T. Foxon, C. Bailey, P.G. Harrison, J.F.W. Moselmans, and A.J. Dent, *Mat. Res. Soc. Proc.* **512**, 519 (1998).
- [179] K.E. Miyano, J.C. Woicik, L.H. Robins, C.E. Bouldin, and D.K. Wickenden, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2108 (1997).
- [180] F. Bechstedt, U. Großner, and J. Furthmüller, *Phys. Rev.* **B62**, 8003 (2000).
- [181] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B42**, 9622 (1990).
- [182] K. Kim, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Mat. Res. Soc. Proc.* **449**, 929 (1997).
- [183] K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, *J. Appl. Phys.* **46**, 3432 (1975).
- [184] S. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 705 (1995).
- [185] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, and K. Lischka, *Phys. Status Solidi (b)* **216**, 265 (1999).
- [186] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1994(1998).
- [187] T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L177 (1997).
- [188] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **82**, 2833 (1997).
- [189] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2577 (1997).
- [190] C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.* **B39**, 1871 (1989).
- [191] J. C. Woicik, J. G. Pellegrino, B. Steiner, K. E. Miyano, S. G. Bompadre, L. B. Sorensen, T.-L. Lee, and S. Khalid, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5026 (1997).
- [192] A. A. Bonapasta and G. Scavia, *Phys. Rev.* **B50**, 2671 (1994).

Publicações

A. DOUTORAMENTO

1. "Structural and optical properties of cubic InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy"
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
Proc. of the 24th ICPS (CD-ROM), Jerusalém, Israel (1998).
2. "Structural properties and Raman modes of zincblende InN epitaxial layers"
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).
3. "Relaxation effects on the negatively charged Mg impurity in zincblende GaN"
L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, L. E. Ramos, A. Tabata, J. L. P. Castineira, and D. J. As
phys. stat. sol. (b) 216, 541 (1999).
4. "First principles calculations of thermodynamic and structural properties of strained $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys"
L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt
Phys. Rev. B62, 2475 (2000).
5. "Influence of biaxial strain on thermodynamic, structural, and electronic properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys"
L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, J. R. Leite, and F. Bechstedt
Proc. of the International Workshop on Nitride Semiconductors (IWNS-2000), Nagoya, Japão IPAP Conf. Series **1**, 689 (2000).

6. “Carbon acceptor impurity in cubic BN, AlN, GaN, and in the GaAlN alloy”
M. Marques, L. E. Ramos, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, and J. R. Leite
Proc. of the 25th ICPS, Osaka, Japão (2000) – in press.

7. “Phase separation suppression in InGaN alloys due to biaxial strain”
A. Tabata, T. Frey, A. Kharchenko, L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, F. Bechstedt, and J. R. Leite
Proc. of the 25th ICPS, Osaka, Japão (2000) – in press.

8. “Influence of composition fluctuations and strain on gap bowing in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ”
L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt,
Phys. Rev. B63, (2001) – *in press.*

9. “Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds”
L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, J. R. Leite and A. L. Rosa
Phys. Rev. B63, (2001) – *in press.*

B. MESTRADO

10. “Structural properties of cubic GaN epitaxial layers grown on $\beta\text{-SiC}$ ”
L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, R. Enderlein, J. R. Leite, A. Josiek, D. Schikora, and K. Lischka
J. Appl. Phys. **80**, 6322 (1996).

11. “Total energy study of the epitaxial growth of cubic GaN on SiC”
L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, R. Enderlein, J. R. Leite, A. Josiek, D. Schikora, and K. Lischka
Proc. of the 23rd ICPS, Berlin, Germany, (ed. M. Scheffler and R. Zimmermann, World Scientific, 1996), Vol.1, p.577.

ANEXOS

(artigos do doutoramento)