

Santiago, D.

Revista Electrónica Nova Scientia

Oscilaciones de la red de nitruros cúbicos

Dario G. Santiago-Pérez

Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Cuernavaca, Morelos

México

Dario G. Santiago-Pérez. E-mail: dariog@uaem.mx

© Universidad De La Salle Bajío (México)

Resumen

En el trabajo se estudia la dinámica de los nitruros del grupo III en la estructura blenda de zinc utilizando el modelo de cadenas lineales. Utilizando el hecho de que en direcciones de alta simetría las ramas longitudinales de desacoplan de las transversales se reportan las relaciones entre las constantes de fuerza del problema tridimensional (3D) y de la cadena lineal equivalente en estas direcciones. También mostramos cómo calcular las constantes de fuerza 3D del masivo (y consecuentemente la matriz dinámica en su totalidad) a partir de unos pocos puntos experimentales o teóricos. En particular se determinan las relaciones de dispersión y se calculan las constantes de fuerza de nitruros de Aluminio (AlN) y Galio (GaN).

Palabras claves: oscilaciones de la red, constantes de fuerza, relaciones de dispersión, cadena lineal

Recepción: 31-03-09

Aceptación: 19-05-09

Abstract

We study the lattice dynamics of the zincblende phase of bulk group-III nitrides using the linear chains models. It is shown that the 3D oscillation problem reduces to uncoupled linear chain equations for high symmetry directions. The relation between the 3D and 1D force constants has been investigated. Our study helps to understand better the richness of the linear chain models. We also show how to fit the 3D bulk force constants (and consequently the whole dynamical matrix) from a few points, either experimental or theoretical. Results for GaN and AlN are reported.

PACS numbers: 63.10.+a 63.20.Dj

Key words: lattice oscillations, force constants, dispersion relations, linear chain

I. Introducción:

Los nitruros del grupo-III como el GaN y el AlN son de mucho interés para la industria de dispositivos optoelectrónicos (Nakamura 1997). Esto hace que aún en la actualidad se mantenga el interés en el estudio de sus propiedades, entre las cuales las propiedades dinámicas no son la excepción. A pesar del desarrollo que han alcanzado las técnicas experimentales como la dispersión Raman en la caracterización del espectro fonónico (Jusserand 1989) y los considerables progresos en la descripción teórica por métodos *ab initio* (Karch 1997-II, 7404; Karch 1998, 7043) el elevado coste experimental y computacional hace que no se desestimen métodos más simples para estudiar los fonones. En este sentido estos materiales se han estudiado utilizando varios modelos, como el modelo de Keating (Xi 1996, 6323), el modelo del ión rígido (Davydov 1998, 12899) y el modelo adiabático de la carga ligada (Tütüncü 2000, 5028). Utilizando modelos de cadenas lineales se muestra cómo en la estructura blenda de zinc a lo largo de direcciones de alta simetría las oscilaciones longitudinales y transversales se desacoplan (Fasolino 1990, 8302; Santiago-Pérez 2006, 163). Esto permite que en direcciones de alta simetría se pueda establecer la relación entre las constantes de fuerza del problema 3D de materiales polares con esta estructura (como es el caso de los nitruros semiconductores del grupo III) y las constantes de fuerza de la cadena lineal equivalente, con el objetivo de determinar la expresión analítica de la matriz dinámica de las oscilaciones de la red y las relaciones de dispersión, en cualquier dirección de la zona de Brillouin. Este resultado es muy importante ya que del espectro fonónico se derivan propiedades térmicas, electrónicas, ópticas y de transporte de estos materiales. El trabajo está organizado de la siguiente manera: En la próxima sección se describen las ecuaciones del movimiento que serán utilizadas, en la sección III se considera una estructura blenda de zinc, se estiman las constantes de fuerza y se calculan las relaciones de dispersión para cristales de AlN y GaN. En la última sección se resumen las conclusiones.

II. Modelo Teórico

En aproximación armónica el problema general de las oscilaciones de la red se describe por medio de la ecuación (1)

$$\omega^2 \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}, \vec{q}) \mathbf{e}_\beta(\mathbf{k}) \quad (1)$$

donde $\mathbf{e}_\alpha(\mathbf{k})$ es el vector de polarización, (α, β) representan las direcciones espaciales, (\mathbf{k}, \mathbf{k}) denotan los átomos en la celda elemental, (ω, \vec{q}) son la frecuencia y el vector de onda respectivamente y la matriz $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}, \vec{q})$, conocida como matriz dinámica tiene la siguiente expresión (Born 1954, 224).

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}, \vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}}}} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}) e^{-i\vec{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\mathbf{k}})} \quad (2)$$

donde (\mathbf{n}, \mathbf{n}) denotan las celdas elementales, $(m_{\mathbf{k}}, m_{\mathbf{k}})$ las masas de los átomos, $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ es el vector de posición de la celda elemental y las $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k})$ son las matrices de constantes de fuerza. En el caso de los materiales que tienen una naturaleza iónica en el enlace químico los modos transversales (T) son bien descritos por la ecuación (1). Los modos longitudinales (L) sin embargo dependen de un término no analítico que está determinado por la interacción de largo alcance. Este se introduce simplemente añadiendo a la matriz dinámica (2) la expresión (3) (Parlinski 1999-I, 15511)

$$\frac{4\pi e^2}{V\sqrt{m_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}}}} \left\{ \frac{[\vec{q} \cdot \mathbf{Z}^*(\mathbf{k})]_\alpha [\vec{q} \cdot \mathbf{Z}^*(\mathbf{k})]_\beta}{|\vec{q}|^3} \right\} \times e^{-2m\vec{g}(\vec{r}(\mathbf{k}) - \vec{r}(\mathbf{k}))} \times \frac{(1 + \cos(\frac{\pi|\vec{q}|}{|\vec{q}_{BZ}|}))}{2} \quad (3)$$

donde e es la carga elemental, \mathbf{Z}^* el tensor de carga efectiva, \vec{q} es el vector de onda centrado de un vector de la red recíproca \vec{g} , V es el volumen de la celda elemental, $(\vec{r}(\mathbf{k}), \vec{r}(\mathbf{k}))$ la posición de los átomos y el vector de onda \vec{q}_{BZ} paralelo a \vec{q} , tiene una magnitud igual a la distancia del centro a la frontera de la zona de Brillouin en esa dirección.

En el presente trabajo se hace la aproximación de interacción hasta segundos vecinos en cristales con estructura blanda de zinc, se escriben las matrices de constantes de fuerza para cada esfera de coordinación en su forma más general y utilizando la invarianza de las matrices de constantes de fuerza ante las transformaciones de simetría del grupo de simetría de los vecinos en cuestión, se determina cuáles constantes de fuerza son nulas y la relación existente entre las restantes. De este

modo se reduce el número de parámetros independientes del que depende el problema de las oscilaciones de la red en la aproximación considerada, los cuales pueden obtenerse ajustando las expresiones obtenidas para las relaciones de dispersión, en puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin. Además en cada dirección de alta simetría se determina cómo se desacoplan los modos L y T, y la relación que tienen las constantes de fuerza del problema tridimensional con las constantes de fuerza del modelo de cadena lineal biatómica. Una descripción detallada del algoritmo de trabajo puede encontrarse en (Santiago-Pérez 2006, 163). En la siguiente sección se muestran resultados para AlN y GaN.

III. Estructura blenda de zinc. Resultados numéricos

Los nitruros en una de sus fases cristalizan en la estructura blenda de zinc. Esta es una estructura cúbica centrada en las caras con dos átomos de diferente especie, cuyas coordenadas en la celda elemental están dadas por $(0,0,0)$ y $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ donde a_0 es la constante de la red (Koster 1957). Los elementos de las matrices de constantes de fuerza $\Psi_{\alpha\beta}(nk, \hat{n}k)$, o sea, las constantes de fuerza del problema 3D; se denotan por α_{ij} para la interacción entre primeros vecinos ($X \leftrightarrow N$) y $(\beta_{ij}, \gamma_{ij})$ para la interacción entre segundos vecinos ($X \leftrightarrow X$ y $N \leftrightarrow N$ respectivamente). X denota el elemento del nitruro en cuestión engloba la contribución del campo eléctrico macroscópico (3) y permite explicar el desdoblamiento entre las ramas longitudinales y transversales en el centro de la zona de Brillouin.

En las direcciones de alta simetría [100], [110] y [111] las ecuaciones de movimiento longitudinales se desacoplan de las transversales. De esta forma las ecuaciones de movimiento del problema 3D pueden ser estudiadas como cadenas lineales biatómicas (ver figura 1). En la Tabla I aparecen las relaciones entre las constantes de fuerza del problema 3D y las constantes de fuerza de la cadena lineal equivalente en las direcciones mencionadas.

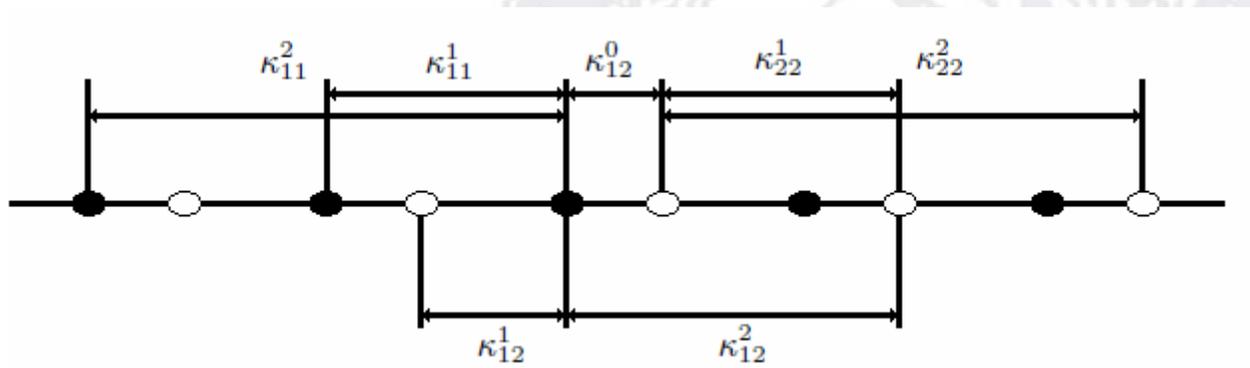


Figura 1: Cadena lineal biatómica. Las k 's representan las constantes de resorte con los átomos vecinos respectivos. k_{12}^0 , por ejemplo, es la constante de interacción entre los dos átomos de una misma celda elemental.

Para una cadena lineal biatómica en su forma más general (ver figura 1) con interacción hasta terceros vecinos, las dos ramas de la relación de dispersión (denominadas acústica y óptica respectivamente) están dadas por las expresiones

$$\omega_{ac}(q) = \sqrt{(D_{11}(q) + D_{22}(q)) - \sqrt{(D_{11}(q) - D_{22}(q))^2 + |D_{12}(q)|^2}} \quad (4)$$

$$\omega_{op}(q) = \sqrt{(D_{11}(q) + D_{22}(q)) + \sqrt{(D_{11}(q) - D_{22}(q))^2 + |D_{12}(q)|^2}} \quad (5)$$

donde

$$K = \kappa_{12}^0 + \kappa_{12}^1 + \kappa_{12}^2 + \kappa_{12}^3 + \kappa_{12}^4,$$

$$D_{11}(q) = \frac{1}{2m_1} (\kappa_{12}^0 + \kappa_{12}^1 + \kappa_{12}^2 + \kappa_{12}^3 + \kappa_{12}^4 + 4k_{11}^1 \text{sen}^2(\frac{qa}{2}) + 4k_{11}^2 \text{sen}^2(qa))$$

$$D_{22}(q) = \frac{1}{2m_2} (\kappa_{12}^0 + \kappa_{12}^1 + \kappa_{12}^2 + \kappa_{12}^3 + \kappa_{12}^4 + 4k_{22}^1 \text{sen}^2(\frac{qa}{2}) + 4k_{22}^2 \text{sen}^2(qa))$$

$$D_{12}(q) = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} (\kappa_{12}^0 + \kappa_{12}^1 e^{iqa} + \kappa_{12}^2 e^{-iqa} + \kappa_{12}^3 e^{2iqa} + \kappa_{12}^4 e^{-2iqa})$$

Tabla I: Relación entre las constantes de fuerza de la cadena lineal y las constantes de fuerza del problema 3D para los modos longitudinales y transversales en algunas direcciones de alta simetría.

Cadena Lineal	L[100]	T[100]	L[111]	T[111]	T[110]
k_{12}^0	$-(2\alpha_{11} + \frac{\eta}{2})$	$-2(\alpha_{11} - \alpha_{12})$	$-(3\alpha_{11} - 2\alpha_{12} + \frac{\eta}{2})$	$-(3\alpha_{11} + \alpha_{12})$	$-2(\alpha_{11} + \alpha_{12})$
k_{12}^1	$-(2\alpha_{11} + \frac{\eta}{4})$	$-2(\alpha_{11} + \alpha_{12})$	$-(\alpha_{11} + 2\alpha_{12} + \frac{\eta}{24})$	$-(\alpha_{11} - \alpha_{12})$	$-(\alpha_{11} - \alpha_{12})$
k_{12}^2	$-\frac{\eta}{4}$	0	$-\frac{\eta}{4}$	0	$-(\alpha_{11} - \alpha_{12})$
k_{12}^3	$-4\beta_{11} + \frac{\eta}{4}$	$-2(\beta_{11} + \beta_{12})$	$-(2\beta_{11} + 2\beta_{12} + \beta_{13} - \frac{\eta}{4})$	$-(2\beta_{11} - \beta_{12} + \beta_{13})$	$-2(\beta_{11} + \beta_{12})$
k_{12}^4	$-4\gamma_{11} + \frac{\eta}{4}$	$-2(\gamma_{11} + \gamma_{12})$	$-(2\gamma_{11} + 2\gamma_{12} + \gamma_{13} - \frac{\eta}{4})$	$-(2\gamma_{11} - \gamma_{12} + \gamma_{13})$	$-2(\gamma_{11} + \gamma_{12})$
k_{12}^5	0	0	0	0	$-(\beta_{11} - \beta_{12})$
k_{12}^6	0	0	0	0	$-(\gamma_{11} - \gamma_{12})$

Las constantes de fuerza de la cadena lineal equivalente se obtienen ajustando las relaciones de dispersión (4) en cada dirección de alta simetría en los puntos del centro y borde de la zona de Brillouin. Los valores numéricos de las constantes de fuerza del problema 3D que resultan diferentes de cero después de imponer la invarianza de simetría, o sea, $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \gamma_{11}, \gamma_{22}, \gamma_{33}$ y Ω se determinan con ayuda de las relaciones mostradas en la Tabla I. En las Tablas II y III se muestran las constantes de fuerza determinadas por este método para nitruros de Aluminio y Galio. Las frecuencias necesarias para el ajuste se tomaron de (Bechstedt 2000-II, 5028). Las figuras 2 y 3 muestran los gráficos obtenidos para las relaciones de dispersión en las direcciones de alta simetría estudiadas. Como puede observarse, las curvas reproducen con buena concordancia los resultados *Ab initio* y obtenidos con el método adiabático de la carga ligada presentados en las Refs. (Tutuncü 2000, 5028; Karch 1997-II, 7404; Karch 1998, 7043).

Tabla II: Constantes de fuerza del problema 3D y constantes de fuerza de la cadena lineal equivalente en las diferentes direcciones de alta simetría para un cristal de AlN (en unidades de N/m).

Problema 3D	Cadena Lineal					
		L[100]	T[100]	L[111]	T[111]	T[110]
$\alpha_{11} = -1.52$						
$\alpha_{12} = -1.19$	k_{12}^0	5.46	0.66	4.59	5.76	5.44
$\beta_{11} = -0.29$	k_{12}^1	4.25	5.44	5.12	0.32	0.32
$\beta_{12} = -0.42$	k_{12}^2	1.20	0	1.20	0	0.32
$\beta_{33} = 0.28$	k_{11}^1	-0.05	0.002	-0.07	-0.13	0.003
$\gamma_{11} = -0.49$	k_{22}^1	0	0	0	0	-0.13
$\gamma_{12} = -0.45$	k_{11}^2	0.75	1.20	0.80	0.64	1.20
$\gamma_{33} = -0.11$	k_{22}^2	0	0	0	0	0.03
$\Omega = -4.82$						

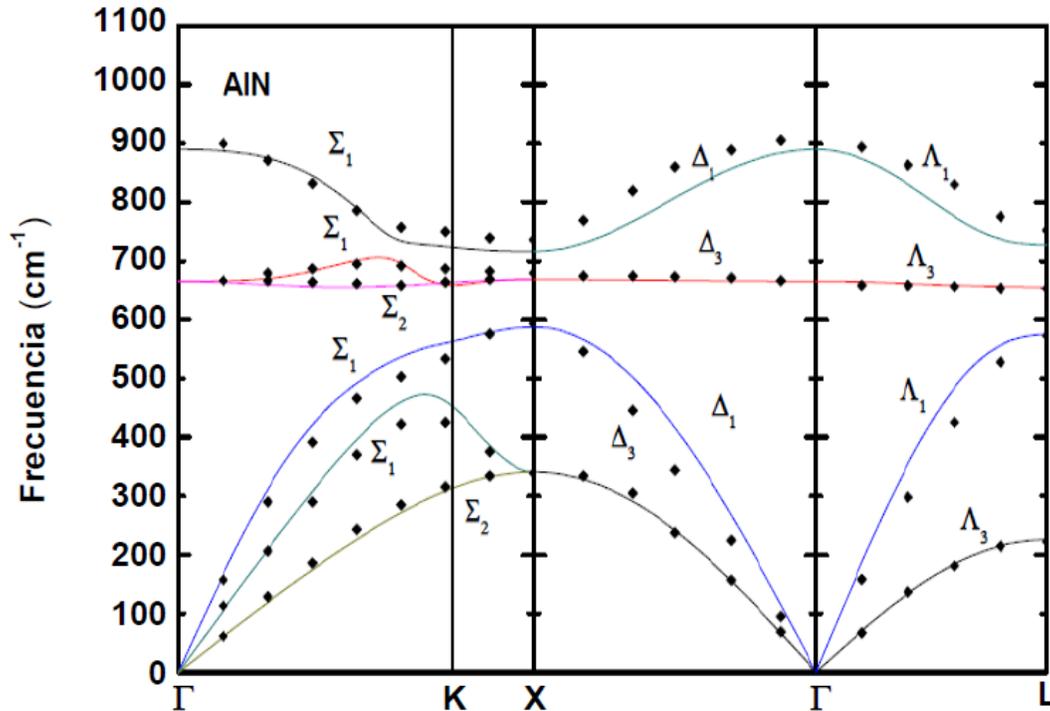


Figura 2: Relaciones de dispersión fonónicas para el AlN con estructura blanda de zinc. Los puntos (diamantes negros) fueron tomados de cálculos ab initio (Karch 1997-II, 7404; Karch 1998, 7043).

Tabla III: Constantes de fuerza del problema 3D y constantes de fuerza de la cadena lineal equivalente en las diferentes direcciones de alta simetría para un cristal de GaN (en unidades de N/m).

Problema 3D	Cadena Lineal					
		L[100]	T[100]	L[111]	T[111]	T[110]
$\alpha_{11} = -1.40$						
$\alpha_{12} = -1.76$	k_{12}^0	4.85	-0.72	2.72	5.96	5.44
$\beta_{11} = -0.28$	k_{12}^1	3.83	6.33	5.95	-0.36	-0.36
$\beta_{12} = -0.35$	k_{12}^2	1.02	0	1.02	0	-0.36
$\beta_{33} = 0.19$	k_{11}^1	0.10	0.18	0.04	0.02	0.18
$\gamma_{11} = -0.45$	k_{22}^1	0	0	0	0	0.07
$\gamma_{12} = -0.40$	k_{11}^2	0.78	1.87	1.16	0.99	1.87
$\gamma_{33} = -0.48$	k_{22}^2	0	0	0	0	0.05
$\Omega = -4.10$						

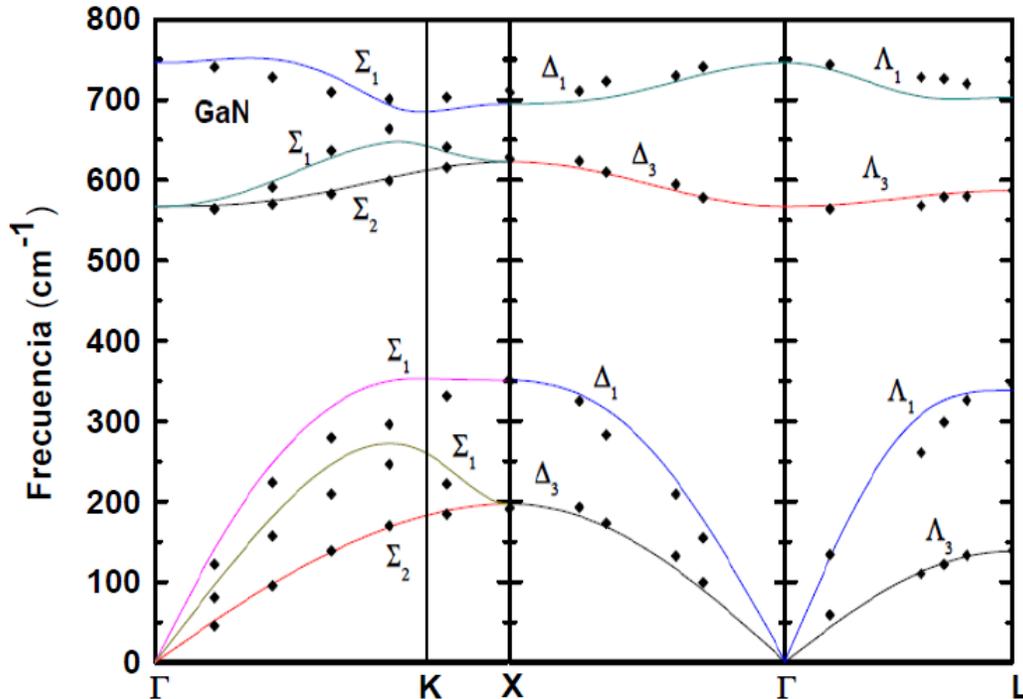


Figura 3: Relaciones de dispersión fonónicas para el GaN con estructura blenda de zinc. Los puntos (diamantes negros) fueron tomados de cálculos ab initio (Karch 1997-II, 7404; Karch 1998, 7043).

IV. Conclusiones

Hemos obtenido la forma en que las cadenas lineales pueden ser usadas para obtener las relaciones de dispersión a lo largo de direcciones de alta simetría, en aproximación de segundos vecinos más cercanos en cristales polares con estructura blenda de zinc. En particular se determina la relación entre las constantes de fuerza del problema 3D y de la cadena lineal equivalente, en las direcciones de alta simetría fundamentales. El aspecto más relevante es que se muestra cómo utilizando unos pocos puntos experimentales ó teóricos del centro y borde de la zona de Brillouin, se determinan las constantes de fuerza y expresiones analíticas para las relaciones de dispersión en cualquier dirección de la zona de Brillouin, las cuales pueden ser útiles para calcular otras propiedades de estos materiales. No obstante la relativa sencillez del modelo, las relaciones de dispersión obtenidas para el AlN y GaN reproducen con buena exactitud resultados teóricos y experimentales previos (Tütüncü 2000, 5028; Karch 1997-II, 7404; Karch 1998, 7043), lo cual demuestra la validez y utilidad del método.

Agradecimientos

El autor agradece enfáticamente el apoyo brindado por la Universidad de La Salle Bajío.

V. REFERENCIAS

- Bechstedt, F., Grossner, O. and Furthmüller, J. (2000-II). Dynamics and polarization of group-III nitride lattice: A firstprinciples study, *Phys. Rev. B* 62:8 pp 5028-5035.
- Born, M. and Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford: Clarendon Press.
- Davydov, V.Yu., Kitaev, Yu.E., Goncharuk, I.N., Smirnov, A.N., Graul, J., Sernchinova, O., Uffmann, D., Smirnov, M.B., Mirgorodsky, A.P. and Evarestov, R.A. (1998). Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Phys. Rev. B* 58:19 pp 12899-12907.
- Fasolino, A., Molinari, E., and Kunc, K. (1990). Planar force-constant method for lattice dynamics of structures. *Phys. Rev. B* 41:12 pp 8302-8312.
- Jusserand, B. and Cardona, M. (1989). *Light Scattering in Solids V*. Heidelberg: Springer-Verlag.
- Karch K. and Behstedt F. (1997-II). Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces. *Phys. Rev. B* 56:12, pp 7404-7415.
- Karch, K., Wagner, J.M., and Behstedt, F. (1998). Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of GaN. *Phys. Rev. B* 57 pp 7043-7049.
- Koster, G. F. (1957). *Solid State Physics V*. New York: Academic Press.
- Nakamura, S. and Fasol, G. (1997). *The Blue Laser Diode*. Berlin: Springer.
- Parlinski, K. and Kawazoe, Y. (1999-I). Ab initio study of phonons in hexagonal GaN, *Phys. Rev. B* 60:23 pp 15511-15514.
- Santiago-Pérez, D.G., de León-Pérez, F., and Pérez-Álvarez, R. (2006). Force constants and dispersion relations for the zincblende and diamond structures revisited. *Rev. Mex. Fis.* 52:2 pp 163-171.
- Tütüncü, H.M. and Srivastava, G. B. (2000). Phonons in zinc-blende and wurtzite phases of GaN, AlN, and BN with the adiabatic bond-charge model. *Phys. Rev. B* 62:8 pp 5028-5035.
- Xi, J., Wan, X., Wei, G., Zhan, K., and Xie, X. (1996). Lattice dynamics of zinc-blende GaN and AlN: I. Bulk phonons. *J.Phys.: Condens Matter* 8:35 pp 6323-6328.