



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e  
Naturali  
Corso di Laurea in Fisica

Studio da principi primi della  
lega idrogenata GaAsN

**Relatore**  
Prof. Vincenzo  
Fiorentini

**Tesi di laurea di:**  
Simone Sanna

**Anno Accademico**  
**2001-2002**



# Indice

---

<b>Indice</b>	<b>I</b>
<b>Introduzione</b>	<b>V</b>
<b>Capitolo 1: Leghe ed eterostrutture</b>	<b>3</b>
1.1 Le eterostrutture . . . . .	3
1.2 Le leghe . . . . .	7
1.2.1 Leghe semiconduttrici . . . . .	7
1.2.2 Leghe a comportamento normale e leghe a comportamento anomalo. . . . .	8
<b>Capitolo 2: I materiali in studio: l'InGaAsN ed il GaAsN</b>	<b>11</b>
2.1 Perché l'InGaAsN? . . . . .	13
2.2 L'InGaAsN . . . . .	14
2.2.1 Studi sperimentali . . . . .	15
2.2.2 Studi teorici . . . . .	23
2.3 L'idrogenazione <i>post growth</i> . . . . .	25
2.3.1 Studi sperimentali . . . . .	25
2.3.2 Studi teorici . . . . .	28
<b>Capitolo 3: Teoria del funzionale densità e potenziali PAW</b>	<b>33</b>
3.1 Introduzione . . . . .	35
3.2 Approssimazione adiabatica . . . . .	36

3.3	Interazione elettrone-elettrone. . . . .	37
3.4	Energia di scambio e correlazione . . . . .	41
3.5	Approssimazione di densità locale. . . . .	45
3.6	Teorema di Bloch . . . . .	45
3.7	Interazione elettrone-nucleo. . . . .	47
3.8	Il metodo PAW . . . . .	49

## **Capitolo 4: Metodi di calcolo e risultati preliminari** **55**

4.1	Il codice di calcolo: VASP . . . . .	57
4.2	Test di convergenza per i potenziali PAW . . . . .	58
4.2.1	Convergenza rispetto all'energia di <i>cutoff</i> . . . . .	58
4.2.2	Convergenza rispetto alla <i>mesh</i> di punti $\mathbf{k}$ . . . . .	59
4.3	Scelta dei potenziali PAW: il ruolo degli orbitali <i>d</i> del Ga. . . . .	63
4.4	Proprietà strutturali . . . . .	64
4.5	L'energia di formazione dei difetti. . . . .	68
4.5.1	Stati di carica e dipendenza dell'energia di formazione dal livello di Fermi . . . . .	69
4.6	I potenziali chimici . . . . .	71
4.6.1	Calcolo dei potenziali chimici. . . . .	72
4.7	La correzione di Madelung all'energia . . . . .	74

## **Capitolo 5: Risultati** **77**

5.1	Il $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . . . . .	79
5.1.1	Il sostituzionale $\text{GaAs:N}$ . . . . .	79
5.1.2	Caratteristiche strutturali del $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . . . . .	83
5.1.2.a	Proprietà del passo reticolare $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . . . . .	83
5.1.2.b	La distanza di legame Ga-As in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . . . . .	84
5.1.3	Caratteristiche elettroniche del $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . . . . .	89
5.2	Il $\text{GaAsN}$ idrogenato: i vari complessi . . . . .	94
5.2.1	Struttura ed energia di formazione. . . . .	94

---

5.2.2	Influenza dell'idrogenazione <i>post growth</i> sul band gap del GaAsN. . . . .	96
5.2.3	Influenza dell'idrogenazione <i>post growth</i> sulla costante reticolare del GaAsN. . . . .	99
5.2.4	Influenza dell'idrogenazione <i>post growth</i> sulla massa efficace del GaAsN. . . . .	101
<b>Conclusioni</b>		<b>105</b>
<b>Appendice A: Il modello a tre passi</b>		<b>107</b>
<b>Bibliografia</b>		<b>111</b>
<b>Tavola delle tabelle</b>		<b>117</b>
<b>Tavola delle figure</b>		<b>119</b>
<b>Ringraziamenti</b>		<b>125</b>



# Introduzione

---

L'industria microelettronica è alla continua ricerca di materiali che si prestino alla realizzazione di dispositivi sempre più sofisticati. La maggioranza dei dispositivi optoelettronici industriali è basata sull'arseniuro di gallio, ma grande importanza stanno venendo ad assumere, in questi anni, altri materiali di nuova generazione, quali i nitruri. La lega InGaAsN, che coniuga le caratteristiche di entrambi, è uno dei materiali più promettenti per quanto riguarda le applicazioni tecnologiche, ma anche dei più anomali per quanto riguarda le sue caratteristiche fisiche. Benché esista ormai una serie di lavori di carattere sia teorico che sperimentale sull'argomento, la lega in questione presenta degli aspetti ancora non compresi, o semplicemente non ancora studiati, come ad esempio gli insoliti effetti che l'idrogenazione *post growth* ha sul materiale.

Obiettivo di questo lavoro è caratterizzare dal punto di vista elettronico e strutturale l'InGaAsN, dando così un contributo alla conoscenza dei meccanismi che regolano le proprietà del materiale. Particolare importanza verrà data allo studio delle proprietà strutturali globali del materiale idrogenato, in quanto non esiste in letteratura uno studio che indaghi su questi aspetti.

Il nostro progetto consiste nel calcolare le proprietà strutturali ed elettroniche dell'InGaAsN e del GaAsN da principi primi. L'idea è di simulare la lega con grosse supercelle, all'interno delle quali è riprodotto l'ordine atomico locale della lega. Questo tipo di approccio implica l'uso di tecniche di calcolo *ab initio* nell'ambito della teoria del Funzionale Densità (DFT), nell'approssimazione di densità locale (LDA). Dal punto di vista tecnico (precisione del codice di calcolo, dimensioni delle supercelle, parametri di calcolo adottati etc.) il nostro lavoro si configura come uno degli studi teorici più accurati sull'argomento.

Dopo una breve introduzione a eterostrutture e leghe verranno presentati gli aspetti noti e quelli meno noti della lega, dando spazio ai risultati di una serie di studi sperimentali e modelli teorici già pubblicati, ed ai motivi per cui le eterostrutture InGaAsN/GaAs suscitano tanto interesse. Verrà poi illustrata la teoria del funzionale densità che sta alla base dei conti qui effettuati, e verranno esposte le procedure computazionali che ci hanno permesso di eseguire il vero e proprio studio della lega. I risultati vengono esposti cominciando dalle caratteristiche calcolate per il

sostituzionale GaAs:N, ritenuto il principale responsabile delle anomalie presentate dall'InGaAsN e dal GaAsN. Verranno poi mostrate le caratteristiche strutturali ed elettroniche di tale lega, ed infine saranno esposti i risultati della simulazione di un'idrogenazione *post growth* del materiale, ottenuta studiando dei complessi idrogenati che osservazioni di tipo spettroscopico hanno rivelato formarsi nel GaAsN. Saranno come chiusura esposti gli studi relativi alle caratteristiche globali dei campioni idrogenati, senza riferimenti particolari a questo o a quel difetto.



# *Capitolo 1*

## *Leghe ed eterostrutture*

*L'onestà senza sapere è debole e inutile,  
il sapere senza l'onestà pericoloso e terribile.*

*(F. Schultz)*



## 1.1 Le eterostrutture

Viene definito *eterostruttura* un sistema composto da più di un materiale. Tali sistemi permettono di controllare, attraverso variazioni nella composizione del materiale, il moto degli elettroni e delle buche, creando così i presupposti per una vera e propria ingegneria delle bande. Essa permette di determinare sulla carta le proprietà del composto più adatto per un certo dispositivo, che poi viene realizzato ad esempio con le tecniche di crescita di tipo epitassiale. Oggigiorno la maggior parte dei dispositivi optoelettronici viene realizzata tramite eterostrutture, in quanto:

- L'uso di materiali differenti ci permette di controllare dove nel dispositivo stanno elettroni e buche, aspetto fondamentale nella costruzione ad esempio dei laser.
- Diversi materiali hanno differenti indici di rifrazione, e questo ci permette di costruire guide d'onda e strutture a specchio.
- Possono essere create strutture le quali in alcune parti solamente assorbono od emettono ad una certa lunghezza d'onda, risultando trasparenti altrove.
- Nei dispositivi optoelettronici più avanzati l'uso di diversi materiali permette di confinare quantisticamente elettroni e buche in strati estremamente sottili, permettendo la realizzazione di dispositivi ad ingegneria quanto meccanica.

La caratteristica principale delle eterostrutture è quella di poter confinare elettroni e buche in una data regione di spazio, secondo un meccanismo molto semplice. Prendiamo in considerazione le bande di valenza e di conduzione di due materiali A e B con differenti energie di gap  $E_g^A < E_g^B$ .

La *regola di Anderson* spiega qualitativamente cosa avviene quando si crea l'eterostruttura AB. Questa regola è basata sull'*affinità elettronica*  $\chi$  dei materiali, ovvero l'energia necessaria per portare un elettrone dal minimo della banda di conduzione  $E_c$  fino al livello di vuoto, in cui l'elettrone non è più legato al cristallo. L'affinità elettronica non è praticamente dipendente dal livello di Fermi, al contrario della funzione di lavoro che si misura *dal* livello di Fermi. Essa non è quindi dipendente dal drogaggio, e per un semiconduttore ha più senso parlare di affinità elettronica che non di funzione di lavoro. La regola di Anderson ci dice che in una

eterogiunzione i livelli di vuoto di due materiali devono allinearsi: se  $\chi^A > \chi^B$  le conseguenze di ciò sono:

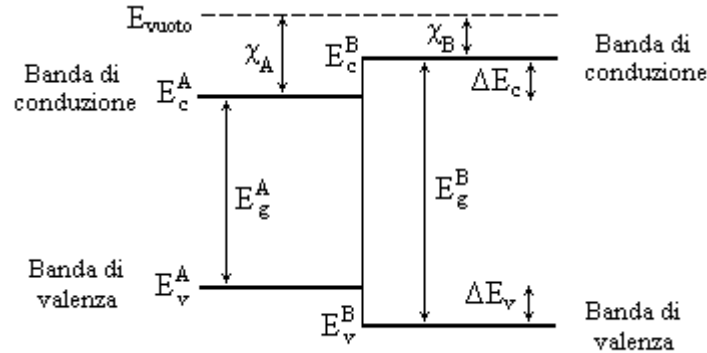


Fig. 1. Schema a bande alla giunzione di una eterostruttura costituita da un materiale A (a sinistra) ed un materiale B (a destra).

$$\begin{cases} \Delta E_C = E_C^B - E_C^A = \chi^A - \chi^B \\ \Delta E_V = E_V^B - E_V^A = E_g^B + \chi^B - E_g^A - \chi^A = \Delta E_g - \Delta E_C \end{cases} \quad (1.1)$$

Si può quindi immaginare il seguente meccanismo per un elettrone che si trova in banda di conduzione nel materiale B: l'elettrone raggiunge l'interfaccia tra i due materiali e si può portare in quella zona del materiale A in cui esistono stati di conduzione liberi ad energia più bassa. Nel materiale B rimarrà uno ione positivo non schermato, che eserciterà una forza attrattiva nei confronti dell'elettrone che si trova dall'altra parte dell'interfaccia.

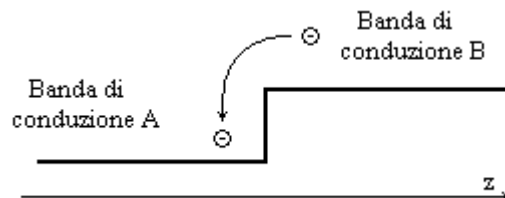


Fig. 2. Un elettrone della banda di conduzione del materiale B si porterà negli stati di conduzione a più bassa energia del materiale A.

Per l'elettrone è difficile tornare indietro, però l'attrazione dello ione positivo lo terrà confinato in prossimità dell'interfaccia. Se supponiamo che il materiale B sia drogato

di tipo  $n$ , possiamo creare col meccanismo descritto un gas di elettroni nel materiale A, gas che è confinato nella direzione  $z$ , ma libero di muoversi nelle direzioni  $x$  e  $y$  perpendicolari alla giunzione. Abbiamo così realizzato un gas di elettroni bidimensionale, fondamentale per la realizzazione dei moderni dispositivi elettronici. Creando dei sandwich di materiali A e B si realizzano eterostrutture di diverso tipo, che prendono il nome di:

- A. Allineamento **stradling**: si realizza ad esempio con uno strato di GaAs tra due di AlGaAs, ed è utile a confinare sia gli elettroni che le buche nella zona centrale.
- B. Allineamento **staggered**: si realizza ad esempio con uno strato di InP tra due di InAlAs: gli elettroni rimarranno confinati nella zona centrale, mentre le buche saranno intrappolate nelle zone laterali.
- C. Allineamento **broken gap**: si realizza con uno strato di InAs tra due di GaSb, ed è caratterizzato dall'assenza di sovrapposizione tra i due gap energetici. Si ha un flusso spontaneo di elettroni e buche attraverso la giunzione, finché non si raggiungono le condizioni di equilibrio, esattamente come nella *regione di spopolamento* in un diodo  $pn$  in assenza di potenziale applicato.

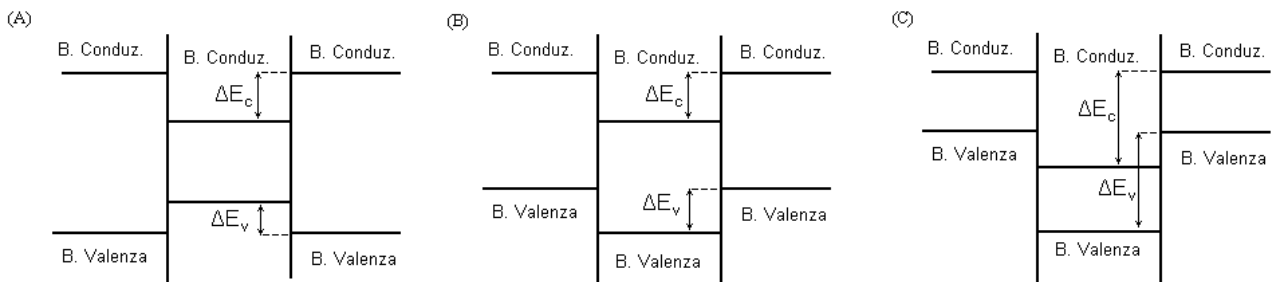


Fig. 3. Le tre principali categorie in cui vengono classificate tutte le eterostrutture.

Oltre a queste semplici strutture, impilando eterogiunzione in serie è possibile realizzare strutture stratificate che rappresentano gli elementi costituenti dei dispositivi più complessi. Non tratteremo queste strutture, comprendenti barriere di tunneling (*tunneling barriers*), pozzi quantici (*quantum wells*), super reticoli (*superlattices*), punti quantici (*quantum dots*), né cosa accade se esse vengono realizzate con materiali drogati, ma spenderemo due parole sui limiti alla costruzione di eterostrutture. Facendo accrescere uno sull'altro due materiali con

differente costante reticolare, il materiale accresciuto dispone i suoi atomi secondo il reticolo del substrato, immagazzinando energia elastica. Questa energia elastica è dovuta alla distorsione (*strain*) che il reticolo accresciuto ha rispetto al suo reticolo “naturale”, ed aumenta con lo spessore dello strato accresciuto. Quando lo strato accresciuto ha uno spessore tale che l’energia elastica immagazzinata supera il valore di energia necessario a formare un difetto strutturale quale una vacanza, un interstiziale, etc., il difetto viene formato, e dallo strato successivo il materiale depositato continua ad accrescersi secondo la sua propria costante reticolare. L’eterostruttura presenta in tal caso dei difetti strutturali che ne inficiano la qualità e precludono il corretto funzionamento. E’ importante quindi mantenere i materiali accresciuti in maniera *strainata* al di sotto di questo spessore critico, che è tanto più piccolo quanto più grande è la differenza tra le costanti reticolari dei materiali a contatto. Materiali con costanti reticolari molto differenti come GaAs e GaN non cresceranno mai indefinitamente in maniera *strainata* l’uno sull’altro, ma dopo uno o due strati atomici riprenderanno a crescere secondo la loro costante reticolare. Possiamo far crescere indefinitamente l’uno sull’altro solo materiali con costanti reticolari uguali o molto simili. I materiali *strainati* hanno quindi un’importanza fondamentale nell’ingegneria delle bande, in quanto:

- Si amplia di molto lo spettro di materiali disponibili per modulare le proprietà di interesse, quali la differenza tra le bande (*band offset*), e la massa effettiva dei portatori di carica. Alcune proprietà specifiche possono essere ottenute ponendo a contatto materiali con parametri reticolari differenti.
- Certe strutture che si ottengono durante la crescita epitassiale possono essere determinate dalle proprietà elastiche di materiali con parametri reticolari differenti.
- La deformazione ha effetti molto forti sulla sovrapposizione degli orbitali di legame e quindi sulla banda di valenza, che possono essere utilizzati quali ulteriore mezzo di controllo nell’ingegneria delle bande.
- La deformazione reticolare può generare campi elettrici come conseguenza della piezoelettricità, e tali campi possono ulteriormente influenzare il confinamento dei portatori di carica.

A tutt’oggi tuttavia il più grosso filone di ricerca riguarda le eterostrutture costituiti da materiali i cui parametri reticolari non si discostano troppo, in quanto più facili

da costruire e da gestire. In quest'ottica sono fondamentali le *leghe*, materiali in cui è possibile a seconda della composizione variare a piacimento costante reticolare e band gap, e che quindi si configurano come i materiali ideali per la realizzazione di eterostrutture.

## 1.2 Le leghe

### 1.2.1 Leghe semiconduttrici

I semiconduttori che possono essere utilizzati per la realizzazione di eterostrutture non si limitano agli elementi puri elencati nella tavola periodica, ma comprendono anche tutte le leghe cristalline semiconduttrici, binarie, ternarie o quaternarie che si possono creare a partire dagli elementi puri. Una lega semiconduttrice può inoltre nascere dall'unione di due metalli, in quanto ciò che determina le caratteristiche di un materiale è principalmente il tipo di legame che si crea tra i suoi atomi. Il numero delle leghe realizzabili è enorme, e costituisce una risorsa fondamentale per l'ingegneria delle bande.

Le leghe sono miscele di due o più elementi: in quelle omogenee si trovano distribuiti uniformemente secondo un reticolo cristallino atomi di elementi differenti, mentre quelle eterogenee sono costituite da miscele di fasi cristalline di composizione diversa. Esistono poi leghe amorfe, ma noi ci occuperemo solo di leghe cristalline omogenee.

La struttura delle leghe è più complicata di quella dei metalli o semiconduttori puri, in quanto i due o più tipi di atomo presenti hanno generalmente diverse dimensioni. I metalli del *blocco d* hanno tutti raggi molto simili, e danno origine senza problemi ad una vasta serie di leghe, poiché un tipo di atomo può prendere facilmente il posto dell'altro senza causare un'eccessiva distorsione della struttura cristallina.

Le leghe derivanti dalla sostituzione di un atomo con un altro sono dette ***leghe di sostituzione***: gli atomi che formano queste leghe devono avere raggi che non differiscano tra loro per più del 15% (regola di Hume-Rothery), viceversa le forze di *strain* diventano troppo grandi. Le piccole differenze di dimensioni e di struttura elettronica fanno sì che gli atomi del soluto di una lega di sostituzione distorcano il reticolo ostacolando il flusso degli elettroni. La distorsione del reticolo rende anche

più difficile lo scorrimento dei piani, per cui, oltre a manifestare conduttività elettrica e termica inferiori a quelle dell'elemento puro la lega di sostituzione risulta anche più dura e tenace. Se la differenza di elettronegatività dei componenti è grande (oltre lo 0,4% secondo le mappe di Darken e Gurry), la lega tende ad essere un miscuglio di composti binari più che una lega omogenea anche nella distribuzione spaziale delle specie atomiche.

Se la differenza tra i raggi di due specie atomiche è invece così grande che gli atomi della specie più piccola non possono sostituire gli altri all'interno del loro reticolo, ma possano stare comodamente entro le lacune o gli interstizi del reticolo ospitante si forma una **lega interstiziale**. Affinché due specie atomiche possano dar luogo ad una lega interstiziale il raggio atomico del soluto deve essere inferiore al 60% di quello del materiale ospitante. Gli atomi interstiziali interferiscono con la conduttività elettrica e con i movimenti degli atomi costituenti il reticolo, rendendo la lega più dura e forte del materiale ospitante puro.

Alcune leghe esistono solo in determinati rapporti stechiometrici, altre si trovano in tutte le proporzioni: sono queste ultime le più interessanti dal punto di vista applicativo, poiché potendo variare in maniera pressoché continua le concentrazioni dei materiali componenti si possono variare in maniera continua le proprietà della lega, quali il band gap o la costante reticolare. Per questa ragione le leghe si configurano come i materiali ideali per la realizzazione di eterostrutture.

### **1.2.2 Leghe a comportamento *Vegard like* e leghe anomale**

La caratteristica delle leghe di essere una “via di mezzo” tra due differenti materiali si riflette anche nelle proprietà fisiche della lega. In generale infatti tutte le proprietà fisiche di una lega stanno tra due estremi, costituiti dalle proprietà degli elementi puri che compongono la lega stessa.

Si è sempre ritenuto che in assenza di transizioni di fase strutturali dipendenti dalla composizione o transizioni da gap diretto ad indiretto, le proprietà fisiche  $P(x)$  di una lega, quali parametri reticolari, band gap, entalpia di mixing etc., fossero descritte da una semplice e continua funzione di  $x$  [1]. Per questo motivo la dipendenza dalla composizione delle proprietà di una lega  $A_xB_{1-x}$ , in cui  $P(A)$  e  $P(B)$  sono le proprietà



dei singoli costituenti, viene sempre descritta analiticamente come la somma di un termine lineare “alla Vegard” più una piccola correzione di tipo quadratico:

$$P(x) = x P(A) + (1-x) P(B) - bx(1-x) \quad (1.1)$$

$b$ , che è sempre indipendente dalla composizione, è il cosiddetto *coefficiente di ripiegamento* (in quanto esprime la deviazione di  $P(x)$  da un andamento di tipo lineare), e nel caso in cui la proprietà  $P(x)$  sia il band gap esso prende il nome di *coefficiente di ripiegamento ottico*. Il ripiegamento ottico, o *optical bowing* delle convenzionali leghe semiconduttrici è piccolo, solitamente inferiore ad 1 eV.

Le eccezioni a questa regola sono costituite da alcune leghe metalliche, in cui il livello di Fermi si muove al variare della composizione attraverso una singolarità di Van Hove (si verifica quindi una transizione topologica elettronica [2]), e da alcune leghe semiconduttrici che nel limite di concentrazioni estremamente basse ( $x \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 1$ ) presentano irregolarità nella durezza, nella mobilità di Hall e nella concentrazione dei portatori di carica.

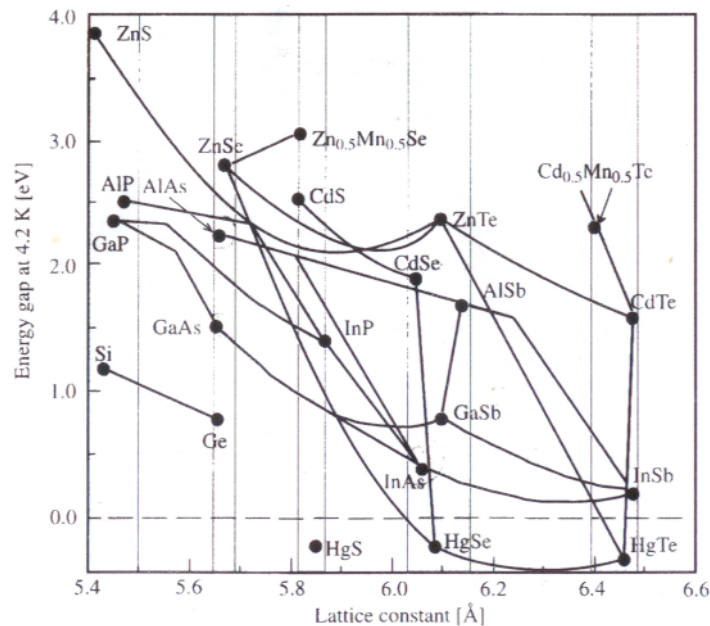


Fig. 4. Andamento della costante reticolare e del band gap di alcune leghe semiconduttrici. Le linee continue rappresentano le leghe stabili: come si vede vi è una gran varietà di materiali con combinazioni di band gap e costanti reticolari che possono essere utilizzati per la realizzazione di eterostrutture ed altri dispositivi elettronici.

Bellaiche, Wei e Zunger hanno inoltre mostrato [3] che è possibile che in una lega semiconduttrice, anche in mancanza di transizioni di fase strutturali, topologiche o elettroniche le proprietà  $P(x)$  della lega abbiano un comportamento altamente irregolare al variare di  $x$ . Questo può accadere nel caso in cui la lega presenti nel limite di concentrazioni estremamente basse ( $x \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 1$ ) uno stato elettronico legato associato ad un'impurezza nel band gap: in tal caso infatti può venirsi a creare in prossimità di questi limiti un dominio di composizione in cui le proprietà della lega sono irregolari, ovvero violano la (1), in cui  $b$  è una costante.

Tali stati legati associati ad impurezze si vengono a creare quando gli atomi di impurezza differiscono in maniera importante da quelli del reticolo ospite [4]. Nel  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  (la lega che verrà studiata in questo lavoro) ad esempio, i due componenti GaAs e GaN, sebbene isostrutturali, isovalenti ed entrambi isolanti, manifestano differenze relative significanti nelle proprietà fisiche: le loro costanti reticolari mostrano una differenza  $\Delta a/a$  superiore al 20%, il legame Ga-N è molto più solido del legame Ga-As e le energie degli orbitali di valenza di As e N sono molto diverse. A causa dell'ordine di grandezza delle differenze in gioco, le perturbazioni introdotte dall'impurezza nel reticolo ospite sono notevoli, e le irregolarità nel comportamento delle proprietà  $P(x)$  estremamente evidenti.

	<i>Numero atomico</i>	<i>Gruppo</i>	<i>Elettronegatività (Scala di Pauling)</i>	<i>Raggio Atomico Covalente (Å)</i>
<i>N</i>	7	V	3.0	0.92
<i>Ga</i>	31	III	1.6	1.41
<i>As</i>	33	V	2.0	1.39
<i>In</i>	49	III	1.7	1.66

Tabella 1. *Confronto tra alcune proprietà degli elementi che compongono la lega  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .*

## *Capitolo 2*

# *I materiali in studio: InGaAsN e GaAsN*

*E' una grande follia voler  
essere saggi da soli.*

*(F. La Rochefoucauld)*



## 2.1 Perché l'InGaAsN?

La lega semiconduttrice  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  è uno dei materiali che recentemente ha attirato l'attenzione della comunità scientifica come uno dei più promettenti per la costruzione di dispositivi emettitori, sia per le sue proprietà elettroniche sia per le sue proprietà strutturali. La varietà di combinazioni di costante reticolare e band gap ottenibile è almeno in teoria pari al numero di punti interni all'area del quadrilatero che ha come estremi i quattro punti in figura:

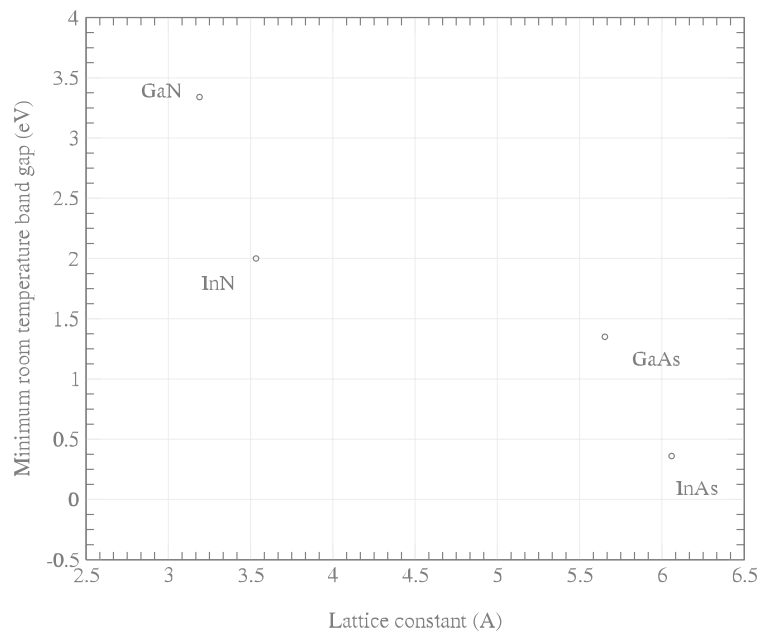


Fig. 5. Andamento della costante reticolare e del band gap del  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .

In virtù dei valori dei parametri reticolari dei quattro composti da cui è formata (GaAs GaN InAs InN) la lega quaternaria  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  può inoltre essere fatta crescere *senza alcuno strain* su due substrati comunemente usati, quali GaAs e InP, oltre che sul silicio [5][6].

Dal punto di vista elettronico la lega è poi particolarmente interessante: il band gap è diretto<sup>1</sup>, e varia in maniera notevole al variare della concentrazione di N anche per concentrazioni bassissime, nella regione detta *limite di impurezza*, e quindi risulta

<sup>1</sup> Questo evita gli svantaggi legati alla transizione indiretta nei dispositivi emettitori ad esempio al silicio.

“regolabile” a piacimento in un vasto range, tanto da poter coprire tutto lo spettro del visibile. Questo range copre un intervallo di valori molto importante dal punto di vista applicativo: la possibilità di diminuire il band gap di eterostrutture InGaAsN/GaAs aumentando la concentrazione di N ha avvicinato questo materiale alla soglia di interesse per le telecomunicazioni in fibra ottica. Il materiale si presta non solo per le dimensioni del band gap, ma anche per la stabilità termica e l'efficienza di emissione, ad essere utilizzato per la costruzione di emettitori di vario genere. L'InGaAsN in effetti è già stato sfruttato con successo per la realizzazione di celle solari multi giunzione ad alta efficienza [22], e di laser che emettono nel range di lunghezza d'onda da 1.3 a 1.5  $\mu\text{m}$ .

Il fatto che trattando campioni della lega in studio con idrogeno il band gap riprenda a crescere fino a ritornare ai valori dei campioni privi di N costituisce un ulteriore mezzo di controllo a disposizione di chi vuol realizzare dispositivi con questa lega.

Il  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  si candida quindi naturalmente ad essere utilizzato per la costruzione di laser e dispositivi emettitori in generale, ma le aspettative legate a questo materiale vanno ancora oltre. Poiché si è visto che nel cosiddetto limite di impurezza il band gap diminuisce al crescere della percentuale di N, ci si aspetta che aumentando ancora la concentrazione di N il band gap diminuisca ancora in maniera significativa. Esso potrebbe addirittura chiudersi per qualche valore della concentrazione di azoto, e ciò vorrebbe dire ottenere una lega dal comportamento metallico formata da soli semiconduttori, che per di più cresce senza alcuno strain su substrati di semiconduttore con un band gap di 1.3 - 1.5 eV. Inutile dirlo, un tale materiale avrebbe un elevatissimo interesse dal punto di vista economico, ragion per cui lo studio delle leghe a comportamento anomalo, come quelle basate sul GaAsN è uno degli argomenti topici in studio oggi. La lunga lista di referenze bibliografiche di lavori di tipo sia teorico che sperimentale, nonostante si sia scelto di elencarne solo alcune ritenute significative, da un'idea di quanto interesse suscitino attualmente nella comunità scientifica le leghe qui in studio.

## **2.2 L'InGaAsN ed il GaAsN**

Esiste una letteratura sui materiali in studio, comprendente studi teorici e sperimentali di vario genere. I primi studi risalgono al 1992, e da allora moltissime informazioni su

InGaAsN e GaAsN sono state ottenute, soprattutto grazie all'evoluzione delle tecniche sperimentali e delle capacità computazionali dei calcolatori. I risultati che si trovano in letteratura sono spesso discordanti tra loro, segno delle difficoltà oggettive che si incontrano nello studio di queste leghe, e del fatto che solo simulazioni di accuratezza molto elevata possono riprodurre correttamente le caratteristiche.

## 2.2.1 Studi sperimentali sulle proprietà di GaAsN ed InGaAsN

Nella maggior parte dei semiconduttori la presenza di un'impurezza isovalente non produce stati elettronici legati all'interno del band gap, ed al crescere della percentuale degli atomi di impurezza gli estremi della banda di conduzione e di valenza vengono traslati ognuno come un corpo unico, producendo il tipico andamento semplice e quasi lineare delle proprietà elettroniche delle leghe semiconduttrici tradizionali. Nel caso dell'impurezza di N in GaAs invece, a causa delle notevoli differenze tra le specie atomiche in gioco si ha un notevole rilassamento del reticolo, e di conseguenza una forte localizzazione della funzione d'onda elettronica della specie ospitata [10]. Si viene così a creare uno stato legato fortemente localizzato all'interno del gap che altera in maniera drammatica le proprietà elettroniche della lega al variare della concentrazione degli atomi di impurezza. Al crescere della concentrazione di N il livello indotto nel band gap si allarga, divenendo una banda risonante, la quale costituisce il nuovo CBM della lega. La banda di conduzione risulta quindi divisa in due "sottobande" indipendenti, la cui reciproca posizione e interazione determinano il valore del band gap.

I primi studi sperimentali sul band gap della lega in studio sono studi di fotoluminescenza (PL) [6] per campioni contenenti fino all'1.4% di N, drogaggio massimo allora ottenibile in laboratorio. La Fig. 6 mostra che il *band gap bowing* è evidente, ed il coefficiente di ripiegamento fortemente dipendente dalla composizione. Studi successivi simili [5] hanno esplorato il comportamento del band gap per concentrazioni di N sempre un po' maggiori mano a mano che la tecnologia

permetteva di ottenerle<sup>2</sup>, stimando il coefficiente di ripiegamento per concentrazioni dell'ordine dell'1% in 18.4 eV.

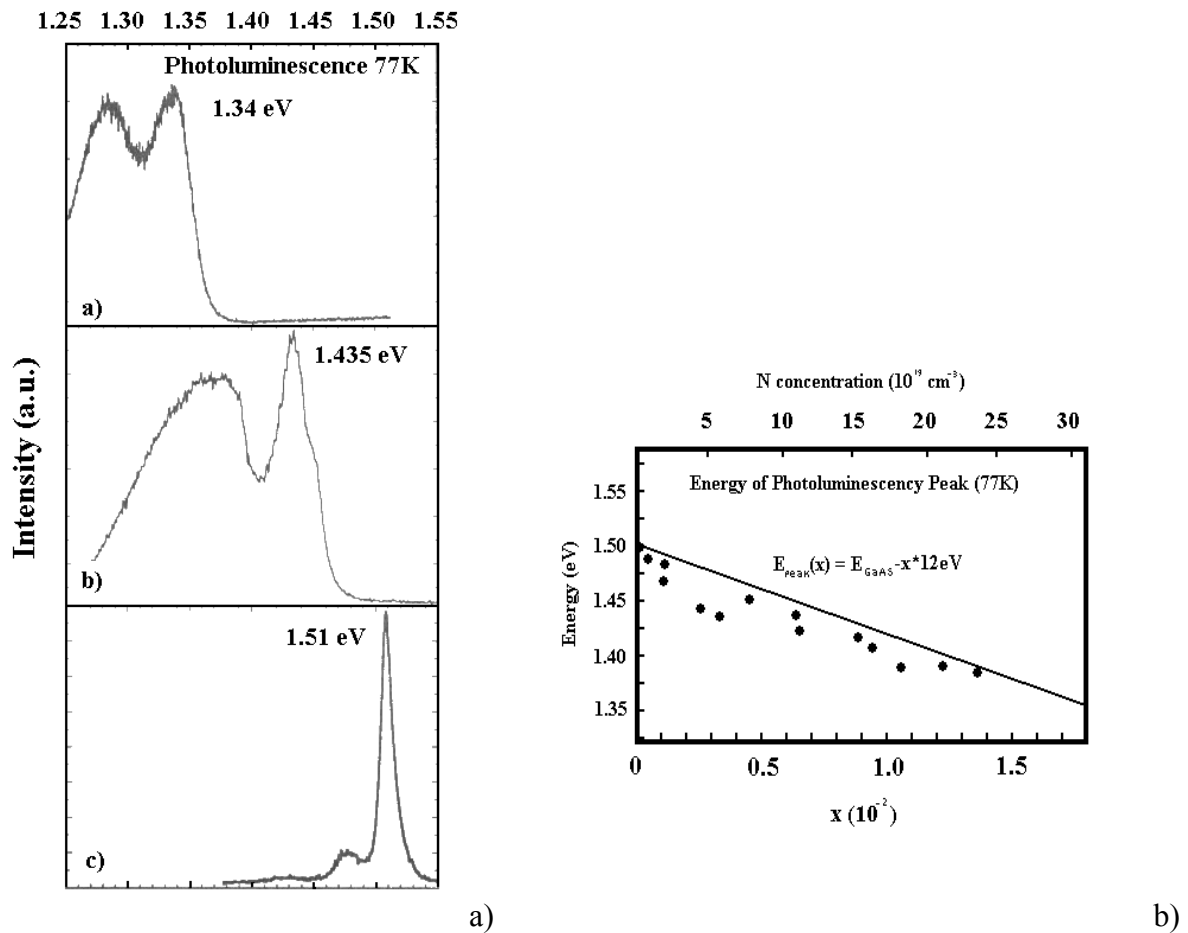


Fig. 6. (a) Spettri PL ottenuti alla temperatura di 77K per campioni di  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  con  $x=0.014$  (riquadro a in alto),  $x=0.0032$  (riquadro b al centro), e  $x=0$  (riquadro c in basso). Il picco PL si sposta verso valori sempre più piccoli, mostrando che il band gap sta diminuendo. (b) Posizione del picco PL principale ottenuto a 77K in funzione della concentrazione  $x$  per il  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ .

E' però apparso subito chiaro che il coefficiente di ripiegamento è a sua volta fortemente dipendente dalla concentrazione di azoto [23] e che questa dipendenza non è semplice. Da essa dipende inoltre il fatto che il band gap possa per una data concentrazione di azoto chiudersi, e che quindi la lega possa essere un semimetallo

<sup>2</sup> Oggi si possono ottenere campioni con concentrazioni di azoto pari a circa il 20%. Inutile dire che essi sono campioni fortemente *strained*.



anziché un semiconduttore. A riguardo ci sono dati contrastanti, e come stiano effettivamente le cose non è ancora ben chiaro.

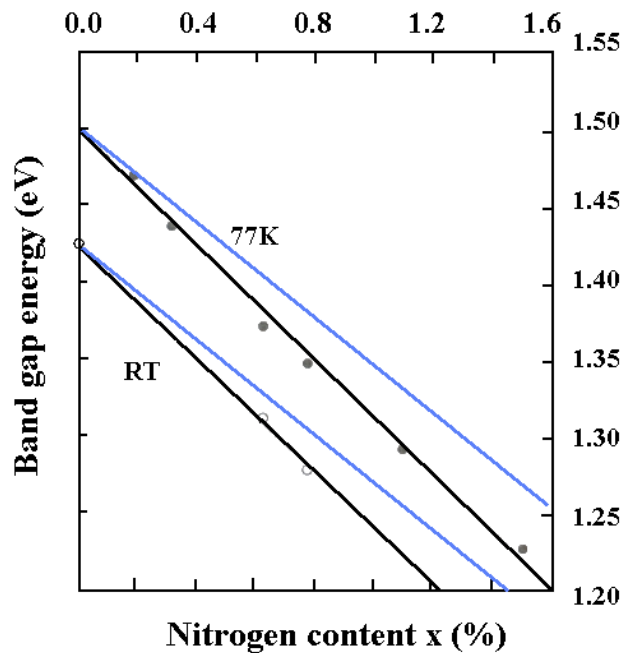


Fig. 7. Dipendenza dalla concentrazione di N del band gap per il  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alla temperatura di 77K ed a temperatura ambiente. Le linee nere sono i risultati sperimentali, mentre le linee blu rappresentano il comportamento dello stesso materiale non strainato. La pendenza di queste linee è il parametro di ripiegamento per il range di concentrazione in questione. Quando la concentrazione di azoto cresce ed il band gap non diminuisce più linearmente con essa, è la tangente in ogni punto alla curva che dà il valore del coefficiente di ripiegamento per quella concentrazione.

Più recenti misurazioni di fotoluminescenza (PL) [16] hanno confermato le dimensioni del ripiegamento ottico della lega in studio, e trovato che la stabilità termica e l'efficienza di emissione a temperatura ambiente dei campioni di GaAsN sono molto superiori a quelle dei campioni di GaAs. Questo può essere dedotto anche dall'altezza dei picchi riportati nella Fig. 9. Il discorso si ripete in maniera del tutto analoga per l'InGaAsN, in cui la presenza dell'indio –vedi Fig. 12– ha il solo risultato di attenuare gli effetti indotti dall'azoto nel GaAs [12].

La dimensione dell'*optical bowing* non è l'unica peculiarità di GaAsN e InGaAsN, in quanto molte altre anomalie sono state osservate sperimentalmente in tali leghe. La causa di queste anomalie è la complessa interazione tra stati associati al GaAs ed a N negli stati più bassi della banda di conduzione. Tale interazione, spiegata in [13], deriva dalla perturbazione dovuta alla presenza anche di pochi atomi di N in GaAs. La banda risonante dovuta agli atomi di azoto ha infatti una risposta alle sollecitazioni esterne (temperatura, pressione, campi elettromagnetici etc.) diversa da quella degli altri stati di conduzione, dovuti al bulk di GaAs, per cui il comportamento della lega risulta del tutto anomalo.

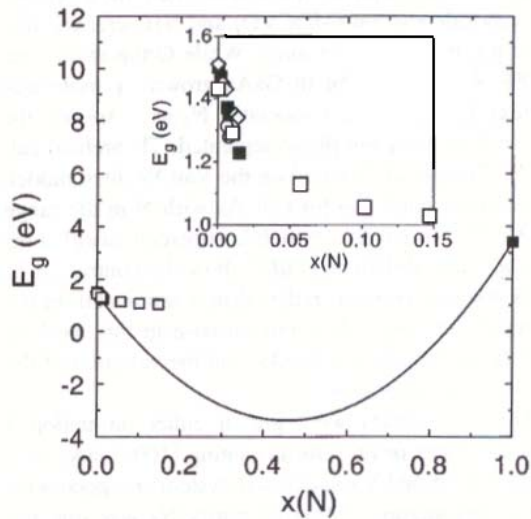


Fig. 8. Energia di gap del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  in funzione della concentrazione di N. I dati della referenza [23] sono i quadrati vuoti, i diamanti sono i dati della referenza [6] ed i restanti simboli sono i dati della referenza [5]. La linea continua è una previsione teorica ottenuta con il modello di Van Vechten, spiegato in [24]. Nel riquadro si ha un ingrandimento della zona  $x < 0.15$ .

Esaminiamo ad esempio il caso in cui venga applicata al campione di InGaAsN una pressione esterna. I bordi banda associati all'InGaAs bulk crescono in energia in maniera lineare all'aumentare della pressione, come avviene in tutte le leghe "classiche", mentre la banda risonante associata all'azoto può essere considerata senza commettere un errore notevole, insensibile alle variazioni di pressione. La dipendenza del band gap dalla pressione esterna è data dall'effetto combinato di queste due sottobande, studiabile con la teoria delle perturbazioni [11].

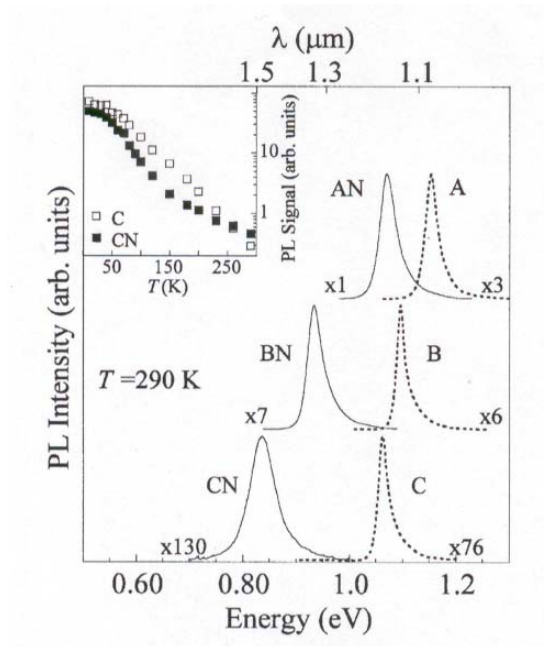


Fig. 9. Spettri di fotoluminescenza (PL) per l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ . Gli spettri, ottenuti a temperatura ambiente e con una potenza di laser  $P = 60 \text{ W/cm}^3$  da campioni con (linee continue) e senza (linee a tratti) azoto sono normalizzati. I fattori di normalizzazione sono riportati in figura, e le caratteristiche di composizione dei campioni sono: A:  $x = 0.25, y = 0$ ; AN:  $x = 0.25, y = 0.005$ ; B:  $x = 0.32, y = 0$ ; BN:  $x = 0.32, y = 0.015$ ; C:  $x = 0.38, y = 0$ ; CN:  $x = 0.38, y = 0.022$ . Nel riquadro è riportata l'intensità integrata PL al variare della temperatura per i campioni C e CN.

Si generano infatti dalla complessa interazione degli stati associati al GaAs e di quelli associati all'N due nuovi stati, il cui andamento al variare della pressione determina il comportamento della lega. All'aumentare della pressione il minimo della banda di conduzione associato agli stati di bulk dell'InGaAs aumenta la sua energia fino a superare quella della banda risonante dovuta alla presenza dell'N, che diventa il nuovo minimo della banda di conduzione. Questo nuovo CBM, non aumenta più la sua energia all'aumentare della pressione, e poiché il massimo della banda di valenza continua invece a salire, ci sarà una riduzione del gap –tanto più marcata quanto più è alta la concentrazione di azoto– all'aumentare della pressione, fino ad un certo valore di saturazione. Una spiegazione differente ed altrettanto valida può essere trovata in [14].

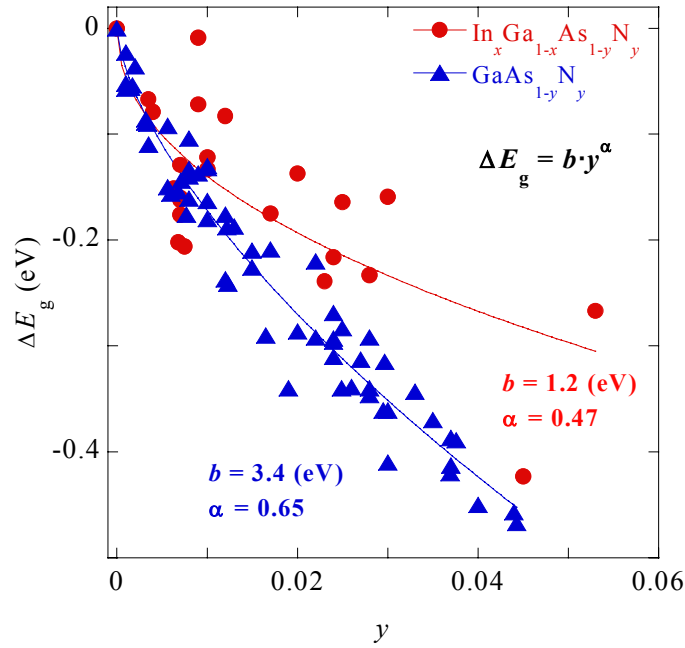


Fig. 10. L'optical bowing  $\Delta E$  è più marcato e dipendente dalla composizione nei campioni senza In. Se ne deduce che l'indio in qualche modo attenua gli effetti dell'N.

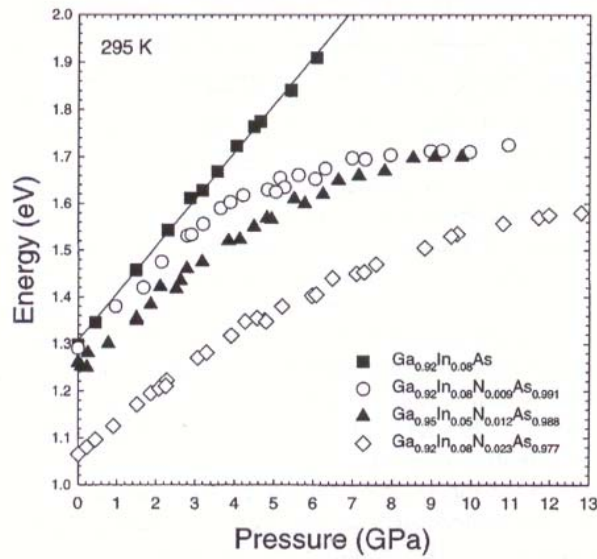


Fig. 11 (a). Variazione del gap fondamentale di alcuni campioni di  $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$  al variare della pressione idrostatica. La linea solida è il miglior fit lineare per i dati del campione  $In_{0.08}Ga_{0.92}As$ .

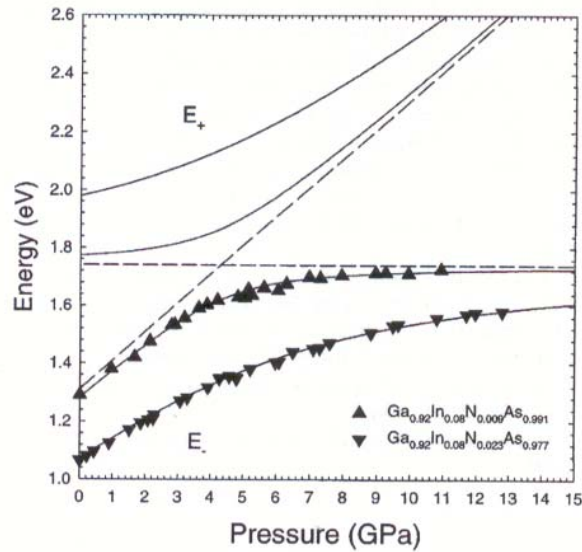


Fig. 11 (b). *Comparazione dei dati sperimentali e dell'andamento teorico previsto con la teoria delle perturbazioni per la variazione del band gap con la pressione in  $In_{0.08}Ga_{0.92}As_{1-y}N_y$ . Il fatto che le due energie di transizione  $E_+$  ed  $E_-$  previste dalla teoria divergono all'aumentare della pressione, effetto tanto più marcato quanto più è alta la concentrazione di azoto, prende il nome di Band Anticrossing. Le linee tratteggiate indicano la posizione al crescere della pressione dei livelli di conduzione associati all'InGaAs bulk ed agli atomi di azoto.*

La riduzione termica del gap che si ha nell'InGaAs e nel GaAs viene notevolmente ridotta dalla presenza di N, come trovato sperimentalmente [20][21][25]. In figura vediamo lo spostamento del picco principale (normalizzato al valore assunto a 10K) dello spettro PL ottenuto per campioni a diverse concentrazioni in funzione della temperatura. Risulta chiaro che la presenza di N smorza gli effetti termici sul band gap.

Un altro parametro del materiale di importanza fondamentale per la realizzazione di applicazioni tecnologiche è la massa efficace di elettroni e buche. Essa è stata oggetto di studi sia teorici [13][29][31] che sperimentali [27][28][30], non sempre concordanti. Sembra comunque oggi chiaro che la forte interazione ed il mescolamento degli stati più bassi della banda di conduzione della matrice di GaAs con gli stati dovuti all'N portino ad un aumento della massa efficace dei portatori all'aumentare della concentrazione di azoto.

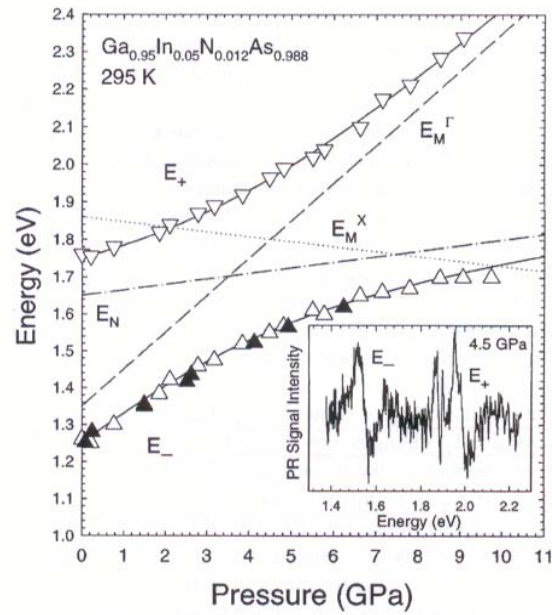


Fig. 11 (c). *Variazione delle energie di transizione  $E_+$  ed  $E_-$  del campione  $In_{0.05}Ga_{0.95}As_{0.988}N_{0.012}$  al variare della pressione. I triangoli bianchi sono misure spettroscopiche di riflessione fotomodulata (PR), mentre i triangoli neri sono misure spettroscopiche di trasmissione fotomodulata (PT). Le linee continue sono fit dei dati sperimentali, mentre quella a punti, quella a punti e tratti e quella a tratti sono la dipendenza dalla pressione dei bordi banda  $\Gamma$  e  $X$  della matrice ospite di  $In_{0.05}Ga_{0.95}As$  e dei livelli associati all' $N$  rispettivamente. Il riquadro mostra uno spettro PR del materiale in questione a 4.5 GPa.*

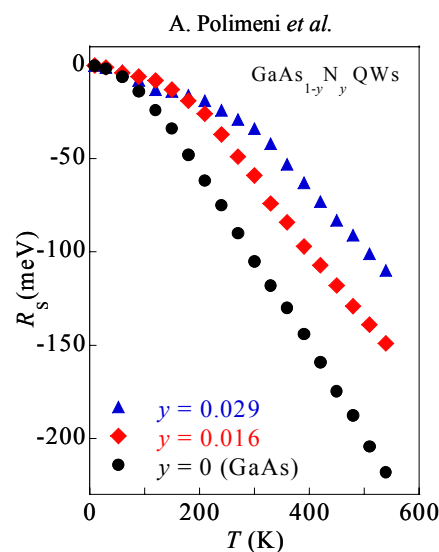


Fig. 12. *Spostamento del picco principale PL (normalizzato al suo valore a 10K) in funzione della temperatura per il  $GaAs_{1-y}N_y$  in diverse concentrazioni.*

Riportiamo ad in *Tabella 2* i dati estratti dalla referenza [27], corrispondenti ad uno studio sperimentale di “*Optically detected cyclotron resonance*” per dei *quantum wells* di  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ . Questo studio costituisce la prima misura *diretta* della massa efficace degli elettroni di conduzione nel GaAsN all’aumentare della concentrazione di azoto.

Percentuale di N	Massa efficace elettronica
0	0.066
1.2	0.12
2.0	0.19

Tabella 2. (a) *Valori sperimentali della massa efficace  $m_e^*$  determinate tramite ODCR per quantum wells di  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  a differenti concentrazioni di azoto.*

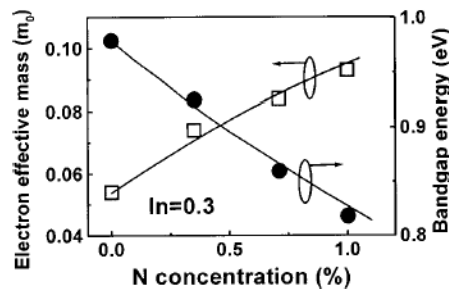


Fig. 13. *Massa efficace e band gap al variare della concentrazione di N in GaAsN secondo [28].*

## 2.2.2 Studi teorici già esistenti sul materiale

I dati sperimentali riguardanti la lega InGaAsN si riferiscono, come visto, al comportamento della lega per piccole concentrazioni di N, poiché nessuno riesce ad oggi a crescere GaN su GaAs, in virtù della differenza tra le costanti reticolari. Esiste però una serie di lavori teorici ad oggi eseguiti per studiare la lega, che ne prevedono il comportamento, almeno in linea teorica, per ogni range di concentrazioni.

Calcoli teorici [7][24] hanno confermato l'ordine di grandezza dell'*optical bowing coefficient* del GaAsN così come la sua dipendenza dalla composizione vista in [5][6]. E' stata anche proposta [7] una suddivisione del range di  $x$  in due regioni, una detta *band like region* in cui  $b$  è piccolo ed all'incirca costante, ed una detta *impurity like region* in cui  $b$  è molto più grande e dipendente dalla composizione. Questa seconda regione, al contrario di quanto il suo nome farebbe pensare, si estende fino a concentrazioni della specie ospite (l'azoto) del 15 o 20%.

La complicatezza del comportamento del GaAsN è inoltre accentuata dal fatto, messo in evidenza da [9] che l'*ordine a corto raggio* o *short range order (SRO)* della lega influenza in maniera pesante le sue proprietà [15][17]. L'azoto, a causa delle differenze di dimensione ed elettronegatività rispetto a Ga ed As, risulta poco solubile in GaAs, e quindi tenderebbe a formare dei *cluster* o delle catene più o meno grandi all'interno della "lega". La presenza di questi raggruppamenti riduce in maniera notevole il band gap del GaAs, ed altera pesantemente anche altre proprietà. Poiché non vi è alcuna evidenza sperimentale che questi *cluster* vengano effettivamente formati [14], nel nostro studio si è scelto di disporre in maniera casuale l'N nel GaAs ospite, evitando di creare appositamente i raggruppamenti di N, e gli effetti ad essi collegati. La questione è comunque ad oggi molto discussa, ed in letteratura si trovano articoli contrastanti a riguardo.

E' stato inoltre dimostrato [8] che semplici approssimazioni come la *virtual crystal approximation (VCA)*, l'uso di celle ordinate di piccole dimensioni e ad alta simmetria per descrivere il reticolo *random* della lega, o il trascurare il rilassamento atomico introdotto dalla specie ospite al variare della concentrazione sono tecniche del tutto inadeguate per descrivere il GaAsN. Per riprodurre correttamente il comportamento di tale lega è invece necessario eseguire i calcoli su supercelle di grosse dimensioni e rilassare completamente la struttura per ogni concentrazione. Gli stessi autori hanno poi mostrato che i calcoli eseguiti su celle di bulk portano a risultati molto diversi rispetto a quelli eseguiti su celle *strainate*, che riproducono il reticolo del materiale cresciuto epitassialmente.

Nello studio del GaAsN i nostri conti saranno quindi eseguiti su supercelle "epitassiali" di grosse dimensioni (64 atomi), e le strutture verranno fatte rilassare per ogni concentrazione, in modo da ottenere la migliore approssimazione possibile del materiale reale.



## 2.3 L'idrogenazione *post growth*

### 2.3.1 Dati sperimentali

Esistono degli studi sperimentali [18][19] e soprattutto [25] che indicano come trattando con idrogeno dei *quantum wells* di InGaAsN/GaAs il band gap del sistema cresca all'aumentare della dose di H, fino a raggiungere il valore dello stesso campione privo di azoto. Allo stesso modo vengono meno le caratteristiche di stabilità e di efficienza di emissione del sistema in presenza di N. Scaldando poi il sistema idrogenato oltre i 500 °C si eliminano gli effetti dell'idrogenazione. La spiegazione a quest'ennesima peculiarità della lega la si dà in termini di legami H-N (i quali vengono rimossi da una "cottura" del campione), che alterano le caratteristiche strutturali ed elettroniche del materiale. Studiare gli effetti dell'H sulla lega è importante non solo perché l'idrogenazione costituisce un ulteriore mezzo di controllo sulle proprietà del campione, ma anche perché l'H, piccolo ed altamente capace di diffondersi, è una presenza costante, sia essa voluta o meno, dei campioni cresciuti in laboratorio. Nondimeno l'idrogeno, che viste le sue dimensioni può inserirsi ovunque nel reticolo ospite, costituisce una sonda perfetta per studiare la natura intima del  $In_{1-y}Ga_yAs_{1-x}N_x$ .

Nella Fig. 10 (a) sono riportati gli spettri PL per due *quantum wells* di  $In_{1-y}Ga_yAs_{1-x}N_x$ , di cui uno con N (linee continue) ed uno senza N (linee tratteggiate), idrogenati con diverse quantità di idrogeno. La dose di H cresce dal basso verso l'alto. L'effetto dell'H è diverso nei due campioni: nel materiale con N il picco PL si sposta verso valori più alti, fino a raggiungere, per la massima dose di H, il valore del picco associato al campione privo di azoto, che invece non cambia posizione in maniera notevole al variare della dose di H. L'allargamento del picco, specie nel campione con N, indica che la presenza di idrogeno aumenta notevolmente il disordine nel reticolo.

La Fig. 10 (b) mostra invece chiaramente che gli effetti dell'H sulla lega vengono eliminati scaldando il materiale oltre una certa temperatura. I campioni in figura sono gli stessi della figura precedente, entrambi trattati con una dose di idrogeno pari a  $50 H_0$ . Vengono riportati gli spettri PL a diverse temperature, e come si può notare, mentre il campione privo di N non risente della variazione di temperatura, il picco associato al campione con N si muove verso valori del gap più bassi, fino a tornare a

coincidere con il valore del campione non idrogenato. In tutti e due i casi la temperatura aumenta l'efficienza di emissione.

Un ulteriore effetto dell'idrogenazione *post growth* sembra essere il ripristino della costante reticolare dei campioni privi di N [40]. L'espansione della cella è dovuta ad alcuni interstiziali di H che, legandosi all'N, sembrano riportare la distanza tra N e Ga alla distanza di legame del GaAs. L'effetto di ripristino della costante reticolare è dipendente dalla dose di idrogeno impiantata, e dal tipo di difetto che si viene a creare, che, come vedremo in seguito, dipende a sua volta dal tipo di drogaggio. Per quanto ne sappiamo non sono mai stati effettuati studi teorici a proposito.

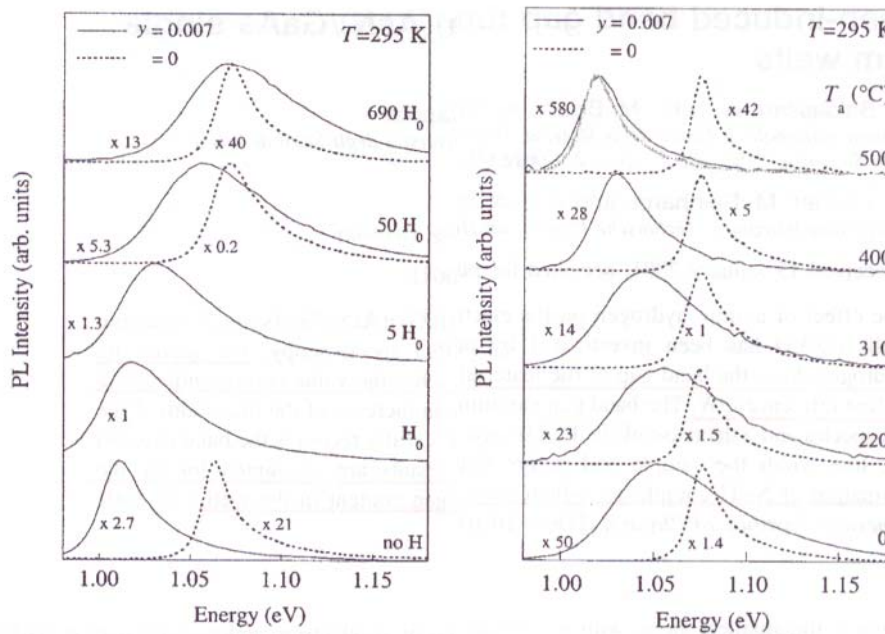


Fig. 14. (a) Spettri PL di quantum wells  $In_{0.34}Ga_{0.66}As_{1-x}N_x/GaAs$  con  $x = 0.007$  (linee continue) ed  $y = 0$  (linee tratteggiate) ottenuti a temperatura ambiente per differenti dosi di idrogeno ( $H_0 = 1.0 \cdot 10^{16}$  ioni $\cdot$ cm $^{-2}$ ), e per potenza di laser pari a  $70$  W $\cdot$ cm $^{-2}$ . Tutti i picchi sono stati normalizzati, ed il fattore di normalizzazione è riportato. (b) Spettri PL di quantum wells  $In_{0.34}Ga_{0.66}As_{1-x}N_x/GaAs$  con  $x = 0.007$  (linee continue) ed  $y = 0$  (linee tratteggiate) e dose di idrogeno pari a  $5.0 \cdot 10^{17}$  ioni $\cdot$ cm $^{-2}$ , ottenuti a temperatura e per potenza di laser pari a  $20$  W $\cdot$ cm $^{-2}$ . Tutti i picchi sono stati normalizzati, ed il fattore di normalizzazione è riportato. Il picco tratteggiato in grigio si riferisce al campione non scaldato.

E' stato di recente dimostrato [73] che nei campioni di GaAsN sottoposti ad idrogenazione *post growth* la massa efficace  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione diminuisce all'aumentare della dose di idrogeno, fino a raggiungere un valore di saturazione prossimo al valore della massa efficace degli elettroni di conduzione del GaAs. Nelle immagini e tabelle seguenti, relative al lavoro sopra citato, è mostrato come la  $m_e^*$  del GaAsN aumenti all'aumentare della concentrazione di N, e come una successiva idrogenazione degli stessi campioni riporti a valori di massa efficace prossimi a quelli misurati per il GaAs.

Campione	Concentrazione di N (%)	$m_e^*$ ( $m_0$ )
k104v	0.00043000	0.074000
k105v	0.00095000	0.131000
k106v	0.00210000	0.130000
k651-5c	0.00500000	0.142000
m284	0.00000000	0.065000

Tabella 2 (b). Valori misurati della massa efficace misurata  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione nel GaAsN per diverse concentrazioni di N.

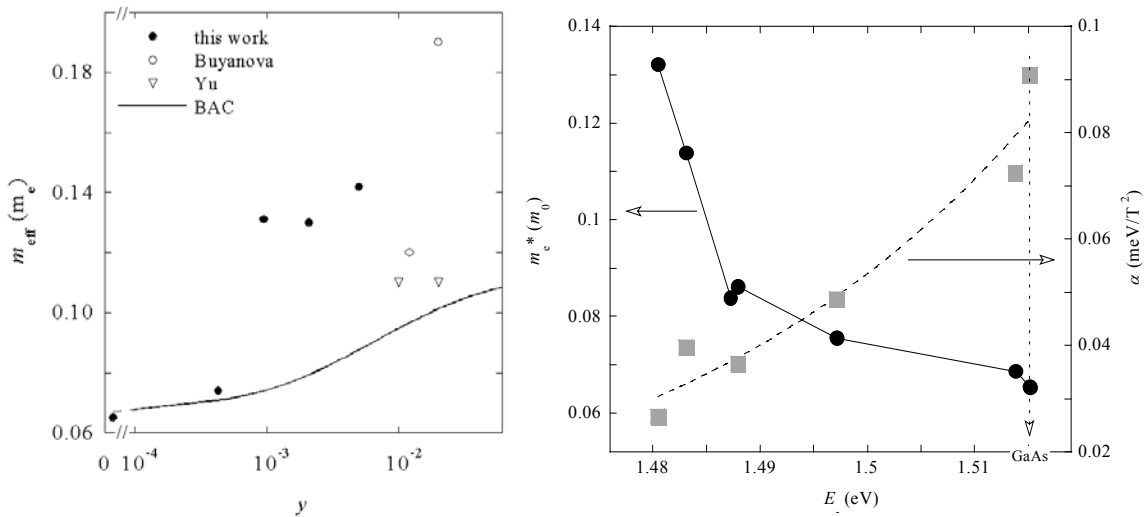


Figura 14 (c). Valori misurati della massa efficace  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione del GaAsN (a sinistra) e della massa efficace  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione e del band gap del GaAsN idrogenato. I punti dei grafici corrispondono ai valori in tabella.

Campione	H dose ( $10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup> )	Gap energy (eV)	$m_e^*$ ( $m_0$ )
k105 untreated	0.0	1.4805	0.132030
k105 hydrogenated	1.0	1.4831	0.113730
k105 hydrogenated	4.1	1.4873	0.083694
k105 hydrogenated	3.5	1.4880	0.086053
k105 hydrogenated	4.5	1.4972	0.075530
k105 hydrogenated	5.0	1.5139	0.068558
m284 (GaAs)	0.0	1.5152	0.065291

Tabella 2 (c). *Variazione della massa efficace  $m_e^*$  e del band gap di GaAsN per campioni con  $[N]=0.095\%$  in funzione della dose di idrogeno impiantata.*

### 2.3.2 Studi teorici

Lo studio dei modi vibrazionali locali (LVM's) associati all'idrogeno in GaAsN ed InGaAsN ha evidenziato la formazione di complessi N-H [34][35]. Questi difetti sono ritenuti responsabili del ripristino delle proprietà del GaAs nei campioni di GaAsN idrogenati. E' stata studiata con calcoli da principi primi una casistica di questi complessi [36][37][38][39], ciononostante la loro struttura è ancora argomento di dibattiti, ed in letteratura si trovano risultati contrastanti. Nella figura seguente sono illustrate le geometrie dei complessi idrogenati che sono stati studiati per dare una spiegazione a livello microscopico degli effetti macroscopici evidenziati dopo l'idrogenazione *post growth*.

Quasi tutti gli studi teorici più recenti indicano il complesso N-H BC –il difetto (a) in figura– come il più favorevole energeticamente tra i complessi mono idrogenati, ed il complesso  $\alpha$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup> –il difetto (c) in figura– come il più favorevole energeticamente tra quelli bi idrogenati. Le geometrie calcolate sono più o meno uguali per tutte le referenze citate, e presentano caratteristiche completamente differenti sia rispetto a quanto si verifica in GaAs che rispetto a quanto si verifica in GaN.

Purtroppo le analogie tra i vari lavori finiscono qui: non è infatti chiaro se i complessi mono idrogeno costituiscano un *sistema a U negativo* o meno, se essi contribuiscano o meno al ripristino del band gap del GaAs, cosa invece appurata per i

difetti  $H_2^*$ , né è chiaro quali difetti siano favoriti da un drogaggio *p-type* o da uno *n-type*.

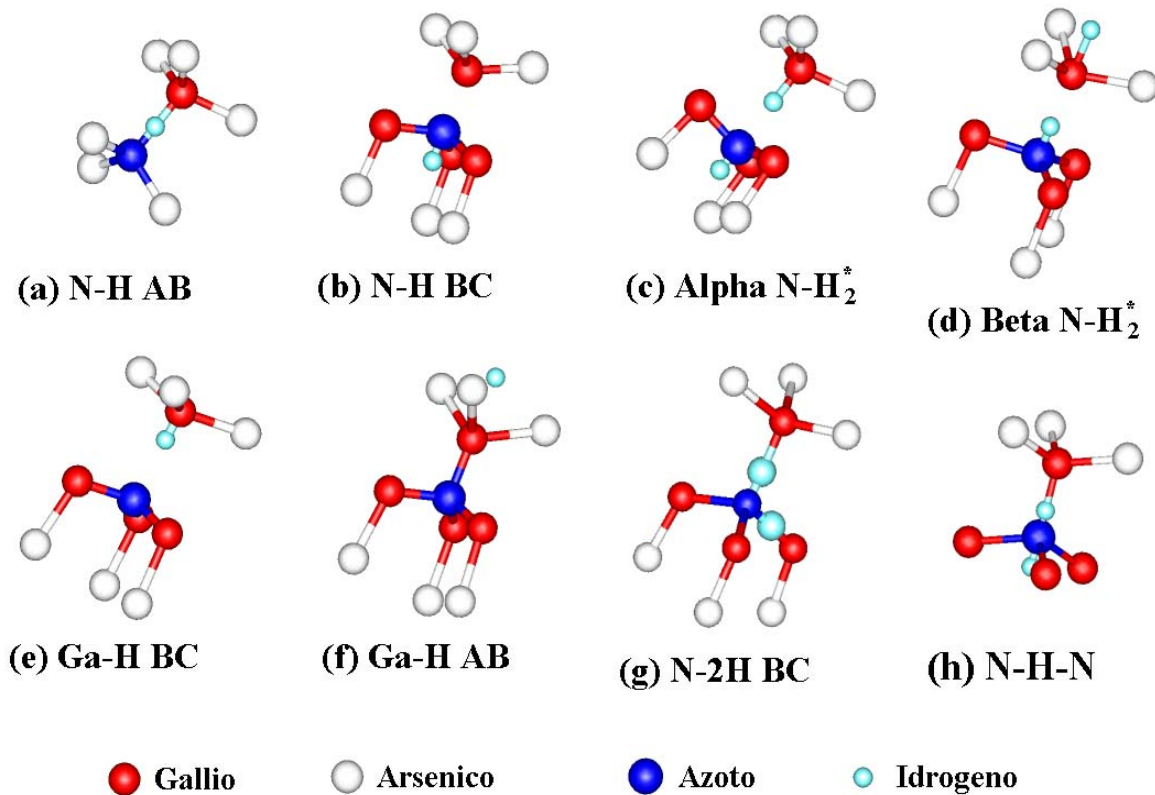


Fig. 15. Strutture atomiche di alcuni complessi N-H ottenute col programma di visualizzazione molecolare gOpenMol 2.2 [32][33]. (a) Complesso N-H con idrogeno legato all'azoto in posizione Bond Center (BC); Complesso N-H con l'idrogeno legato all'azoto nel sito Antibonding (AB); (c) Complesso N-H<sub>2</sub><sup>\*</sup> con un idrogeno legato all'azoto nel sito AB ed uno legato al gallio in posizione BC, questo difetto è anche detto  $\alpha$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup>; (d) Complesso N-H<sub>2</sub><sup>\*</sup> con un idrogeno legato all'azoto nel sito BC ed uno legato al gallio in posizione AB, questo difetto è anche detto  $\beta$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup>; (e) Complesso Ga-H con idrogeno legato al gallio in posizione Bond Center (BC); (f) Complesso Ga-H con l'idrogeno legato all'azoto nel sito Antibonding (AB); (g) Complesso N-2H in cui due idrogeni si legano allo stesso azoto andando ad occupare due differenti posizioni BC; (h) Complesso N-H-N di natura instabile.

<b>Complesso</b>	<b>N-H</b>	<b>Ga-H</b>	<b>Ga-N</b>	<b>E</b>
N-H <sup>+</sup> BC	1.05	2.43	3.48	0.00
N-H <sup>+</sup> AB	1.06	4.80	3.74	0.24
Ga-H <sup>+</sup> AB	5.54	1.61	3.93	2.67
Ga-H <sup>+</sup> BC	--	--	--	Non stabile
N-H <sup>0</sup> BC	1.08	2.11	3.18	0.00
N-H <sup>0</sup> AB	1.07	4.40	3.34	0.32
Ga-H <sup>0</sup> AB	5.49	1.61	3.88	1.49
Ga-H <sup>0</sup> BC	--	--	--	Non stabile
N-H <sup>-</sup> BC	1.09	1.95	3.04	0.00
N-H <sup>-</sup> AB	1.07	4.14	3.07	0.10
Ga-H <sup>-</sup> AB	5.36	1.61	3.75	0.50
Ga-H <sup>-</sup> BC	1.93	1.54	3.47	0.36

Tabella 3. *Distanze atomiche (in Å), ed energie di formazione (in eV) dei complessi monoidrogeno. Le energie di formazione sono riferite al complesso più stabile, la cui energia di formazione si assume uguale a zero.*

Osservando i modelli proposti si nota subito l'assenza di molecole H<sub>2</sub> interstiziali o singoli idrogeni in posizione tetraedrica: a differenza di quanto avviene ad esempio nel GaAs, tali configurazioni sono energeticamente svantaggiate, e non inducono alcuna variazione delle proprietà del materiale. Tra i difetti che non si formano c'è poi la configurazione N-H-N –il difetto (h) in figura– che misure spettroscopiche di assorbimento nell'infrarosso [34][35] avevano invece predetto. Questa previsione era sembrata subito “strana”, in quanto mai era stato osservato un nitrato in cui l'N avesse un numero di coordinazione pari a cinque. I calcoli teorici già citati hanno poi dimostrato che tale difetto è instabile e non si forma. Non potendo elencare i particolari risultati di questo o quel lavoro (e non avendo neanche molto senso farlo), ci limitiamo qui a fornire un elenco di dati riguardanti i complessi studiati che sembrano essere comuni a tutti i lavori [42].

<b>Complesso</b>	<b>N-H<sub>1</sub></b>	<b>N-H<sub>2</sub></b>	<b>Ga-H<sub>1</sub></b>	<b>Ga-H<sub>2</sub></b>	<b>Ga-N</b>	<b>E</b>
$\alpha$ -H <sub>2</sub> *	2.06	1.07	1.54	4.67	3.60	0.00
$\beta$ -H <sub>2</sub> *	5.35	1.06	1.59	2.70	3.76	0.13
H <sub>2</sub> * 2AB (Ga e N)	5.75	1.06	1.60	5.20	4.14	0.55
N-2H BC	1.05	1.05	2.49	--	3.52	0.50

Tabella 4. *Distanze atomiche (in Å), ed energie di formazione (in eV) dei complessi biidrogeno. Le energie di formazione sono riferite al complesso più stabile, la cui energia di formazione si assume uguale a zero.*

In nessuno dei lavori finora reperiti in letteratura è stato verificato alla presenza di quali difetti sia associato il ripristino della costante reticolare, né sono stati spiegati i meccanismi che portano a questo effetto. Lo stesso discorso si può ripetere per la massa efficace degli elettroni di conduzione nel GaAsN. E' sperimentalmente noto che l'idrogenazione dei campioni porta a dei valori di  $m_e^*$  pari a quelli misurati nel GaAs, ma non è noto se questo effetto sia legato alla presenza di qualche particolare complesso, né a quali fattori esso sia dovuto. L'obbiettivo principale del nostro lavoro sarà cercare di fare chiarezza su questi punti.





## *Capitolo 3*

# *Teoria del funzionale densità e potenziali PAW*

*L'uomo può credere all'impossibile,  
non crederà mai all'improbabile.*

*(O. Wilde)*



### 3.1 Introduzione

La teoria del funzionale densità (*Density Functional Theory*, DFT) consente di studiare le proprietà di aggregati complessi di atomi e molecole riducendo il problema quantistico dell'interazione di molti corpi a uno equivalente di particelle non interagenti, sostituendo la variabile densità di carica alla funzione d'onda elettronica a molti corpi. La DFT costituisce oggi lo strumento principe nello studio delle proprietà energetiche ed elettroniche di sistemi a molti corpi senza l'utilizzo di parametri empirici, ovvero negli studi cosiddetti *ab-initio*.

In linea di principio lo studio di un sistema composto di nuclei ed elettroni richiede la risoluzione della relativa equazione di Schrödinger:

$$H(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = E \psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.1)$$

il cui *operatore di Hamilton* ha la forma generale:

$$H(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = T_n(\mathbf{R}_i) + U_{nn}(\mathbf{R}_i) + T_e(\mathbf{r}_j) + U_{ee}(\mathbf{r}_j) + U_{en}(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.2)$$

dove gli operatori  $T$  indicano l'energia cinetica,  $U$  l'energia potenziale, gli indici  $e$  ed  $n$  si riferiscono agli elettroni e ai nuclei rispettivamente, e  $i = 1, \dots, N_n$ ;  $j = 1, \dots, N_e$ , essendo  $N_n$  e  $N_e$  il numero di nuclei ed elettroni. Le variabili sono le posizioni dei nuclei e degli elettroni, scritti sinteticamente nella forma:

$$\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n} \quad \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$$

I singoli operatori che compaiono nella (1.2), espressi in una notazione più dettagliata e facendo uso delle unità atomiche ( $m_e = e = \hbar = 1$ ), sono i seguenti:

$$T_n = \sum_{i=1}^{N_n} \left( -\frac{1}{2M_i} \Delta R_i \right)$$

$$U_{nn} = \sum_{1 \leq i, j \leq N_n} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{1}{2} \Delta r_i \right)$$

$$U_{ee} = \sum_{1 \leq i, j \leq N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$U_{en} = \sum_{i,j}^{N_e N_n} \frac{1}{|R_i - r_j|}$$

Le interazioni tra elettroni espresse dal termine  $U_{ee}$  vengono riprodotte dalla DFT in un termine comprendente le energie di scambio e correlazione, che risulta essere un funzionale della variabile densità di carica elettronica.

Il calcolo delle energie corrispondenti viene eseguito con tecniche computazionali che implementano la teoria facendo uso di alcune approssimazioni: in particolare, nel presente lavoro si è fatto uso delle approssimazioni della densità locale (*Local Density Approximation*, LDA).

Nelle sezioni successive si tracciano le linee essenziali per la comprensione della teoria e delle due approssimazioni di carattere generale su cui si fonda lo studio degli agglomerati cristallini: le approssimazioni adiabatica e armonica.

## 3.2 Approssimazione adiabatica

Il trattamento teorico di un sistema composto di elettroni e nuclei è generalmente fondato sull'assunto che le dinamiche nucleare ed elettronica siano indipendenti; tale assunto deriva in larga misura dall'osservazione del grande rapporto tra le masse dei nuclei e la massa dell'elettrone (mai inferiore a 1836, rapporto delle masse di protone ed elettrone).

L'approssimazione adiabatica esprime questa intuizione ipotizzando che gli elettroni siano in grado di adattare quasi istantaneamente la loro funzione d'onda alla posizione dei nuclei: al variare di queste essi non cambiano il loro stato quantico, e sono sempre considerati nel loro stato fondamentale; le coordinate nucleari compariranno nella funzione d'onda elettronica come parametri e i nuclei verranno trattati nello studio delle proprietà elettroniche come fossero “congelati” nelle loro posizioni istantanee.

La soluzione del problema 3.1 avviene in due passi successivi [42]:

1. Si scrive in prima istanza un'equazione riguardante il moto dei soli elettroni, con l'*operatore hamiltoniano*:

$$H_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = U_{nn}(\mathbf{R}_i) + T_e(\mathbf{r}_j) + U_{ee}(\mathbf{r}_j) + U_{en}(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.3)$$

Questo non contiene operatori differenziali che agiscano rispetto alle coordinate nucleari: esse possono pertanto considerarsi parametri del moto.

2. Note le autofunzioni elettroniche si risolve l'equazione per il moto dei nuclei, in cui l'*operatore hamiltoniano* 3.2 viene riscritto:

$$H(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = T_n(\mathbf{R}_i) + H_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.4)$$

In essa l'energia elettronica, determinata nel passo precedente, compare come potenziale per il moto nucleare: nell'interazione tra nuclei si tiene così conto dello schermaggio dovuto agli elettroni.

### 3.3 Interazione elettrone-elettrone

Lo studio della dinamica di un sistema di nuclei ed elettroni deve affrontare e risolvere l'equazione 3.3 relativa ai gradi di libertà elettronici, prima di poter passare ai modi normali del moto nucleare.

Una via per affrontare il problema a molti corpi rappresentato dal termine  $U_{ee}$  nell'*hamiltoniano* 3.2 considera la densità di carica elettronica come la variabile fondamentale del problema. L'utilizzo della densità come variabile è conveniente sotto molti aspetti. Tra i più notevoli abbiamo i due seguenti:

- La densità di carica è un'osservabile, misurabile sperimentalmente.
- La dimensionalità del problema a molti corpi è ridotta in modo considerevole da  $3N_e$  a 3 sole variabili spaziali.

Il fondamento teorico del formalismo della DFT va ricercato nel *Teorema di Hohenberg e Kohn* [43] il cui enunciato originale si riferisce a un sistema di elettroni interagenti, sottoposti a un potenziale esterno di singola particella; esso asserisce che:

*“La densità di carica dello stato fondamentale di un sistema a molti elettroni determina univocamente il potenziale esterno, a meno di una costante additiva”*

Dato quindi un sistema a molti elettroni, il cui *hamiltoniano* sia della forma:

$$H_e = T_e + U_{ee} + \sum_i V^{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (3.9)$$

a partire dalla densità di carica elettronica, ricavata dalla soluzione<sup>1</sup> della 3.1 normalizzata a  $I$  ed espressa dalla relazione

$$n(\mathbf{r}) = N_e \int dr_1 \dots \int dr_{N_e} \psi(r, r_2, \dots, r_{N_e}) \quad (3.10)$$

si possono ricavare tutte le informazioni sullo stato fondamentale del sistema, una volta determinata la costante additiva, a meno della quale è definito il potenziale

---

<sup>1</sup> Per brevità si riportano come argomenti della funzione d'onda  $\psi$  le sole coordinate elettroniche: a questo stadio le posizioni dei nuclei sono parametriche.

esterno, imponendo opportune condizioni al contorno. L'energia dello stato fondamentale del sistema di elettroni è data allora dall'espressione:

$$E_V[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V^{ext}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

dove  $F[n]$  è un funzionale universale della densità, definito dagli operatori energia cinetica  $T_e$  e dal termine di interazione elettrone-elettrone  $U_{ee}$ . Il sottoscritto “V” dell'energia ne indica la dipendenza dal potenziale esterno. Il funzionale  $F[n]$ , pur essendo ben definito, non è banale a calcolarsi. Esso rappresenta gran parte dell'energia totale  $E_V$ .

Prima di introdurre qualsiasi approssimazione è pertanto opportuno separarne i diversi contributi, alla maniera di Kohn e Sham [44]:

$$F[n] = T_e[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (3.12)$$

$T_e[n]$  ha il significato usuale di energia cinetica degli elettroni di densità  $n(\mathbf{r})$ ; il termine

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.13)$$

è invece l'energia elettrostatica classica corrispondente a tale densità, detta anche energia di Hartree; infine  $E_{xc}[n]$  è il termine chiamato energia di scambio e correlazione. Evidentemente gli ultimi due termini derivano dalla scomposizione dell'operatore  $U_{ee}$ , il cui effetto quantistico è incorporato nel contributo della sola  $E_{xc}[n]$ .

Conseguenza del teorema di Hohenberg e Kohn è che l'espressione 3.11 è variazionale rispetto alla densità di carica elettronica, con il vincolo che il numero di elettroni sia conservato. Si è condotti quindi a risolvere l'equazione variazionale:

$$0 = \delta \left\{ E_v[n] - \lambda (\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N_e) \right\} = \int d\mathbf{r} \left( \frac{\delta T[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V^{ext} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \lambda \right) \delta n(\mathbf{r})$$

dove si è imposto il vincolo:

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N_e \quad (3.14)$$

ovvero la conservazione del numero di elettroni. Essa porta all'equazione

$$\frac{\delta T_e[n]}{\delta n[\mathbf{r}]} + V^{ext} + \varphi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (3.15)$$

Nella 3.15  $\lambda$  è il moltiplicatore di Lagrange associato alla conservazione del numero di elettroni,  $\varphi(\mathbf{r})$  è il potenziale elettrostatico classico di una distribuzione di carica di densità  $n(\mathbf{r})$ ,  $v_{xc}(\mathbf{r})$  è la derivata funzionale dell'energia di scambio e correlazione, normalmente indicata come *potenziale di scambio e correlazione*:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

La 3.15 è formalmente uguale all'equazione che descrive un sistema di  $N_e$  particelle non interagenti soggette al potenziale efficace:

$$V_{KS} = V^{ext} + \varphi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$

detto *potenziale di Kohn-Sham*. Lo stato fondamentale di questo sistema è dato dal determinante di Slater delle soluzioni delle seguenti equazioni di singola particella:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{KS}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

La densità di carica è  $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$



l'indice  $i$  assume al solito i primi  $N_e$  valori naturali. Il potenziale di Kohn-Sham dipende a sua volta dalla densità, per cui le equazioni di singola particella devono essere risolte in maniera autoconsistente. Le 3.16 sono conosciute come equazioni di Kohn e Sham e le autofunzioni  $\psi_i(\mathbf{r})$ , cui si impone la condizione di ortonormalizzazione  $\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$ , sono chiamate *orbitali di Kohn e Sham*. Esse consentono di ricondurre il problema di molti elettroni interagenti a uno per elettroni indipendenti, soggetti tuttavia a un potenziale efficace dipendente dalle stesse soluzioni. L'energia dello stato fondamentale può essere espressa in funzione degli orbitali di Kohn e Sham come segue:

$$E_V[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (3.17)$$

### 3.4 Energia di scambio e correlazione

L'espressione per l'energia di scambio e correlazione può essere ricavata applicando all'*hamiltoniana 3.9* il *teorema di Hellman-Feynman* previa introduzione di una variabile  $\lambda$  a moltiplicare il termine che regola l'interazione elettrone-elettrone  $U_{ee}$ . Per ricavare tale espressione introduciamo il concetto di funzione di correlazione di coppia (*pair-correlation function*):

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N_e(N_e-1)}{2} \int d\mathbf{r}_{N_e} \cdots \int d\mathbf{r}_3 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (3.18)$$

Essa restituisce la probabilità di trovare una coppia di elettroni con coordinate  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ ; il fattore  $\binom{N_e}{2}$  tiene conto del numero di modi in cui la coppia di coordinate  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  può ottenersi tra le  $N_e$  variabili che compaiono nella funzione d'onda: essendo infatti gli elettroni indistinguibili non ha importanza la posizione delle variabili che li

contraddistinguono nella funzione d'onda. Il valore di aspettazione dell'operatore di interazione elettrone-elettrone diventa così:

$$U_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r, r')}{|r - r'|} \quad (3.19)$$

E' utile ora introdurre un concetto noto come "buca di scambio e correlazione" (*exchange-correlation hole*). A questo scopo scriviamo la probabilità condizionale di trovare un elettrone in  $\mathbf{r}'$ , posto che ne esista un altro in  $\mathbf{r}$ . Essa è:

$$P(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + n(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} = 2 \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} \quad (3.20)$$

dove si è diviso per la probabilità di avere un elettrone in  $\mathbf{r}$ , ovvero per  $n(\mathbf{r})$ . Osservando che:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{2}{N_e - 1} \int dr' n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.21)$$

si vede come la probabilità condizionale 3.20 integrata su  $\mathbf{r}'$  dia il numero totale di elettroni meno uno,  $N_e - 1$ , essendo un elettrone escluso dal conto. Si definisce "buca di scambio e correlazione" la quantità:

$$n_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = P(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}') \quad (3.22)$$

Essa rappresenta la deficienza di carica elettronica in  $\mathbf{r}'$  dovuta alla presenza di un elettrone in  $\mathbf{r}$ ; integrandola su  $\mathbf{r}'$ , in base alle definizioni della probabilità condizionale e della densità, si ottiene:

$$\int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = -1 \quad (3.23)$$

Ciò significa che possiamo considerare  $-n_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  come un peso normalizzato e possiamo definire localmente il raggio della buca di scambio e correlazione,

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_r = - \int dr \frac{n_{xc}(r, R)}{|R|} \quad (3.24)$$

dove  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . Questo porta a

$$E_{xc} = -\frac{1}{2} \int dr n(r) \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_r \quad (3.25)$$

ovvero, nell'ipotesi in cui la 3.23 sia soddisfatta, l'energia di scambio e correlazione dipende solo debolmente dai dettagli di  $n_{xc}$  (Gunnarsson e Lundqvist, 1976).

Si consideri ora l'*hamiltoniana*:

$$H_e = T_e + \lambda U_{ee} + \sum_i V^{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (3.26)$$

in cui il parametro  $\lambda$  regola l'interazione elettrone-elettrone:

- $\lambda = 0$  corrisponde a un sistema non interagente ( $E_{xc}^{\lambda=0} = 0$ );
- $\lambda = 1$  corrisponde al sistema di elettroni interagenti ( $E_{xc}^{\lambda=1} = E_{xc}$ ).

L'energia di scambio e correlazione può scriversi nella forma:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\lambda=1} = E_{xc}^{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} (E_{xc}^{\lambda}) = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} (E_{xc}^{\lambda}) \quad (3.27)$$

Il *teorema di Hellman-Feynman* permette di scrivere l'uguaglianza:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (E_{xc}^{\lambda}) = \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial}{\partial \lambda} (U_{ee}) | \psi_{\lambda} \rangle \quad (3.28)$$

dove  $\psi_{\lambda}$ , è la funzione d'onda elettronica dipendente dal parametro  $\lambda$ ; il valore dell'energia di scambio e correlazione risulta pertanto:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r) \int_0^1 d\lambda n_{xc}^\lambda(r', r)}{|r - r'|} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r) \bar{n}_{xc}(r', r)}{|r - r'|} \quad (3.29)$$

Per la buca media di scambio e correlazione vale ancora la proprietà:

$$\int dr' \bar{n}_{xc}(r', r) = -1 \quad (3.30)$$

L'energia di scambio e correlazione si esprime generalmente come integrale dell'energia locale di scambio e correlazione per particella, moltiplicata per la densità:

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, n) \quad (3.31)$$

laddove

$$\varepsilon_{xc}(r, n) = \frac{1}{2} \int dr' \frac{\bar{n}_{xc}(r', r)}{|r - r'|} \quad (3.32)$$

Fin qui la teoria è esatta. La difficoltà sta nel calcolo dell'energia locale di scambio e correlazione per particella, che viene quindi eseguito tramite approssimazioni di varia natura. Le due approssimazioni utilizzate nei calcoli del presente lavoro sono descritte brevemente nelle sezioni successive: la loro giustificazione è che descrivono bene il raggio medio della buca di scambio e correlazione 3.24.

### 3.5 Approssimazione della densità locale

L'approssimazione LDA (*Local density approximation*) presume per l'energia locale di scambio e correlazione per particella [72]:

1. La dipendenza locale dalla sola densità elettronica.

2. L'uguaglianza all'energia locale di scambio e correlazione per particella di un gas omogeneo di elettroni.

In sostanza:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n) = \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \quad (1.33)$$

L'approssimazione è immediata e rozza, ma porta a risultati abbastanza accurati. In linea di principio la validità della LDA è ristretta a sistemi in regime di densità molto alta oppure lentamente variabile. Quasi trent'anni di esperienza numerica hanno però dimostrato che il metodo è sorprendentemente valido anche per sistemi che vanno ben oltre questo limite [69]. Le ragioni del suo successo sono le seguenti:

- La buca di scambio e correlazione per un gas omogeneo di elettroni soddisfa ovviamente la 3.30, per cui anche la buca di scambio e correlazione ricavata nella LDA la soddisfa.
- La lunghezza di schermo caratteristica che determina il raggio della buca di scambio e correlazione dipende generalmente dalla densità nell'intorno dell'elettrone.

La parte di scambio per l'energia locale per particella può ottenersi analiticamente:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (3.34)$$

Per la parte di correlazione ci si riferisce solitamente a valori accurati ottenuti tramite calcoli col metodo Monte Carlo per l'energia del gas di elettroni omogeneo [45], parametrizzati da diversi gruppi [46].

### 3.6 Teorema di Bloch

Lo studio delle proprietà elettroniche e della struttura di un solido cristallino si fonda sulla periodicità del potenziale che descrive l'interazione tra il reticolo e i suoi

elettroni. Il risultato principale in questo senso è il teorema di Bloch, il quale afferma che:

*Una qualsiasi soluzione fisicamente accettabile dell'equazione di Schrödinger con un potenziale periodico prende la forma di un'onda piana modulata su scala microscopica da un'appropriata funzione con la periodicità del reticolo.*

Le soluzioni del problema di Schrödinger per un reticolo cristallino sono pertanto chiamate *onde di Bloch*:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (3.35)$$

dove  $u(\mathbf{r})$  ha la stessa periodicità del reticolo. Esse possono essere sviluppate in serie di onde piane, i cui vettori d'onda sono i vettori del reticolo reciproco del cristallo:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.36)$$

In definitiva, qualunque orbitale cristallino di singolo elettrone può scriversi nella forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad j = 1, 2, \dots, N_e \quad (3.37)$$

Gli stati elettronici permessi corrispondono a un insieme discreto di punti  $\mathbf{k}$  della *zona di Brillouin*, determinato dalle condizioni al contorno applicate al solido, il cui numero è proporzionale al numero di atomi nel solido ( $\approx N_A$ ).

Il numero di punti  $\mathbf{k}$  permessi rispecchia così il numero di elettroni; per ogni punto  $\mathbf{k}$  solo un numero finito di stati elettronici risultano occupati, cosicché, in virtù del *teorema di Bloch*, si è condotti a calcolare un numero ridotto di funzioni d'onda su un gran numero di punti  $\mathbf{k}$ . E' vero del resto che le funzioni d'onda, in punti prossimi, differiranno poco tra loro; risulta possibile calcolare gli integrali nella *zona di Brillouin* come somme su griglie relativamente rade, purché generate in modo ottimale in base alla simmetria [47][54].

L'errore così introdotto nel calcolo delle energie totali risulta maggiore nei metalli, in cui la dispersione delle bande necessita un maggior numero di punti  $\mathbf{k}$  per calcolare con precisione la superficie di Fermi. Si può ridurre l'errore dovuto all'inadeguatezza del campionamento scelto aumentando la densità di punti  $\mathbf{k}$ , con relativo aumento del costo computazionale e introducendo una temperatura elettronica fittizia (il cosiddetto *smearing*). Si deve ricordare comunque che è necessario troncare l'espansione in onde piane, per cui l'errore nell'energia dipenderà dall'energia di taglio (*cut-off*).

E' inoltre possibile scrivere le equazioni di Kohn e Sham in una forma molto semplice sviluppando gli orbitali di singolo elettrone in serie di onde piane:

$$\sum_{G'} \left[ \frac{1}{2} |K + G|^2 \delta_{G,G'} + U_{en}(G - G') + U_{ee}(G - G') \right] c_{j,k+G'} = \varepsilon_j c_{j,k+G'} \quad (3.38)$$

In questa forma l'energia cinetica è diagonale e i vari potenziali sono descritti dalle loro trasformate di Fourier. La dimensione della matrice rappresentativa dell'*operatore hamiltoniano* da diagonalizzare dipende dalla scelta dell'energia di *cut-off* uguale a  $\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{max}|^2$ .

### 3.7 Interazione elettrone-nucleo

La soluzione dell'equazione di Schrödinger di singola particella 3.16 presenta le sue proprie difficoltà tecniche. Una delle maggiori è costituita dal gran numero di onde piane necessarie a sviluppare le funzioni d'onda nella regione detta di *core*, ovvero la regione che interessa gli elettroni fortemente localizzati intorno al nucleo atomico. In tale regione il potenziale cristallino che regola l'interazione degli elettroni con il nucleo atomico è particolarmente intenso; esso produce quindi delle funzioni d'onda rapidamente oscillanti in questa regione, in modo che l'elettrone bilanci con la sua energia cinetica la forte attrazione coulombiana.

Il metodo dello pseudopotenziale [48][49] sostituisce il potenziale cristallino nella regione di *core* con un potenziale debole (lo pseudopotenziale appunto), che produca

un andamento regolare nelle funzioni d'onda, tale da richiedere un minor numero di onde piane per lo sviluppo in serie.

E' noto infatti che i *core* atomici sono chimicamente inerti e le loro proprietà possono essere calcolate con buona precisione supponendo che essi non rispondano alle differenti configurazioni chimiche in cui l'atomo può venire a trovarsi (atomo libero o legato in molecole e solidi).

Si parla in tal caso di *core congelato*. Nel risolvere l'equazione di Schrödinger per aggregati condensati di atomi o molecole si possono così distinguere:

- La regione di *core*, costituita da elettroni fortemente legati che poco risentono della presenza di atomi circostanti.
- Il volume rimanente in cui si trovano gli elettroni di valenza coinvolti nel legame con gli atomi vicini.

Lo pseudopotenziale risulta più regolare del potenziale coulombiano nella regione di *core*, ma è uguale al potenziale vero nella regione esterna ad esso (la regione degli elettroni di valenza). Le autofunzioni soluzioni dell'equazione di Schrödinger scritta con lo pseudopotenziale sono pertanto pseudoautofunzioni: esse coincidono con le vere autofunzioni solo nella regione di valenza. Nel *core* sono invece regolari e prive di nodi, al contrario delle autofunzioni reali; proprio questa caratteristica consente la rapida convergenza dello sviluppo in serie di onde piane di cui si diceva sopra. I vantaggi del metodo dello pseudopotenziale sono quindi:

1. Si riduce il numero di elettroni del sistema.
2. Non è necessario considerare funzioni di base per descrivere le oscillazioni di *core*, essendo in tale regione la pseudofunzione d'onda priva di nodi.
3. Minor costo computazionale dovuto a una rapida convergenza dello sviluppo in serie di onde piane della funzione d'onda.

Affinché uno pseudopotenziale fornisca una descrizione accurata dell'interazione tra il *core* atomico e gli elettroni di valenza è necessario che i suoi effetti dipendano molto debolmente dall'ambiente chimico in cui uno ione si trova.



Viene richiesto cioè che lo pseudopotenziale sia *trasferibile*: questa condizione si esprime matematicamente richiedendo che esso riproduca le proprietà di *scattering* del potenziale vero (anche detto *all-electron* – abbreviato AE –, in quanto include il contributo di tutti gli elettroni dell'atomo, *core* compreso) su un intervallo di energie dell'ordine delle tipiche energie di valenza. Il concetto di trasferibilità è stato collegato al concetto di *conservazione della norma* [50]: si parte da un calcolo *all-electron* per l'atomo isolato, in modo da avere gli orbitali atomici e i livelli energetici della configurazione detta “di riferimento”. Le funzioni d'onda così ottenute vengono modificate all'interno della regione di *core* (ovvero per una distanza dal nucleo inferiore al cosiddetto raggio di *core*, indicato con  $R_c$ ), in modo da eliminarne i nodi, ma conservandone la norma.

La conservazione della norma consente di affermare l'uguaglianza della funzione d'onda reale con la pseudofunzione corrispondente solo al di fuori del raggio di *core* per gli stati di valenza: in genere si può però solo asserire che le due funzioni d'onda, saranno proporzionali, dipendendo le costanti di normalizzazione dalla parte di *core*, differente nei due casi; inoltre le proprietà a di *scattering* all'ordine lineare nell'energia in prossimità degli autovalori sono pure le stesse.

### 3.8 Metodo PAW

Il metodo dello pseudopotenziale, quando applicato allo studio di elementi della prima riga della tavola periodica o a sistemi con elettroni *d* o *f*, produce pseudopotenziali meno deboli, che necessitano quindi di un gran numero di onde piane oppure di una base localizzata per lo sviluppo delle funzioni d'onda risultanti. Infatti gli stati *p* degli atomi con numero atomico  $Z < 10$  non hanno stati di *core* della stessa simmetria cui essere ortogonali, che li allontanino dalla regione fortemente attrattiva del potenziale nucleare.

Analoghe le difficoltà nei metalli di transizione: gli orbitali *d* hanno all'incirca la stessa energia degli stati *s* e i relativi elettroni vanno quindi considerati di valenza; del resto essi sono molto più localizzati e richiedono quindi un maggior numero di onde

piane per essere trattati allo stesso livello di accuratezza. Una soluzione al problema è venuta dagli pseudopotenziali cosiddetti *ultrasoft* ideati da D. Vanderbilt [51], che ha eliminato la condizione di conservazione della norma solitamente imposta agli pseudopotenziali.

Un altro approccio è venuto da P. E. Blöchl [52]: combinando la versatilità del metodo delle onde piane aumentate linearizzate (LAPW, *Linear Augmented Plane Waves*) con l'approccio tradizionale dello pseudopotenziale, costruisce degli pseudopotenziali *all-electron* determinati a partire dalla densità di carica elettronica totale. La strategia dei metodi delle onde aumentate è di separare la funzione d'onda in contributi dovuti a funzioni d'onda parziali all'interno della regione sferica di *core* centrata sul nucleo; all'esterno si sviluppa come di consueto in serie di onde piane o di altre funzioni di una base appropriata.

Il metodo PAW (*Projector Augmented Waves*) trasforma le funzioni d'onda reali in nuove funzioni appartenenti a uno pseudospazio: le proprietà richieste per tale trasformazione sono:

1. La linearità, che comporta l'invertibilità.
2. L'unitarietà ( $T^{-1} = T^\dagger$ ).
3. La maneggiabilità, dal punto di vista computazionale, delle nuove funzioni d'onda (essenzialmente, un'ampiezza di banda ridotta nello spazio di Fourier).

Nota la trasformazione  $T^{-1}$  che permette di passare dalle funzioni d'onda *all-electron* reali alle nuove funzioni d'onda nello pseudospazio, è possibile calcolare tutte le grandezze fisiche di interesse nello pseudospazio, tramite le pseudofunzioni d'onda, computazionalmente più maneggevoli; quindi si torna ai valori nello spazio delle funzioni d'onda reali, semplicemente applicando la trasformazione diretta  $T$ .

Se indichiamo con  $A$  un operatore corrispondente a un'osservabile fisica del sistema, con  $|\psi\rangle$  e  $|\tilde{\psi}\rangle = T^\dagger |\psi\rangle$  la funzione d'onda reale e la pseudofunzione corrispondente, il suo valore d'aspettazione rispetto alle funzioni d'onda reali risulta:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | T^\dagger A T | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.39)$$

dove  $\tilde{A} = T^\dagger A T$  è la rappresentazione dell'operatore  $A$  nello pseudospazio. Per la trasformazione  $T$  si sceglie la forma particolare:

$$T = 1 + \sum_R T_R \quad (3.40)$$

in cui ogni contributo locale  $T_R$  agisce solo sulla *regione sferica di aumentazione*  $\Omega_R$  che circonda ciascun atomo ( $\mathbf{R}$  è la coordinata di un nucleo atomico); all'esterno della *regione di aumentazione*  $\bigcup_R \Omega_R$ ,  $T$  coincide con l'unità, per cui le pseudoautofunzioni coincidono qui con le vere funzioni d'onda. Ciascun contributo locale  $T_R$  agisce in definitiva solo all'interno di  $\Omega_R$ ; vale quindi per le onde parziali *all-electron*  $|\psi_i\rangle$  l'espressione:

$$|\psi_i\rangle = (1 + T_R) |\tilde{\psi}_i\rangle \quad (3.41)$$

Le onde parziali  $|\psi_i\rangle$  sono ortogonali agli stati di *core*, e formano un insieme completo anche nella *regione di aumentazione*  $\Omega_R$  (l'indice  $i$  si riferisce al sito atomico  $\mathbf{R}$ , ai numeri quantici  $(l, m)$  e a un ulteriore indice  $n$  che distingua le differenti onde parziali corrispondenti allo stesso sito e agli stessi numeri quantici del momento angolare). Ogni pseudofunzione può allora scriversi all'interno di  $\Omega_R$  come:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\psi}_i\rangle c_i \quad (3.42)$$

Essendo nulli nella somma 3.40 i contributi degli operatori locali relativi a *core* atomici differenti da quello considerato, vale la relazione  $|\psi\rangle = T |\tilde{\psi}\rangle$ , per cui la corrispondente funzione *all-electron* è, nella regione  $\Omega_R$ :

$$|\psi\rangle = T |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\psi}_i\rangle c_i \quad (3.43)$$

I coefficienti  $c_i$  sono identici nelle 3.42, 3.43. In base alla 3.42 è lecito scrivere:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\psi}_i\rangle c_i + \sum_i |\psi_i\rangle c_i \quad (3.44)$$

Poichè si chiede che la trasformazione  $T$  sia lineare, i coefficienti  $c_i$  devono essere funzionali lineari delle pseudofunzioni d'onda: siamo condotti a scrivere i prodotti scalari:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.45)$$

Le funzioni  $|\tilde{p}_i\rangle$  sono chiamate proiettori: esiste esattamente un proiettore per ciascuna onda parziale individuata da  $i$ , ed essi soddisfano la relazione:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (3.46)$$

Abbiamo infine determinato la forma generale della trasformazione  $T$ :

$$T = I + \sum_i (|\psi_i\rangle - |\tilde{\psi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (3.47)$$

Il passaggio dalle funzioni d'onda alle corrispondenti pseudofunzioni si ottiene così tramite la relazione:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\psi_i\rangle - |\tilde{\psi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (3.48)$$

Le tre quantità che determinano la trasformazione sono:

1. Le onde parziali *all-electron*  $|\psi_i\rangle$ , ottenute integrando radialmente l'equazione di Schrödinger, ortogonalizzate rispetto agli stati di *core*.
2. Le pseudo onde parziali  $|\tilde{\psi}_i\rangle$ , che coincidono con le onde parziali *all-electron* all'esterno della regione di aumentazione.
3. I proiettori  $|\tilde{p}_i\rangle$ , localizzati nella regione di aumentazione e soggetti alla condizione 3.46.

Fino a questo punto il metodo è un'applicazione esatta della teoria del funzionale densità. E' evidente tuttavia che la richiesta di completezza per gli insiemi delle onde parziali deve essere abbandonata nei calcoli; allo stesso modo solo un numero finito di proiettori può essere impiegato computazionalmente.

Entrambe le necessarie approssimazioni alla teoria:

- Numero finito di onde piane per lo sviluppo della parte *soft* della funzione d'onda di valenza.
- Numero finito di onde parziali e proiettori per la parte della funzione d'onda interna alla *regione di aumentazione*.

possono essere controllate incrementando i termini dei due sviluppi; la convergenza è comunque rapida per entrambi: tipicamente per *cut-off* dell'ordine di  $20 R_y$  e due o tre onde parziali per sito atomico e momento angolare, con momento angolare fino a  $l=3$ .



## Capitolo 4

# *Metodi di calcolo e risultati preliminari*

*Gli errori scientifici sono davvero tenaci  
ed anche quando sono stati confutati,  
sono pronti a reinserirsi furtivamente  
sotto nuove maschere.*

*(S. Freud)*





## 4.1 Il codice di calcolo: VASP

Tutti i calcoli svolti per questo lavoro sono stati eseguiti con il codice commerciale chiamato VASP, acronimo di *Vienna Ab initio Software Package*.

VASP è un complesso software per simulazioni di dinamica molecolare quantomeccanica *ab initio*, che contempla l'uso di supercelle, pseudopotenziali e di un set di base di onde piane. L'approccio implementato in VASP è basato sulla teoria funzionale densità (DFT) in approssimazione di densità locale (LDA), con l'energia libera come quantità variazionale. Il *ground state* elettronico esatto viene valutato ad ogni step di MD, grazie a diversi e potenti algoritmi di minimizzazione. L'interazione tra ioni ed elettroni è descritta tramite pseudopotenziali (pseudopotenziali ultrasoft di Vanderbilt o potenziali PAW), i quali permettono una notevole riduzione del numero di onde piane necessarie a descrivere ogni atomo, e quindi una notevole riduzione del tempo di calcolo. Sebbene il codice sia stato pensato per conti di energia totale, permette di calcolare una gran quantità di caratteristiche fisiche del materiale in studio, quali le forze agenti su ogni ione, il tensore di stress etc. I principali pregi di questo software sono:

- VASP usa un ciclo di autoconsistenza di tipo tradizionale per calcolare il *ground state* elettronico. La combinazione di questo schema con efficienti metodi numerici porta ad un metodo veloce, solido ed efficiente per la valutazione del potenziale di Kohn e Sham in maniera autoconsistente. Gli algoritmi di minimizzazione implementati sono i migliori oggi disponibili.
- VASP usa pseudopotenziali ultrasoft o PAW, perciò il numero di onde piane che costituiscono il set di base è limitato anche per elementi altrimenti difficili da descrivere come C o O. In generale non più di 100 onde piane sono richieste per descrivere il bulk di ogni materiale, e nella maggior parte dei casi 50 onde piane per atomo sono sufficienti.
- In ogni programma che fa uso di onde piane il tempo di calcolo cresce con  $N^3$ , se  $N$  è il numero di atomi del sistema studiato. In VASP è però possibile valutare i contributi non locali del pseudopotenziale nello spazio reale anziché nello spazio reciproco, e ciò rende assai minore il numero di operazioni da eseguire, e quindi il tempo di calcolo.

Non discuteremo in questa sede nessuno dei dettagli tecnici del programma né i meccanismi che regolano gli algoritmi di minimizzazione da esso utilizzati. Informazioni a riguardo possono essere reperite sul sito:

<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

## 4.2 Test di convergenza per i potenziali PAW

E' necessario definire i valori dei parametri di calcolo visti nel *capitolo 3* (energia di *cutoff* e griglia di punti  $\mathbf{k}$ ) in modo da minimizzare l'errore pur mantenendo limitati i tempi di calcolo. Studiamo quindi la convergenza delle energie totali calcolate al variare di tali parametri su un sistema di piccole dimensioni che però abbia le caratteristiche elettroniche fondamentali delle leghe in studio.

### 4.2.1 Convergenza rispetto alle energie di taglio

Si è scelto di usare l'arseniuro di gallio GaAs (struttura a zincoblenda) come sistema rappresentativo su cui testare la convergenza dei pseudopotenziali PAW al variare dell'energia di *cutoff*. L'energia di *cutoff* non è altro che l'energia cinetica massima associata alle funzioni d'onda di base utilizzate per lo sviluppo in serie degli orbitali. Funzioni d'onda a cui sono associate energie cinetiche superiori a quella indicata vengono troncate nello sviluppo in serie. La supercella scelta per utilizzare i calcoli è costituita da 8 atomi, e la griglia di punti  $\mathbf{k}$  utilizzata è la 4x4x4 Monkhorst-Pack. La macchina sulla quale il test è stato effettuato è una AlphaServer DS 20E, a due processori e 1Gb di memoria RAM.

Il test consiste nel valutare l'energia totale del sistema per diversi valori dell'energia di *cutoff* lasciando invariati tutti gli altri parametri. Come si vede dai grafici a seguito riportati l'andamento dell'energia totale del sistema risulta raggiungere un determinato valore e stabilizzarsi attorno ad esso secondo oscillazioni sempre più piccole all'aumentare dell'energia di *cutoff*. L'energia totale del sistema sembra

convergere al suo “valor vero”<sup>1</sup> già da un’energia di *cutoff* dell’ordine dei 200 eV, mostrando un errore dell’ordine del meV per atomo ad un *cutoff* di 275 eV e dell’ordine del decimo di eV per atomo ad un *cutoff* di 200 eV. Ciò ci fa essere confidenti del fatto che una scelta del valore di *cutoff* per effettuare i calcoli sempre superiore ai 250 eV, porti ad errori sull’energia totale sempre inferiori al decimo di eV.

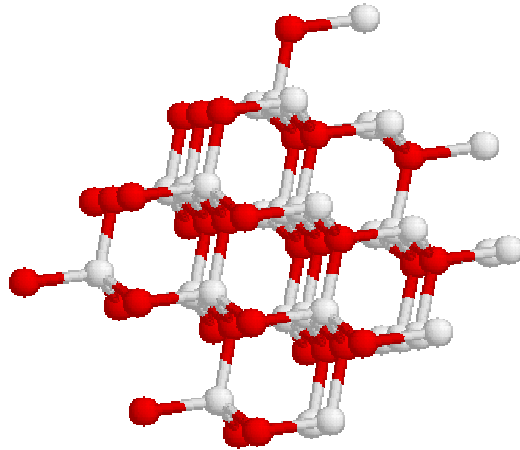


Fig. 17. *Supercella utilizzata per eseguire i test sulle energie di cutoff dei potenziali PAW*

L’andamento del tempo di calcolo in funzione dell’energia di *cutoff* risulta globalmente esponenziale, anche se, in virtù degli algoritmi utilizzati dal codice, mostra un carattere locale “a gradoni”. Ciò significa che il tempo di calcolo rimane all’incirca costante all’interno di intervalli di circa 100 eV, di energia di *cutoff*.

#### 4.2.1 Convergenza rispetto alla *mesh* di punti *k*

Lo stesso discorso fatto per le energie di taglio può essere ripetuto per la *mesh* di punti *k* nello spazio reciproco. Le figure mostrano la convergenza rispetto al numero di punti *k* speciali dell’energia totale del sistema in studio.

Per tutti i materiali studiati (esclusi i metalli, per i quali è stata utilizzata una *mesh* 8x8x8 Monkhorst-Pack) si è rivelata più che soddisfacente una *mesh* di 4x4x4 punti

<sup>1</sup> Cioè il valore che VASP fornirebbe se il pseudopotenziale fosse formato da un numero infinito di onde, senza dover troncare quelle aventi energia cinetica superiore ad un certo valore dato appunto dall’energia di *cutoff*.

speciali. Nel sistema rappresentativo le energie totali per atomo calcolate con tale griglia differiscono infatti per mezzo centesimo di eV rispetto a quelle calcolate utilizzando una griglia  $12 \times 12 \times 12$ . Una *mesh*  $4 \times 4 \times 4$  dovrebbe in teoria contenere 64 punti  $\mathbf{k}$ , i quali però non sono tutti indistinguibili, in virtù della simmetria della cella, ragion per cui l'energia totale del sistema viene valutata nel nostro caso su soltanto 10 punti  $\mathbf{k}$ , riducendo in maniera notevole il tempo di calcolo.

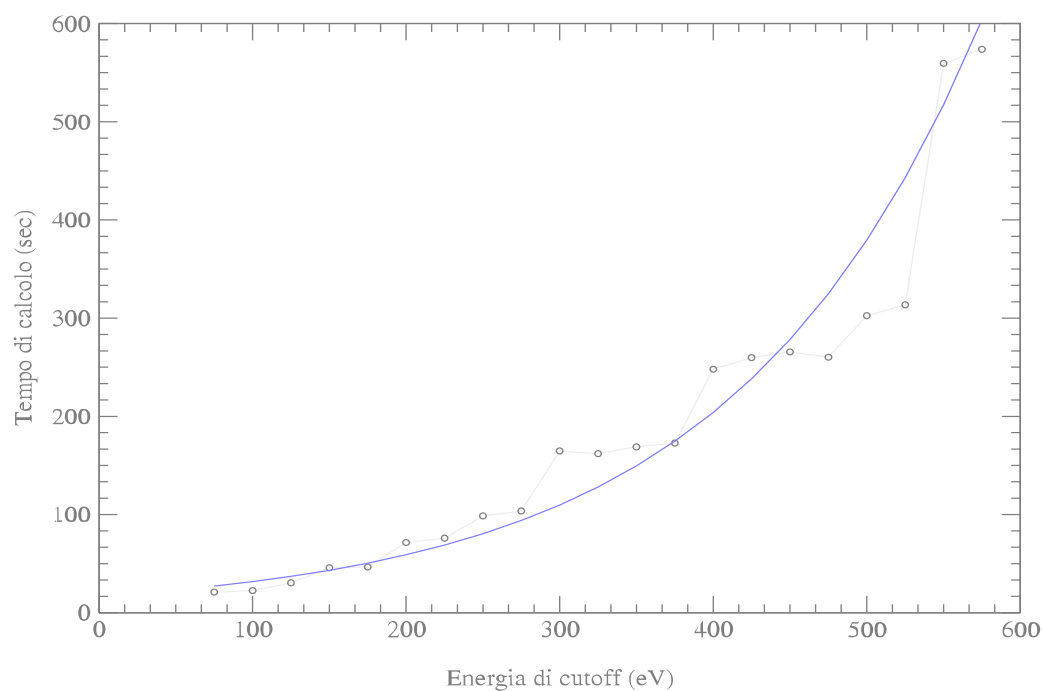


Fig. 19. Tempo necessario per calcolare l'energia totale del sistema in studio in funzione dell'energia di taglio. La linea continua rappresenta un fit esponenziale dei punti calcolati.

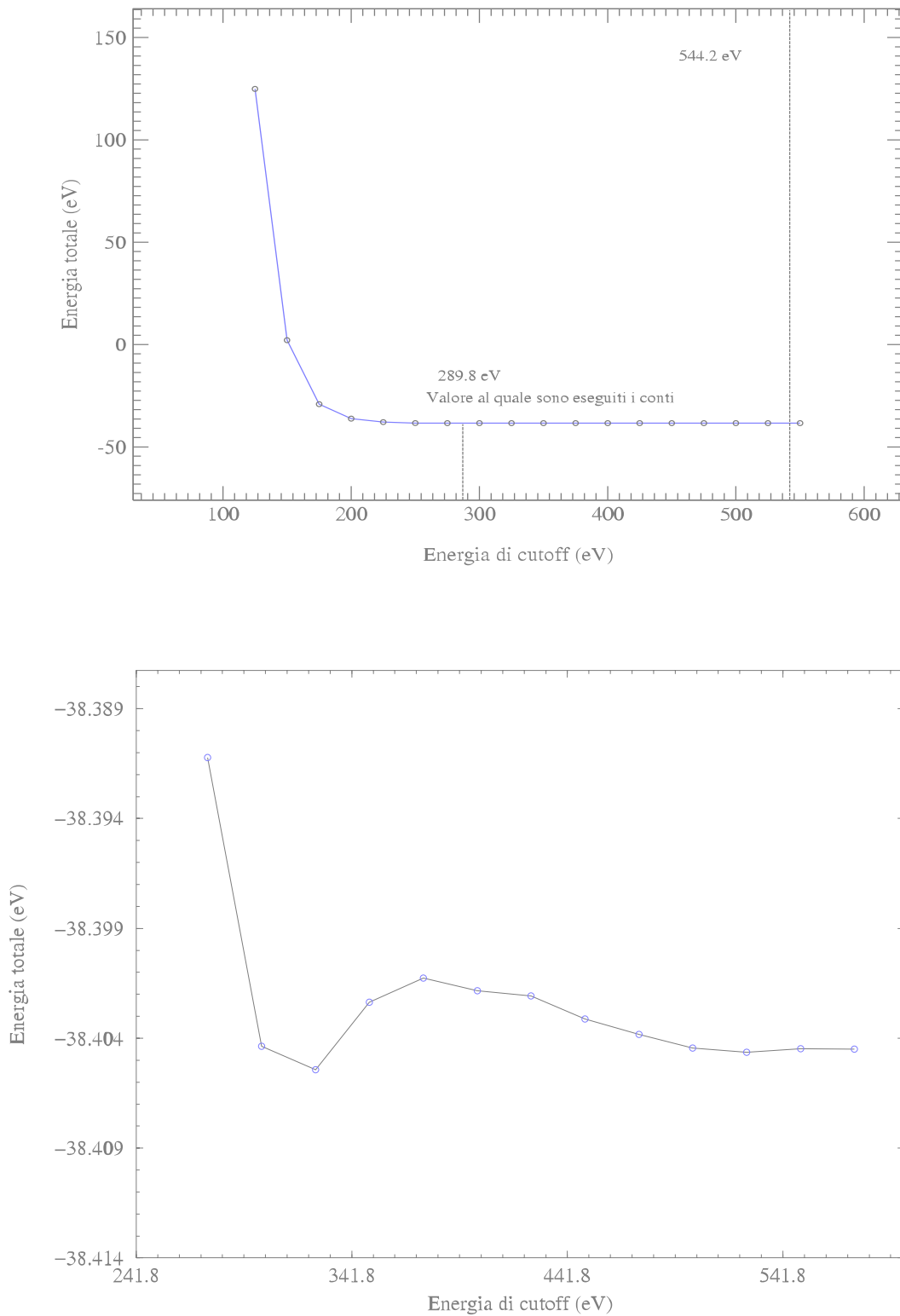


Fig. 18. *Energia totale del sistema in studio al variare dell'energia di taglio*

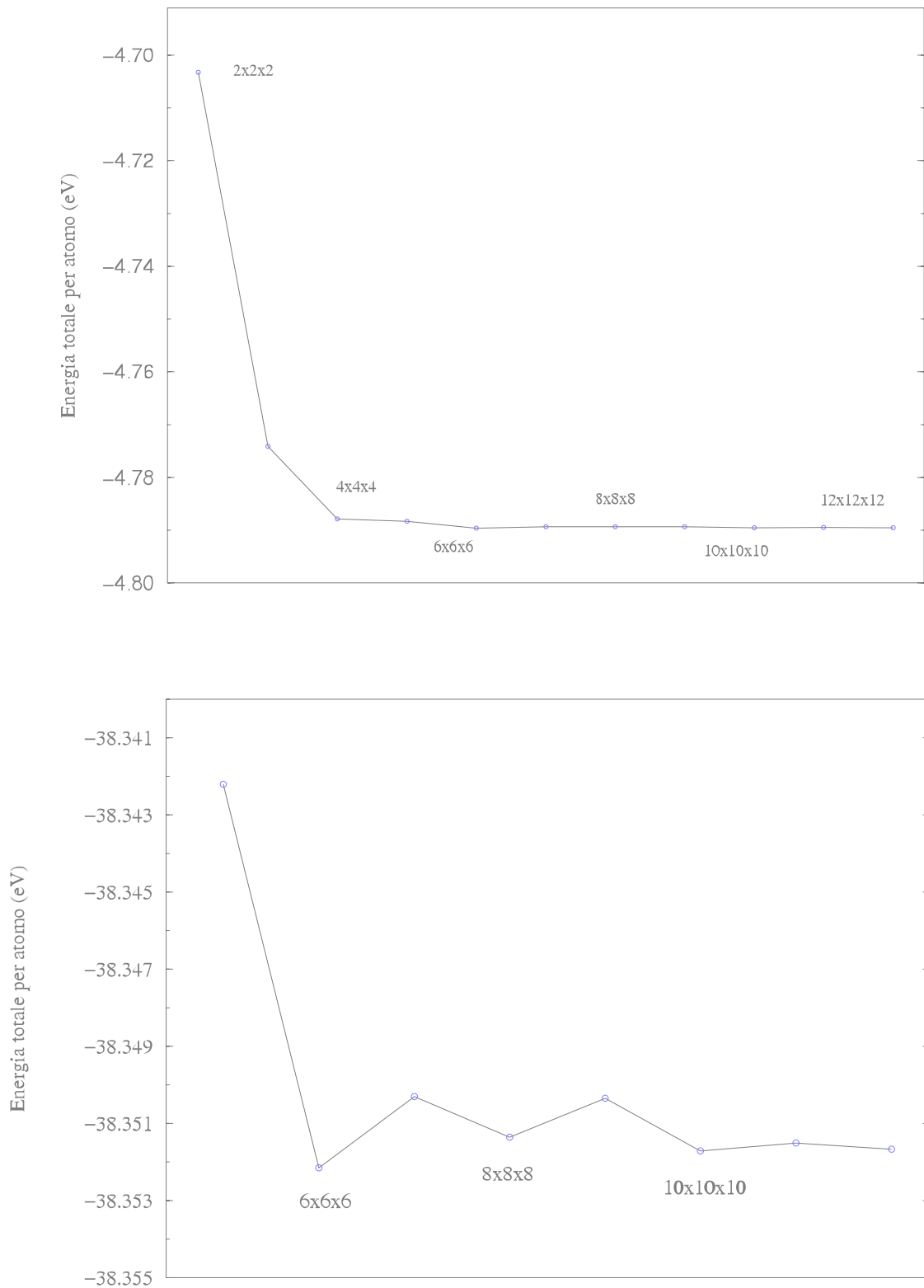


Fig. 20. *Energia totale del sistema in studio al variare della mesh di punti  $k$*

### 4.3 Scelta dei potenziali PAW: il ruolo degli elettroni $d$ del gallio

I normali pseudopotenziali PAW trattano in maniera esplicita gli elettroni della shell più esterna dell'atomo a cui si riferiscono, mentre tutti gli altri vengono trattati come elettroni di *core*, e quindi "pseudizzati". Ad esempio nel Ga i 3 elettroni di valenza  $4s^2 4p^1$  sono gli unici ad essere trattati esplicitamente, mentre gli altri 28 sono trattati come elettroni di *core*.

E' stato però dimostrato [60] che una trattazione esplicita degli elettroni appartenenti agli orbitali  $3d$  del Ga è fondamentale per determinare in maniera precisa le proprietà fisiche del GaN e di altri composti in cui compaiano Ga ed N. A causa delle energie in gioco in tali materiali si verifica infatti una risonanza tra gli orbitali  $s$  dell'N e gli orbitali  $d$  del Ga, che influenza la struttura a bande e la densità degli stati del GaN, rendendo tale materiale peculiare tra i composti III-V, e piuttosto simile ai composti II-VI. Ci si aspetta infatti che il top della banda di valenza del GaN sia dominato dagli elettroni  $p$  dell'azoto, mentre presenta forti caratteristiche *d-like*. La parte inferiore della banda di valenza invece dovrebbe avere origine dagli stati  $2s$  dell'N, la cui energia calcolata è di  $-18.37$  eV, quasi in risonanza con quella degli elettroni  $3d$  del Ga, calcolata in  $20.0$  eV. A causa della loro distanza gli orbitali  $3d$  degli atomi di Ga nel GaN non possono interagire direttamente tra loro, ma lo fanno tramite una risonanza con gli orbitali  $2s$  dell'N.

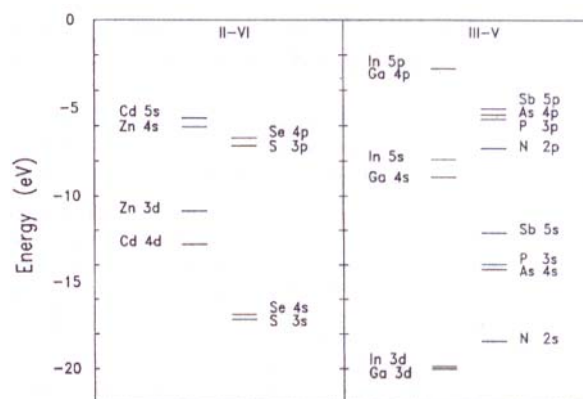


Figura 16. Energia non relativistica degli elettroni atomici calcolata (LDA) per alcuni elementi coinvolti nella formazione di composti II-VI e III-V.

Se ne deduce che gli orbitali  $d$  del gallio non si comportano affatto come semplici orbitali di core (che si suppone non risentano dell'ambiente chimico in cui si trovano), e vanno quindi trattati esplicitamente. Il trascurare questo fatto porta ad errori considerevoli, ad esempio il limite massimo di accuratezza nel calcolo delle costanti reticolari con un calcolo che non prevede la trattazione esplicita degli orbitali  $d$  è del 2%, e per le proprietà elettroniche sono riprodotte in maniera ancora peggiore. I pseudopotenziali con correzioni non lineari per gli elettroni di core sono migliori dei pseudopotenziali normali nel descrivere i composti quali il GaN, ma non sono comunque sufficienti per darne una descrizione accurata.

Osservando la *Fig. 16* si nota che se è fondamentale la risonanza tra gli elettroni di N e Ga a maggior ragione lo sarà quella tra elettroni di N ed In, le cui energie sono ancora più vicine. Il nostro studio delle leghe GaAsN ed InGaAsN non può quindi prescindere da una trattazione esplicita degli elettroni degli orbitali  $d$ , ragion per cui sono stati utilizzati dei pseudopotenziali PAW LDA in cui gli elettroni degli orbitali  $d$  sono trattati come gli elettroni di valenza, benché ciò porti ad uno sforzo computazionale maggiore.

## 4.4 Proprietà strutturali

I calcoli per la determinazione delle proprietà strutturali dei diversi composti in studio sono stati eseguiti applicando i risultati della teoria del funzionale densità utilizzando il metodo PAW. Gli pseudopotenziali impiegati nella determinazione delle proprietà strutturali dei diversi composti sono *all-electron*, costruiti secondo il metodo di Blöchl [52], ovvero del tipo PAW LDA adatti al programma di calcolo impiegato [53], e scelti secondo il metodo descritto in precedenza.

L'utilizzo dei potenziali *all-electron* del tipo PAW ha comportato la necessità di impiegare valori dell'energia cinetica di taglio (o energia di *cut-off*) abbastanza elevati, per ottenere risultati accurati e confrontabili tra loro, come visto dai test descritti in precedenza.

In particolare, i *cut-off* utilizzati variano da 250 a 290 eV, a seconda dei materiali: laddove i tempi di calcolo lo permettevano, si sono eseguiti i calcoli per energie di *cut-off* più elevato per verificare in maniera continua l'accuratezza del calcolo. Non si è ritenuto di utilizzare valori più alti per l'energia di taglio, sia per via dei tempi di calcolo eccessivamente lunghi nel caso degli agglomerati cristallini più complessi, sia



perché lo scarto relativo tra i valori calcolati per l'energia di *bulk* in corrispondenza di *cut-off* più alti risultato –come specificato nei test esposti in precedenza– quasi trascurabile. Ciò conferma l'ottima convergenza dell'energia di *bulk* computata con gli pseudopotenziali in uso; la convergenza è d'altronde assicurata essendo gli stessi pseudopotenziali testati per *cut-off* inferiori a tutti quelli impiegati, per tutti gli elementi in esame.

Il codice di calcolo utilizzato impiega per la minimizzazione dell'energia elettronica un algoritmo quasi Newton [55] detto RMM-DIIS, che è molto veloce ma non funziona bene in tutti i casi. Per i sistemi non trattabili con tale metodo è stato utilizzato l'algoritmo, del gradiente coniugato [56] più solido ma meno veloce.

L'integrazione nella zona di Brillouin è stata eseguita utilizzando griglie di punti del tipo Monkhorst-Pack [54]. La densità dei punti delle griglie varia secondo la specie del materiale; tale densità è stata scelta una volta fatte le debite prove di convergenza per i valori dell'energia di *bulk*, all'infittirsi dei punti sulla griglia.

Per quanto riguarda lo *smearing*, si è impiegato il metodo di Methfessel-Paxton [57] di ordine 1, con un'ampiezza  $\sigma$  variabile secondo il tipo di materiale, i cui valori sono riportati nella tabella sottostante, assieme alle griglie Monkhorst-Pack corrispondenti.

<b>Materiale</b>	<b>Struttura</b>	<b>Griglia</b>	<b><math>\sigma</math> (eV)</b>
N <sub>2</sub>	Dimero	4x4x4	0.1
H <sub>2</sub>	Dimero	4x4x4	0.1
As	$\alpha$ -As Trigonale	8x8x8	0.3
Ga	$\alpha$ -Ga fcc Ortorombico	8x8x8	0.3
InGaAs	fcc Zincoblenda	4x4x4	0.1
GaAs	fcc Zincoblenda	4x4x4	0.1
GaN	fcc Wurtzite <sup>2</sup>	4x4x4	0.1
InAs	fcc Zincoblenda	4x4x4	0.1
GaAsN	fcc Zincoblenda	4x4x4	0.1

Tabella 5. Griglia di punti  $k$  di tipo Monkhorst-Pack ed ampiezza di *smearing*  $\sigma$  per i diversi elementi studiati in questa fase.

<sup>2</sup> Il GaN è un materiale polimorfico, la cui configurazione più stabile in condizioni di temperatura e pressione da laboratorio è la Wurtzite. La differenza di energia nel GaN tra la struttura a Wurtzite e la struttura a Zincoblenda è minima, e la transizione di fase strutturale tra le due fasi può essere indotta in maniera molto semplice, ad esempio dal substrato su cui si fa crescere il GaN in maniera epitassiale.

Le costanti reticolari dei cristalli studiati si sono ricavate interpolando i dati computati (energia di *bulk* in funzione del volume della cella primitiva del cristallo stesso), tramite il metodo dei minimi quadrati, secondo il modello fornito dall'equazione di stato di Murnaghan [58]:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] + const. \quad (4.1)$$

dove  $E(V)$  è l'energia totale del cristallo, funzione del volume,  $B_0$  e  $B_0'$  sono il modulo di compressibilità (o di *bulk*) e la sua derivata valutati al volume d'equilibrio  $V_0$ . L'equazione di stato di Murnaghan risulta accurata per cristalli sottoposti a compressioni moderate [59].

Dall'interpolazione dei dati computazionali mediante tale equazione si ricava il minimo dell'energia totale, corrispondente al valore di equilibrio della medesima; quindi si risale al valore corrispondente della costante reticolare all'equilibrio: questo risultato *ab initio* è stato confrontato con i valori sperimentali, ove disponibili.

L'errore quadratico medio dell'interpolazione eseguita tramite l'equazione di Murnaghan è dell'ordine del meV (energia di *bulk* per atomo). La precisione nel valutare la costante reticolare all'equilibrio dipende dal numero di punti impiegati nell'interpolazione, solitamente 100, e dall'ampiezza dell'intervallo su cui sono distribuiti i dati computazionali, generalmente dell'ordine 1 Å: ciò comporta una precisione di circa  $10^{-2}$  Å nei valori calcolati per i parametri reticolari. I risultati dipendono comunque in misura trascurabile dalla funzione utilizzata per l'interpolazione, nel caso si tratti di una funzione di tipo almeno parabolico. Come esempio di un calcolo di questo genere è mostrato in *Fig. 22* il risultato della minimizzazione della costante reticolare ortogonale del  $\text{GaAs}_{0.96875}\text{N}_{0.03125}$ . I punti in nero sono i valori calcolati, mentre la parabola in blu è il loro fit di Murnaghan.

Nella tabella sottostante sono invece riportate alcune delle costanti reticolari calcolate col metodo descritto. Per tutti i calcoli si sono utilizzati pseudopotenziali PAW LDA con lo stessa energia di *cutoff* di 250 eV, ottenendo i seguenti risultati (tutte le distanze sono in Å):

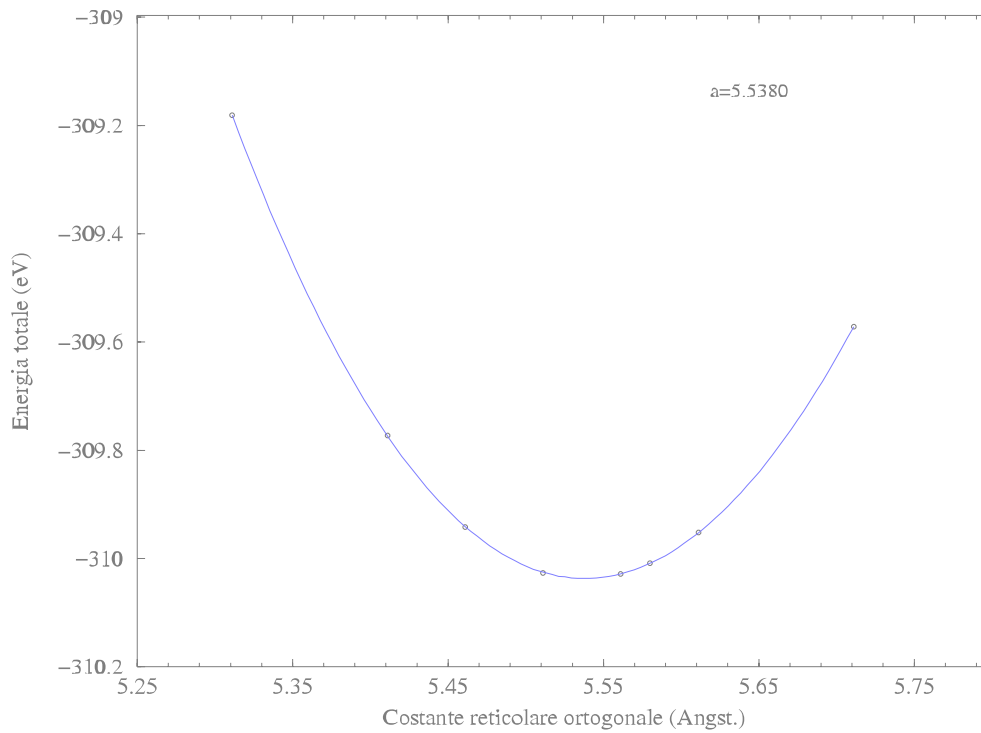


Fig. 22. *Fit di Murnagahn per la costante reticolare ortogonale di GaAs<sub>0.96875</sub>N<sub>0.03125</sub> (reticolo fcc zincoblenda).*

Materiale	Struttura	Parametri reticolari	
		calcolati	teorici <sup>3</sup>
N <sub>2</sub>	Dimero	d = 1.610	d = 1.30
H <sub>2</sub>	Dimero	d = 0.768	d = 0.74
As	Trigonale	a = 4.0587	a = 4.131
Ga	Ortorombico	a=4.412, b=4.509, c=7.497	a=4.50, b=4.455, c=8.00
GaAs	Zincoblenda	a = 5.6111	a = 5.632
GaN	Wurtzite	a = 4.4967	a = 4.446
InAs	Zincoblenda	a = 6.0317	a = 6.041

Tabella 8. *Costanti reticolari calcolate per alcuni dei composti studiati: come si vede l'accordo tra dati sperimentali e calcolo è ottimo.*

<sup>3</sup> I dati sono presi dai già citati articoli specialistici riguardanti le singole strutture.

Sempre col metodo descritto è stata poi calcolata la dipendenza dall'indio del valore della costante reticolare del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Come si può notare dalla figura l'andamento è quasi perfettamente di tipo *vegardlike*.

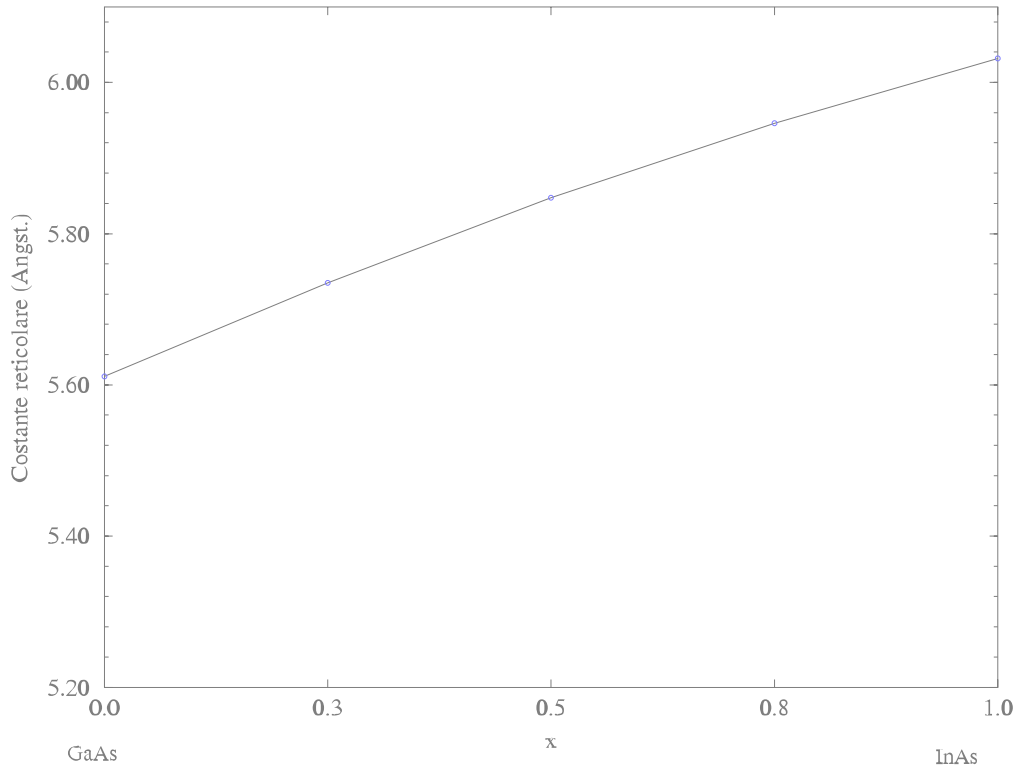


Fig. 23. Costante reticolare di  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  in funzione di  $x$

## 4.5 Energia di formazione dei difetti

L'energia necessaria per la creazione di un difetto strutturale in un reticolo cristallino ideale prende il nome di *energia di formazione* del difetto. Questa energia non è costante, ma dipende dalle condizioni di crescita del cristallo, ovvero dalle abbondanze relative degli elementi che compongono il materiale in fase di crescita. Da un punto di vista termodinamico queste abbondanze sono descritte dai potenziali chimici degli elementi in gioco, che definiscono energeticamente la riserva da cui gli elementi vengono presi o in cui vengono portati al fine di creare un difetto.

Se il difetto è carico l'energia di formazione dipende anche dalla posizione ( $E_F$ ) del livello di Fermi, che indica la posizione energetica da cui gli elettroni vengono presi

(o in cui vengono messi) per caricare il difetto. Applicando questi concetti l'energia di formazione di un difetto nello stato di carica  $q$  è in generale definita da:

$$E^f(q) = E^{tot}(q) - \sum_A n_A \mu_A - qE_F \quad (4.2)$$

dove  $E_{tot}(q)$  è l'energia totale del cristallo con il difetto nello stato di carica  $q$ , l'indice  $A$  corre su tutti gli atomi del reticolo e su quelli che costituiscono l'impurezza,  $\mu$  è il potenziale chimico ed  $n$  il numero degli atomi dell'isotopo  $A$ .

### 4.5.1 Stati di carica e dipendenza dell'energia di formazione dal livello di Fermi

Abbiamo visto che le energie di formazione dei difetti dipendono dalla posizione del livello di Fermi, per la presenza del termine  $qE_F$  nell'equazione 4.2. Il livello di Fermi in un semiconduttore varia a seconda del tipo di drogaggio ed a seconda della temperatura da un valore minimo pari all'energia del top della banda di valenza ad un valore massimo pari all'energia del minimo della banda di conduzione. Poiché al variare del livello di Fermi può variare lo stato di carica più stabile dei difetti, è conveniente definire il livello di un certo stato di carica di un difetto come la posizione del livello di Fermi per cui esso diviene energeticamente avvantaggiato rispetto ad un altro stato di carica. Indicando con  $\varepsilon(0/-)$  il valore per cui lo stato di carica negativo diviene termodinamicamente avvantaggiato rispetto allo stato di carica neutro, si ha che:

$$\varepsilon(0/-) = E_{form}(X^{(-)}) - E_{form}(X^{(0)}) \quad (4.3)$$

Il livello di Fermi di un semiconduttore può essere variato all'interno del gap a seconda del tipo di drogaggio del materiale in studio. Affinché un certo stato di carica possa essere stabile è necessario che il livello energetico ad esso associato si trovi all'interno del gap, ovvero tra il top della banda di valenza ed il minimo della banda di conduzione. Solitamente si attribuisce per comodità un valore energetico pari a zero al top della banda di valenza, e così si farà anche in questo lavoro: i livelli dei difetti calcolati avranno quindi valori relativi riferiti a  $E_V$ , che nel nostro caso è

l'energia del massimo livello della banda di valenza degli autovalori di Kohn e Sham (*Capitolo 3* e [44]). Le energie di formazione verranno poi presentate col livello di Fermi al top della banda di valenza, ovvero al valore che abbiamo scelto per convenzione pari a zero [64]. Mentre lo spettro energetico delle bande occupate viene riprodotto abbastanza fedelmente dalle bande degli autovalori dell'equazione di Kohn e Sham, questo non è più vero per le bande non occupate, per cui non è possibile ottenere una stima dell'ampiezza del gap energetico tramite lo spettro a bande calcolato. Per risalire al gap dei materiali in studio si è quindi utilizzato un altro metodo. Se  $E_{cell}(n)$  è l'energia di un cristallo neutro contenente  $n$  elettroni, il gap di tale cristallo può essere stimato in maniera corretta come:

$$E_{gap} = E_{cell}(n+1) + E_{cell}(n-1) - 2E_{cell}(n) \quad (4.4)$$

Utilizzando questa stima il gap del GaAs risulta pari a 1.294 eV, molto vicino al valore sperimentale di 1.35 eV.

Un tipico andamento delle energie per un dato difetto al variare del livello di Fermi è riportato nella figura seguente.

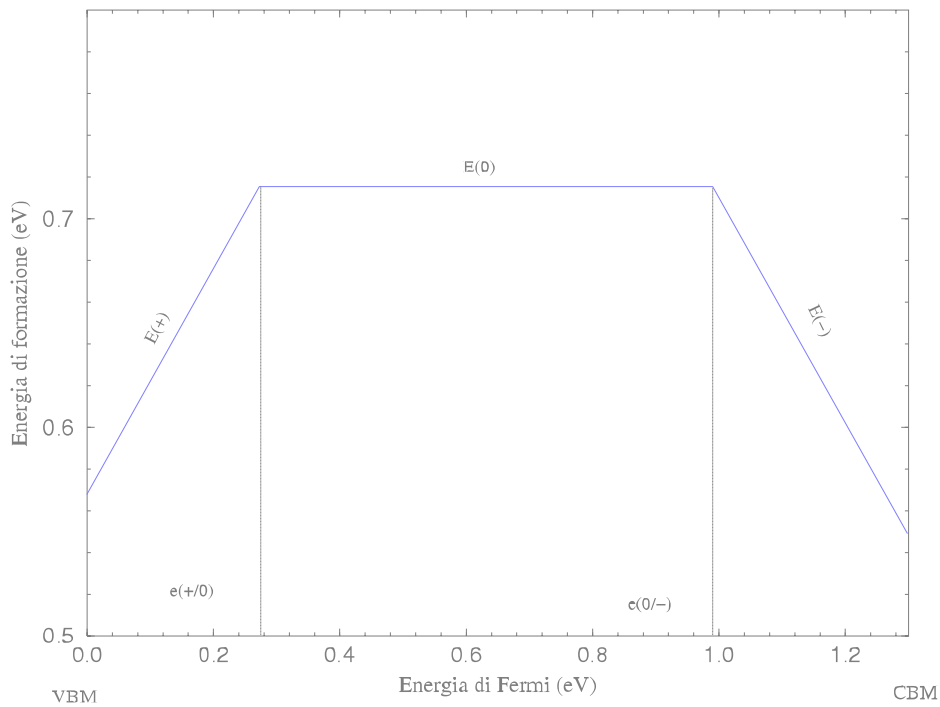


Fig. 21. *Energia di formazione di un'interstiziale di H in posizione Bond Center in  $GaAs_{1-x}N_x$  per  $x=0.03125$ .*

Nel grafico si può vedere che lo stato di carica più stabile varia progressivamente dallo stato  $+1$  allo stato  $-1$  al variare del livello di Fermi. Il fatto che gli stati di carica più negativi siano associati a dei livelli energetici ad energia più alta è giustificato dalla repulsione elettrostatica che la localizzazione di più elettroni su un difetto comporta. Questo incremento di energia dovuto alla repulsione coulombiana è definito come  $U$ . E' però talvolta possibile che l'aggiunta di elettroni porti ad un rilassamento della struttura attorno al difetto, tale che il guadagno energetico dovuto alla nuova configurazione sia maggiore della repulsione elettrostatica. In tal caso l'aggiunta contemporanea di due elettroni (che vanno ad occupare i due stati di spin opposti) può risultare energeticamente vantaggiosa. In tal caso si parla di sistemi ad  $U$  negativo.

## 4.6 I potenziali chimici

In questa tesi calcoleremo tra le altre cose l'energia di formazione di un sostituzionale di N in GaAs, che qui riporteremo come esempio. I potenziali chimici di Ga, As ed N non sono variabili indipendenti, poiché essi sono in equilibrio con GaAs e GaN:

$$\begin{cases} \mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{GaN} \\ \mu_{Ga} + \mu_{As} = \mu_{GaAs} \end{cases} \quad (4.5)$$

In entrambi i casi un solo potenziale chimico può essere scelto liberamente. Scegliendo ad esempio il  $\mu_{Ga}$  come variabile indipendente essa risulta l'unica variabile per le due uguaglianze. Anche la scelta del  $\mu_{Ga}$  non è però assolutamente libera, in quanto deve obbedire ad alcune condizioni al contorno. Il potenziale chimico di ogni elemento deve essere infatti più piccolo del potenziale chimico del corrispondente stato di bulk, viceversa durante l'accrescimento si formerebbe appunto tale stato di bulk. Il limite superiore per  $\mu_{Ga}$  è dato quando GaAs e GaN sono in equilibrio con il bulk di Ga. Questo caso prende il nome di *Ga rich limit*.

Il limite inferiore per  $\mu_{Ga}$  è invece dato quando il GaN è in equilibrio termodinamico con  $N_2$  ed il GaAs con il bulk di As. Questo caso prende il nome di *N (o As) rich limit*.

$$\begin{aligned} \text{(N rich limit)} \quad \mu_{Ga}^{bulk} + \Delta H^{GaN} &\leq \mu_{Ga} \leq \mu_{Ga}^{bulk} && \text{(Ga rich limit)} \\ \text{(As rich limit)} \quad \mu_{Ga}^{bulk} + \Delta H^{GaAs} &\leq \mu_{Ga} \leq \mu_{Ga}^{bulk} && \text{(Ga rich limit)} \end{aligned}$$

dove  $\Delta H^{GaN}$  e  $\Delta H^{GaAs}$  sono o cosiddetti *calori di formazione*, definiti come:

- $\Delta H^{GaAs} = \mu_{GaAs}^{bulk} - \mu_{Ga}^{bulk} - \mu_{As}^{bulk}$  (4.6)
- $\Delta H^{GaN} = \mu_{GaN}^{bulk} - \mu_{Ga}^{bulk} - \mu_N^{molecola}$

Un calore di formazione negativo significa che la reazione è *esotermica*.

#### 4.6.1 Calcolo dei potenziali chimici

Il potenziale chimico di un elemento è definito come:  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$

dove  $N$  è il numero di particelle del cristallo, che devono essere tutte identiche,  $F = E - TS$  è l'*energia libera di Helmholtz*, e  $T$  è la temperatura assoluta, che nei nostri calcoli è sempre nulla. Possiamo quindi anche scrivere che:

$$\mu = E_0^N / N \tag{4.7}$$

Per calcolare  $E_0^N$  sono stati prima calcolati i parametri reticolari dei vari composti, poi l'energia totale per i parametri reticolare calcolati. Dividendo tale energia per il numero di particelle si ottengono i potenziali chimici desiderati.

I potenziali chimici di bulk sono stati calcolati dalle forme stabili di bulk in condizioni di laboratorio di Ga ( $\alpha$ -Ga Ortorombico [63]), As ( $\alpha$ -As Trigonale [65]), GaAs (fcc Zincoblenda), GaN (fcc Wurtzite) ed N<sub>2</sub> (Molecola), ottenendo i seguenti risultati:



	<i>Struttura</i>	$\mu$ Teorico <sup>4</sup> (eV)	$\mu$ Calcolato (eV)
N <sub>2</sub>	Dimero	-17.112	-16.465
H <sub>2</sub>	Dimero		-3.317
As	Trigonale		-5.378
Ga	Ortorombico	-3.618	-3.571
GaN	Wurtzite	-14.006	-13.898
GaAs	Zincoblenda		-9.584

Tabella 6. Potenziale chimico teorico e calcolato per alcuni elementi in studio.

	<i>Struttura</i>	$\Delta H$ Sperimentale <sup>5</sup> (eV)	$\Delta H$ Calcolato (eV)
GaN	Wurtzite	-1.145	-2.095
GaAs	Zincoblenda	-0.736	-0.635

Tabella 7. Calore di formazione teorico e calcolato per il GaAs e per il GaN.

Torniamo ora al nostro esempio, il calcolo dell'energia di formazione del sostituzionale GaAs:N nello stato di carica neutro. La formula 4.2 in questo caso diviene:

$$E^f(q) = E^{tot}(q) - n_{As}\mu_{As} - n_{Ga}\mu_{Ga} - n_N\mu_N \quad (4.8)$$

che a sua volta, per le relazioni che legano tra loro i potenziali chimici, diviene:

$$E^f(q) = E^{tot}(q) - n_{As}\mu_{GaAs} - n_N\mu_{GaN} \quad (4.9)$$

Questa formula, derivante da pochi passaggi algebrici è esplicativa anche da un punto di vista fisico: per ottenere l'energia di formazione di un sostituzionale GaAs:N bisognerà sottrarre all'energia totale della cella il potenziale chimico di tutte le coppie GaAs e dell'unica coppia GaN.

<sup>4</sup> I valori si riferiscono ai calcoli eseguiti in [62]. Ai valori riportati viene tolta la correzione per la *spin-polarization energy*, corrispondente a -2.89 eV per atomo per N<sub>2</sub>, -0.134 eV per atomo per Ga, in quanto non tenuta in considerazione nei nostri calcoli.

<sup>5</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics 2002.

## 4.7 La correzione di Madelung all'energia

Il codice di calcolo da noi utilizzato esegue calcoli quantomeccanici basati sulla DFT su supercelle con determinate condizioni al contorno periodiche. Simulare un cristallo ideale (perfetto e infinito) usando come modello una supercella finita e periodica, costituisce uno strumento potente per riprodurre le caratteristiche fisiche del materiale in studio.

Quando però vogliamo studiare un difetto in un cristallo, non possiamo utilizzare questo schema, in quanto la presenza del difetto stesso fa cadere le condizioni di periodicità del cristallo. Dovremmo in teoria utilizzare supercelle infinitamente grandi, perché se inserissimo il difetto nella nostra supercella di dimensioni finite, esso verrebbe riprodotto in tutto lo spazio, creando un reticolo di difetti. La differenza tra i risultati ottenuti con una supercella infinitamente grande e quelli ottenuti con una cella di dimensioni finite sta principalmente nelle interazioni spurie che quest'ultima ha con le sue immagini virtuali nelle supercelle vicine quando viene traslata dal codice per il calcolo. Esistono però delle correzioni che ci permettono di tener conto di queste interazioni, ed apportare le opportune modifiche alle energie calcolate per sistemi aperiodici come se fossero periodici.

Vediamo qui brevemente come valutare le interazioni elettrostatiche di cui abbiamo parlato. Supponiamo innanzitutto che la perturbazione alla distribuzione di carica dovuta al difetto sia, rispetto alle dimensioni della supercella, ben localizzata e che quindi l'interazione tra le varie immagini di questa possa essere sviluppata in una serie di multipoli elettrici rapidamente convergenti [66]. E' possibile stimare il termine dominante di interazione elettrostatica [67] e quindi il grado di convergenza dell'energia al crescere delle dimensioni lineari ( $L$ ) della supercella. All'interno della nostra supercella sarà presente la distribuzione di carica dovuta al reticolo "perfetto", alla quale andrà a sovrapporsi la distribuzione di carica dovuta al difetto. Indicheremo quest'ultima con  $\rho_c$ . Per quanto riguarda le interazioni elettrostatiche tra le immagini del difetto, esse verranno attenuate dalla presenza della densità di carica di bulk, fenomeno di cui renderà conto la costante dielettrica del materiale di bulk.

Il caso analiticamente più favorevole è quello in cui si studia un difetto neutro la cui  $\rho_c$  abbia nel suo sviluppo in serie come primo momento non nullo il momento di quadrupolo. In tal caso l'interazione decade come  $L^{-5}$ , mentre nel caso in cui la distribuzione di carica possieda anche un momento di dipolo la convergenza

dell'energia calcolata al valore del sistema fisico avrà un andamento proporzionale a  $L^{-3}$ . Qualora si utilizzi una supercella cubica si può però mostrare [66] che a causa della simmetria della cella le interazioni tra i dipoli si annullano.

Più problematico risulta lo studio dei difetti carichi in cui il numero di elettroni è maggiore o minore di quello necessario a neutralizzare le cariche nucleari o ioniche. In tal caso infatti l'energia elettrostatica totale del sistema calcolata col metodo descritto diverge. Per risolvere questo problema viene aggiunta in fase di calcolo alla supercella una densità di carica supplementare di valore uniforme  $n_0$ , detta *Jellium*, in maniera da neutralizzare la carica totale nella supercella. La densità di carica all'interno della supercella può quindi essere espressa come:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + n_0 \quad (4.10)$$

dove  $\rho_c(\mathbf{r})$  è la carica del difetto, e  $n_0$  è il “sottofondo” di carica imposto. Per calcolare l'energia elettrostatica della distribuzione di carica 4.10 suddividiamo questa in due parti:

$$\rho(\mathbf{r}) = [q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) + n_0] + [\rho_c(\mathbf{r}) - q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] \quad (4.11)$$

che chiamiamo rispettivamente  $\rho_1$  e  $\rho_2$ . Possiamo scegliere  $\mathbf{r}_0$  in modo che la distribuzione  $\rho_2$  possieda un momento di dipolo nullo. L'energia elettrostatica totale sarà allora data da tre termini:

- $E_{11}$ , dovuto all'interazione di  $\rho_1$  con le sue immagini periodiche.
- $E_{22}$ , dovuto all'interazione di  $\rho_2$  con le sue immagini periodiche.
- $E_{12}$ , dovuto all'interazione di  $\rho_1$  con le immagini di  $\rho_2$  e viceversa.

Per quanto riguarda  $E_{11}$  essa è calcolabile in maniera nota [68], e risulta essere pari a:

$$E_{11} = -\frac{q^2 \alpha}{2L\epsilon} \quad (4.12)$$

dove  $\alpha$  è la *costante di Madelung* corrispondente al tipo di reticolo e di materiale,  $q$  è lo stato di carica del difetto ed  $L$  la dimensione lineare della supercella. Data la scelta di  $\mathbf{r}_0$ ,  $\rho_2$  avrà un momento di dipolo nullo, per cui l'interazione tra le immagini

decrecerà come  $L^{-5}$ . Consideriamo infine il termine  $E_{12}$ , che nell'articolo [67] si dimostra essere pari all'integrale:

$$E_{12} = \frac{2\pi q}{3\epsilon V_c} \int d^3r \rho_2(r) r^2 + O(L^{-5}) \quad (4.13)$$

dove  $V_c$  è il volume della cella. Indicando con  $Q$  l'integrale sopra scritto l'energia del sistema periodico può essere scritta come:

$$E = E_0 - \frac{q^2 \alpha}{2L\epsilon} - \frac{2\pi q Q}{3\epsilon V_c} + O(L^{-5}) \quad (4.14)$$

Terremo conto di questa correzione nel calcolo delle energie di tutti i sistemi carichi studiati, anche se trascureremo il terzo termine al secondo membro in virtù delle grosse dimensioni delle celle utilizzate e dei valori della costante dielettrica dei materiali usati. Le correzioni sono dell'ordine di grandezza di 0.16 eV per gli stati di carica singolarmente positivi o negativi e di 0.66 eV per quelli doppiamente positivi o negativi.

## *Capitolo 5*

### *Risultati*

*Nelle scienze esatte è lecito supporre che sarà  
sempre possibile comprendere la natura.  
Non bisogna però fare alcuna assunzione a priori  
sul significato della parola “comprendere”.*

*(W. Heisenberg)*



## 5.1 Il $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Con il codice in precedenza descritto sono stati come prima cosa effettuati dei calcoli sulle proprietà elettroniche e strutturali del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , a varie concentrazioni. E' infatti fondamentale comprendere bene il meccanismo che regola le proprietà di tale lega per poter poi indagare gli effetti che ha su di essa l'idrogenazione *post growth*.

Lo sviluppo dei codici basati sulla DFT e le capacità di calcolo anche dei più moderni supercomputer consentono di effettuare serie di calcoli pratici e ripetuti totalmente *ab initio* su sistemi costituiti al più da un centinaio di atomi. I calcoli vengono quindi effettuati su supercelle costituite da  $N^3$  atomi, alle quali vengono applicate le condizioni di periodicità al contorno (PBC).

All'interno di tale cella vengono incastonati gli atomi che ci serviranno di volta in volta per creare un difetto o variare la concentrazione di un certo elemento per simulare il comportamento della lega alle diverse concentrazioni. Sulle posizioni degli ioni è stata poi fatta eseguire dal codice una ricerca della configurazione che minimizza l'energia, utilizzando quale gradiente dell'energia le forze di Hellman-Feynmann: è importante a questo proposito verificare che la supercella sia sufficientemente grande da consentire che lontano dal difetto la conformazione reticolare e la densità di carica siano quelle di *bulk*, viceversa verrebbero meno i presupposti per studiare il materiale col metodo descritto. Le energie a cui d'ora in poi si farà riferimento saranno sempre calcolate su configurazioni rilassate.

### 5.1.1 Il sostituzionale $\text{GaAs:N}$

Nel capitolo 2, studiando le caratteristiche del  $\text{GaAsN}$  e dell' $\text{InGaAsN}$  abbiamo visto come la causa principale del comportamento atipico della lega sia la presenza di azoto

---

<sup>1</sup> I calcoli mostrati da qui in poi sono stati svolti su una supercella contenente una zincoblenda da 64 atomi, e verificati su celle di dimensioni diverse. La cella di  $\text{GaAs}$  è cubica, in seguito la distorsione introdotta dall'aggiunta di N o H la rende una cella tetragonale, comunque molto vicina alla forma cubica.

in un reticolo altrimenti formato da atomi con caratteristiche abbastanza omogenee. E' quindi importante studiare gli effetti prodotti dal sostituzionale  $\text{GaAs:N}$ . Nella *Tabella 9* e nella *Fig. 24* sono riportate le energie di formazione (in eV) del difetto di cui sopra al variare del livello di Fermi all'interno del band gap del GaAs.

	$0$	$\frac{1}{2}E_g$	$E_g$
$\text{GaAs:N}^+$	1.2282	1.8752	2.5221
$\text{GaAs:N}^0$	0.9629	0.9629	0.9629
$\text{GaAs:N}^-$	1.9990	1.3520	0.7050
$\text{GaAs:N}^{--}$	3.6608	2.3668	1.0729

Tabella 9. *Energie di formazione in (eV) del sostituzionale  $\text{GaAs:N}$  per diversi stati di carica, calcolati per il livello di Fermi pari a 0 (top della banda di valenza), pari a  $\frac{1}{2}E_g$ , e pari a  $E_g$ , dove  $E_g$  è il gap del GaAs stimato (1.29 eV) nella maniera descritta in precedenza.*

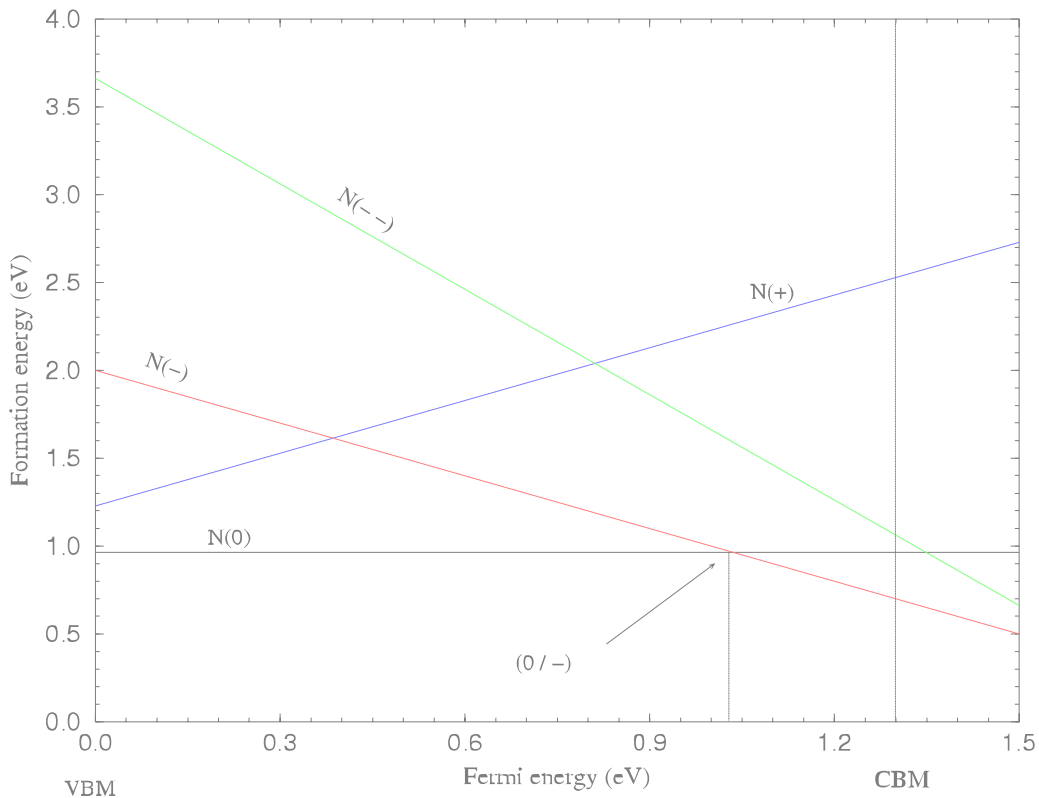


Fig. 24. *Energia di formazione del sostituzionale  $\text{GaAs:N}$  nei vari stati di carica. Il CBM del GaAs è stato stimato  $E_g = E_{n+1} + E_{n-1} + 2E_n$ , dove  $n$  è il numero di elettroni del sistema neutro.*



Come si può facilmente notare, si forma un livello con caratteristiche di accettore localizzato in energia ad 1.0360 eV. Questo è il livello che abbiamo in precedenza descritto come  $\varepsilon(0^-)$ , ovvero il valore dell'energia per cui lo stato di carica negativo diviene avvantaggiato rispetto a quello neutro. Il sostituzionale non dà origine ad altri livelli localizzati nel gap.

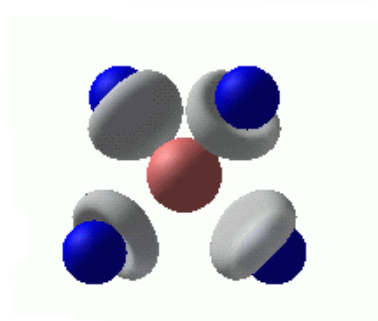


Fig. 25. Dettaglio del sostituzionale  $\text{GaAs:N}$  (al centro, in rosso) e dei quattro atomi di Ga primi vicini (in blu). In grigio un'isosuperficie di densità di carica associata all'elettrone in eccesso nel  $\text{GaAs:N}$ : essa è fortemente localizzata attorno al difetto.

E' possibile visualizzare la densità di carica del sistema fornita come output dal software di calcolo VASP con un altro software, VASPView. In questo modo possiamo renderci conto di come la carica in eccesso sia effettivamente localizzata soprattutto sull'impurezza di azoto. Questo fatto è particolarmente importante, in quanto conferma la necessità di apportare le correzioni all'energia di formazione di cui si è parlato nel *paragrafo 4.7*.

Per le dimensioni delle supercelle utilizzate la sostituzione di un atomo di As con uno di N è anche equivalente alla lega  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$ , tenendo però conto del fatto che mentre con la sostituzione di un solo atomo si dà origine ad un singolo livello energetico localizzato nel gap, nella lega, in cui il numero degli atomi in gioco è dell'ordine del numero di Avogadro, la presenza di un numero molto grande di sostituzionali dà origine nel gap ad una banda risonante, che diviene il minimo della banda di conduzione, ed il cui minimo è comunque localizzato al valore di energia calcolato, ovvero 1.036 eV. Questo nostro calcolo è in ottimo accordo con i risultati sperimentali, che quantificano la riduzione del band gap in circa 0.1 eV per % di N.

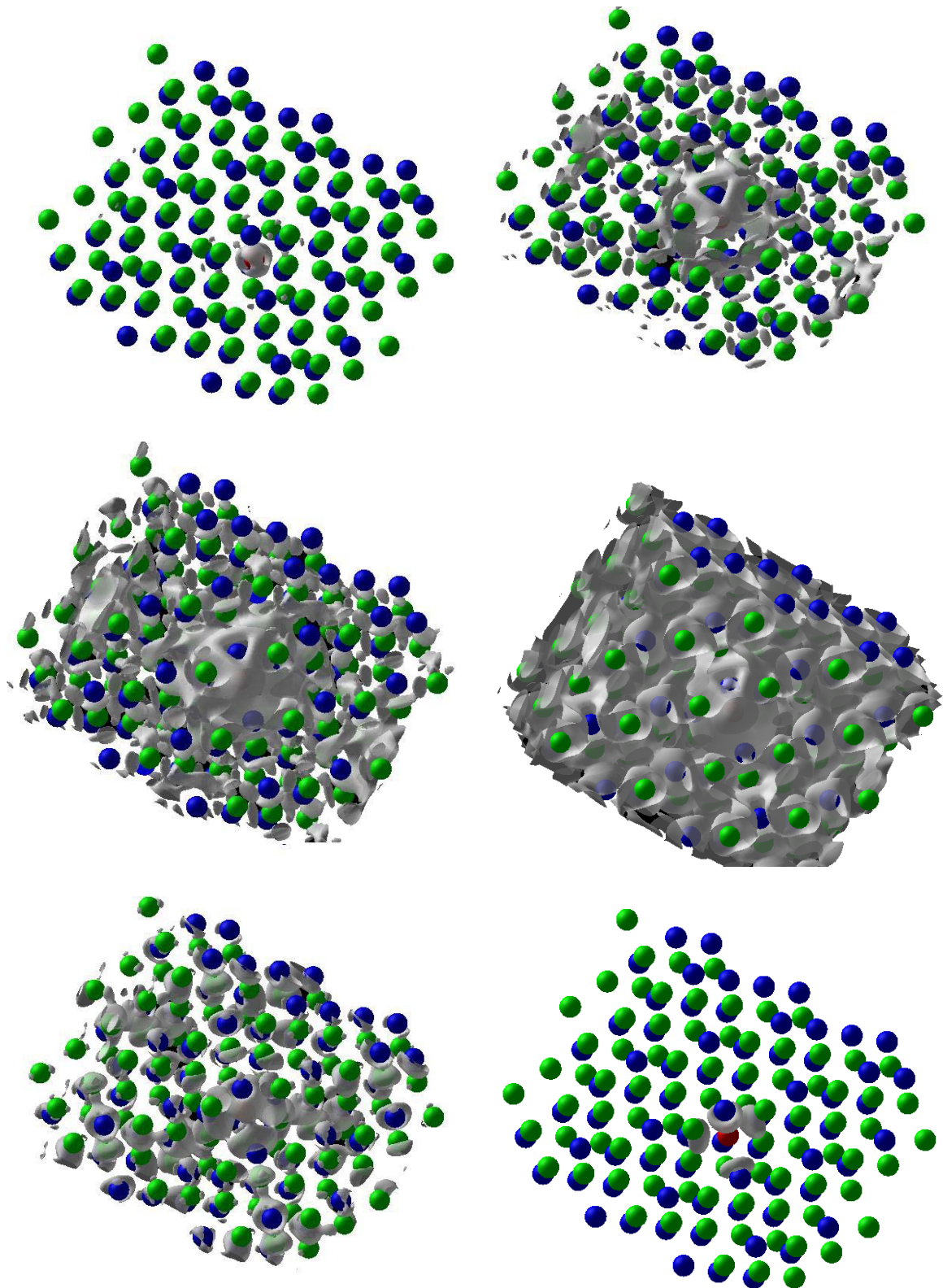


Fig. 26. *Densità di carica associata all'elettrone in eccesso in GaAs:N. In blu gli atomi di Ga, in verde quelli di As, ed in rosso l'N. Sono mostrati diverse isosuperfici con valori di densità di carica crescente, rispettivamente  $\rho_{iso} = -9.68 \cdot 10^{-4}, 1.90 \cdot 10^{-4}, 3.15 \cdot 10^{-4}, 6.25 \cdot 10^{-4}, 16.39 \cdot 10^{-4}, 38.11 \cdot 10^{-4}$  u.e.s. $\text{\AA}^{-3}$ . E' possibile notare come*

*l'elettrone in eccesso è in effetti condiviso un po' da tutti gli atomi della cella, ma è localizzato in maniera abbastanza marcata sul difetto.*

## 5.1.2 Caratteristiche strutturali del $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

### 5.1.2.a Proprietà del passo reticolare $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Lo scopo del nostro studio è quello di caratterizzare delle eterostrutture InGaAsN/GaAs, ragion per cui i nostri modelli rappresentano sempre cristalli cresciuti epitassialmente sul GaAs. Questo si riflette nella supercella utilizzata nel mantenere fisso ed al valore del GaAs il passo reticolare nei piani paralleli al piano di accrescimento. La costante reticolare *ortogonale* al piano di accrescimento potrà invece variare, a seconda della concentrazione di N. La costante reticolare del GaN ( $\sim 4.4 \text{ \AA}$ ) è più piccola di quella del GaAs ( $\sim 5.6 \text{ \AA}$ ), ragion per cui, imponendo che il GaN si adatti lungo il piano di accrescimento al reticolo di GaAs, esso risulterà contratto nella direzione normale al piano di accrescimento. La stessa cosa avverrà per le leghe  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  a concentrazioni intermedie tra GaAs e GaN; la supercella non sarà più cubica come quella del GaAs puro, ma sarà soggetta ad una deformazione di tipo tetraedrico.

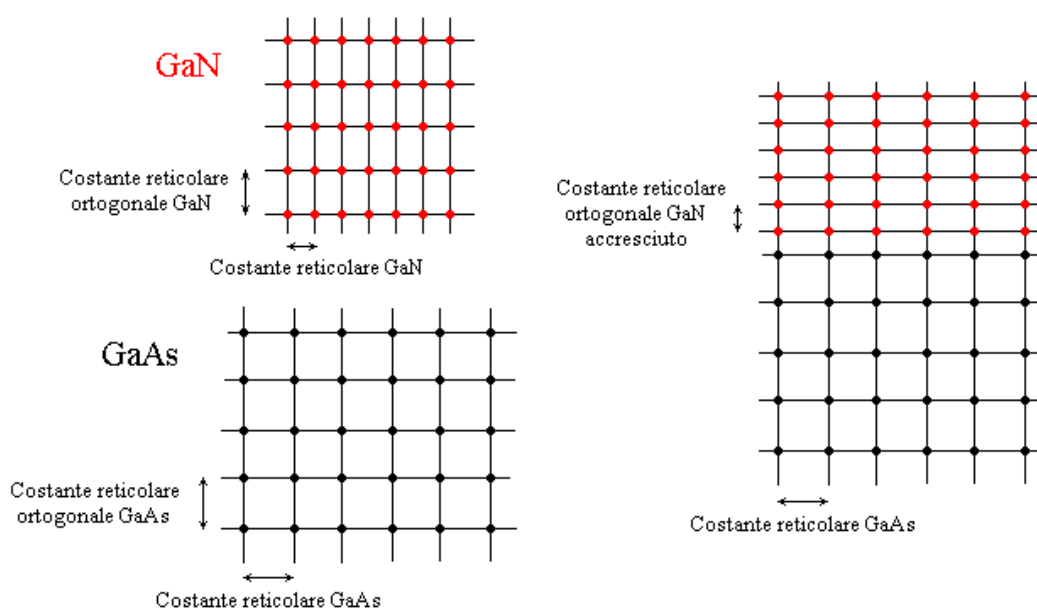


Fig. 27. Crescita strainata del GaN sul GaAs.

Si è studiata la variazione della costante reticolare ortogonale del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  al variare della concentrazione di azoto nella regione cosiddetta *impurity limit*, ovvero per piccole concentrazioni di N. Si è riscontrato un comportamento perfettamente *Vegard like*, in accordo con i già citati risultati sperimentali del *paragrafo 2.2*. Si è ritenuto non importante verificare il comportamento della costante reticolare ortogonale in tutto il range di concentrazioni, in quanto benché questo studio teorico sia sempre possibile, non è ancora possibile per la tecnologia attuale accrescere campioni di  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  se non nei due limiti per  $x \rightarrow 0$  oppure  $x \rightarrow 1$ .

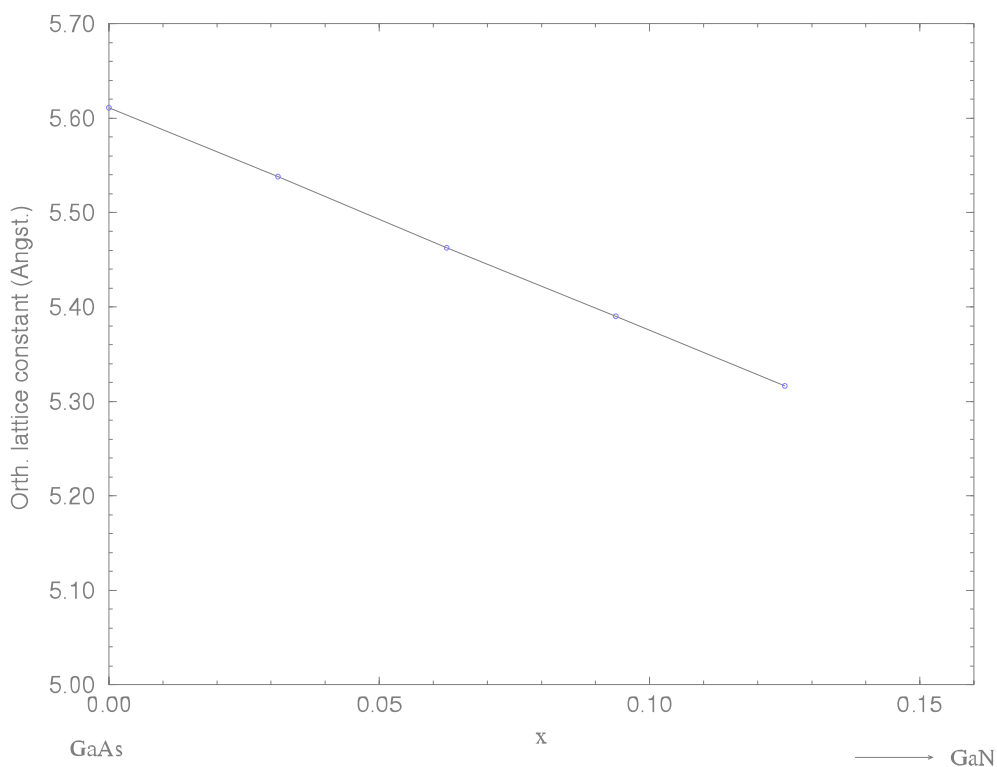


Fig. 28. Costante reticolare ortogonale del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  per diversi valori di  $x$ . La costante reticolare decresce in maniera perfettamente lineare con la concentrazione di azoto. I valori riportati nel grafico sono quelli tabulati nella successiva tabella.

### 5.1.2.b La distanza di legame Ga-As in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

La presenza di azoto nel reticolo di GaAs, costringendo i quattro atomi di Ga primi vicini ad una distanza minore di quella che essi avrebbero avuto rispetto all'As sostituito, induce una profonda perturbazione strutturale. Per studiare meglio tale

perturbazione è stato eseguito uno studio delle distanze Ga-As a diverse concentrazioni nell'*impurity limit*. E' stato riscontrato che la distanza media del legame Ga-As tende ad aumentare, se pur lievemente, in maniera più o meno lineare, all'aumentare della concentrazione di azoto. In qualche modo infatti gli atomi del reticolo di GaAs cercano di contrastare la contrazione introdotta dall'N con una piccola espansione, e la somma di questi due effetti porta ad una diminuzione della costante reticolare ortogonale globale di tipo *Vegard like*. Probabilmente la distanza di legame Ga-As per concentrazioni ancora maggiori di N tende alla distanza di legame Ga-As dell'impurezza di As nel GaN, e non è detto che lo faccia in maniera monotona. L'argomento merita studi più approfonditi sia teorici che sperimentali, sia per verificare il comportamento della distanza Ga-As in un range più esteso, che su intervalli di concentrazioni più piccoli di quelli da noi investigati. I dati da noi ottenuti sembrano essere in accordo con degli studi di spettroscopia EXAFS [40], anche se i range di composizione indagati non sono esattamente gli stessi.

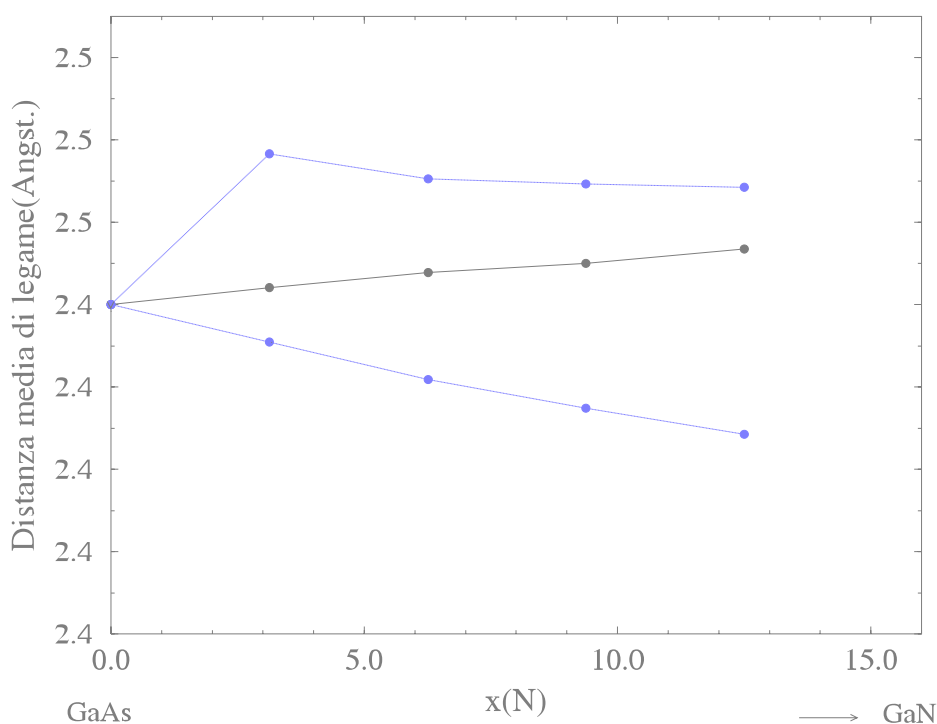


Fig. 29 Distanza media di legame calcolata Ga-As nel  $GaAs_{1-x}N_x$  per diverse concentrazioni. La curva centrale nera è la distanza di legame media  $d_{GaAs}$ , mentre le curve sopra e sotto sono le distanze di legame medie nei due sottogruppi in cui è possibile dividere l'insieme dei legami nel  $GaAs_{1-x}N_x$  (vedi Fig. 30). Essi corrispondono grossolanamente all'insieme dei legami che vengono stirati (curva in alto) e contratti (curva in basso).

	<i>Costante reticolare (Å)</i>	<i>Distanza media Ga-As (Å)</i>
GaAs	5.6111	2.4300
GaAs <sub>0.96785</sub> N <sub>0.03125</sub>	5.5380	2.4342
GaAs <sub>0.9375</sub> N <sub>0.0625</sub>	5.4629	2.4378
GaAs <sub>0.90625</sub> N <sub>0.09375</sub>	5.3903	2.4401
GaAs <sub>0.875</sub> N <sub>0.125</sub>	5.3163	2.4436

Tabella 10. *Costante reticolare ortogonale e distanza media di legame Ga-As calcolate nel GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> per diverse concentrazioni.*

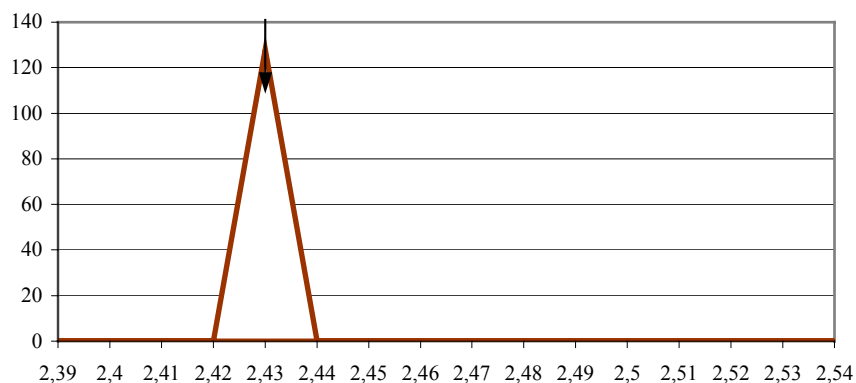
E' anche interessante notare come la distanza di legame Ga-As tende ad aumentare con la concentrazione di N: nella *Fig. 30* sono riportate le distribuzioni delle distanze di legame per diverse concentrazioni. E' logico pensare che le  $d_{GaAs}$  saranno parecchio stirate in prossimità del difetto, e contratte lontano da esso. Quello che si riscontra dalle distribuzioni è che al crescere della concentrazione le distanze di legame passano da una divisione piuttosto netta e piccata dei valori ad una distribuzione più continua, ovvero sembra che i picchi che contraddistinguono i primi grafici si abbassino e si avvicinino, risultando in una distanza di legame media più grande.

E' possibile dividere le distribuzioni in dei legami Ga-As nel GaAsN in due sottogruppi (vedi *Fig. 30*), che corrispondono grossolanamente all'insieme dei legami che vengono contratti o stirati nel GaAs per la presenza di N. La  $d_{GaAs}$  media all'interno del gruppo dei legami che vengono contratti sembra decrescere all'aumentare della concentrazione di azoto, mentre la  $d_{GaAs}$  dei legami che vengono stirati non sembra variare particolarmente. La  $d_{GaAs}$  globale non sarà altro che la media pesata delle  $d_{GaAs}$  in questi due sottogruppi, ovvero:

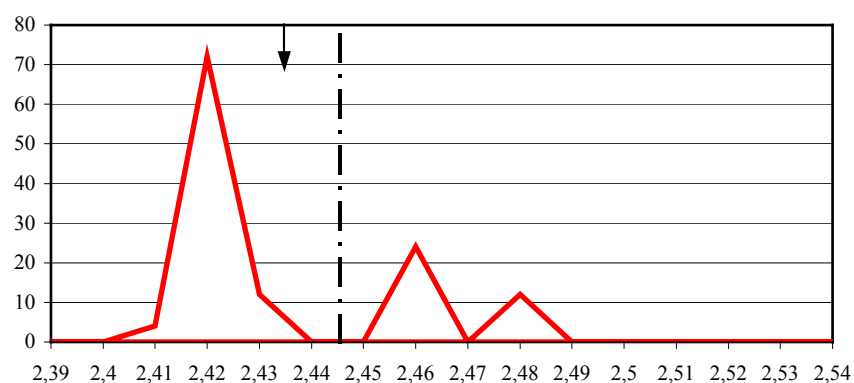
$$d_{GaAs} = \alpha_1 \cdot d_{GaAs} (stirata) + \alpha_2 \cdot d_{GaAs} (contratta) \quad (5.1)$$

con  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  che rappresentano il numero di legami di ciascun tipo diviso il numero di legami totali, con  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ . Nel nostro caso sono uguali a 0.29 e 0.71 (punto 2 in figura), 0.47 e 0.53 (punto 3 in figura), 0.67 e 0.33 (punto 4 in figura), 0.75 e 0.25 (punto 5 in figura).

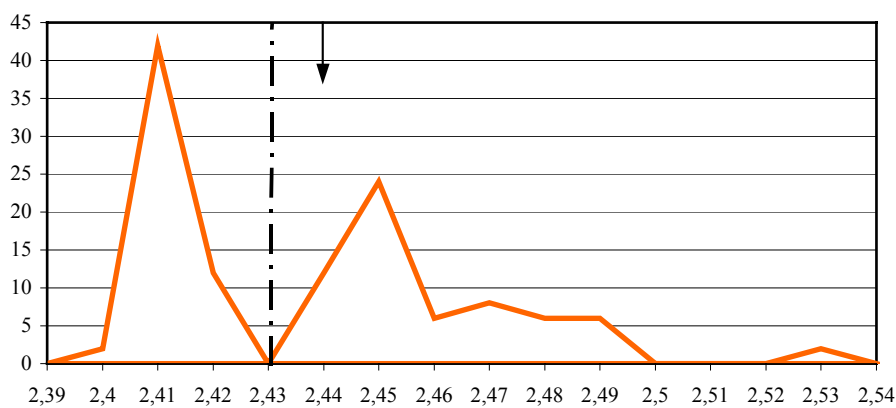
Nel range di concentrazione indagato il numero di legami stirati aumenta con N rispetto al numero dei legami contratti ( $\alpha_1 > \alpha_2$ ), ragion per cui  $d_{GaAs}$  tende sempre di più a  $d_{GaAs}(stirata)$  al crescere del numero di atomi di N. Questa tendenza dovrà invertirsi per concentrazioni di azoto più alte, in quanto la distanza di legame media tenderà a quella del GaN, ed i legami contratti saranno la grande maggioranza.



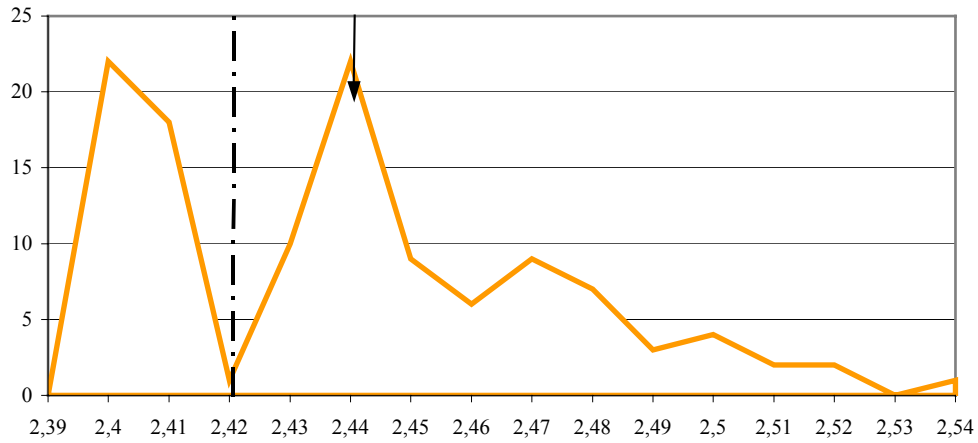
a)



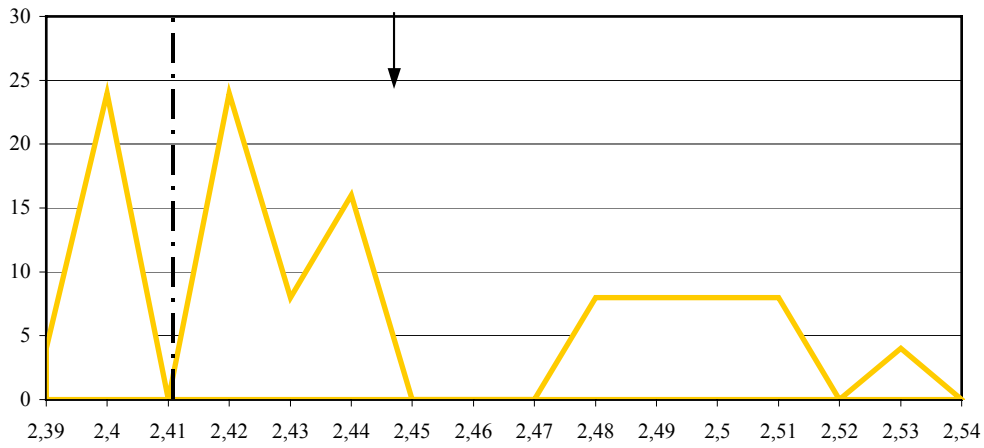
b)



c)



d)



e)

Fig. 30. Distribuzione delle distanze di legame  $d_{GaAs}$  (in Å) per: a) GaAs; b)  $GaAs_{0.96785}N_{0.03125}$ ; c)  $GaAs_{0.9375}N_{0.0625}$ ; d)  $GaAs_{0.90625}N_{0.09375}$ ; e)  $GaAs_{0.875}N_{0.125}$ . La linea tratteggiata indica la divisione della distribuzione delle distanze di legame in due sottogruppi, mentre la freccia indica il valore della  $d_{GaAs}$  media per la distribuzione alla quale si riferisce.



### 5.1.3 Caratteristiche elettroniche del $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Abbiamo visto che la banda risonante nel gap dovuta all'azoto va effettivamente a costituire il CBM della lega  $\text{GaAsN}$ , determinando quindi il band gap. Poiché la posizione di questa banda all'interno del gap varia con la concentrazione di azoto, anche il valore band gap sarà funzione della concentrazione, funzione che abbiamo visto essere non monotona e non "dolce".

Studiando la posizione del CBM del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  per diverse concentrazioni siamo stati in grado di riprodurre l'andamento del band gap. Questo studio è stato eseguito con due differenti metodi, che hanno portato a risultati coincidenti, costituendo così una conferma l'uno dell'altro.

1. Il primo metodo consiste nel calcolare l'energia di formazione dei livelli associati ai sostituzionali  $\text{GaAs:N}$  per un numero crescente di atomi di N, e vedere dove si posizionano all'interno del gap del GaAs. Poiché è la posizione di questi livelli a determinare il valore del nuovo gap della lega, e poiché un numero di sostituzionali sempre maggiore corrisponde a leghe a concentrazione di azoto sempre maggiore, possiamo stimare l'andamento del gap del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  calcolando l'energia di formazione di tali difetti.
2. Il secondo metodo consiste nella già utilizzata stima del gap tramite la formula:

$$E_g = E_{n+1} + E_{n-1} + 2E_n$$

dove  $n$  è il numero di elettroni del sistema neutro. La stima si basa sul fatto che togliendo un  $e^-$  ad un semiconduttore neutro, lo prendiamo dal top della banda di valenza, mentre aggiungendone uno, esso va nel minimo della banda di conduzione.

Anche in questo caso il range indagato si limita all'*impurity limit*, ma ciò è più che sufficiente per mostrare che l'andamento del band gap devia assolutamente da un comportamento di tipo *Vegard like*, in quanto anziché aumentare per andare a raggiungere il valore del gap del GaN, decresce in maniera brusca anche per piccole concentrazioni di azoto. I risultati ottenuti sono in accordo con i risultati sperimentali già citati nel *paragrafo 2.2*.

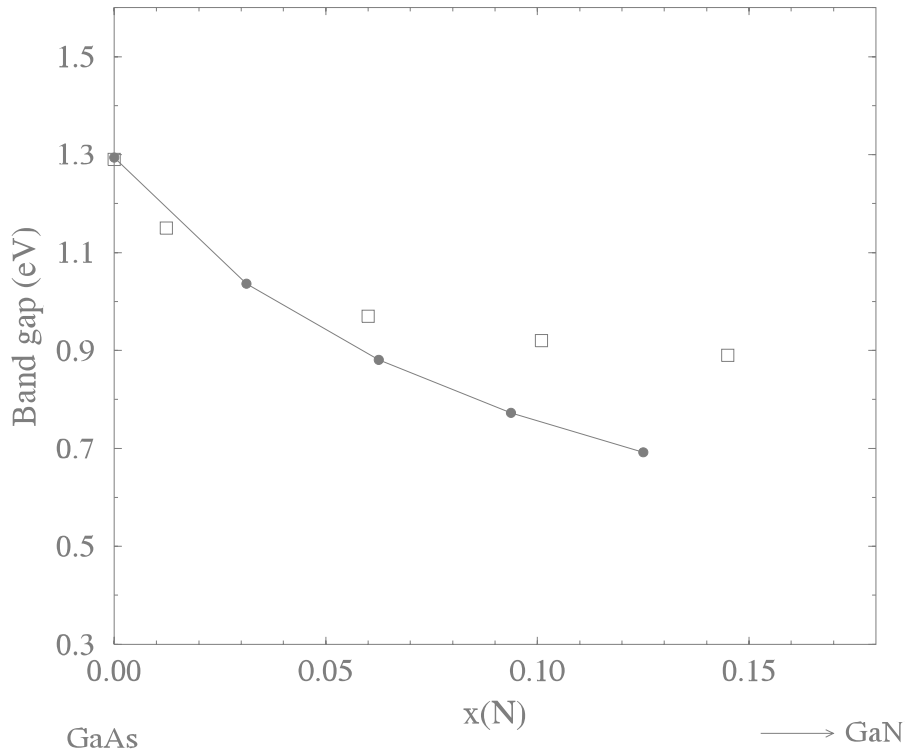


Fig. 31. *Band gap calcolato del GaAsN in funzione della concentrazione di azoto. I quadrati rappresentano i punti sperimentali della referenza [23].*

La perturbazione causata dall'azoto sui livelli energetici non ha come unico effetto quello di variare il band gap del sistema. Poiché le bande energetiche del GaAs risultano vengono modificate per la presenza di azoto, anche la massa efficace  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione nel GaAsN sarà diversa da quella degli elettroni di conduzione del GaAs. La massa efficace degli elettroni di conduzione di un qualsiasi materiale è infatti calcolabile tramite la formula:

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{m_0} \frac{1}{\left( \frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} \right)} \quad (5.2)$$

e risulta più o meno costante in un intorno del punto  $\Gamma$ . Per ricavare la costante reticolare dei materiali in studio è stata quindi calcolata la dispersione  $\varepsilon(\mathbf{k})$  della prima banda di conduzione nella direzione  $\Delta$  che congiunge il punto  $\Gamma$  ed il punto  $X$ , e ne è stata valutata la derivata seconda. La  $\varepsilon(\mathbf{k})$  che descrive il minimo della banda di conduzione nei materiali studiati è approssimabile con una parabola in un intervallo di  $\Gamma$ : più questa parabola è piatta più la massa efficace degli elettroni di conduzione è

grande. Lo stato di carica dei materiali può influenzarne la struttura a bande, appiattendo o stirando le bande stesse, e quindi influenzando, sia pur di poco i valori della massa efficace, come avviene nel nostro caso. Riteniamo utile mostrare la dispersione energetica delle bande di GaAs e GaN, *parent compounds* del GaAsN, calcolate da [60], sempre con calcoli *ab initio* nell'ambito dell'LDA, per confrontarla con quella calcolata in questo lavoro per il GaAsN.

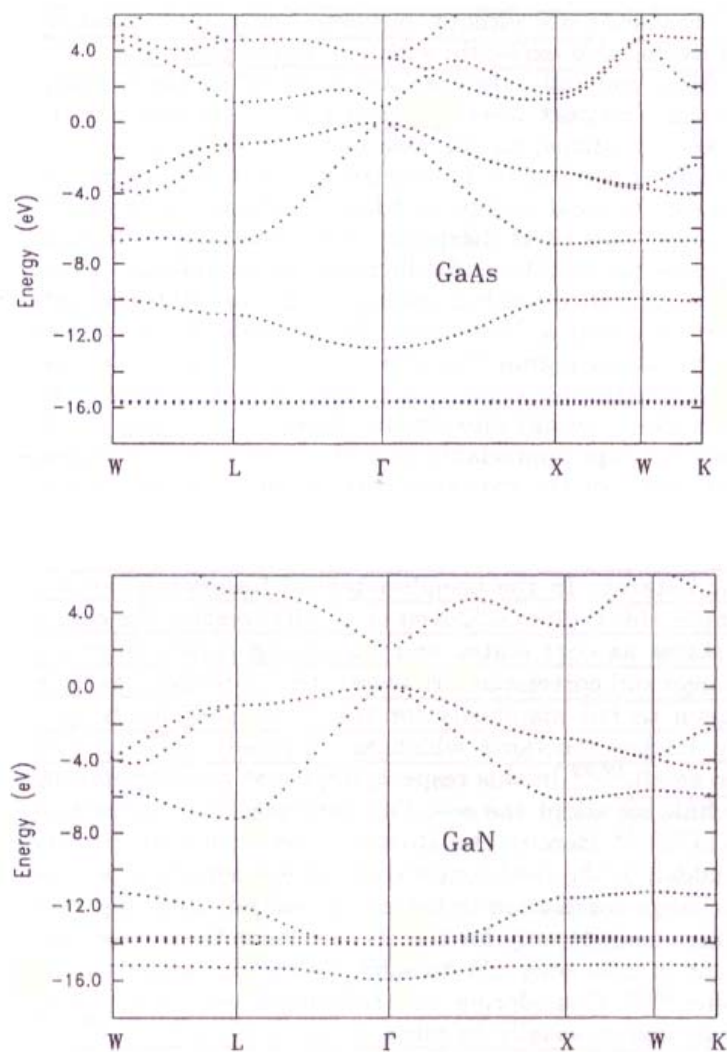


Fig. 32 (a) *Struttura a bande calcolata in [60] per GaAs e GaN. Le bande piatte in banda di valenza hanno origine dagli elettroni degli orbitali d, ovvero presentano caratteristiche di tipo d, mentre le bande al top della banda di valenza hanno caratteristiche di tipo p.*

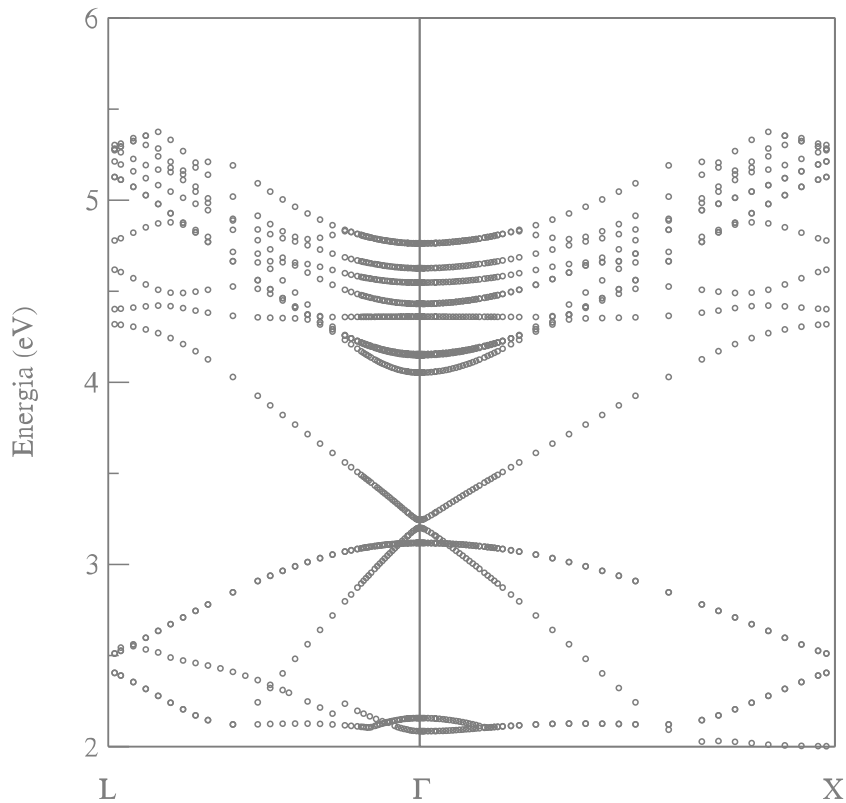


Fig.32. (b) *Struttura a bande calcolata per il  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  nello stato di carica neutro. Sono riportate le ultime cinque bande di valenza le prime undici banda di conduzione. Le ultime due bande di valenza in GaAs e GaN risultano degeneri, mentre la presenza di N in GaAsN rimuove questa degenerazione. Il punto  $\Gamma$  in GaAs è triplamente degenero.*

Nonostante la dispersione delle bande non sia generalmente ben riprodotta con gli attuali codici di calcolo, vuoi per le approssimazioni usate nella teoria che sta alla base del calcolo, vuoi perché ciò che viene riportato nel grafico sono gli autovalori di Kohn e Sham, e non i reali autovalori dell'energia, la dispersione delle bande in figura è esplicativa: si può notare un livello piatto in banda di conduzione, associato all'impurezza di azoto, si possono notare gli stati  $d$  appiattiti, e la rimozione della degenerazione in  $\Gamma$  rispetto al GaAs.

La massa efficace calcolata degli elettroni di conduzione del GaAs è pari a 0.051 (valore sperimentale 0.066), mentre quella del  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  neutro risulta pari a

0.114, in ottimo accordo con [27]. Il GaAsN carico negativamente è sostanzialmente identico al sistema neutro. Allo stesso modo GaAs nello stato di carica neutro e nello stato carico negativamente presentano praticamente la stessa massa efficace. Per effettuare lo studio della massa efficace degli elettroni di conduzione del GaAsN è stata poi calcolata la struttura a bande su celle più piccole ed a diverse concentrazioni di azoto, con *pseudopotenziali Ultrasoft* e con i soliti potenziali PAW sia trattando esplicitamente gli elettroni degli orbitali *d* del Ga, sia trattandoli come *elettroni di core*, trovando in tutti i casi risultati qualitativamente analoghi.

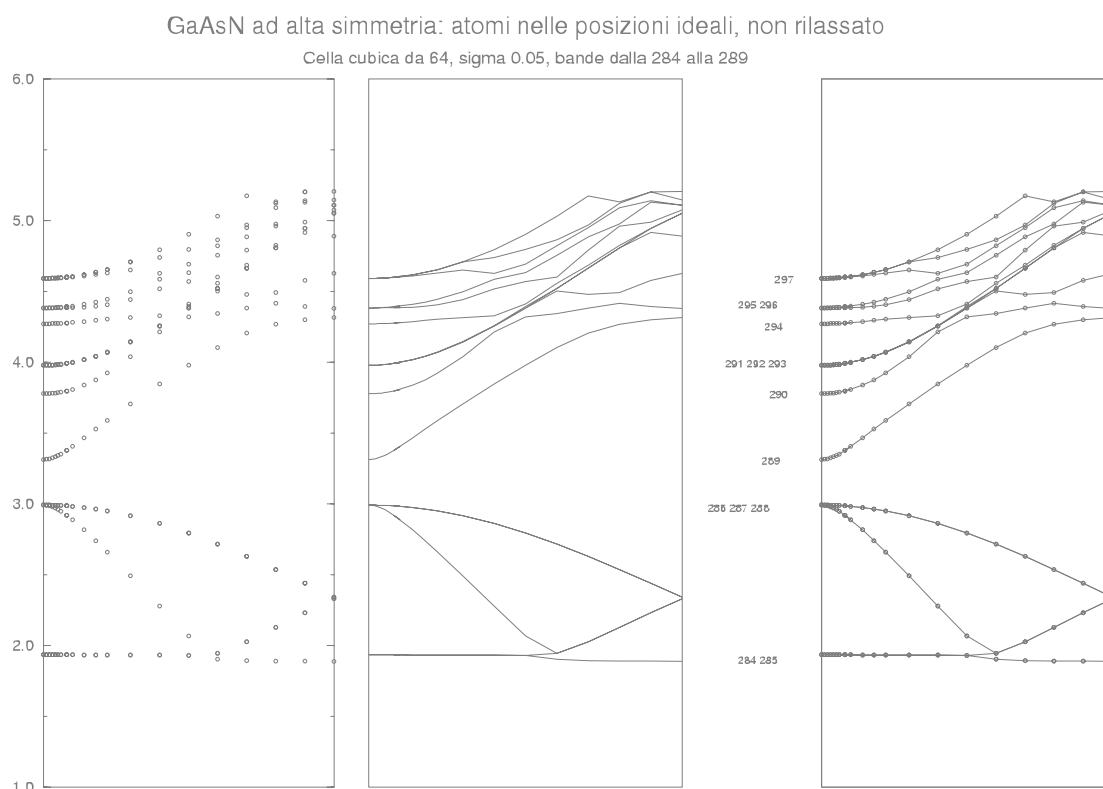


Fig.32. (c) *Struttura a bande calcolata per il  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  nello stato di carica neutro nella direzione  $\Delta$  che congiunge i punti  $\Gamma$  e  $X$ . Gli atomi sono mantenuti nelle posizioni ideali, corrispondenti al reticolo di GaAs. Siamo in questo modo in grado di evidenziare la massima degenerazione delle bande, e mostrare da quali livelli energetici hanno origine le bande effettivamente calcolate per il GaAsN reale. Sono riportate le ultime cinque bande di valenza le prime undici banda di conduzione. Il Le ultime tre bande di valenza sono degeneri nel punto  $\Gamma$ , ma anche tra le bande di conduzione si osserva degenerazione multipla in  $\Gamma$ .*

## 5.2 Il GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> idrogenato: studio dei vari complessi N-H e dei loro effetti

### 5.2.1 Struttura ed energia di formazione

Per studiare gli effetti dell'idrogenazione *post growth* del GaAsN si è scelto di fissare una determinata concentrazione di azoto, e di inserire di volta in volta i diversi atomi di idrogeno necessari a formare i complessi idrogenati visti nel *paragrafo 2.3*. Il materiale su cui sono stati inseriti gli atomi di idrogeno è la lega GaAs<sub>0.96785</sub>N<sub>0.03125</sub>, ed i difetti studiati sono tutti i difetti in *Fig. 30*, anche se qui esporremo in maniera approfondita solamente i risultati ottenuti per i più stabili energeticamente tra i difetti mono e bi idrogeno. Non sono state prese in considerazione configurazioni in cui l'idrogeno (singolo o in forma di molecola H<sub>2</sub>) va ad inserirsi in posizione tetraedrica nel reticolo. A causa delle dimensioni dell'idrogeno infatti tali complessi non producono una distorsione significativa nel reticolo, e l'idrogeno non legandosi a nessun atomo in particolare non perturba in maniera visibile le caratteristiche elettroniche del materiale ospite.

Per rendere un po' più semplici i calcoli, l'energia di formazione di questi complessi è stata calcolata in una maniera leggermente diversa ma del tutto analoga a quella descritta nel *paragrafo 4.5*, e precisamente tramite la formula:

$$E^f(q) = E^{tot}(host + nH, q) - E^{tot}(host, q) - n\mu_H - qE_F \quad (5.3)$$

dove  $E_{tot}(host)$  e  $E_{tot}(host + nH, q)$  sono le energie totali della supercella ospite e della supercella ospite con  $n$  atomi di idrogeno, allo stato di carica  $q$ .  $\mu_H$  è il potenziale chimico della riserva di idrogeno, che noi abbiamo scelto essere un gas di molecole H<sub>2</sub> nel vuoto a  $T=0$ . Anche all'energia calcolata in questa maniera va ovviamente sommata la correzione per l'autointerazione elettrostatica dei difetti carichi già descritta nel *paragrafo 4.7*.

Il più stabile energeticamente tra i complessi mono idrogeno considerati è per tutti gli stati di carica il cosiddetto N-H BC, la cui energia di formazione risulta essere almeno 1 eV più piccola di quella di tutti gli altri complessi mono idrogeno a parte il N-H AB. Questo secondo difetto è infatti quasi del tutto analogo al BC, a parte il fatto che

la densità di carica nella posizione *bond center* è più elevata che nel *sito antibonding*, ragion per cui l'idrogeno può legarsi in maniera più forte all'azoto e formare un complesso più stabile. Secondo i calcoli effettuati la differenza di energia tra questi due complessi si assottiglia passando da uno stato di carica neutro ad uno carico (positivo o negativo) in accordo con [70].

Per quanto riguarda i complessi Ga-H monoidrogeno invece l'unico stabile allo stato di carica neutro è il Ga-H AB, che presenta un'energia di formazione piuttosto elevata. L'atomo di idrogeno è piuttosto distante all'atomo di Ga a cui dovrebbe essere legato. I calcoli riguardanti il Ga-H BC hanno mostrato che nello stato di carica neutro il difetto non si forma, trasformandosi subito in un N-H BC.

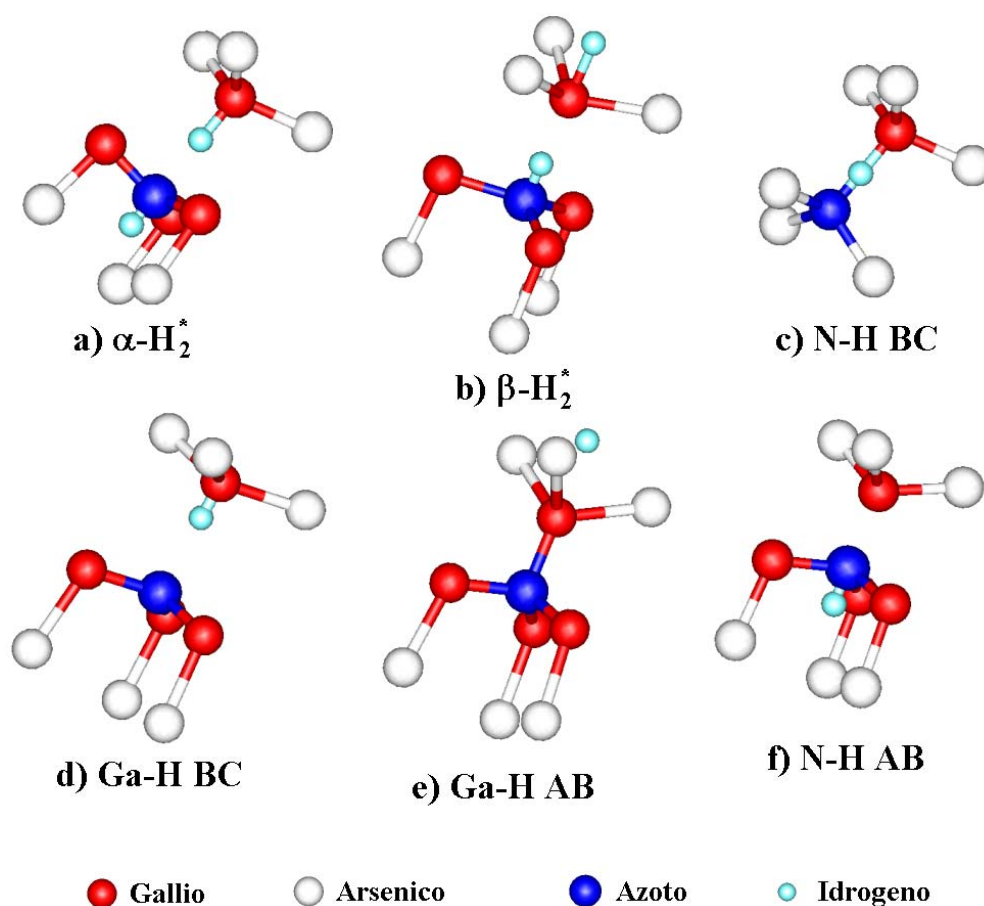


Fig. 33. I complessi idrogenati studiati nei diversi stati di carica.

Le differenze energetiche nelle energie di formazione dei complessi  $\alpha\text{-H}_2^*$  e  $\beta\text{-H}_2^*$  sono minime, dell'ordine di 0,1 eV per tutti gli stati di carica. I due complessi

presentano caratteristiche molto simili, e sono causa di perturbazioni strutturali ed elettroniche analoghe nel reticolo ospite. Nella successiva tabella sono riportati in maniera sintetica alcuni dati significativi riguardanti i calcoli eseguiti.

<i>Complex</i>	$E^f$ (eV)	$d_{H-N}$ (Å)	$d_{H-Ga}$ (Å)
N-H BC	0.76456	1.07	--
N-H AB	1.14509	1.05	--
Ga-H BC	<i>instabile</i>	--	--
Ga-H AB	2.10719	--	1.8
$\alpha$ -H <sub>2</sub> *	0.39568	1.06	1.55
$\beta$ -H <sub>2</sub> *	0.54655	1.05	1.60

Tabella 11. *Energia di formazione e caratteristiche strutturali per i complessi mono e bi idrogeno studiati nella lega GaAs<sub>0.96785</sub>N<sub>0.03125</sub>.*

A causa della presenza dell'azoto questi risultati sono in stridente contrasto con quanto accade nel GaAs puro. In tale materiale infatti il complesso favorito tra quelli mono idrogeno è il N-H AB nello stato di carica neutro, ed il favorito tra quelli bi idrogeno è la molecola H<sub>2</sub> interstiziale, essendo tutti i complessi H<sub>2</sub>\* almeno 1 eV più costosi in termini di energia [71]. Questa è l'ennesima riprova di come l'azoto anche in piccole quantità rivoluzioni completamente gli equilibri energetici del reticolo ospite GaAs.

## 5.2.2 Influenza dell'idrogenazione *post growth* sul band gap del GaAsN

Se andiamo a studiare la variazione dell'energia di formazione dei vari complessi idrogenati al variare del livello di Fermi ci accorgiamo di cosa succede ai livelli indotti dalla presenza di azoto nel band gap del GaAs. Legandosi all'impurità di N, infatti, l'idrogeno cambia la posizione dei livelli ad esso associati. Poiché sono proprio i livelli localizzati associati all'N a costituire il CBM del GaAsN, e quindi a determinare il band gap della lega, studiando come l'idrogeno influenza l'energetica di questi livelli siamo in grado di verificare cosa accade al band gap del GaAsN in



seguito all'idrogenazione *post growth*. Ancora una volta ci limiteremo a citare i dati ottenuti per i complessi più stabili, il N-H BC e l' $\alpha$ -H<sub>2</sub>\*.

Esaminando la Fig. 34 ci rendiamo conto che quando nella lega si forma il difetto N-H BC sono ancora presenti dei livelli localizzati all'interno del gap, ed in particolare, il livello  $\varepsilon(0/-)$ , per cui lo stato di carica favorito passa dal neutro al negativo. Questo è il livello ritenuto responsabile del carattere anomalo del GaAsN, e dopo l'idrogenazione si trova ancora all'interno del gap, situato in energia a circa 0.9 eV, più o meno il valore che esso ha nei campioni non idrogenati. Il complesso mono idrogeno N-H BC non può quindi essere considerato il responsabile del recupero del band gap del GaAs che si ha in seguito all'idrogenazione dei campioni di GaAsN.

Il complesso  $\alpha$ -H<sub>2</sub>\* invece ha nello stato di carica neutro la sua configurazione più stabile all'interno dell'intero gap del GaAs, ed non vi sono in tale intervallo livelli localizzati. Il livello  $\varepsilon(0/-)$  si forma in questo caso proprio in coincidenza con il valore del band gap del GaAs, ovvero il primo livello ad essere occupato dopo il VBM sta a 1.3 eV, proprio come nel GaAs.

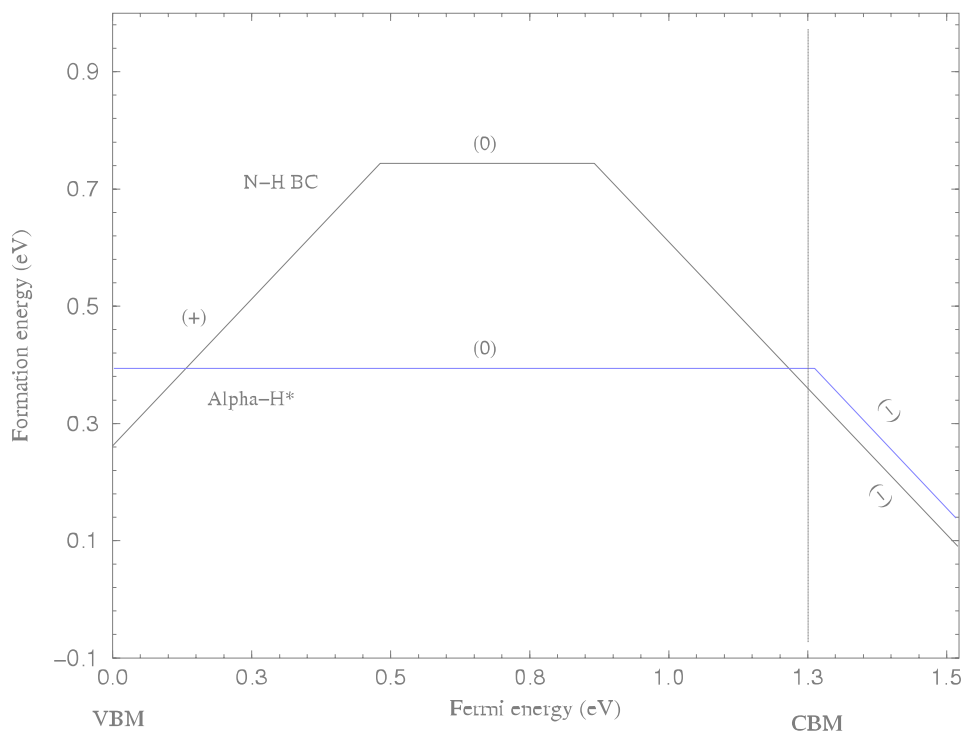


Fig. 34. Energia di formazione del complesso mono idrogeno N-H BC e del complesso bi idrogeno  $\alpha$ -H<sub>2</sub>\* in funzione dell'energia di Fermi nel lega GaAs<sub>0.96785</sub>N<sub>0.03125</sub>. Il CBM mostrato è il CBM del GaAs, calcolato come descritto in precedenza.

Se nel campione vi è un numero sufficiente di atomi di H per formare complessi  $\alpha$ - $H_2^*$  con tutti gli atomi di N, tutti i livelli  $\varepsilon(0^-)$  che costituiscono la banda risonante associata all'azoto vengono portati fuori dal gap, ed il CBM del GaAs risulta nuovamente esposto. Riteniamo quindi che siano i complessi  $\alpha$ - $H_2^*$  i responsabili del ripristino del band gap del GaAs nei campioni di GaAsN idrogenati.

Una interpretazione del processo che porta al ripristino della costante reticolare del GaAs attraverso la formazione di complessi  $H_2^*$  prende il nome di “*three step model*”, ovvero modello a tre passi.

Esso prevede che:

1. Per l'inserimento di un atomo di idrogeno viene spezzato il legame Ga-N, il che comporta l'eliminazione di uno degli stati del GaAsN derivanti dall'N che formano il CBM. Al suo posto si formano uno stato dovuto all'azoto di tipo *dangling bond* in prossimità del CBM, ed uno stato dovuto al Ga anch'esso di tipo *dangling bond* in banda di valenza.
2. Il legame di un primo idrogeno, che chiameremo H(1) con il *dangling bond* dell'azoto crea uno stato di carattere legante N-H(1)<sup>B</sup> in profondità nella banda di valenza, ed uno di tipo antilegante N-H(1)<sup>A</sup> nella banda di conduzione del GaAs. A causa della loro prossimità spaziale ci si può aspettare qualche interazione tra il N-H(1)<sup>A</sup> e lo stato *dangling bond* molto reattivo di Ga.
3. Il legame del secondo idrogeno con lo stato di tipo *dangling bond* del Ga forma uno stato di carattere legante Ga-H(2)<sup>B</sup> al di sotto del VBM, ed uno di tipo antilegante Ga-H(2)<sup>A</sup> all'interno della banda di conduzione del GaAs.

Il risultato netto di questo processo a tre passi è che uno degli stati del GaAsN che formano il CBM viene completamente rimosso per la formazione di un complesso  $H_2^*(N)$ . Nel caso in cui la concentrazione di idrogeno sia più alta di quella di azoto, questo processo porta alla eliminazione di tutti gli stati risonanti che formano il CBM del GaAsN, lasciando esposto il gap originario del GaAs. Il modello a tre passi è illustrato graficamente in appendice.

Dalla Fig. 34 si può anche capire come un drogaggio di *tipo n* o di *tipo p* favorisca la presenza di un difetto piuttosto che un altro. Quando il livello di Fermi è in prossimità del VBM, come nel caso in cui la lega sia drogata di *tipo p*, il difetto che presenta

un'energia di formazione minore è il N-H BC, mentre quando il livello di Fermi è più vicino al CBM, come nel caso in cui la lega sia drogata di *tipo n*, il difetto che presenta un'energia di formazione minore è l' $\alpha\text{-H}_2^*$ . Possiamo quindi affermare che in un campione di GaAsN *p-type* si formeranno per lo più difetti mono idrogeno, mentre in un campione drogato *n-type* si formeranno per lo più difetti di tipo  $\text{H}_2^*$ .

### 5.2.3 Influenza dell'idrogenazione *post growth* sulla costante reticolare del GaAsN

Recenti studi sperimentali [40] hanno mostrato che un altro degli effetti legati all'idrogenazione *post growth* dei campioni di GaAsN sia l'espansione del reticolo, fino al raggiungimento dei parametri reticolari del GaAsN.

Per studiare questo comportamento è stata calcolata come descritto nel *paragrafo 4.7* la costante reticolare ortogonale di celle di  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  completamente rilassate contenenti i vari complessi N-H, nei vari stati di carica. Tutti i difetti studiati inducono in misura più o meno marcata un'espansione della costante reticolare ortogonale, ma nessuno di essi, nello stato di carica neutro, porta ad un recupero completo della costante reticolare del GaAs.

Il difetto più interessante da questo punto di vista è l' $\alpha\text{-H}_2^*$ : esso infatti produce, nello stato di carica neutro, un incremento della costante reticolare ortogonale dai 5.5380 Å del campione non idrogenato, ai 5.5918 Å del campione col complesso  $\alpha\text{-H}_2^*$ : si ha quindi un recupero del 99.66% della costante reticolare del GaAs. Meno importante è invece l'effetto del N-H BC, come mostrato nella seguente *Tabella 12*.

I risultati sono poi fortemente dipendenti dallo stato di carica del complesso considerato. Prendiamo ad esempio il N-H BC: mentre il difetto carico positivamente non porta ad alcuna espansione della costante reticolare rispetto ai campioni privi di idrogeno (si è registrata una contrazione dell'ordine di grandezza della precisione del calcolo), lo stesso difetto carico positivamente porta ad una espansione tale da rendere la costante reticolare ortogonale di tali campioni addirittura maggiore di quella del GaAs puro. Lo stesso comportamento è stato riscontrato per le distanze medie di legame Ga-As dei campioni studiati.

	<i>Costante ret. a (Å)</i>	<i>% a<sub>GaAs</sub></i>
GaAs	5.6111	100
GaAs <sub>0.96785</sub> N <sub>0.03125</sub>	5.5380	98.70
$\alpha$ -H <sub>2</sub> *	5.5918	99.66
$\beta$ -H <sub>2</sub> *	5.5845	99.53
N-H BC	5.5829	99.50

Tabella 12. *Costanti reticolari calcolate per alcune delle strutture studiate nello stato di carica neutro, e recupero percentuale rispetto alla costante reticolare ortogonale del GaAs.*

<i>Complesso</i>	<i>E<sup>f</sup> (eV)</i>	<i>d<sub>H-N</sub> (Å)</i>	<i>d<sub>Ga-As</sub> (Å)</i>	<i>latt.const. (Å)</i>
N-H BC <sup>0</sup>	0.7646	1.07	2.4249	5.5829
N-H BC <sup>+</sup>	0.2357	1.05	2.4245	5.5379
N-H BC <sup>-</sup>	1.6405	1.07	2.4399	5.6276

Tabella 13. *Energia di formazione e caratteristiche strutturali, distanza media di legame Ga-As e costante reticolare risultante per i vari stati di carica del complesso N-H BC.*

Si sono quindi riprodotti in maniera soddisfacente i risultati sperimentali. Il meccanismo che porta al recupero della costante reticolare del GaAs è quindi spiegato in questi termini: la presenza dell'interstiziale di H tende a portare la distanza  $d_{N-Ga}$  nel GaAsN a valori prossimi a quelli della distanza  $d_{Ga-As}$  nel GaAs, riducendo così la contrazione del reticolo dovuta all'N. La misura in cui l'interstiziale di H svolge questo ruolo è fortemente dipendente dallo stato di carica del difetto, ragion per cui anche la costante reticolare risultante sarà fortemente dipendente dallo stato di carica.

## 5.2.4 Influenza dell'idrogenazione *post growth* sulla massa efficace del GaAsN

Si è già visto che la presenza di N in una matrice di GaAs porta ad un aumento considerevole della massa efficace del materiale, che nel nostro caso è pari ad una crescita da  $m_e^* = 0.051$  per il GaAs a  $m_e^* = 0.114$  per il  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  neutro o carico negativamente. E' stato osservato sperimentalmente che la presenza di idrogeno in questi materiali tende a riportare i valori della massa efficace a valori prossimi a quelli del GaAs. Per verificare questo fatto è stata calcolata la dispersione delle bande lungo la direzione  $\Delta$  di  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  in cui è stato inserito un complesso  $\alpha\text{-H}_2^*$ .

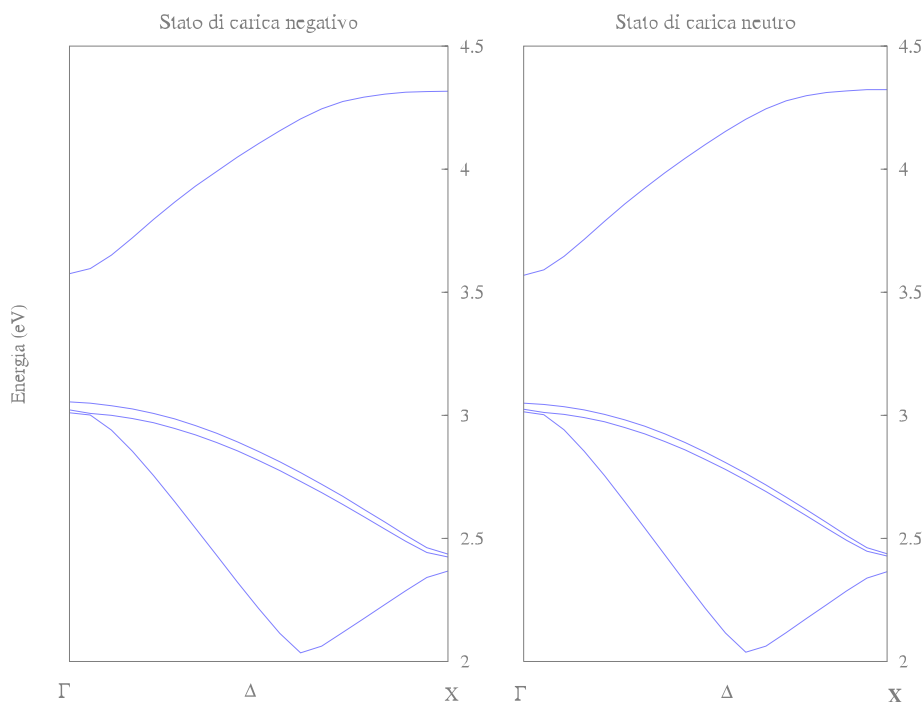


Fig. 35. Struttura a bande calcolata per  $\text{GaAsN} + \alpha\text{-H}_2^*$  nello stato di carica neutro e negativo: la differenza tra i due casi è minima. Sono riportate le ultime tre bande di valenza la prima banda di conduzione. La presenza di H rimuove la degenerazione delle bande di valenza.

La massa efficace calcolata delle leghe idrogenate è pari a 0.077 per lo stato di carica neutro, e 0.076 per lo stato di carica negativo. Lo stesso tipo di calcolo è stato eseguito per il GaAsN in cui sia presente un complesso di tipo N-H BC, trovando una

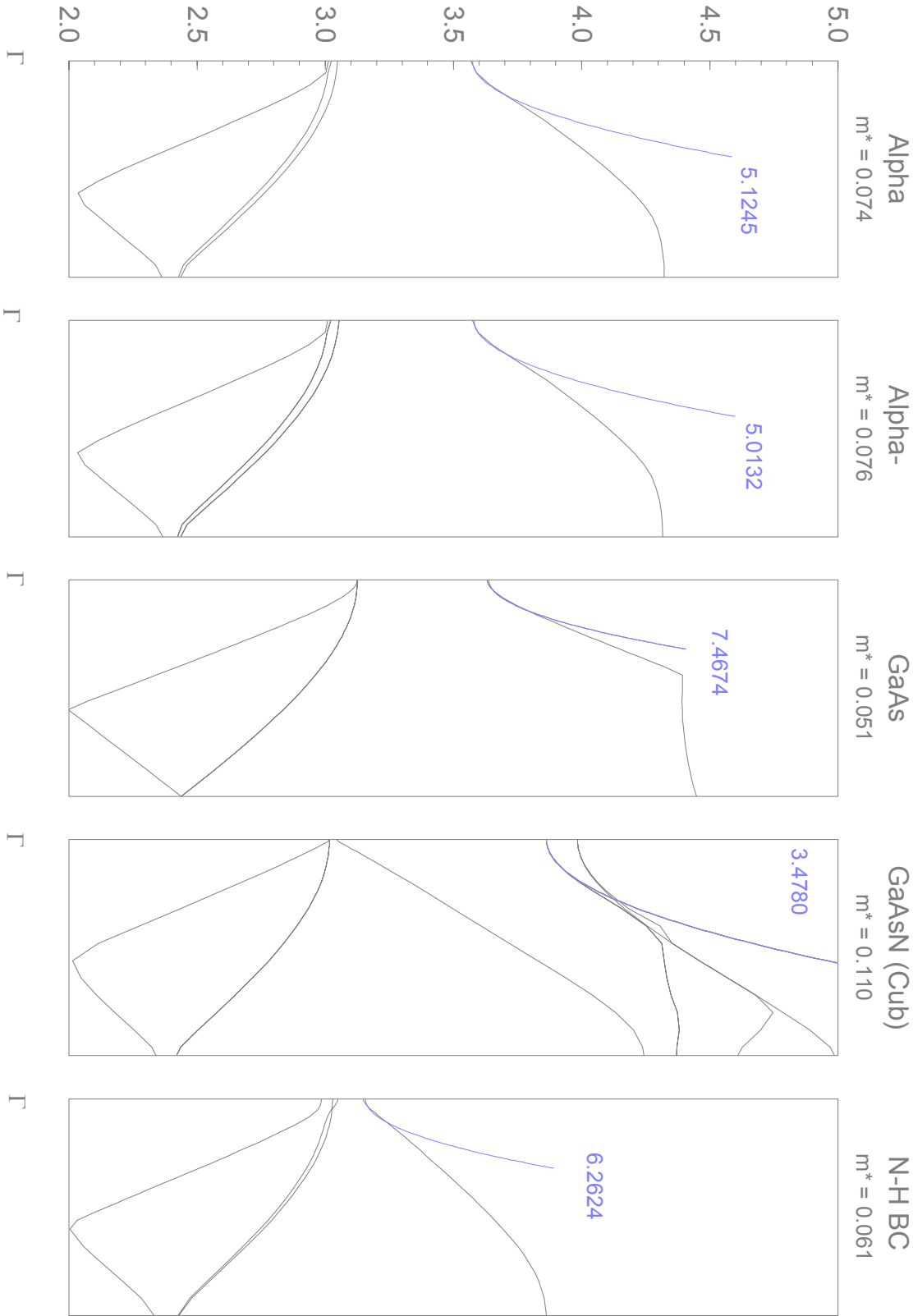
massa efficace pari a 0.061, ovvero molto vicino a quella degli elettroni di conduzione del GaAs puro. E' stato quindi verificato ciò che viene osservato sperimentalmente, ovvero che:

$$m_e^* (\text{GaAs}) < m_e^* (\text{GaAsN}) > m_e^* (\text{GaAsN} + \text{H})$$

A differenza di quanto avviene per la costante reticolare ed il band gap, il ripristino della massa efficace non sembra legato alla presenza di un particolare complesso idrogenato.

Sono quindi stati riprodotti con calcoli *ab initio*, tutti gli effetti che l'idrogenazione *post growth* ha sul  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  osservati sperimentalmente. Riportiamo di seguito la dispersione energetica delle bande attorno al gap nella direzione  $\Delta$ , da  $\Gamma$  a  $X$ , in alcuni dei sistemi calcolati, e la parabola che meglio fitta la prima banda di conduzione in un intorno di  $\Gamma$ .

Fig. 36. *Dispersione delle bande attorno al gap del GaAsN ed altri sistemi rappresentativi lungo la direzione  $\Delta$ , da  $\Gamma$  ad  $X$ . E' evidenziata la parabola che meglio fitta la prima banda di conduzione in un intorno di  $\Gamma$ , ed il relativo coefficiente del termine di secondo grado.*







# Conclusioni

---

In questo lavoro sono state studiate tramite calcoli da principi primi le proprietà elettroniche e strutturali delle leghe InGaAsN e GaAsN, materiali che costituiranno la base per la realizzazione della stragrande maggioranza dei dispositivi optoelettronici nel prossimo futuro.

Sono stati individuati e riprodotti i meccanismi che portano ad una riduzione insolitamente grande del band gap, ad un incremento della massa efficace e ad una crescita di tipo Vegard like del passo reticolare all'aumentare della concentrazione di azoto. Il sostituzionale GaAs:N è visto come il responsabile delle perturbazioni alla matrice di GaAs in cui viene introdotto, perturbazioni che portano alle proprietà anomale del GaAsN. Tali proprietà vengono riprodotte in questo lavoro in accordo con i dati sperimentali, senza dover supporre l'esistenza di *cluster* di azoto, la cui formazione non è ancora stata dimostrata in maniera evidente.

Grande importanza è stata data allo studio delle sopra citate leghe sottoposte ad una idrogenazione *post-growth*. Il ripristino del passo reticolare, della massa efficace e del band gap del GaAs puro nei campioni di GaAsN idrogenati è spiegato con la presenza di complessi  $\alpha\text{-H}_2^*$  e  $\beta\text{-H}_2^*$ , molecole split di idrogeno che si legano alle impurità di azoto, passivandole. Gli altri complessi idrogenati studiati invece non possono essere ritenuti responsabili di tutti gli effetti macroscopici osservati. Viene inoltre dimostrato che a causa della presenza di azoto, l'effetto dell'idrogeno sulla lega in studio è molto diverso da quello prodotto su materiali "più tradizionali" quali GaP o GaAs.

E' stato infine condotto uno studio delle distanze di legame  $d_{\text{GaAs}}$  nel GaAsN e nei campioni idrogenati in collaborazione con uno studio sperimentale di spettroscopia EXAFS, per meglio comprendere cosa avviene nel reticolo cristallino del GaAsN quando all'aumentare della concentrazione di azoto il GaAs diviene GaN.

Questo lavoro è il primo studio teorico (di cui siamo a conoscenza) in cui vengono spiegati da un punto di vista microscopico e riprodotti correttamente tutti gli effetti della idrogenazione *post growth* su campioni di GaAsN. Crediamo quindi di aver contribuito a gettare un po' di luce nel quadro non ancora del tutto delineato delle leghe a comportamento anomalo, e del ruolo che l'idrogenazione *post growth* ha su di esse.

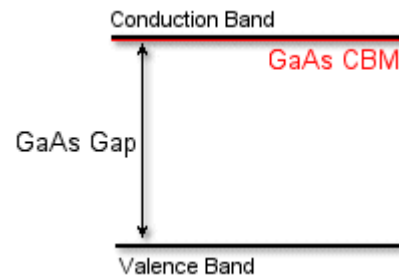
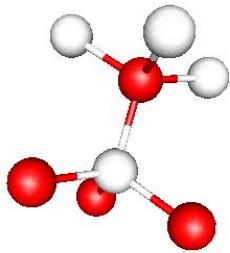


## Appendice A: il modello a tre passi

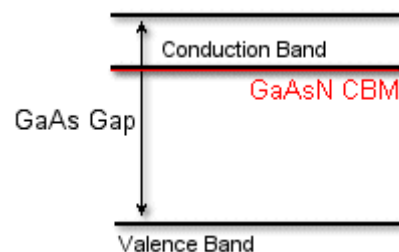
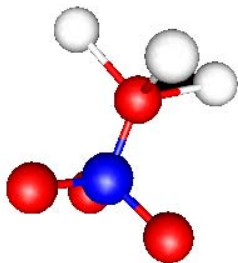
---

Illustriamo ora in maniera grafica il modello a tre passi descritto nel *paragrafo 5.2* per spiegare come l'idrogenazione *post growth* dei campioni di GaAsN possa portare il band gap di tale lega ai valori dei campioni privi di N, ovvero al gap del GaAs.

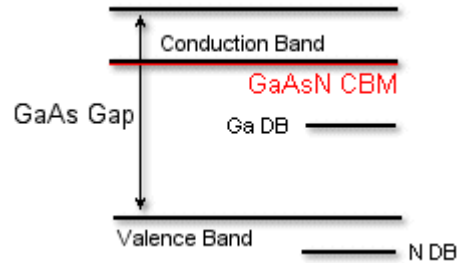
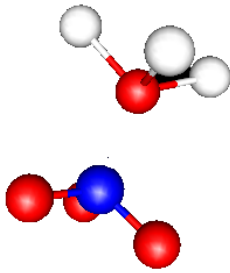
1. Situazione del GaAs puro: sono illustrati un tetraedro di GaAs e lo schema a bande del materiale.



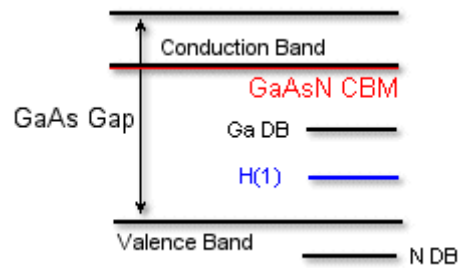
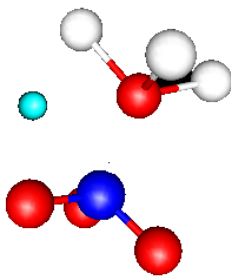
2. Situazione del GaAs:N: un atomo di N sostituisce uno degli As, introducendo un nuovo livello nel band gap, livello che diventa il nuovo CBM.



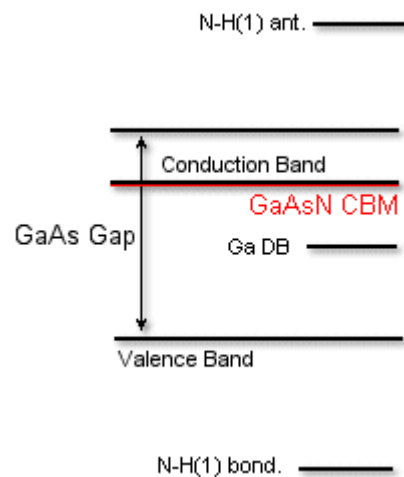
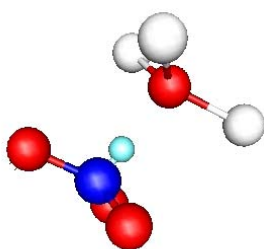
3. Se il legame tra N e uno dei Ga viene a spezzarsi si formano nel gap dei *dangling bonds* a causa degli elettroni del Ga e dell'N che rimangono spaiati.



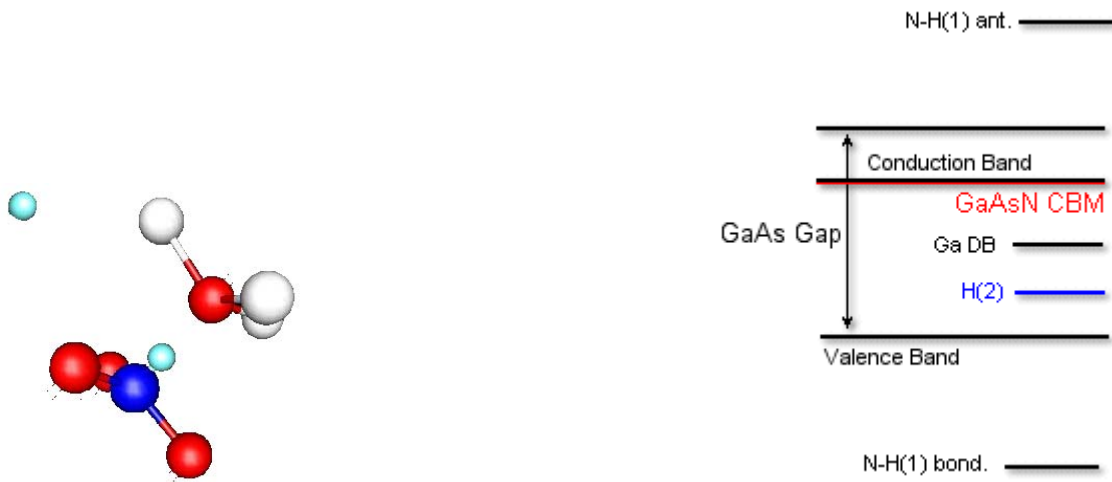
4. La presenza di un atomo di impurezza di H introduce un nuovo elettrone nello schema precedente



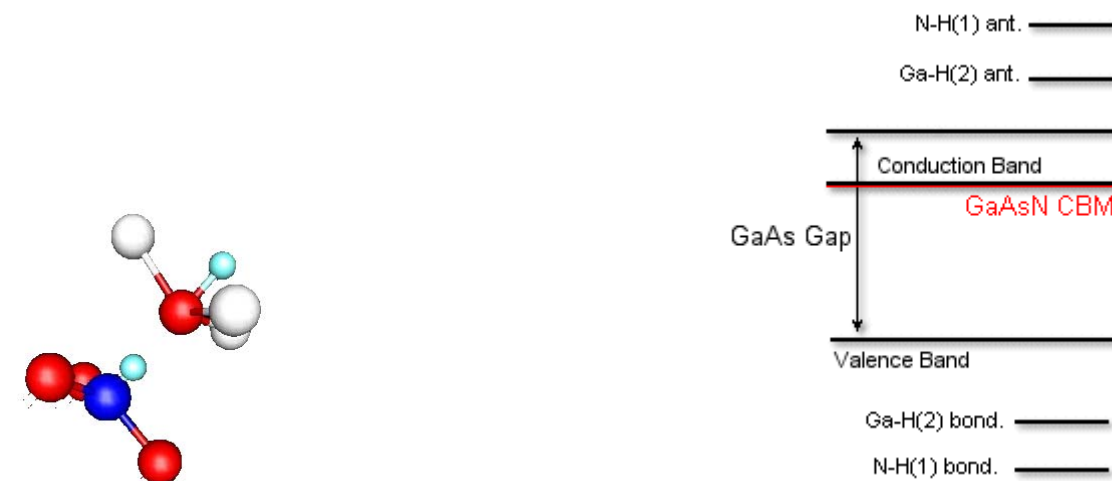
5. L'elettrone dell'N rimasto spaiato si lega con l'elettrone dell'H nel sito *antibonding*, saturando un *dangling bond* ed andando a formare un nuovo livello a carattere antilegante in banda di conduzione, ed un livello di carattere legante in banda di valenza.



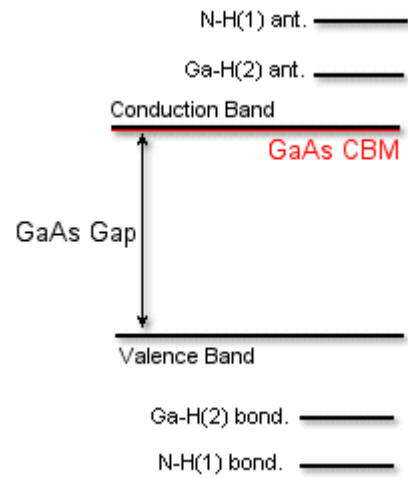
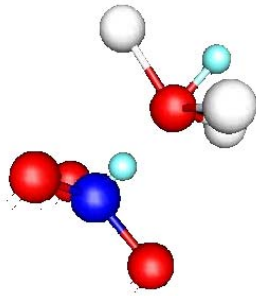
6. La presenza di un secondo atomo di impurezza di H introduce un nuovo elettrone nello schema precedente, elettrone che potrà legarsi al Ga.



7. Un secondo H può legarsi al Ga in posizione BC, saturando il *dangling bond* rimanente e formando un altro livello a carattere antilegante in banda di conduzione, ed un altro livello di carattere legante in banda di valenza.



8. Quando questo processo coinvolge tutti gli atomi di N presenti nel campione il band gap del GaAs risulta nuovamente esposto.



# Bibliografia

---

- [1] *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, edited by O. Madelung, M. Schultz and H. Weiss, Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17, Part a (Springer-Verlag, Berlin, 1982); *GaInAsP Alloy Semiconductors*, edited by T. P. Pearsall (Wiley, New York, 1992); *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*, edited by S. Adachi (Wiley, New York, 1992).
- [2] E. Bruno, B. Ginatempo, E. S. Giuliano, A. V. Ruban and Yu. Kh. Veliko, *Phys Rep.* **249**, 353 (1994).
- [3] L. Bellaiche, S. H. Wei and Alex Zunger, *Physical Review B* **54**, 17568 (1996).
- [4] J. C. Slater and G. F. Koster, *Physical Review* **94**, 1498 (1954).
- [5] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume, *Japanese Journal of Applied Physics 1* **33**, L10556 (1994).
- [6] M. Weyers, M. Sato and H. Ando, *Japanese Journal of Applied Physics 1* **31**, L853 (1992).
- [7]  $b = 16$  eV per il *bulk* e  $b = 17$  eV per materiali strainati cresciuti epitassialmente. S. H. Wei and Alex Zunger, *Physical Review Letters* **76**, 664 (1996).
- [8] L. Bellaiche, S. H. Wei and Alex Zunger, *Applied Physics Letters* **70**, 3558 (1997).
- [9] L. Bellaiche and Alex Zunger, *Physical Review B* **57**, 4425 (1998).

- [10] T. Mattila and Alex Zunger, *Physical Review B* **58**, 1367 (1998).
- [11] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller *et al.*, *Physical Review Letters* **82**, 1221 (1999)
- [12] *Optical and structural characterization and post growth treatments of (InGa)(AsN)/GaAs heterostructures*. COFIN 2001, Rome. (2001)
- [13] T. Mattila, S. H. Wei and Alex Zunger, *Physical Review B* **60**, 11245 *Rapid Communications* (1999).
- [14] E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, A. F. Wright, S. T. Tozer and X. Wei, *Physical Review B* **60**, 4430 (1999).
- [15] A. Al-Yacoub and L. Bellaiche, *Physical Review B* **62**, 10847 (2000).
- [16] A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt and A. Forchel, *Applied Physics Letters* **77**, 2870 (2000).
- [17] Kiwiseon Kim and Alex Zunger, *Physical Review Letters* **86**, 2609 (2001).
- [18] G. Baldassarri H. v. H., M. Bissiri, A. Polimeni, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt and A. Forchel, *Applied Physics Letters* **78**, 3472 (2001).
- [19] A. Polimeni, G. Baldassarri H. v. H., M. Bissiri, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt and A. Forchel, *Physical Review B* **63**, 201304 *Rapid Communications* (2001).
- [20] A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt and A. Forchel, *Physical Review B* **63**, 195320 (2001).



- 
- [21] M. Bissiri, V. Gaspari, A. Polimeni, G. Baldassarri H. v. H. M. Capizzi, A. Frova, M. Fischer, M. Reinhardt and A. Forchel, *Applied Physics Letters* **79**, 2585 (2001).
- [22] S. R. Kurtz *et al.*, *Applied Physics Letters* **74**, 729 (1999).
- [23] W. G. Bi and C. W. Tu, *Applied Physics Letters* **70**, 1068 (1997).
- [24] S. Sakai, Y. Ueta and Y. Teuchi, *Japanese Journal of Applied Physics 1* **32**, 4413 (1993).
- [25] A. Polimeni *et al.*, *Physical Review B* **65**, 235325 (2002).
- [26] M. Bissiri *et al.*, *Physical Review B* **62**, 235210 (2002).
- [27] P. N. Hai, W. M. Chen, I. A. Nuyanova, H. P. Xin and C. W. Tu, *Applied Physics Letters* **77**, 1843 (2000).
- [28] Z. Pan *et al.*, *Applied Physics Letters* **78**, 2217 (2001).
- [29] A. Lindsay and E. P. O'Reilly, *Solid State Communications* **112**, 443 (1999).
- [30] C. Skiebriszewski, *et al.*, *Physica Status Solidi B* **216**, 135 (1999).
- [31] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin and C. W. Tu, *Physical Review B* **61**, 7479 (2000).
- [32] L. Laaksonen, *A graphics program for the analysis and display of molecular dynamics trajectories*. *J. Mol. Graphics* **10**, 33 (1992).
- [33] D.L. Bergman, L. Laaksonen and A. Laaksonen, *Visualization of Solvation Structures in Liquid Mixtures*. *J. Mol. Graphics & Modeling* **15**, 301 (1997).
- [34] B. Clerjaud *et al.*, *Physical Review Letters* **77**, 4930 (1996).

- [35] B. Clerjaud *et al.*, *Physica Status Solidi A* **159**, 121 (1997).
- [36] P. Dixon *et al.*, *Physica Status Solidi B* **210**, 321 (1998).
- [37] A. Jannotti, S. B. Zhang, S. H. Wei and C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters* **89**, 86403 (2002).
- [38] Y. S. Kim and K. J. Chang, *Physical Review B* **66**, 073313 (2002).
- [39] A. Amore Bonapasta, F. Filippone, P. Giannozzi, M. Capizzi and A. Polimeni, *Physical Review Letters* **89**, 216401 (2002).
- [40] F. Boscherini, *Private communications* (2003).
- [41] A. Amore Bonapasta, F. Filippone and P. Giannozzi, *Physical Review B*, *Yet to be published.*(2003)
- [42] J.C. Slater, *Teoria Quantistica della Materia*, Zanichelli (1980).
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B 864 (1964).
- [44] W. Kohn and L.J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [45] D. Ceperley and B.J. Alder, *Physical Review Letters* **45**, 566 (1980).
- [46] J.P. Perdew and Wang, *Physical Review B* **45**, 13244 (1992).
- [47] D.J. Chadi and M.L. Cohen, *Physical Review B* **8**, 5747 (1973).
- [48] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Physical Review* **116**, 287 (1959).
- [49] F. Bassani and V. Celli, *Journal Phys.Chem. Solids* **20**, 64 (1961).

- 
- [50] D.R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Physical Review Letters* **43**, 1494 (1979).
- [51] D. Vanderbilt, *Physical Review B* **41**, 7892 (1990).
- [52] P.E. Blöchl, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
- [53] G. Kresse and J. Joubert, *Physical Review B* **59**, 1758 (1999).
- [54] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [55] P. Pulay, *Chemical Physics Letters* **73**, 393 (1980).
- [56] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolski and W. T. Vetterling, *em Numerical Recipes* Cambridge University Press, New York (1986).
- [57] M. Methfessel and A.T. Paxton, *Physical Review B* **40**, 3616 (1989).
- [58] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- [59] O. L. Anderson, *Journal Phys. Chem. Solids* **27**, 547 (1966).
- [60] V. Fiorentini, M. Methfessel and M. Scheffler, *Physical Review B* **47**, 13353 (1993).
- [61] G. A. Baraff, E. O. Kane and M. Schlutter, *Physical Review B* **21**, 5662 (1980).
- [62] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone and V. Fiorentini, *Physical Review B* **64**, 045208 (2001).
- [63] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti and E. Tosatti, *Physical Review B* **52**, 9988 (1995).

- [64] V. Fiorentini, F. Bernardini, A. Bosin and D. Vanderbilt, *Not Published work*.
- [65] R. Wyckoff, *Crystal structures* Volume 1, Wiley-Interscience, New York (1963).
- [66] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1927); N. W. Aschcroft and N. D. Mermin, *Solid state Physics*, Saunders college Publishers (1969).
- [67] G. Makov and M. C. Payne, Physical Review B **51**, 4014 (1995).
- [68] G. Grosso and G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press (2000).
- [69] R. O. Jones and O. Gunnarson, Review of Modern Physics **61**, 689 (1999).
- [70] A. Amore Bonapasta *et al.*, *submitted to Physical Review B, yet to be published.* (2003)
- [71] L. Pavesi and P. Giannozzi, Physical Review B **46**, 4621 (1992)
- [72] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Physical Letters **45**, 566 (1980).
- [73] A. Polimeni and M. Capizzi, *private communications* (2003).

# Tavola delle tabelle

---

Tabella 1. *Confronto tra alcune proprietà degli elementi che compongono la lega  $In_{1-y}Ga_yAs_{1-x}N_x$ .*

Tabella 2 (a). *Valori calcolati della massa efficace  $m_e^*$  determinate tramite ODCR per quantum wells di  $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$  a differenti concentrazioni di azoto.*

Tabella 2 (b). *Valori misurati della massa efficace misurata  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione nel GaAsN per diverse concentrazioni di N.*

Tabella 2 (c). *Variatione della massa efficace  $m_e^*$  e del band gap di GaAsN per campioni con  $[N]=0.095\%$  in funzione della dose di idrogeno impiantata.*

Tabella 3. *Distanze atomiche (in Å), ed energie di formazione (in eV) dei complessi monoidrogeno. Le energie di formazione sono riferite al complesso più stabile, la cui energia di formazione si assume uguale a zero.*

Tabella 4. *Distanze atomiche (in Å), ed energie di formazione (in eV) dei complessi biidrogeno. Le energie di formazione sono riferite al complesso più stabile, la cui energia di formazione si assume uguale a zero.*

Tabella 5. *Griglia di punti  $k$  di tipo Monkhorst-Pack ed ampiezza di smearing  $\sigma$  per i diversi elementi studiati in questa fase.*

Tabella 6. *Potenziale chimico teorico e calcolato per alcuni elementi in studio.*

Tabella 7. *Calore di formazione teorico e calcolato per il GaAs e per il GaN.*

Tabella 8. *Costanti reticolari calcolate per alcuni dei composti studiati: come si vede l'accordo tra dati sperimentali e calcolo è ottimo.*

---

Tabella 9. *Energie di formazione in (eV) del sostituzionale GaAs:N per diversi stati di carica, calcolati per il livello di Fermi pari a 0 (top della banda di valenza), pari a  $\frac{1}{2}E_g$ , e pari a  $E_g$ , dove  $E_g$  è il gap del GaAs stimato (1.29 eV) nella maniera descritta in precedenza.*

Tabella 10. *Costante reticolare ortogonale e distanza media di legame Ga-As nel GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> per diverse concentrazioni.*

Tabella 11. *Energia di formazione e caratteristiche strutturali per i complessi mono e bi idrogeno studiati.*

Tabella 12. *Costanti reticolari calcolate per alcune delle strutture studiate nello stato di carica neutro, e recupero percentuale rispetto alla costante reticolare ortogonale del GaAs.*

Tabella 13. *Energia di formazione e caratteristiche strutturali, distanza media di legame Ga-As e costante reticolare risultante per i vari stati di carica del complesso N-H BC.*

## Tavola delle figure

---

Fig. 1. *Schema a bande alla giunzione di una eterostruttura costituita da un materiale A (a sinistra) ed un materiale B (a destra).*

Fig. 2. *Un elettrone della banda di conduzione del materiale B si porterà negli stati di conduzione a più bassa energia del materiale A.*

Fig. 3. *Le tre principali categorie in cui vengono classificate tutte le eterostrutture.*

Fig. 4. *Andamento della costante reticolare e del band gap di alcune leghe semiconduttrici. Le linee continue rappresentano le leghe stabili: come si vede vi è una gran varietà di materiali con combinazioni di band gap e costanti reticolari che possono essere utilizzati per la realizzazione di eterostrutture ed altri dispositivi elettronici.*

Fig. 5. *Andamento della costante reticolare e del band gap del  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .*

Fig. 6. (a) *Spettri PL ottenuti alla temperatura di 77K per campioni di  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  con  $x=0.014$  (riquadro a in alto),  $x=0.0032$  (riquadro b al centro), e  $x=0$  (riquadro c in basso). Il picco PL si sposta verso valori sempre più piccoli, mostrando che il band gap sta diminuendo. (b) Posizione del picco PL principale ottenuto a 77K in funzione della concentrazione  $x$  per il  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ .*

Fig. 7. *Dipendenza dalla concentrazione di N del band gap per il  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  nel cosiddetto impurity limit, alla temperatura di 77K ed a temperatura ambiente. Le linee continue sono i risultati sperimentali, mentre le linee tratteggiate rappresentano il comportamento dello stesso materiale non strainato. La pendenza di queste linee è il parametro di ripiegamento per il range di concentrazione in questione. Quando la concentrazione di azoto cresce ed il band gap non diminuisce più linearmente con essa, è la tangente in ogni punto alla curva che dà il valore del coefficiente di ripiegamento per quella concentrazione.*

Fig. 8. *Energia di gap del  $GaAs_{1-x}N_x$  in funzione della concentrazione di N. I dati della referenza [23] sono i quadrati vuoti, i diamanti sono i dati della referenza [6] ed i restanti simboli sono i dati della referenza [5]. La linea continua è una previsione teorica ottenuta con il modello di Van Vechten, spiegato in [24]. Nel riquadro si ha un ingrandimento della zona  $x < 0.15$ .*

Fig. 9. *Spettri di fotoluminescenza (PL) per l' $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$ . Gli spettri, ottenuti a temperatura ambiente e con una potenza di laser  $P = 60 W/cm^3$  da campioni con (linee continue) e senza (linee a tratti) azoto sono normalizzati. I fattori di normalizzazione sono riportati in figura, e le caratteristiche di composizione dei campioni sono: A:  $x = 0.25, y = 0$ ; AN:  $x = 0.25, y = 0.005$ ; B:  $x = 0.32, y = 0$ ; BN:  $x = 0.32, y = 0.015$ ; C:  $x = 0.38, y = 0$ ; CN:  $x = 0.38, y = 0.022$ . Nel riquadro è riportata l'intensità integrata PL al variare della temperatura per i campioni C e CN.*

Fig. 10. *L'optical bowing  $\Delta E$  è più marcato e dipendente dalla composizione nei campioni senza In. Se ne deduce che l'indio in qualche modo attenua gli effetti dell'azoto.*

Fig. 11. (a) *Variazione del band gap fondamentale di alcuni campioni di  $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$  al variare della pressione idrostatica. La linea solida è il miglior fit lineare per i dati del campione  $In_{0.08}Ga_{0.92}As$ .* (b) *Comparazione dei dati sperimentali e dell'andamento teorico previsto con la teoria delle perturbazioni per la variazione del band gap con la pressione in  $In_{0.08}Ga_{0.92}As_{1-y}N_y$ . Il fatto che le due energie di transizione  $E_+$  ed  $E_-$  previste dalla teoria divergono all'aumentare della pressione, effetto tanto più marcato quanto più è alta la concentrazione di azoto, prende il nome di Band Anticrossing. Le linee tratteggiate indicano la posizione al crescere della pressione dei livelli di conduzione associati all' $InGaAs$  bulk ed agli atomi di azoto.* (c) *Variazione delle energie di transizione  $E_+$  ed  $E_-$  del campione  $In_{0.05}Ga_{0.95}As_{0.988}N_{0.012}$  al variare della pressione. I triangoli bianchi sono misure spettroscopiche di riflessione fotomodulata (PR), mentre i triangoli neri sono misure spettroscopiche di trasmissione fotomodulata (PT). Le linee continue sono fit dei dati sperimentali, mentre quella a punti, quella a punti e tratti e quella a tratti sono la dipendenza dalla pressione dei bordi banda  $\Gamma$  e  $X$  della matrice ospite di*



*In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>As e dei livelli associati all'N rispettivamente. Il riquadro mostra uno spettro PR del materiale in questione a 4.5 GPa.*

*Fig. 12. Spostamento del picco principale PL (normalizzato al suo valore a 10K) in funzione della temperatura per il GaAs<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub> in diverse concentrazioni.*

*Fig. 13. Massa efficace e band gap al variare della concentrazione di N in GaAsN [28].*

*Fig. 14. (a) Spettri PL di quantum wells In<sub>0.34</sub>Ga<sub>0.66</sub>As<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs con x = 0.007 (linee continue) ed y = 0 (linee tratteggiate) ottenuti a temperatura ambiente per differenti dosi di idrogeno ( $H_0 = 1.0 \cdot 10^{16}$  ioni·cm<sup>-2</sup>), e per potenza di laser pari a 70 W·cm<sup>-2</sup>. Tutti i picchi sono stati normalizzati, ed il fattore di normalizzazione è riportato. (b) Spettri PL di quantum wells In<sub>0.34</sub>Ga<sub>0.66</sub>As<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs con x = 0.007 (linee continue) ed y = 0 (linee tratteggiate) e dose di idrogeno pari a 5.0·10<sup>17</sup> ioni·cm<sup>-2</sup>, ottenuti a temperatura e per potenza di laser pari a 20 W·cm<sup>-2</sup>. Tutti i picchi sono stati normalizzati, ed il fattore di normalizzazione è riportato. Il picco tratteggiato in grigio si riferisce al campione non scaldato.*

*Figura 14 (c). Valori misurati della massa efficace  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione del GaAsN (a sinistra) e della massa efficace  $m_e^*$  degli elettroni di conduzione e del band gap del GaAsN idrogenato. I punti dei grafici corrispondono ai valori in tabella.*

*Fig. 15. Strutture atomiche di alcuni complessi N-H ottenute col programma di visualizzazione molecolare gOpenMol 2.2 [32][33]. (a) Complesso N-H con idrogeno legato all'azoto in posizione Bond Center (BC); Complesso N-H con l'idrogeno legato all'azoto nel sito Antibonding (AB); (c) Complesso N-H<sub>2</sub><sup>\*</sup> con un idrogeno legato all'azoto nel sito AB ed uno legato al gallio in posizione BC, questo difetto è anche detto  $\alpha$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup>; (d) Complesso N-H<sub>2</sub><sup>\*</sup> con un idrogeno legato all'azoto nel sito BC ed uno legato al gallio in posizione AB, questo difetto è anche detto  $\beta$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup>; (e) Complesso Ga-H con idrogeno legato al gallio in posizione Bond Center (BC); (f) Complesso Ga-H con l'idrogeno legato all'azoto nel sito Antibonding (AB); (g)*

*Complesso N-2H in cui due idrogeni si legano allo stesso azoto andando ad occupare due differenti posizioni BC; (h) Complesso N-H-N di natura instabile.*

Fig. 16. *Energia non relativistica degli elettroni atomici calcolata (LDA) per alcuni elementi coinvolti nella formazione di composti II-VI e III-V.*

Fig. 17. *Supercella utilizzata per eseguire i test sulle energie di cutoff dei potenziali PAW.*

Fig. 18. *Energia totale del sistema in studio al variare dell'energia di taglio.*

Fig. 19. *Tempo necessario per calcolare l'energia totale del sistema in studio in funzione dell'energia di taglio.*

Fig. 20. *Energia totale del sistema in studio al variare della mesh di punti  $\mathbf{k}$ .*

Fig. 21. *Energia di formazione di un'interstiziale di H in posizione Bond Center in  $GaAs_{1-x}N_x$  per  $x=0.03125$ .*

Fig. 22. *Fit di Murnagahn per la costante reticolare ortogonale di  $GaAs_{0.96875}N_{0.03125}$  (reticolo fcc zincoblenda).*

Fig. 23. *Costante reticolare di  $In_xGa_{1-x}As$  in funzione di  $x$ .*

Fig. 24. *Energia di formazione del sostituzionale  $GaAs:N$  nei vari stati di carica. Il CBM del GaAs è stato stimato  $E_g = E_{n+1} + E_{n-1} + 2E_n$ , dove  $n$  è il numero di elettroni del sistema neutro.*

Fig. 25. *Dettaglio del sostituzionale  $GaAs:N$  (in rosso) e dei quattro atomi di Ga primi vicini (in blu). In grigio un'isosuperficie di densità di carica: essa è fortemente localizzata attorno al difetto.*

Fig. 26. *Densità di carica associata all'elettrone in eccesso in  $GaAs:N$ . Sono mostrati diverse isosuperfici con valori di densità di carica crescente: l'elettrone in*

*eccesso è in effetti condiviso un po' da tutti gli atomi della cella, ma è localizzato in maniera abbastanza marcata sul difetto.*

Fig. 27. *Crescita strainata del GaN sul GaAs.*

Fig. 28. *Costante reticolare ortogonale del  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  per diversi valori di  $x$ . La costante reticolare decresce in maniera perfettamente lineare con la concentrazione di azoto.*

Fig. 29 *Distanza media di legame Ga-As nel  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  per diverse concentrazioni.*

Fig. 30. *Distribuzione delle distanze di legame  $d_{\text{GaAs}}$  (in Å) per: a)  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$ ; b)  $\text{GaAs}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ ; c)  $\text{GaAs}_{0.90625}\text{N}_{0.09375}$ ; d)  $\text{GaAs}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ .*

Fig. 31. *Band gap calcolato del GaAsN in funzione della concentrazione di azoto.*

Fig. 32 (a) *Struttura a bande calcolata in [60] per GaAs e GaN. Le bande piatte in banda di valenza hanno origine dagli elettroni degli orbitali d, ovvero presentano caratteristiche di tipo d, mentre le bande al top della banda di valenza hanno caratteristiche di tipo p.*

Fig.32. (b) *Struttura a bande calcolata per il  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  nello stato di carica neutro. Sono riportate le ultime cinque bande di valenza le prime undici banda di conduzione. Le ultime due bande di valenza in GaAs e GaN risultano degeneri, mentre la presenza di N in GaAsN rimuove questa degenerazione. Il punto  $\Gamma$  in GaAs è triplamente degenero.*

Fig.32. (c) *Struttura a bande calcolata per il  $\text{GaAs}_{0.96785}\text{N}_{0.03125}$  nello stato di carica neutro nella direzione  $\Delta$  che congiunge i punti  $\Gamma$  e X. Gli atomi sono mantenuti nelle posizioni ideali, corrispondenti al reticolo di GaAs. Siamo in questo modo in grado di evidenziare la massima degenerazione delle bande, e mostrare da quali livelli energetici hanno origine le bande effettivamente calcolate per il GaAsN reale. Sono riportate le ultime cinque bande di valenza le prime undici banda di conduzione. Il Le*

*ultime tre bande di valenza sono degeneri nel punto  $\Gamma$ , ma anche tra le bande di conduzione si osserva degenerazione multipla in  $\Gamma$ .*

Fig. 33. *I complessi idrogenati studiati nei diversi stati di carica.*

Fig. 34. *Energia di formazione del complesso mono idrogeno N-H BC e del complesso bi idrogeno  $\alpha$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup> in funzione dell'energia di Fermi nel lega GaAs<sub>0.96785</sub>N<sub>0.03125</sub>. Il CBM mostrato è il CBM del GaAs, calcolato come descritto in precedenza.*

Fig. 35. *Struttura a bande calcolata per GaAsN +  $\alpha$ -H<sub>2</sub><sup>\*</sup> nello stato di carica neutro e negativo: la differenza tra i due casi è minima. Sono riportate le ultime tre bande di valenza la prima banda di conduzione. La presenza di H rimuove la degenerazione delle bande di valenza.*

Fig. 36. *Dispersione delle bande attorno al gap del GaAsN ed altri sistemi rappresentativi lungo la direzione  $\Delta$ , da  $\Gamma$  ad X. E' evidenziata la parabola che meglio fitta la prima banda di conduzione in un intorno di  $\Gamma$ , ed il relativo coefficiente del termine di secondo grado.*

# Ringraziamenti

---

*Mi sembra doveroso iniziare col ringraziare chi da 25 anni a questa parte si adopera affinché io possa arrivare a terminare questo lavoro, i miei genitori, Isa e Franco.*

*Allo stesso modo ringrazio il Prof. Vincenzo Fiorentini per avermi concesso la possibilità di svolgere assieme a lui questo lavoro.*

*Vorrei ringraziare inoltre chi mi ha supportato e sopportato in questo lavoro di tesi, ovvero Pietro, che ha ridotto di almeno un fattore 2 il tempo da me impiegato per svolgere i conti, Luca e Rino (l'unico supereroe che parla forbito), che mi hanno concesso il copyright su qualche loro affermazione, Giorgia, giunta ormai all'n-esima citazione nei ringraziamenti di tesi, Brother Punene, Claudio e Davide, ormai molto più che colleghi e gli altri compagni di stanza all'INFM Marco, Enrico P., Gianluca, Maurizio e Silvia. Prezioso è stato l'aiuto dei dottorandi Andrea e Marco.*

*Non vorrei poi trascurare Andrea Loi, Enrico F. (un altro supereroe, che non parla molto forbito però lascia una bella Z), Paola, Tiziana e tutti gli altri colleghi compagni di questi anni di... "studio".*

*Ringrazio Paolo Ruggerone e Fabio Bernardini, che mi hanno fatto capire quanto è interessante questa parte della fisica, oltre ad essere sempre stati disponibili per qualsiasi consiglio. Per il supporto tecnico ringrazio Giuseppe Fantola ed Andrea Bosin, nonché C. Cavazzoni del Cineca per avermi permesso di ultimare i conti regalandomi 2000 ore di calcolo... 나는 나를 항상 지지하고 도와주고 사랑해주는 한국여인(O. K, 호순...) 에게 감사한다.*



