

Este exemplar corresponde à redação final  
da Tese defendida pelo aluno e aprovada  
pela Comissão Julgadora.

Campinas, 14 de agosto de 1985

Wfriso Collet.

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE SEMICONDUTORES AMORFOS

PETER ALEXANDER B. SCHULZ

Orientador: Cylon E. T. Gonçalves da Silva

Trabalho apresentado ao Institu-  
to de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Campinas,  
para a obtenção do grau de Mestre  
em Ciências

Agosto de 1985

Dedico esse trabalho  
ao Zé de Marília ,  
ao Sérgio Mineiro e  
ao Vlademir.

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Cylon E. T. Gonçalves da Silva , pela sua orientação e estímulo , muitas vezes sutil.

À profa. Marília Junqueira Caldas , pelo apoio e pelas discussões sobre esse trabalho.

Ao prof. Luiz E. Oliveira , cuja distância não torna sua contribuição menos importante.

Ao prof. Marcus G. Zwanziger , pelo que disse durante os últimos anos.

Aos professores e estudantes do Grupo de Células Fotovoltáicas , sem os quais esse trabalho perderia muito do seu sentido.

Aos membros do "Centro de Computação John Rogers" , pela assistência durante a utilização do computador.

Aos meus pais e à Márcia , pelo carinho e apoio financeiro.

Ao aluno Peter Schulz , pelo razoável trabalho de datilografia.

À FAPESP , pelo apoio financeiro.

Aos meus colegas , que esqueci de mencionar ,

os meus agradecimentos.

## RESUMO

Apresentamos um modelo para a dinâmica de rede do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ . Esse modelo se baseia em um hamiltoniano de Born , resolvido na aproximação da rede de Bethe. A partir da densidade local de modos normais de vibração , obtida pelo método das funções de Green , analisamos o espectro de absorção no infravermelho desse material.

## ABSTRACT

We introduce a model for the lattice dynamics of a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. This model is based on a Born hamiltonian , solved in the Bethe lattice approximation. Starting from the local density of vibrational states , we analyze the infrared absorption spectra of this material.

## ÍNDICE

Capítulo I - Introdução . . . . .	1
Capítulo II - Aspectos sobre as propriedades vibracionais de semicondutores amorfos . . . . .	4
IIa- Colocação do proplema . . . . .	4
IIb- Modelos estruturais de sólidos amorfos . . . . .	5
IIc- A rede de Bethe . . . . .	7
IIId- Extensões da aproximação da re de de Bethe . . . . .	9
IIe- Constantes de força . . . . .	10
IIIf- O método das funções de Green .	12
Capítulo III- Propriedades vibracionais do silício amorfo . . . . .	18
IIIa-Silício amorfo puro . . . . .	18
IIIb-Cálculo da densidade de modos normais do a-Si na aproximação da rede de Bethe . . . . .	21
IIIc-Silício amorfo hidrogenado . .	26
Capítulo IV - Ligas amorfas estequiométricas	32
Capítulo V - Ligas Amorfas não estequiomé- tricas . . . . .	40
Va - Aglomerados com impurezas em a-Si . . . . .	40
Vb - $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$ . . . . .	47
Capítulo VI - Conclusões . . . . .	52
Apêndice 1 - Dinâmica de rede de semicondu- tores cristalinos . . . . .	54
Referências . . . . .	57

## INTRODUÇÃO

A obtenção e caracterização sistemáticas de semicondutores não cristalinos nos últimos vinte anos e a verificação de seu potencial tecnológico, como alternativa aos dispositivos baseados em semicondutores cristalinos, fez surgir a necessidade de uma melhor compreensão de suas propriedades e estrutura. [1]

O interesse tecnológico sempre estimulou a pesquisa fundamental em ciência dos materiais e os semicondutores amorfos não constituem exceção. Apesar de que as primeiras investigações sobre a estrutura de vidros remontam da década de 1930 [2], somente nas duas últimas décadas o estudo de semicondutores não cristalinos foi estimulado, principalmente pelo baixo custo dos processos de obtenção desses materiais, na forma de filmes finos. [3]

Em geral, os semicondutores amorfos, quanto às propriedades eletrônicas, óticas e de transporte ótimas para a construção de dispositivos eletrônicos, estão em desvantagem, quando comparados com os semicondutores cristalinos. No entanto, pesquisas intensas possibilitaram a criação de ligas, que minimizam algumas das desvantagens intrínsecas dos primeiros semicondutores amorfos estudados [1,4], e o surgimento de novos conceitos de dispositivos, que aproveitam as características únicas desses materiais. [5]

Entre os dispositivos de semicondutores não cristalinos, que se encontram em diferentes estágios de desenvolvimento, estão os discos de memória ótica com alta densidade de informação, fotoreceptores mais rápidos para fotocopiadoras e células fotovoltaicas. [6,7,8]

A pesquisa fundamental sobre sólidos amorfos exige a introdução de novos conceitos, diferentes daqueles que são habitualmente empregados para sistemas cristalinos. A questão fundamental relaciona-se com a estrutura desses materiais amorfos. Enquanto que os sistemas cristalinos possuem uma estrutura periódica e podem ter suas propriedades descritas no espaço de Fourier, o mesmo paradigma não pode ser utilizado para sistemas amorfos. O vetor de onda já não é mais útil como parâmetro de descrição e não há uma maneira analítica para descrever essas estruturas.

O primeiro passo, então, é o definir o estado amorfo. Um procedimento eficiente, nesse sentido, seria estabelecer como um sistema ordenado bem definido tem que ser distorcido para

se transformar numa certa classe de sistemas desordenados : "desordem não é mero caos , ela implica numa ordem defeituosa". [9] Qualquer desordem introduz uma quebra na periodicidade perfeita de um cristal ordenado.

A desordem celular é encontrada em ligas substitucionais e em cristais mistos , onde a rede cristalina está presente , mas a ocupação dos sítios é aleatória. (figura 1a)

Na desordem estrutural , encontrada em líquidos e metais amorfos , e na desordem topológica , presente em semicondutores amorfos , a rede cristalina deixa de existir. (figuras 1b e 1c) A desordem estrutural caracteriza-se pela desordem nos parâmetros de estrutura , como os comprimentos das ligações interatômicas e os ângulos entre essas ligações. A desordem topológica é a desordem introduzida pela alteração aleatória da topologia local da rede cristalina em toda a sua extensão. Ela está presente nos semicondutores amorfos covalentes , que em suas fases cristalinas , caracterizam-se pelos anéis fechados com seis ligações. Na fase amorfa possuem uma distribuição de anéis ímpares. A desordem estrutural acarreta na ausência de uma ordem de longo alcance nos semicondutores amorfos , mas a simetria local das ligações se mantem , podendo ser definida uma ordem de curto alcance muito semelhante à observada nas fases cristalinas dos mesmos. [9]

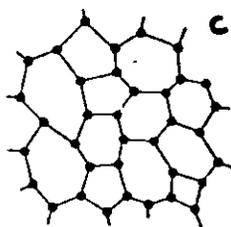
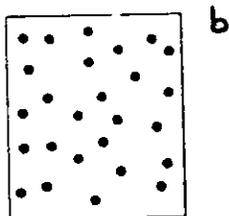
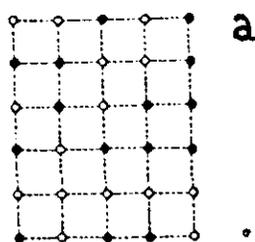


Figura 1 . Representação esquemática de vários tipos de desordem : (a) desordem celular , (b) desordem estrutural e (c) desordem topológica. Ref. [9]

O problema da falta de informação sobre a estrutura impõe à pesquisa em semicondutores amorfos a necessidade de construir modelos estruturais "ad hoc" , que precisam ser constantemente repensados , à medida que novos dados experimentais são obtidos. Além disso esses modelos são únicos para cada material diferente.

Qualquer medida espectroscópica que se faça em materiais amorfos resente-se também do fato de que o vetor de onda já não é mais um bom parâmetro de descrição. A ausência de singularidades de van Hove e os desvios que existem em torno de valores médios dos parâmetros estruturais suavizam as "assinaturas" características de espectros cristalinos. Esse alargamento de estruturas das curvas dificulta a obtenção de informações sobre as propriedades óticas , eletrônicas e vibracionais dos materiais amorfos. [1]

Uma das investigações sistemáticas feitas em semicondutores amorfos , são as espectroscopias Raman e infravermelho [10] , ligadas às propriedades vibracionais. Esses estudos , juntamente com cálculos em modelos estruturais , permitiram , ao longo dos últimos anos , uma compreensão melhor da estrutura e sua influência sobre as propriedades vibracionais de semicondutores amorfos puros [11] , das configurações de impurezas introduzidas nesses semicondutores [11] , bem como a maneira que ligas amorfas se constituem. [12]

Uma das ligas amorfas que vem despertando grande interesse é o nitreto de silício amorfo , estequiométrico e não estequiométrico , (ver as referências do capítulo V) , cujas propriedades vibracionais são , pela primeira vez , estudadas de uma forma realista ( do ponto de vista teórico) nesse trabalho de tese. Esse material é analisado nos capítulos IV e V . O capítulo II é uma rápida introdução ao estudo de propriedades vibracionais de semicondutores amorfos , tratando em certo detalhe um modelo largamente utilizado para esse fim : as redes de Bethe e suas extensões. O capítulo III trata de um problema já resolvido , as propriedades vibracionais do silício amorfo (puro e hidrogenado) , onde discutimos o método das matrizes de transferência , utilizado posteriormente para o  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  e  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ .

## II-ASPECTOS SOBRE AS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE SEMICONDUTORES AMORFOS

### IIa-COLOCAÇÃO DO PROBLEMA

O estudo das propriedades vibracionais , tanto de semicondutores cristalinos , quanto de semicondutores amorfos , numa a bordagem teórica , visa reproduzir e interpretar as características dos espectros vibracionais citados na introdução.

O cálculo de qualquer propriedade , estática ou dinâmica , de um dado material , depende do conhecimento das interações que atuam sobre os átomos que compõem o sistema. Esse conhecimento das interações depende , por sua vez , do conhecimento das posições de equilíbrio que os átomos tomam , uns em relação aos outros. O fato de que os átomos num cristal arranjam-se em estruturas periódicas [13] reduz enormemente a quantidade de cálculos necessários para se obter informações sobre sua estrutura eletrônica e dinâmica de rede , pontos de partida para a análise das propriedades desses materiais. Isso porque uma estrutura cristalina pode ser construída a partir de uma célula unitária , que por operações de simetria , gera todo o cristal [13]. O conhecimento das interações entre os átomos dessa célula unitária , vinculadas por condições de contorno periódicas adequadas à estrutura cristalina em questão , é suficiente para descrever as interações em todo o cristal [14]. No caso do estudo das propriedades vibracionais , o ponto de partida é o cálculo das frequências normais , obtidas da equação característica de um determinante de dimensão  $3N \times 3N$  , onde  $N$  é o número de átomos na célula unitária (apêndice 1).

Essas frequências obedecem à relações de dispersão definidas no espaço de Fourier. Devido à periodicidade da rede , basta conhecermos essas relações na parte irredutível da primeira zona de Brillouin. A integração sobre essa parte irredutível da primeira zona de Brillouin define a densidade de modos normais de vibração [15]. Essas duas informações fornecem os subsídios necessários para a interpretação dos espectros vibracionais e para o cálculo de propriedades térmicas dos semicondutores cristalinos [15].

O número de ramos que compõem as relações de dispersão é igual à dimensão do determinante a ser calculado (apêndice 1).

Quando aumentamos o volume e o número de átomos da célula primitiva, o número de ramos aumenta e o volume da zona de Brillouin diminui. Um sólido amorfo pode ser pensado como o limite desse processo, quando o volume da célula unitária torna-se infinito, incluindo todos os átomos do sistema, e a zona de Brillouin transforma-se no ponto  $\vec{k}=0$ , de modo que não é mais útil para classificar os modos em relações de dispersão. [16]

As fases Si III e Ge III [17] obtidas a altas pressões, são bons exemplos de "estruturas intermediárias". Si III tem oito átomos por célula unitária e portanto 24 ramos na relação de dispersão. Existem nove frequências distintas em  $k=0$ . (a alta simetria do cristal faz com que vários modos sejam degenerados) Dessas nove frequências cinco são ativas pelo espalhamento Raman [16]. Isso pode ser confrontado com o Si na estrutura do diamante, onde apenas um dos modos é ativo por espalhamento Raman. Grosseiramente falando estamos vendo mais da densidade de modos em  $k=0$  e, eventualmente, quando o tamanho da célula unitária torna-se infinito, vemos toda a densidade de estados em  $k=0$ .

Dito de outra maneira: nos sólidos amorfos ocorre uma relaxação das regras de seleção para o espalhamento Raman, onde só os modos perto de  $k=0$  são ativos. [18] Com isso pode-se, em princípio, fazer uma comparação direta entre o espectro Raman de semicondutores amorfos homopolares com a sua densidade de estados vibracionais. [19]

A densidade de estados de semicondutores amorfos e das fases cristalinas correspondentes apresentam muita semelhança, nos seus aspectos gerais [16], o que levou muitos autores a estudar materiais amorfos através de perturbações em cristais. As comparações com dados experimentais mostram, no entanto, que esse procedimento é incorreto, por, entre outros motivos, não incluir características específicas da estrutura dos amorfos. O problema requer o abandono de conceitos ligados às estruturas cristalinas, como vetores de onda e zonas de Brillouin, e a resolução de determinantes envolvendo, em princípio, todos os  $3N$  graus de liberdade de um sistema descrito no espaço real, através de modelos estruturais.

#### I Ib-MODELOS ESTRUTURAIS DE SÓLIDOS AMORFOS

A estrutura de um semicondutor amorfo pode ser imaginada como uma rede aleatória de ligações entre sítios que são 19s vizinhos, respeitando a coordenação dos átomos que constituem a rede

(figura 2).

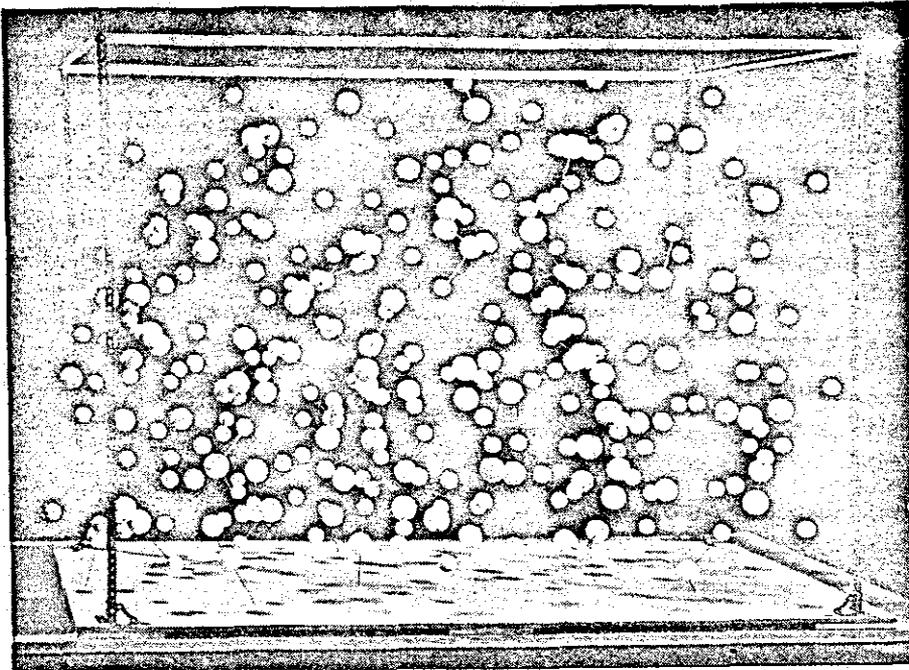


Figura 2. Modelo de rede aleatória para o  $\text{SiO}_2$  (as esferas maiores representam átomos de Si). Ref. [22]

Cada modelo particular de uma rede aleatória contínua, geralmente construída à mão, deve ser especificado por uma tabela de coordenadas. Medidas estatísticas da estrutura, tais como a função distribuição radial (RDF) [20], não podem especificar univocamente um modelo. A RDF é proporcional à transformada de Fourier do fator de estrutura, sendo uma medida da correlação entre pares de sítios. Num cristal essa função é uma série de funções delta, que indicam a distância entre um sítio de referência e seus vizinhos sucessivos. (figura 3). Em um semicondutor amorfo as primeiras funções delta são alargadas em torno de um máximo, que coincidem com as distâncias entre os primeiros (às vezes também segundos) no cristal. Esse alargamento reflete a desordem nos parâmetros estruturais. A medida que nos afastamos do sítio de referência a RDF não apresenta mais estruturas (figura 3). Isso é indicativo da manutenção de uma ordem de curto alcance e da perda da ordem de longo alcance nos semicondutores amorfos.

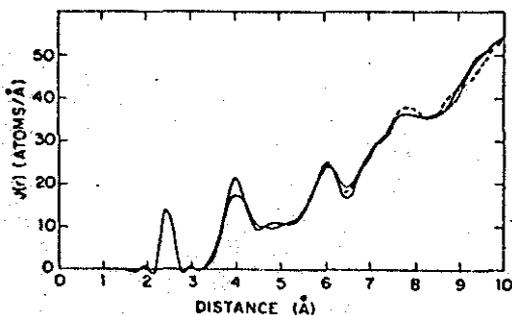


Figura 3. Comparação entre RDFs de vários modelos. A linha forte é um resultado experimental para a-Ge, a linha contínua fina é para um modelo de 201 átomos e linha tracejada para um modelo com 519 átomos. Referências 47, 32 e 31 da ref. [20a], respectivamente.

Cada modelo está associado a uma estatística de anéis. A estrutura do silício cristalino (c-Si), por exemplo, é formada de anéis regulares fechados com seis ligações. A presença de desordem topológica em semicondutores cristalinos torna possível que, como no caso do silício amorfo (a-Si), existam anéis fechados com cinco ou sete ligações. Um modelo de reconstrução da superfície (111) do c-Si, modelo de Pandey [21], prevê, também, a quebra dos anéis de seis ligações na superfície, com a formação de anéis ímpares. Veremos, mais adiante, que a análise das propriedades vibracionais do a-Si sugere a presença de anéis fechados com cinco ligações nesse material.

Mencionamos há pouco, que o estudo das propriedades dinâmicas de semicondutores amorfos requer, em princípio, a resolução de equações seculares envolvendo todos os graus de liberdade do sistema. Isso significa que o modelo estrutural necessário, a CRN, seria virtualmente infinito, no entanto, a resolução de um determinante correspondente a uma CRN muito menor (da ordem de centenas de átomos) deveria dar resultados característicos daquela amostra infinita. [22] O número de átomos que constitui uma amostra infinita efetiva depende das condições de contorno utilizadas para os átomos da superfície da aglomeração. A razão superfície/volume raramente é pequena o suficiente para que não apareçam estruturas espúrias da superfície na densidade de modos normais de vibração do volume. Essa influência da superfície deve, então, ser minimizada por condições de contorno apropriadas, pelo menos para a densidade local de modos normais no sítio central do aglomerado que constitui a CRN considerada.

Dentro dessa linha o problema se transforma no cálculo dos autovalores de matrizes dinâmicas de dimensões da ordem de  $10^3$  [23]. (exemplos para o a-Si estão ilustrados no capítulo III)

#### IIC-A REDE DE BETHE

Um estudo cuidadoso de propriedades vibracionais de semicondutores amorfos requer a análise de várias CRN para um mesmo material, com diferentes condições de contorno, estatísticas de anéis, relaxações das posições de equilíbrio (calculadas por computador), variações de ângulos entre ligações e comprimento das mesmas. Esse procedimento é demorado, envolvendo cálculos numéricos extensos, que crescem junto com o tamanho da CRN.

Podemos , no entanto , pensar em modelos estruturais mais simples , que sejam uma aproximação de estruturas amorfas reais , mas que não requeiram um esforço computacional tão grande , além de deixar mais transparentes os resultados para interpretação.

Um número razoável de problemas em física teórica , envolvendo sistemas de partículas interagentes , são , até certo ponto , "resolvidos exatamente em redes de Bethe". [24]

A aproximação de Bethe-Peierls foi introduzida como um aprimoramento da teoria de campo médio do magnetismo do modelo de Ising [25] , sendo exata nas redes de Bethe. [24]

Uma rede de Bethe para átomos com número de coordenação  $z$  é construída a partir de um átomo central , que se coordena com  $z$  vizinhos , que por sua vez se coordenam com mais  $z-1$  vizinhos , cada um , e assim sucessivamente. A figura 4 é uma representação da rede de Bethe com coordenação  $z=4$ .

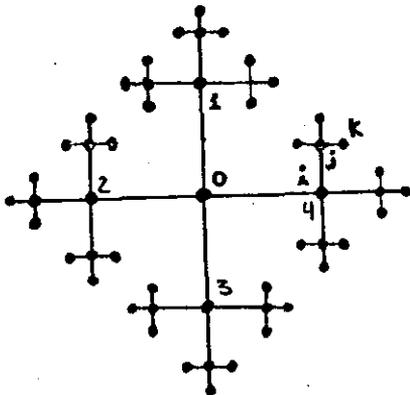


Figura 4. Rede de Bethe com  $z = 4$  , que é um modelo para o a-Si , quando a coordenação de cada sítio tem simetria tetraédrica. ( os índices  $0 , 1 , i , j$  serão utilizados no capítulo 3 )

Essa rede é na verdade uma pseudo-rede , pois não é possível construí-la no espaço real , sem que seus átomos se sobreponham. Além disso , a rede de Bethe tem um número muito grande de átomos na sua "superfície". Se iniciarmos com um átomo , conectado com  $z$  vizinhos , o número total de átomos é dado por

$$N=1+z+z(z-1)+\dots+z(z-1)^{n-1}=[z(z-1)^n-2]/(z-2)$$

e o número de átomos na superfície ,  $N_s$  , é

$$N_s=z(z-1)^{n-1} .$$

Portanto , para  $n$  grande ,

$$N_s/N=(z-2)/(z-1) .$$

ou seja , uma fração finita do total de átomos estão na superfície. (na rede de Bethe com  $z=4$  (a-Si) essa fração é de  $2/3$ ) Sabemos que para redes reais essa fração vai a zero. Isso só ocorre para redes de Bethe com  $z=2$  , que é uma cadeia linear. Devido à razão  $N_s/N$  finita para  $z$  maior que 2 , o significado de uma propriedade física calculada numa rede de Bethe não é claro ; no entanto o seu uso , como modelo estrutural , é justificado pelo fato de que ela mantém a ordem de curto alcance para cada sítio , desprezando a ordem de longo alcance. Ela pode ser utilizada , portanto , para cálculos de propriedades locais , que não dependem de interações de longo alcance , em sítios centrais , longe da superfície. [26]

A rede de Bethe não dá conta de desordens estruturais , é apenas um modelo que inclui um tipo de desordem topológica. Apesar dessas limitações , veremos que a aproximação da rede de Bethe explica as características mais gerais dos espectros vibracionais de uma série de sistemas [11].

#### IIId-EXTENSÕES DA APROXIMAÇÃO DA REDE DE BETHE

No capítulo III mostraremos a densidade local de modos normais para o a-Si , calculada na aproximação da rede de Bethe. As características dominantes dos espectros vibracionais do a-Si, como a absorção no infra-vermelho [28] e espalhamento Raman [29], são interpretadas por esse cálculo. A interpretação de detalhes desses dados , que estão ausentes nos resultados obtidos pela aproximação da rede de Bethe , necessitam de um modelo mais elaborado. A resposta a essa necessidade foi dada , em grande parte , por uma extensão do modelo descrito em IIc , onde , a um aglomerado central , de dimensões pequenas , quando comparados com as CRN , são conectadas redes de Bethe , que funcionam como condições de contorno desse aglomerado (figura 5). [30] Essa extensão mantém o compromisso com o baixo custo computacional , sendo capaz de introduzir desordens estruturais e topológicas (estatística de anéis) até ordens de médio alcance , em torno do átomo central do aglomerado. [27]

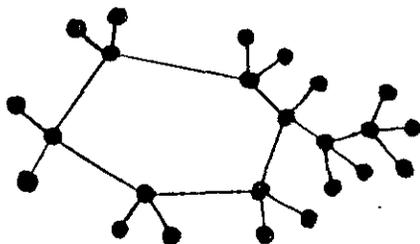


Figura 5. O aglomerado central simula um anel de 6 ligações.

## IIe-CONSTANTES DE FORÇA

Para obter as frequências normais, tanto de um material na sua fase cristalina (apêndice 1), quanto na sua fase amorfa, aproximada por uma estrutura como a rede de Bethe, precisamos ter uma forma explícita para a energia potencial harmônica (apêndice 1). A expressão A1-5 é uma somatória sobre todos os graus de liberdade do sistema, o que leva, num modelo fenomenológico, à introdução de infinitos parâmetros a serem fitados, tornando o problema virtualmente impossível de ser resolvido. O procedimento usual é supor que a somatória A1-5 pode ser truncada, levando-se em conta apenas as interações entre sítios próximos.

As características gerais dos espectros vibracionais da maioria dos sólidos são dominados por forças centrais entre primeiros vizinhos. [22] Para semicondutores covalentes esquemas semiempíricos são usados, adicionalmente, para incorporar forças não centrais entre primeiros vizinhos.

### FORÇAS CENTRAIS

Na figura 6, os dois vetores  $\vec{s}_0$  e  $\vec{s}_n$  representam os deslocamentos das partículas 0 e n, respectivamente, em relação às suas posições de equilíbrio. Se  $\vec{s}_0 - \vec{s}_n = 0$ , a distância entre as partículas não muda. Geralmente, porém, essa distância muda e a componente dessa mudança, ao longo de  $\vec{e}_n$  é  $\vec{e}_n \cdot (s_0 - s_n)$ . Portanto a força de restauração, pela lei de Hooke (aproximação harmônica), agindo sobre 0, devido a n é [15]

$$\vec{F}_n = -\alpha [\vec{e}_n \cdot (s_0 - s_n)] \vec{e}_n \quad (1)$$

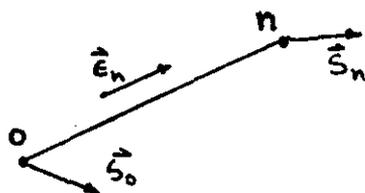


Figura 6. ref. [15]

### FORÇAS ANGULARES

Designaremos por  $\alpha'$  a constante de Hooke associada com esse tipo de força. Precisamos encontrar as componentes de  $\vec{s}_0$  e  $\vec{s}_n$  que são perpendiculares à linha que une as posições de equilíbrio das partículas 0 e n. A magnitude da componente de  $\vec{s}_0$ , perpendicular a  $\vec{e}_n$ , é dada por  $\vec{e}_n \times s_0$ , mas a direção desse produto vetorial forma um ângulo reto com o plano dos dois vetores. O produto vetorial

$(\vec{e}_n \times \vec{s}_0) \times \vec{e}_n$   
 fornece a direção desejada e retém a magnitude  $|\vec{e}_n \times \vec{s}_0|$ . O efeito conjunto dos deslocamentos é

$$[\vec{e}_n \times (\vec{s}_0 - \vec{s}_n)] \times \vec{e}_n,$$

que aparece na força de restauração

$$\vec{F}_n = -\alpha' [\vec{e}_n \times (\vec{s}_0 - \vec{s}_n)] \times \vec{e}_n \quad (2)$$

A expressão (2) pode ser convertida em produtos escalares, pelo uso da fórmula vetorial

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

Com essa transformação temos

$$\vec{F}_n = -\alpha'(\vec{s}_0 - \vec{s}_n) + \alpha'[\vec{e}_n \cdot (\vec{s}_0 - \vec{s}_n)] \vec{e}_n \quad (2')$$

A combinação das forças centrais e angulares é chamada de forças não centrais e são obtidas pela soma de (1) e (2') :

$$\vec{F}_n = -\alpha'(\vec{s}_0 - \vec{s}_n) + (\alpha' - \alpha)[\vec{e}_n \cdot (\vec{s}_0 - \vec{s}_n)] \vec{e}_n \quad (3)$$

Essas forças podem ser derivadas de uma energia potencial pela relação

$$\vec{F} = -\nabla U^{\text{harm.}}$$

Uma forma da eq. (a1-5) que leva em conta apenas as interações entre primeiros vizinhos é a do modelo de Born [31]

$$U = 3/4\beta \sum_{ij} [(\bar{x}_i - \bar{x}_j) \cdot \vec{e}(ij)]^2 + 1/4(\alpha - \beta) \sum_{ij} (\bar{x}_i - \bar{x}_j)^2 \quad (4)$$

onde a soma é sobre os pares de átomos  $i$  e  $j$  que são primeiros vizinhos.  $\vec{e}(ij)$  é o vetor unitário, que está na direção da ligação entre as posições de  $i$  e  $j$ , cujos deslocamentos são  $\bar{x}_i$  e  $\bar{x}_j$ , respectivamente.

Na expressão (4) podemos distinguir, comparando com (1, 2' e 3), uma força central com a constante  $2\beta + \alpha$  e uma não central, dada por  $(\alpha - \beta)$ . Os elementos das matrizes de coeficientes (apêndice 1 - 4a) são dadas por

$$D_{\mu\nu}(ij) = -3\beta \cdot e_{\mu}(ij) \cdot e_{\nu}(ij) - (\alpha - \beta) \delta_{\mu\nu} \quad (5)$$

$$\mu, \nu = x, y, z$$

Essas matrizes de coeficientes entram nas equações de movimento (apêndice 1 - 8, 10), a partir das quais obtem-se as frequências normais, tanto de sólidos cristalinos (autovalores das matrizes dinâmicas), como de sólidos amorfos (por exemplo, pelo método das funções de Green, como veremos a seguir).

O problema dinâmico fica completamente determinado quando conhecemos as direções  $\vec{e}(ij)$ , dadas pela estrutura local em torno dos sítios da rede de Bethe, e as constantes  $\alpha$  e  $\beta$ , que são fitadas com dados experimentais.

A energia potencial proposta (4) é satisfatória para muitos propósitos (descreve bem as relações de dispersão do c-Si, por exemplo), mas apresenta dificuldades associadas com a invariância rotacional. Essa complicação pode ser evitada inteiramente pelo uso de forças que são derivadas de uma expressão ad hoc para a energia potencial (como função das posições atômicas), que é manifestadamente invariante frente a rotações, o modelo de Keating [32]. No decorrer do presente trabalho usamos o modelo de Born, testando separadamente a invariância rotacional nos sistemas estudados.

### II f-O MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Discutimos até aqui alguns modelos estruturais para sólidos amorfos (CRN, redes de Bethe e redes de Bethe com aglomerados) e um modelo para as interações entre os átomos que constituem o sistema (modelo de Born). Precisamos ainda de um método formal de cálculo, para obter as frequências normais e construir as densidades de estados vibracionais de semicondutores amorfos. Esse método tem que se aplicar ao espaço real, pois não podemos mais nos valer do teorema de Bloch (apêndice 1). Além disso, a quantidade que obtivermos nesse método de cálculo precisa se relacionar de alguma forma com a densidade de modos normais de vibração, para substituir as integrais sobre a parte irredutível da primeira zona de Brillouin (apêndice 1) [15].

### EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Consideraremos nessa seção apenas o caso de uma cadeia linear, para simplificação das equações, comentando no final a extensão necessária para sistemas de três dimensões.

Dentro do espírito da seção anterior e do apêndice 1, com a energia potencial para uma cadeia linear com interações apenas entre primeiros vizinhos

$$U^{\text{harm.}} = 1/2 \sum_n k (u_n - u_{n+1})^2 ,$$

podemos construir as equações de movimento para os deslocamentos  $u_n$  dos átomos da cadeia :

$$m\ddot{u}_n = -\frac{\delta U}{\delta u_n} = -k[2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}] \quad (6)$$

ou

$$(2k - \lambda)u_n - ku_{n-1} - u_{n+1} = 0 \quad (6')$$

com  $\lambda = m\omega^2$ , onde supomos soluções do tipo  $\hat{u}_n = \hat{e}u_n \exp(i\omega t)$ .

As equações (6') associamos as equações inhomogêneas

$$(2k - \lambda)G_{n,l}(\lambda) - kG_{n-1,l}(\lambda) - kG_{n,l+1}(\lambda) = \delta_{n,l} \quad (7).$$

As equações (6') e (7) podem ser colocadas na forma matricial

$$(\underline{D} - \lambda \underline{I})\hat{u} = 0 \quad (8)$$

$$(\underline{D} - \lambda \underline{I})\underline{G}(\lambda) = \underline{I} \quad (8')$$

onde  $\hat{u} = (u_1, \dots, u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, \dots)^T$  e  $\underline{G}(\lambda)$  é a matriz com os elementos  $G_{n,l}(\lambda)$ .

#### O OPERADOR DE GREEN

$\hat{u}$  é o vetor que especifica os deslocamentos em todos os sítios, para uma excitação de frequência genérica  $\omega$ . Apesar de estar definido apenas em pontos discretos, podemos considerá-lo em todos os pontos  $x$ , para efeito de definir uma função de Green. Vamos supor que as condições de contorno sobre o sistema restrinjam as soluções de (8), ou seja, elas existem somente para valores particulares de  $\lambda = \lambda_\nu$ . Para cada valor de  $\lambda_\nu$  tem-se uma solução  $u_\nu(x)$ :

$$(\underline{D} - \lambda_\nu \underline{I})u_\nu(x) = 0 \quad (9)$$

onde fizemos a hipótese de que os índices discretos para os sítios podem ser substituídos por um índice contínuo.

O conjunto de soluções  $\{u_\nu(x)\}$  deve ser determinado de forma que seja um conjunto ortonormal e completo.

A condição de ortonormalidade é dada por

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_\nu^*(x) u_{\nu'}(x) dx = \delta_{\nu\nu'} \quad (10)$$

e a condição de completeza, quando  $\lambda_\nu$  é discreto, por

$$\sum_\nu u_\nu^*(x') u_\nu(x) = \delta(x-x') \quad (11)$$

O operador de Green em (8') é função dos índices  $n$  e  $l$  dos sítios, que no espírito da equação (9), substituiremos pelos índices contínuos  $x$  e  $x'$ . Vamos escolher um "ansatz" para

$G(x, x')$  :

$$G(x, x') = \sum_{\nu} C_{\nu}(x') u_{\nu}(x) \quad (12) .$$

Introduzindo essa expressão na equação (8') , temos

$$(\underline{D} - \lambda_{\nu} \underline{I}) \sum_{\nu} C_{\nu}(x') u_{\nu}(x) = \delta(x-x') \quad (13) .$$

Lembrando agora que  $Du_{\nu}(x) = \lambda_{\nu} u_{\nu}(x)$  , podemos escrever , usando a condição de completeza (11) , que

$$\sum_{\nu} (\lambda_{\nu} - \lambda) C_{\nu}(x') u_{\nu}(x) = \sum_{\nu} u_{\nu}^*(x') u_{\nu}(x) \quad (14) .$$

Dessa expressão determinamos que

$$C_{\nu}(x') = u_{\nu}^*(x') / (\lambda_{\nu} - \lambda)$$

e que a função de Green será , portanto , [33]

$$G(x, x') = \sum_{\nu} u_{\nu}^*(x') u_{\nu}(x) / (\lambda_{\nu} - \lambda) \quad (15) .$$

Retornando , agora , aos índices discretos ,  $n$  e  $l$  , temos os elementos  $G_{n,l}(\lambda)$  do operador de Green da equação (8') :

$$G_{n,l}(\lambda) = \sum_{\nu} \frac{u_n^{\nu} u_l^{\nu}}{(\lambda_{\nu} - \lambda)} \quad (16) .$$

Usando a condição de completeza eq. (11) e somando a eq. (16) em relação a  $n$  , temos

$$\text{Traço } \underline{G}(\lambda) = \sum_n G_{nn}(\lambda) = \sum_{\nu} 1 / (\lambda_{\nu} - \lambda) \quad (17) ,$$

que é exatamente a quantidade que relacionaremos com a densidade de modos normais de vibração.

#### RELAÇÃO ENTRE O TRAÇO DO OPERADOR DE GREEN E A DENSIDADE DE MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

O determinante secular  $|S(\lambda)|$  obtido a partir das equações de movimento pode ser fatorado [34] como

$$|S(\lambda)| = \prod_{\nu=1}^N (\lambda_{\nu} - \lambda) \quad (18)$$

onde  $N$  é o número total de frequências normais. Vamos introduzir a função característica , definida por

$$\begin{aligned} \Gamma(\lambda - t) &= 1/N \lim_{N \rightarrow \infty} \ln |S(\lambda - t)| = 1/N \lim_{N \rightarrow \infty} \sum \ln(\lambda_{\nu} - \lambda + t) \\ &= \int \ln(\nu - \lambda + t) D(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (19)$$

onde  $D(\nu)$  é a densidade espectral de modos normais de vibração.

Derivando a eq. (19) em relação à  $t$  , temos

$$\Gamma'(\lambda - t) = 1/N \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\nu=1}^N 1 / (\lambda_{\nu} - \lambda + t) \quad (20)$$

Usando a seguinte representação da função delta [35]

$$\delta(x) = 1/\pi \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} [ 1/(x-i\epsilon) ] \quad (20') ,$$

obtemos

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} 1/\pi \text{Im} \Gamma'(\lambda + i\epsilon) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} 1/\pi \text{Im} \int D(\nu) / (\lambda_\nu - \lambda - i\epsilon) d\nu \\ &= \int \delta(\nu - \lambda) D(\nu) d\nu = D(\lambda) \end{aligned} \quad (21) .$$

Portanto a densidade de modos normais  $D(\lambda)$  é obtida se pudermos calcular de alguma maneira a função  $\Gamma'(\lambda - t)$ , sem o conhecimento prévio das frequências normais  $\lambda_\nu$ . [34]

A comparação entre eq. (17) e eq. (20) estabelece uma relação entre o traço do operador de Green e a derivada temporal da função característica :

$$\Gamma'(\lambda + i\epsilon) = 1/N \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_n G_{nn}(\lambda + i\epsilon)$$

e

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} 1/\pi \text{Im} \lim_{N \rightarrow \infty} 1/N \sum_n G_{nn}(\lambda + i\epsilon) = D(\lambda) \quad (22).$$

A quantidade que nos interessará nos cálculos realizados na aproximação da rede de Bethe é a densidade local de modos normais, de modo que a somatória em (22) é eliminada, conservando-se apenas o elemento correspondente a um dado sítio  $n$ . A eq. (22) foi deduzida para sistemas unidimensionais, em sistemas tridimensionais cada elemento  $G_{nn}(\lambda)$  é uma matriz  $3 \times 3$ , devido aos três graus de liberdade para cada sítio. Com essa mudança, podemos escrever a relação para a densidade de modos normais em um dado sítio  $n$  da rede :

$$D_n(\lambda) = 1/\pi \text{Im} \text{Tr} G_{nn}(\lambda) \quad (23) .$$

Lembrando que  $\lambda = m\omega^2$  e que  $\lambda_\nu$  são os autovalores da matriz  $D$  dos coeficientes, estabelecidos pela eq. (4) do apêndice 1, construída a partir das equações de movimento, redefinimos as variáveis em (23) :

$$D_n(\omega) = -2m\omega/\pi \text{Im} \text{Tr} G_{nn}(\omega^2) \quad (24)$$

onde o operador de Green é

$$\tilde{G}(m\omega^2) = [ m\omega^2 \tilde{I} - \tilde{D} + i\epsilon ]^{-1} \quad (25)$$

O método para se obter as matrizes  $G_{nn}$ , a partir do operador de Green, usando matrizes de transferência [27], será ilustrado no capítulo III, onde reproduzimos o cálculo da densidade de modos normais de vibração do silício amorfo na aproximação da rede de Bethe.

A equação (25) também é conhecida por equação de Dyson , devido a F. Dyson , que , em 1953 , estudou as frequências normais de cadeias lineares desordenadas , estabelecendo a eq. (25) com um formalismo semelhante ao usado aqui [36].

#### FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS DESLOCAMENTOS DE DOIS ÁTOMOS

Os experimentos sensíveis aos fonons cujos resultados são obtidos com relativa facilidade , como a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman , nem sempre são diretamente comparáveis com a densidade de estados vibracionais de sistemas amorfos (ver capítulo III e a ref. [37] , por exemplo).

Um cálculo de primeiros princípios , mesmo em estruturas cristalinas de alta simetria , das atividades Raman e infravermelha , apresenta complicações razoáveis. Alben e colaboradores [38] usaram expressões para essas atividades no a-Si e a-Ge , baseadas num ponto de vista local , onde essas quantidades (ou melhor, as probabilidades de transição associadas a elas) são escritas como somas de contribuições locais. Essas contribuições são restritas pela simetria local e pela ordem de curto alcance , cada uma delas pesada por coeficientes ajustáveis. Nos cálculos realizados para esse trabalho de tese não nos preocupamos com esses coeficientes e sim , apenas com as contribuições locais em si , que fornecem um caráter geral do espectro de absorção no infravermelho.

A atividade no infravermelho está relacionada com o momento de dipolo  $M$  associado com um modo vibracional [39]. Se escrevermos o deslocamento de um átomo 1 , para um dado modo vibracional , como  $\vec{u}_1$  , então , em primeira aproximação , o momento de dipolo é uma função linear de  $\vec{u}_1$ . Nesse espírito Alben e colaboradores [38] aproximaram essa função por uma soma sobre todas as ligações entre primeiros vizinhos do sistema.

Os argumentos de Alben referem-se à semicondutores homopolares , com simetria de inversão. Nesses sistemas o momento de dipolo , que poderia ser escrito como

$$\vec{M} = \vec{T} \cdot (\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \quad (26)$$

é sempre nulo , devido à simetria local. (observamos , além disso, que os modos vibracionais , onde  $u_1$  e  $u_2$  estão em fase , dão uma contribuição identicamente nula ao momento de dipolo induzido.)

A solução que Alben e colaboradores sugerem , é a de tomar mais de uma ligação (a escolha natural é a de pares de ligações) de cada vez , para obter uma atividade não nula no infravermelho.

A formação de um momento de dipolo , de acordo com esse modelo , está ilustrada na figura 7.

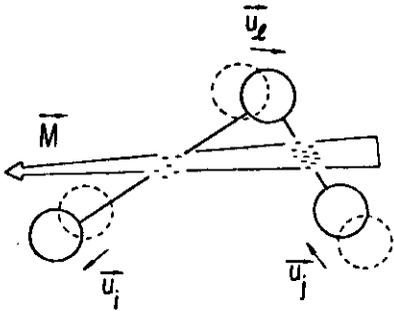


Figura 7. Mecanismo para a atividade no infravermelho. Durante as vibrações as cargas movem-se de ligações alongadas para ligações comprimidas, resultando num momento de dipolo  $\vec{M}$ . Momentos locais se cancelam na estrutura do diamante , mas não o fazem em estruturas amorfas. Ref. [38]

Para sistemas heteropolares ( $\alpha\text{-SiO}_2$  ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) , no entanto, podemos tomar a equação (26) , pois nesses materiais os modos de vibração são ativos no infravermelho , quando átomos dissimilares vibram fora de fase [37]. Quando ocorre esse tipo de vibração , a correlação  $\langle \hat{u}_1 \hat{u}_2 \rangle$  é negativa e , portanto , precisamos encontrar uma expressão , dentro do formalismo das funções de Green , para as correlações entre os deslocamentos de pares de átomos.

Com a eq. (20') e a eq.(16) temos a seguinte relação :

$$\pi \sum_{\nu} \delta(\lambda_{\nu} - \lambda) u_n^{\nu} u_l^{\nu} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} G_{nl}(\lambda + i\epsilon) \quad (27) .$$

Portanto

$$\langle u_n^{\nu} u_l^{\nu} \rangle = 1/\pi \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} G_{nl}(\lambda_{\nu} + i\epsilon) \quad (28) .$$

Levando em conta os mesmos comentários feitos para obter a eq. (24) , temos :

$$\langle u_n^{\nu} u_l^{\nu} \rangle = -2m\omega / \pi \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \overset{\text{Im}}{G_{nl}(\omega_{\nu} + i\epsilon)} \quad (29) .$$

A eq. (29) relaciona a correlação entre os deslocamentos dos átomos n e l para um modo vibracional  $\nu$  , com a função de Green correspondente à ligação entre esses dois átomos.

O espectro no infravermelho , de acordo com Alben e colaboradores , seria , no formalismo das funções de Green , dada pela parte imaginária de somas do tipo

$$\sum_j G_{0,j} \quad (30) .$$

Laughlin e Joannopoulos [37] calcularam a equação (30) para pequenos aglomerados de  $\alpha\text{-SiO}_2$  , obtendo uma curva para a parte imaginária da constante dielétrica. Uma etapa intermediária desse procedimento , a análise do traço de matrizes do tipo  $G_{nl}$  , já indica a localização das bandas ativas no infravermelho , pela localização , em frequência , das correlações negativas. [37]

### III-PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO a-Si

#### IIIa-SILÍCIO AMORFO PURO

Nos últimos anos houve um renascimento do interesse na estrutura atômica local do silício amorfo puro. A designação "puro" refere-se a amostras livres de um número grande de impurezas e geralmente preparadas por pulverização de Si, ou por descarga luminescente [3], em sistemas de deposição relativamente limpos. Em termos práticos, quando consideramos as propriedades vibracionais de um sistema, o termo "puro" refere-se a amostras de a-Si com concentrações de impurezas abaixo de 0.1at.%, ou seja, abaixo do limite de detecção da espectroscopia no infravermelho e do espalhamento Raman. O interesse tecnológico reside em ligas amorfas, cujo material básico é silício [4], mas o conhecimento das propriedades do a-Si puro é o pré-requisito necessário para entender a natureza dos modos vibracionais introduzidos pelos átomos adicionados para compor a liga.

Em vários trabalhos, relacionados com a estrutura do a-Si, os autores sugerem que a densidade de modos normais do silício amorfo estão intimamente ligadas com a do c-Si. Nesse espírito, procuram interpretar os espectros Raman e infravermelho do silício amorfo pela "semelhança" com os dados de sua fase cristalina. Veremos, mais adiante, alguns exemplos, onde a interpretação de espectros vibracionais é feita por meio de modelos estruturais, tipo CRN, levando em conta as desordens nos parâmetros de estrutura. É conhecido, porém, que a rede do a-Si contém muitas ligações pendentes, diminuindo a conectividade média da rede, o que, se acredita, estabiliza a estrutura. [1] O número desses defeitos pode chegar a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  em algumas amostras e seus efeitos sobre a estrutura de uma CRN associada ao a-Si não são bem conhecidos. Poucos cálculos da densidade de modos normais do a-Si, incluindo ligações pendentes, foram feitos até agora [41] e os resultados sugerem que a contribuição desse tipo de defeito é difícil de ser isolada de outras características dos espectros vibracionais.

No que concerne às propriedades vibracionais do c-Si e c-Ge, existem vários cálculos das curvas de dispersão e das densidades de estados vibracionais, baseados em modelos de Born [31] e de Keating [32], levando em conta interações entre primeiros e segundos [41], até décimo segundos vizinhos [42]. Não existem diferenças essenciais entre os resultados obtidos por modelos com complexidade crescente, caracterizada pelo aumento sucessivo

do número de interações consideradas , com os obtidos pelos modelos que levam em consideração apenas as interações entre vizinhos mais próximos , que são as predominantes. Resultados típicos para as curvas de dispersão e para a densidade de modos normais de vibração do silício cristalino são mostrados na figura 8.

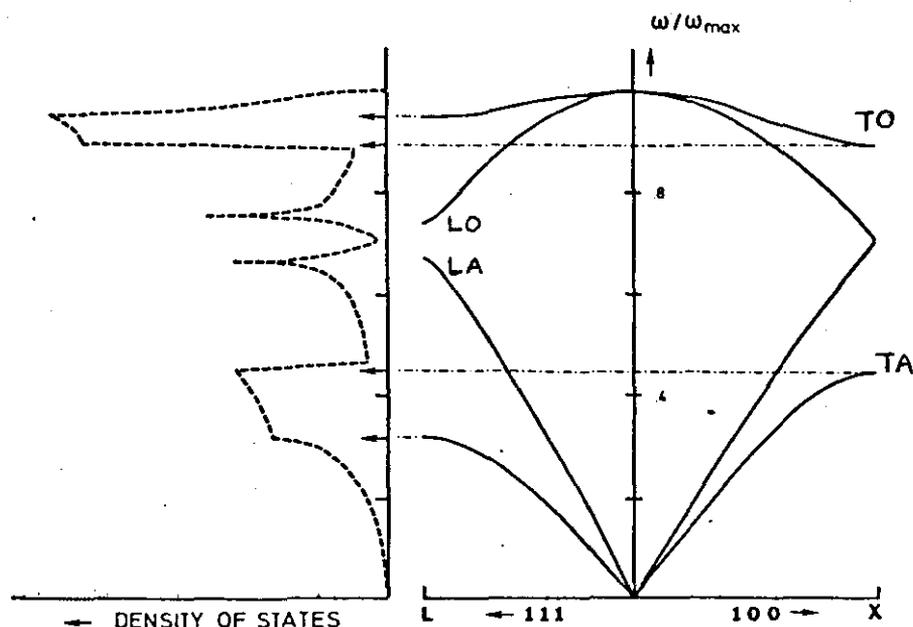


Figura 8. Dispersão de fonons e densidade de estados para o c-Si usando o modelo de Born . Indicadas na figura estão as bandas TO , LO, LA e TA (ver ref. [18]) Ref. [16]

Esses resultados podem ser comparados com curvas de dispersão experimentais , obtidas com o espalhamento de neutrons [44] e com frequências normais , de vetores de onda próximos ao centro da primeira zona de Brillouin , obtidas de espalhamento Raman de primeira ordem , e de outros pontos da primeira zona de Brillouin , obtidas de espalhamento Raman de segunda ordem. Além dessas medidas , foram estudados espectros de absorção no infravermelho , onde os processos de dois fonons são especialmente ativos. Uma revisão abrangente dos dados obtidos por espalhamento Raman e por absorção no infravermelho para a-Si e a-Ge foi feita por Johnson e Loudon [45].

No que se refere às propriedades vibracionais de a-Si e a-Ge , Alben e colaboradores [38] realizaram um trabalho clássico, baseado em aglomerados do tipo CRN. Densidades de modos normais , para semicondutores com a estrutura do diamante (na fase cristalina) , calculadas em várias CRN , estão na figura 9. [23]

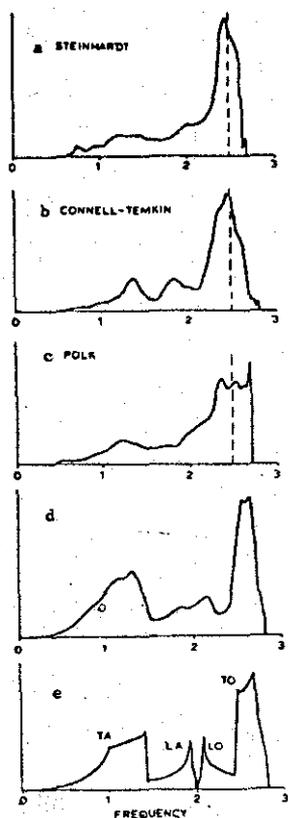


Figura 9. Densidade de estados vibracionais para vários modelos de CRN : a) Steinhardt , modelo de 201 átomos , b) Connel-Temkin , modelo de 238 átomos , c) Polk , 519 átomos , d) estrutura microcristalina de diamante com 344 átomos e e) estrutura do diamante infinita. (ver referências citadas na pág. 113 da ref.[23]) Ref. [23]

Apesar da grande quantidade de informações contidas nos estudos baseados em CRN , vamos examinar com maiores detalhes apenas o cálculo da densidade de estados vibracionais do a-Si feito na aproximação da rede de Bethe , problema já resolvido por Yndurain e Sen [27]. É um bom exemplo de como o método descrito no capítulo anterior pode ser aplicado a um sistema por intermédio da técnica de matrizes de transferência , usada nesse trabalho de tese em sistemas mais complexos (ligas de silício e nitrogênio). Além disso , ele é ilustrativo , quanto às vantagens e desvantagens dessa aproximação , e da utilidade de estudar aglomerados específicos embebidos em redes de Bethe (capítulo II d - esse método também é conhecido por CBLM , Cluster Bethe Lattice Method)

Já mencionamos que as medidas espectrais de sólidos amorfos são mal resolvidas , o que dificulta as interpretações , mas que , por outro lado , a relaxação das regras de seleção para os espectros Raman e de absorção no infravermelho , tornam esses espectros vibracionais , quando envolvem processos de um fonon apenas , diretamente comparáveis com os cálculos da densidade de modos normais de vibração desses materiais [47]. A figura 10 apresenta espectros de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman para o a-Si , comparados com a densidade de estados vibracionais.

O fato de que as características principais da densidade de modos normais de semicondutores cristalinos do grupo IV são

obtidas , quando se leva em conta apenas as interações entre primeiros vizinhos , sugere que para os amorfos ocorra o mesmo. Uma restrição maior ainda , de que as características mais gerais dos espectros vibracionais da maioria dos semicondutores amorfos são determinadas apenas pelas forças centrais entre primeiros vizinhos , já foi mencionada no capítulo II.

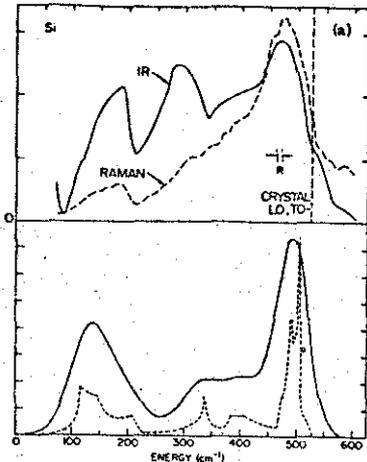


Figura 10. No alto : absorção no infravermelho (temperatura ambiente) (linha cheia) e espectro Raman reduzido (linha tracejada). Embaixo : Densidade de estados ( linha tracejada) de c-Si fitada de espalhamento de neutrons e densidade de estados "alargada" (linha cheia). Ref. [48]

Nesse panorama a aproximação da rede de Bethe , onde somente a vizinhança imediata de cada sítio recebe uma descrição realista , é razoável.

### IIIb-CÁLCULO DA DENSIDADE DE MODOS NORMAIS DO a-Si NA APROXIMAÇÃO DA REDE DE BETHE [27]

Consideramos aqui apenas forças centrais e não centrais entre primeiros vizinhos , de modo que a energia potencial dada por um modelo de Born , e os elementos das matrizes de coeficientes, são os das expressões (4) e (5) , respectivamente. As constantes de força usadas foram extraídas da ref. [32] , onde o autor as relaciona com as constantes elásticas do c-Si.

Um sítio (índice 0) , com seus quatro primeiros vizinhos (índices 1,2,3,4) na estrutura do diamante (estrutura local considerada na rede de Bethe da figura 4) , estabelecem quatro direções de ligação independentes , cujos vetores unitários são

$$\vec{o}_1 = 1/\sqrt{3}(-1,-1,-1), \vec{o}_2 = 1/\sqrt{3}(-1,1,1), \vec{o}_3 = 1/\sqrt{3}(1,1,-1), \vec{o}_4 = 1/\sqrt{3}(1,-1,1)$$

com os quais obtemos as seguintes matrizes de coeficientes :

$$D_{01} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad D_{02} = \begin{pmatrix} -\alpha & \beta & \beta \\ \beta & -\alpha & -\beta \\ \beta & -\beta & -\alpha \end{pmatrix} \quad D_{03} = \begin{pmatrix} -\alpha & -\beta & \beta \\ -\beta & -\alpha & \beta \\ \beta & \beta & -\alpha \end{pmatrix}$$

$$D_{04} = \begin{pmatrix} -\alpha & \beta & -\beta \\ \beta & -\alpha & \beta \\ -\beta & \beta & -\alpha \end{pmatrix} \quad D_{00} = -\sum_i D_{0i} = 4\alpha I$$

onde a primeira , segunda e terceira colunas (linhas) correspondem às componentes  $x$  ,  $y$  e  $z$  das vibrações , respectivamente. Cada uma das matrizes  $D_{ij}$  contém as informações dinâmicas que envolvem as vibrações entre os átomos  $i$  e  $j$ .

Para calcular a densidade de estados vibracionais , eq. (24) , é necessário encontrar o operador de Green , eq. (25). Esse operador pode ser decomposto em um sistema linear de equações acopladas , envolvendo seus elementos de matriz :

$$m \omega^2 \langle m|G|n \rangle = \langle m|I|n \rangle + \sum_k \langle m|D|k \rangle \langle k|G|n \rangle \quad (31) ,$$

onde  $m$  ,  $n$  e  $k$  são índices de sítios , com  $m$  sendo um dos primeiros vizinhos de  $n$ , e  $k$  um dos primeiros vizinhos de  $m$ .

Esse sistema de equações lineares é construído a partir de um sítio da rede de Bethe. Seguindo a notação da figura 4 , construímos esse sistema a partir do átomo 0 , para o qual queremos calcular a densidade local de modos :

$$m \omega^2 G_{00} = 1 + \sum_{i=0}^4 D_i G_{i0} \quad (32)$$

$$m \omega^2 G_{i0} = D_i G_{00} + D_{ii} G_{i0} + \sum_{j \neq i} D_j G_{j0} \quad (32') .$$

⋮

Existe uma eq. (32') para cada sítio  $i$  (primeiro vizinho de 0) , uma análoga para cada sítio  $j$  (segundo vizinho de 0) , e assim sucessivamente. As matrizes  $D$  envolvidas , são as mesmas para todas as equações , já que , como dissemos , existem apenas quatro direções de ligação distintas.

Como cada átomo tem a mesma vizinhança imediata , todos, por construção , numa rede de Bethe , são equivalentes entre si, de modo que a sequência de equações (32') repete-se infinitamente. Assim , não é preciso resolver um sistema infinito de equações , que se inicia com a eq. (32) , ao se definir as seguintes matrizes (matrizes de transferência - MT) [34] :

$$T_j G_{i0} = G_{j0} \quad (33)$$

O problema pode ser ainda mais simplificado ao usarmos as operações de rotação que interrelacionam as matrizes  $D$  :

$$S_j^{-1} D_i S_j = D_j \quad (34) ,$$

o mesmo sendo válido para as MT [27] :

$$S_j^{-1} T_i S_j = T_j \quad (35) .$$

Dividindo-se a eq. (32') por  $G_{00}$  , temos

$$m \omega^2 T_i = D_i + D_{ii} T_i + \sum_{j \neq i} D_j S_j^{-1} T_i S_j T_i \quad (36) ,$$

onde usamos as equações (33) e (35).

Pelo mesmo processo, a eq. (32) é reescrita como

$$m \omega^2 G_{00} = 1 + D_{00} G_{00} + \sum_{i=1}^4 D_i S_i^{-1} T_1 S_i G_{00} \quad (37)$$

A expressão (37) envolve originalmente quatro matrizes de transferência, mas devido à propriedade (35), basta resolver a equação para uma delas (por exemplo, a MT envolvendo a ligação entre os sítios 0 e 1 da figura 4), para se obter as outras por operações de simetria.

Na geometria considerada (tetraédrica), as matrizes  $S$  são as seguintes:

$$S_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad S_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad S_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad S_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

com  $S_i^{-1} = S_i$ .

A MT é obtida (eq. (36)) numericamente por meio de um cálculo iterativo, começando com  $T_1 = 0$ . Cada iteração corresponde, fisicamente, a adicionar uma camada a mais, em torno do átomo de referência. A convergência perfeita corresponderia a um número infinito de camadas. Desse modo, o efeito de cada ramo da rede de Bethe sobre o sítio 0 pode ser substituído por um campo efetivo [49], ou por uma matriz de transferência [50].

A densidade local de modos normais de vibração do a-Si, obtida na aproximação da rede de Bethe, pelo método de matriz de transferência [27], é apresentada na figura 11.

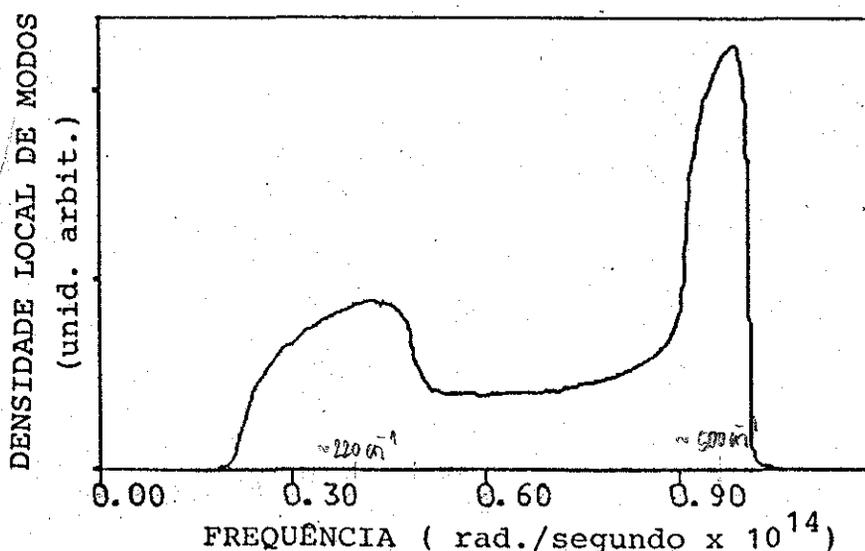


Figura 11. Densidade local de modos normais para o a-Si, calculada na aproximação da rede de Bethe pelo método de matrizes de transferência. Excelente acordo com os resultados de Yndurain e Sen [27].

A comparação da figura 11 com a figura 8 indica que as bandas TO e TA do c-Si tem duas bandas correspondentes, nas mesmas regiões de frequência, no a-Si. Na região de frequências, onde aparecem as bandas LA e LO do c-Si, a densidade de estados vibracionais, obtida na aproximação da rede de Bethe, é essencialmente constante. Como a rede de Bethe inclui, efetivamente, apenas a ordem de curto alcance, o resultado da figura 11 sugere que a presença de estruturas que lembram as bandas TO e TA, é devida à coordenação tetraédrica dos átomos no silício e que as características dominantes do espalhamento Raman e absorção no infravermelho do a-Si são determinadas, em grande parte, por essa ordem de curto alcance [11].

O fato de que a densidade de estados na aproximação da rede de Bethe não apresenta estruturas distintas na região LA-LO, sugere que estas estruturas derivam de fatores determinados numa ordem de médio alcance, anéis fechados de ligação, presentes nas fases cristalina e amorfa do silício. Yndurain e Sen [27] demonstraram que essas estruturas na região de frequências intermediárias aparecem apenas com a inclusão de anéis fechados de ligações em aglomerados embebidos por redes de Bethe. Eles consideraram aglomerados cristalinos como o da figura 12a, com anéis de seis ligações apenas, encontrando duas estruturas distintas na região de frequências intermediárias, na densidade de modos normais de vibração correspondente ao átomo central do aglomerado (figura 12b).

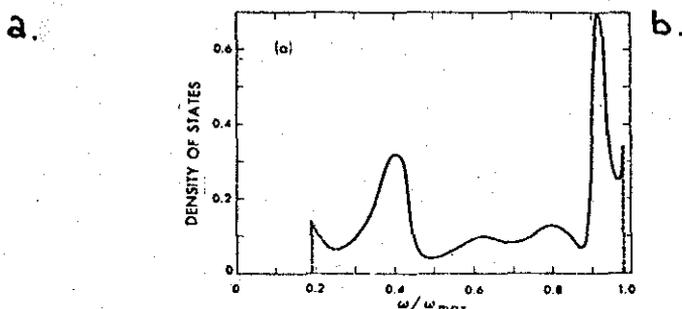
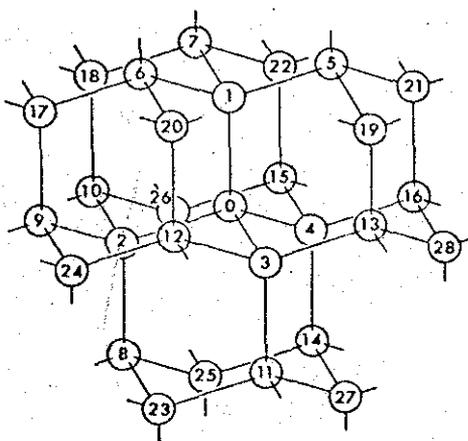


Figura 12. a) aglomerado de 29 átomos utilizado por Yndurain e Sen [27] com seis anéis de seis ligações passando pelo átomo 0. b) Densidade de estados no sítio 0 correspondente à a). ref. [27]

O espectro Raman para o a-Si mostra, no entanto, apenas um patamar nessa região de frequências. A mudança da figura 12b para algo semelhante à figura 9, necessita a inclusão de anéis com cinco ligações em modelos estruturais, baseados em CRN, para os semicondutores amorfos do grupo IV (figura 13).

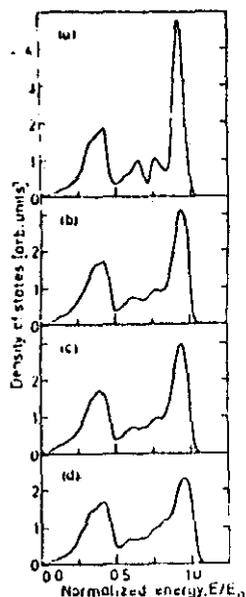


Figura 13. Densidade de estados vibracionais para quatro modelos de  $\alpha$ -Ge. Distorções e a fração de anéis com cinco ligações aumentam indo de a) para d). .Ref. [11]

Os cálculos baseados em modelos demonstram claramente [27] que as características espectrais dominantes nas bandas TA e TO são determinadas principalmente pela coordenação local dos átomos de silício, isto é, a simetria tetraédrica das ligações locais. As frequências exatas dos picos nos espectros Raman e infravermelho e a densidade de estados vibracionais são sensíveis não só à topologia da rede, como também à desordem nos parâmetros estruturais. Já a estrutura na região de frequências LA-LO é derivada inteiramente dos anéis fechados de átomos ligados. Anéis com seis ligações são responsáveis por dois picos, enquanto que anéis com cinco ligações, por um, apenas. Yndurain e Sen [27] notaram, ainda, que a intensidade desses picos depende do número de anéis que passam por um sítio e pelo número total de anéis num aglomerado. Esse resultado indica que as vibrações nessa região de frequências estão delocalizadas sobre vários anéis adjacentes. Variações, tanto na estatística de anéis, quanto na desordem dos parâmetros estruturais, contribuem para o alargamento e desvio dos picos correspondentes às bandas TA e TO. [11]

### IIIc--SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

A densidade de estados eletrônicos na região da faixa proibida do a-Si é bastante alta<sup>[49]</sup>, em virtude dos defeitos associados com as ligações pendentes. Essa alta densidade de defeitos fixa o nível de Fermi perto do meio da faixa proibida, de modo que a introdução de impurezas, como o Boro e o Fósforo, não funciona como dopagem. A. J. Lewis e outros [4], demonstraram que a incorporação de hidrogênio, durante o crescimento de um filme de silício amorfo, reduz o número desses estados na faixa proibida, devido à saturação das ligações pendentes pelos átomos de hidrogênio, permitindo o deslocamento do nível de Fermi com a introdução de impurezas rasas.

Até a uma certa concentração, o hidrogênio reduz o número de defeitos, mas a partir de um certo nível, observa-se um novo aumento do número de defeitos [52]. A questão que se coloca é sobre quais são as configurações locais de ligações, envolvendo átomos de hidrogênio, que aparecem nos compostos a-Si:H, e como essas configurações se relacionam com os parâmetros de crescimento da amostra e a correlação de cada um dos tipos de defeitos, envolvendo hidrogênio (ou ligações pendentes), com as propriedades de transporte. [52], [53]

Os trabalhos de Brodsky e colaboradores [54], Lucovsky e outros [52] e de William Paul e E. C. Freeman [53], dão uma visão geral do estudo desse problema, onde são relacionados os dados de espectroscopia vibracional de compostos a-Si:H, com os espectros vibracionais de moléculas relativamente simples, onde as ligações silício-hidrogênio, em vários tipos de configurações, tiveram seus modos vibracionais identificados [55]. A ênfase principal desses trabalhos é o estabelecimento da relação entre as condições de crescimento, com as estruturas dos filmes resultantes e a incorporação de hidrogênio, através de espectroscopias Raman e de absorção no infravermelho.

O estudo das propriedades vibracionais do a-Si:H inclui inúmeras contribuições de vários autores, apresentando muitos aspectos interessantes do ponto de vista fundamental, mas o assunto ainda não foi esgotado. Efeito semelhante de passivação das ligações pendentes é obtido por meio da incorporação de Fluor ou Cloro (a-Si:F e a-Si:Cl) [56]. O nosso interesse é de apenas mostrar a interligação que pode ser feita entre os resultados experimentais e os cálculos baseados em modelos, incluindo um

exemplo de aplicação da rede de Bethe como condição de contorno à aglomerados simples (capítulo IIId.).

Do ponto de vista local , pode-se sugerir várias configurações para os átomos de hidrogênio acoplados a um mesmo átomo de silício (figura 14a.) , ou na formação de uma cadeia (figura 14b.)

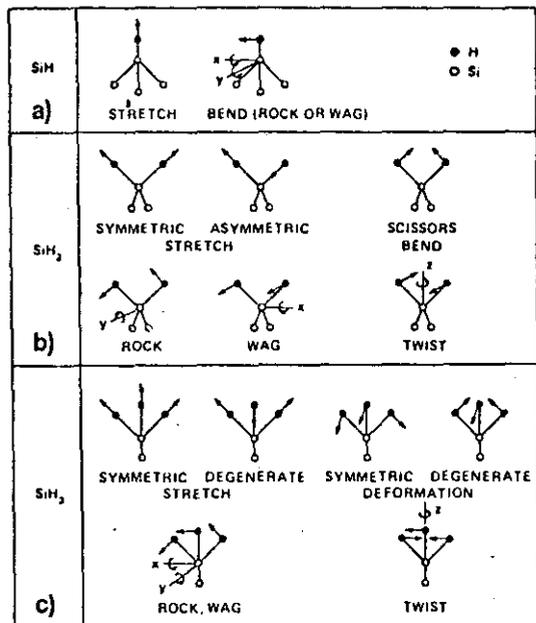
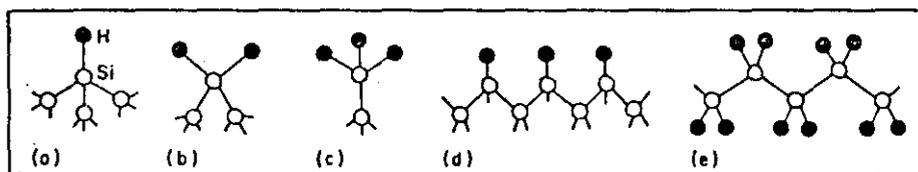


Figura 14a. Configurações locais para átomos de hidrogênio em a-Si, com os respectivos tipos de deslocamentos . Ref. [52]

Figura 14b. Mostra as configurações tipo cadeia para o hidrogênio em a-Si , sugeridas por Lucovsky e colaboradores [52]. Ref. [11]



Abaixo (figura 15) temos medidas de transmitância na região do infravermelho de amostras crescidas por Lucovsky e colaboradores [52]. As várias curvas foram obtidas para amostras crescidas sob condições diferentes , de tal modo que a concentração de hidrogênio cresce à medida que vamos da primeira para a última curva.

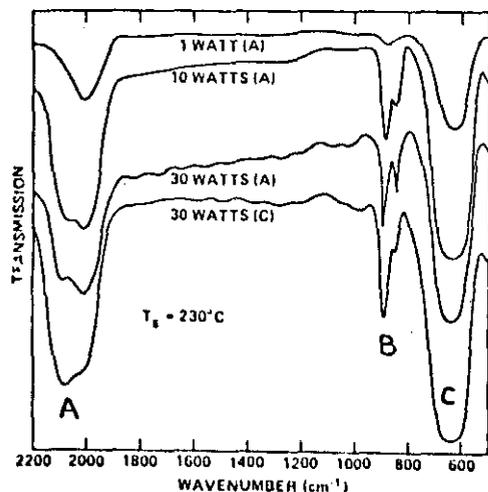


Figura 15. Transmissão no IV de filmes de a-Si crescidas por descarga luminescente [3]. O parâmetro indicado é a potência de RF durante a deposição dos filmes. O aumento desse parâmetro está relacionado com o aumento de hidrogênio no filme. Estão indicadas também as bandas A , B e C , mencionadas no texto. Ref. [11] , [52].

Grosseiramente , identificamos três bandas de absorção nes ses espectros. A banda A , na região de  $2000\text{ cm}^{-1}$  , é devida à vibrações ao longo das direções das ligações Si-H (bond stretching). Ela está sempre presente , mesmo quando a concentração de hidrogênio é baixa , de modo que o pico em  $2000\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibrações bond stretching de grupos SiH. Esse pico desvia-se para frequências maiores em amostras com concentrações mais altas de hidrogênio , quando aparecem as contribuições de bond stretching de grupos  $\text{SiH}_2$  e  $\text{SiH}_3$  , onde as interações entre os átomos de hidrogênio faz com que as constantes de força aumentem. O segundo modo da figura 14a-a é o responsável pela banda C e , como ele está associado à presença de um único hidrogênio ligado a um átomo de silício , aparece em todas as medidas de absorção no IV , mesmo de amostras onde a concentração de H é baixa.

Pela figura 15 vemos que o que designamos por banda B , aparece apenas em amostras onde a concentração de hidrogênio não é mais tão pequena , estando então , associadas a vibrações em grupos que envolvem mais de um átomo de hidrogênio. Brodsky e colaboradores [54] sugeriram que essa banda fosse uma mistura das contribuições de modos vibracionais tipo "bond bending" (termo genérico para vibrações onde os deslocamentos atômicos não estão ao longo das direções das ligações.) em grupos  $\text{SiH}_2$  e  $\text{SiH}_3$  . Lucovsky e outros [52] sugeriram , por sua vez , baseados nos espectros vibracionais de moléculas de pentasilano ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ) , a configuração 14b-b , como a responsável por essa banda , em amostras crescidas sob determinadas condições. Eles identificaram , ainda , que os dois picos da banda B aparecem em posições diferentes (figuras 16 c e d) , dependendo das condições de preparação das amostras e , baseados em comparações das intensidades dos picos nas regiões A e B (indicativo da quantidade de hidrogênio incorporado) , encontraram evidências da formação de grupos  $\text{SiH}_2$  e  $\text{SiH}_3$  isolados (figura 14a) em certas amostras e de cadeias (figura 14b) em outras. Apesar de estar demonstrada a influência das condições de preparação das amostras sobre a estrutura das mesmas , a maneira como isso ocorre ainda é uma questão em aberto.

O estado da arte da identificação dos modos normais , associados à presença de hidrogênio , está esquematizado na figura 16.

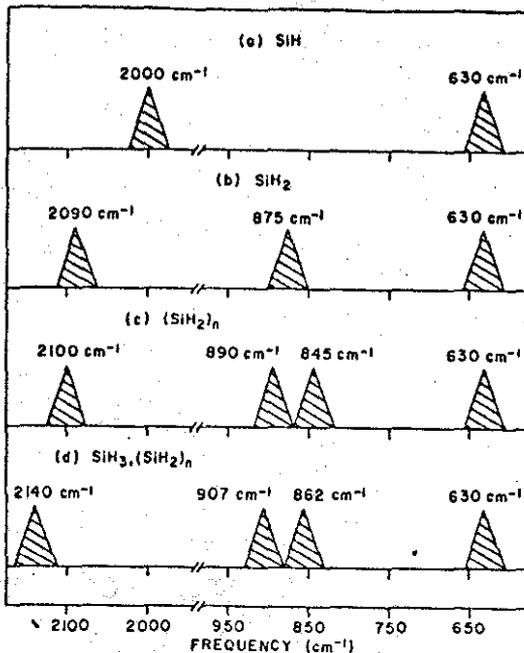


Figura 16. Representação esquemática das bandas de absorção no IV de a-Si:H com a indicação das configurações responsáveis pela absorção. Ref. [11].

#### CÁLCULO DE MODOS VIBRACIONAIS ASSOCIADOS À Si<sub>3</sub>-Si-H

Reproduzimos aqui os cálculos para as "assinaturas" na densidade de estados e nos espectros vibracionais da configuração Si<sub>3</sub>-Si-H em a-Si, obtidos anteriormente por Pollard e Lucovsky [57]. Esse é um exemplo simples de um cálculo usando a extensão de aglomerados acoplados a redes de Bethe. O aglomerado em questão é constituído, simplesmente, por um átomo de hidrogênio e um de silício, ao qual se "penduram" três redes de Bethe para o a-Si, como na figura 17.

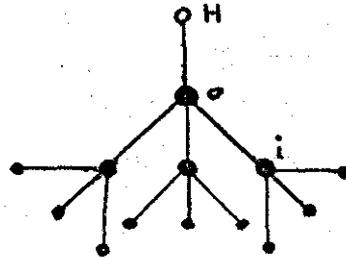


Figura 17.

A partir da eq. (31) construímos o sistema de equações necessário para determinar a função  $G_{00}$  associada ao átomo de silício que é primeiro vizinho de H (figura 17):

$$m_{\text{Si}} \omega^2 G_{00} = 1 + D_{00} G_{00} + D_{0\text{H}} G_{\text{H}0} + \sum_{\text{i}} D_{0\text{i}} T_{\text{i}} G_{00} \quad (38)$$

$$m_{\text{H}} \omega^2 G_{\text{H}0} = D_{\text{H}0} G_{00} + D_{\text{H}\text{H}} G_{\text{H}0} \quad (39)$$

onde  $m_{\text{Si}}$  e  $m_{\text{H}}$  são as massas dos átomos de silício e de hidrogênio, respectivamente.

Vemos que os vários elementos do operador de Green estão acoplados entre si, de modo a relacionarem-se, por fim, com as matrizes de transferência para o a-Si na aproximação da rede de Bethe. A informação dinâmica adicional (do átomo de hidrogênio) é introduzida pela função  $G_{\text{H}0}$ , que propaga para a rede os modos

vibracionais associados com o átomo de hidrogênio. A matriz  $D_{OH}$  é obtida diretamente da eq. (5) e das direções tetraédricas da seção anterior, giradas de modo a fazer uma das direções coincidir com o eixo z (a direção da ligação Si-H). (Isso é feito para facilitar a identificação dos modos. Podemos, tomando apenas um dos elementos do traço da matriz  $G_{00}$ , encontrar a contribuição separada dos deslocamentos nas direções x, y ou z. Fazendo com que a ligação de interesse, Si-H, coincida com o eixo z, a identificação dos deslocamentos ao longo dessa ligação, ou perpendiculares a ela, torna-se mais fácil.)

A densidade de modos normais de vibração no átomo de silício que é primeiro vizinho do átomo de hidrogênio está ilustrada abaixo. (figura 18)

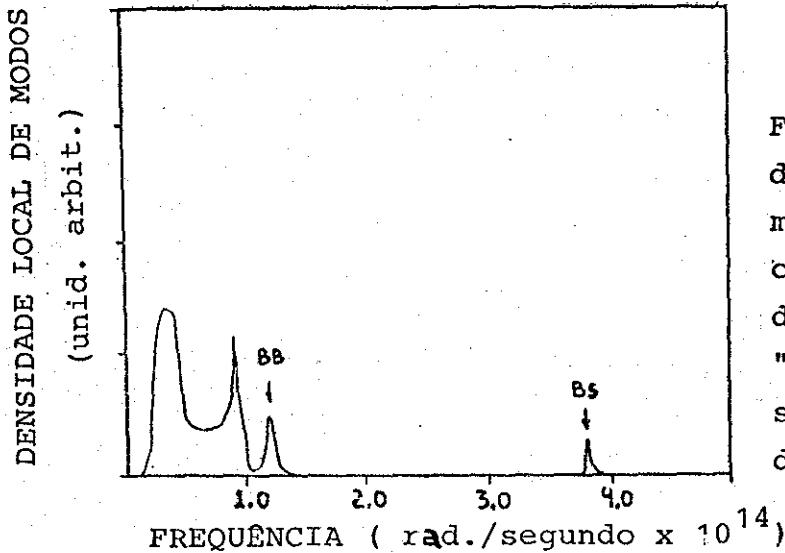


Figura 18. Densidade de estados vibracionais para o átomo 0 da fig. 17. Estão indicados os dois modos normais devidos ao hidrogênio (BB- "bond bending" e BS- "bond stretching"). Excelente acordo com a ref. [57]

As constantes de força,  $\alpha$  e  $\beta$ , foram fitadas a partir das posições dos picos, assinalados na figura 18, em espectros de absorção no infravermelho (figura 15). Desse modo os autovalores do determinante

$$|m_H \omega^2 - D_{HH}| = 0$$

foram associados às frequências  $630$  e  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações no plano xy e às vibrações ao longo do eixo z, respectivamente. O determinante considerado supõe uma rede rígida, o que é uma aproximação razoável, pelo fato de que a massa de um átomo de silício é cerca de 30 vezes maior do que a do átomo de hidrogênio. Quando, no entanto, introduzimos as constantes de força assim obtidas no sistema de equações (39) as posições dos modos desviam-se para frequências um pouco mais altas, pois agora permitimos que a rede se desloque também.

Pollard e Lucovsky [58] calcularam as densidades locais de estados vibracionais associadas às outras configurações da fi

gura 14 , cálculos que sustentam a hipótese da existência de configurações como a de cadeias finitas de polisilano (figura 14b.).

A interação entre átomos de hidrogênio ligados a um mesmo átomo de silício , ou a sítios vizinhos na rede , faz com que interações entre segundos vizinhos , nos aglomerados correspondentes a essas configurações , precisem ser incluídas , para explicar o aparecimento da banda B e o desvio do pico em cerca de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  para frequências maiores , em configurações que envolvem sítios de silício ligados a mais do que um átomo de hidrogênio.

Os nossos cálculos envolvendo apenas forças centrais e não centrais entre primeiros vizinhos só podem reproduzir os resultados de Pollard e Lucovsky para aglomerados  $\text{Si}_3\text{-Si-H}$  [57]. A extensão , que introduz interações entre segundos vizinhos , inclusive em toda extensão da rede de Bethe , é descrita por Allan e colaboradores [49].

Os cálculos para as densidades locais nos sítios que são segundos e terceiros vizinhos do átomo de hidrogênio da figura 16, mostram picos praticamente imperceptíveis , o que indica a extrema localização dos modos normais associados ao hidrogênio em a-Si. Isso justifica o procedimento de usar um aglomerado , sem transformar as redes de Bethe , usadas como condição de contorno , em redes de ligas  $\text{a-Si}_{1-x}\text{H}_x$  , pois a concentração de hidrogênio geralmente é baixa e um átomo de hidrogênio não sente a presença de um outro a não ser que estejam muito próximos.

Veremos que essa mesma aproximação não é válida , quando tentamos analisar a densidade de modos normais de compostos  $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$  , tornando necessário um modelo para a liga.

#### IV-LIGAS AMORFAS ESTEQUIOMÉTRICAS

A classe de materiais , semicondutores e isolantes , amorfos com interess tecnológico estende-se à ligas estequiométricas e não estequiométricas , binárias ou ternárias :  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ,  $a\text{-SiO}_2$  ,  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  ,  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$  , etc. (As ligas ternárias estudadas até agora são as ligas acima hidrogenadas.)

As propriedades vibracionais de ligas silício-germânio já foram estudadas (na aproximação da rede de Bethe) por F. Yndurain [59] e o  $a\text{-SiO}_2$  teve suas propriedades vibracionais investigadas por cálculos baseados em modelos por Laughlin e Joannopoulos [37] e Bario e colaboradores [60].

O estudo das propriedades vibracionais do nitreto de silício amorfo , estequiométrico e não estequiométrico , é inédito na literatura e se constitui no trabalho central dessa tese. Veremos em primeiro lugar como construir uma rede de Bethe para o  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  e resolver o problema dinâmico por meio de um modelo de forças dado por uma energia potencial de Born , usando o método de matrizes de transferência.

#### PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO $a\text{-Si}_3\text{N}_4$

O nitreto de silício possui duas fases cristalinas , designadas por  $\alpha$  e  $\beta$  . O  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  é hexagonal com dimensões  $a=7.753 \text{ \AA}$  e  $c=5.618 \text{ \AA}$  e com 24 átomos na célula unitária. O  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é também hexagonal com as dimensões  $a=7.606 \text{ \AA}$  e  $c=2.909 \text{ \AA}$  e 14 átomos na célula unitária. (figura 19) [61]

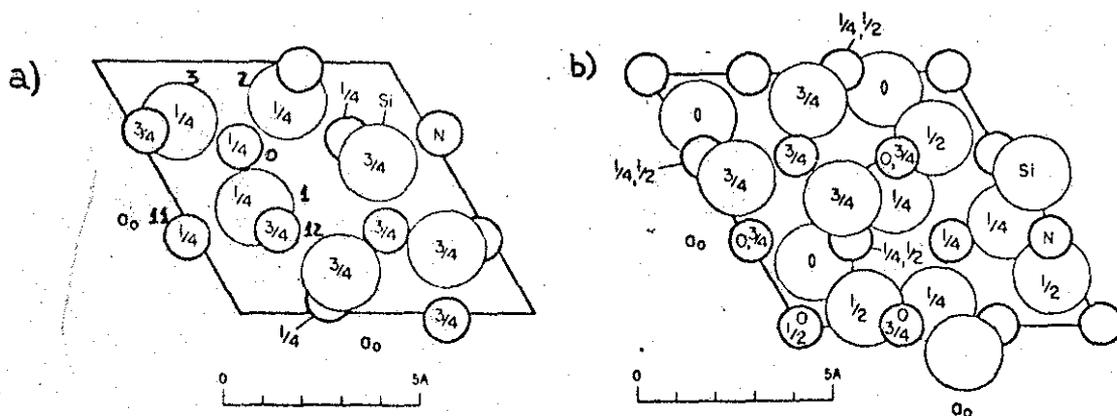


Figura 19. a) e b) - projeções basais das estruturas hexagonais do nitreto de silício nas fases beta e alfa , respectivamente. ref. [61]

A estrutura do  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  , crescidas por deposição de vapor químico (CVD) , foi investigada por difração de raios X [62] ( T. Aiyama e colaboradores ) e por espalhamento de neutrons [63] ( M. Misawa e colaboradores). Para interpretar a estrutura local do ni

nitreto de silício amorfo estequiométrico, T. Aiyama e colaboradores supuseram que a natureza das ligações atômicas, tanto na fase cristalina, quanto na amorfa, são similares. Dos dados disponíveis sobre as duas fases cristalinas, as separações interatômicas e os números de coordenação (CN) podem ser calculados. A representação gráfica desses dados, juntamente com a função distribuição radial (RDF) para o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [62], estão na figura 20.  $n(\text{N-Si})$  significa o número de átomos de silício em torno de um átomo de nitrogênio, tomado como referência.  $n(\text{Si-Si})$  e  $n(\text{N-N})$  tem o mesmo significado e  $r$  é separação interatômica.

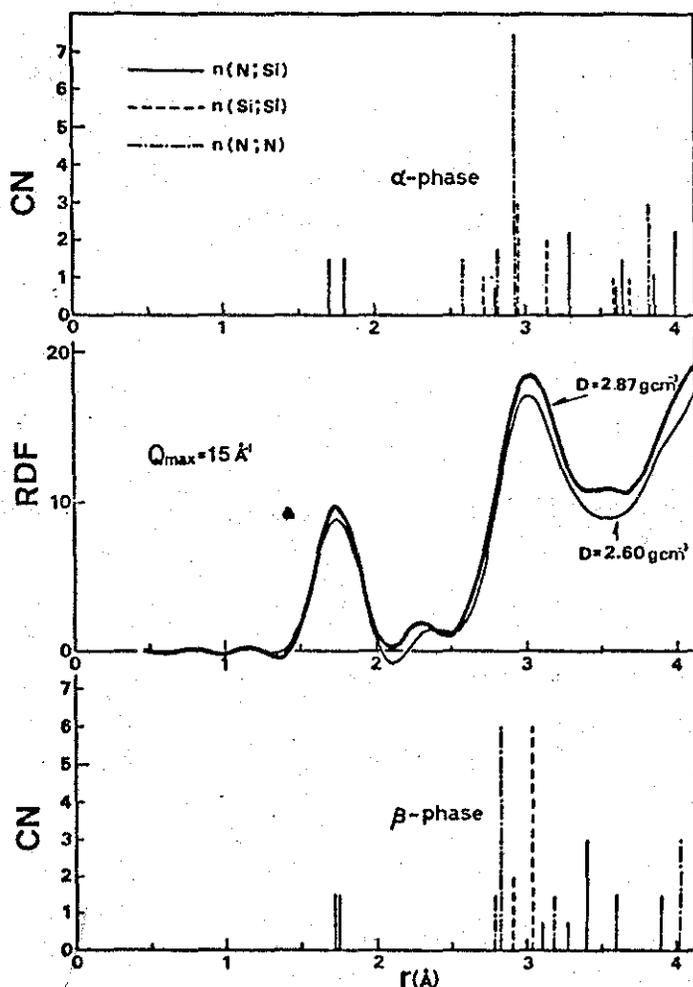


Figura 20. Relação entre os números de coordenação (CN) e as separações interatômicas ( $r$ ) para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorfo e cristalino.

Ref. [62]

Como mostra a figura 20, o primeiro pico da curva de RDF a  $r=1.75 \text{ \AA}$  é devido às correlações Si-N mais próximas e as correlações Si-Si e N-N mais próximas explicam a maior parte do segundo pico, em torno de  $r=3.0 \text{ \AA}$ . O segundo pico na RDF não mostra nenhuma estrutura que corresponderia às primeiras correlações Si-Si e N-N da fase  $\alpha$  do nitreto de silício. Pode-se concluir com isso que a ordem de curto alcance do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é similar à do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pela figura 19 vemos que os átomos de silício na fase beta do nitreto de silício coordena-se tetraedricamente, com as distâncias entre primeiros vizinhos variando entre 1.71 e 1.76 Å. As ligações dos átomos de nitrogênio com seus primeiros vizinhos

são coplanares , formando ângulos de  $120^{\circ}$ .

Os dados estruturais do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  , obtidos por espalhamento de neutrons [63] estão resumidos na tabela abaixo e indicam o caráter amorfo do material pelo desvio quadrático médio das distâncias interatômicas , que aumenta para correlações de pares mais distantes.

	Si-N (N-Si)	N-N	Si-Si
l (nm)	$0.1729 \pm 0.0005$	0.283	0.301
$\Delta l$ (nm)	0.0071	0.016	0.016
$\phi$ (graus)		109.8	121

#### REDE DE BETHE PARA O $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Como já vimos , a rede de Bethe preserva apenas a coordenação local dos átomos , não incluindo anéis fechados de ligação. No caso do nitrato de silício amorfo estequiométrico os sítios correspondentes a átomos de silício tem coordenação 4 , tendo apenas átomos de nitrogênio por primeiros vizinhos , e os sítios correspondentes a átomos de nitrogênio , coordenação 3 , tendo apenas átomos de silício como primeiros vizinhos. Essa rede de Bethe , centrada tanto num átomo de nitrogênio , quanto num átomo de silício , está representada na figura 21.

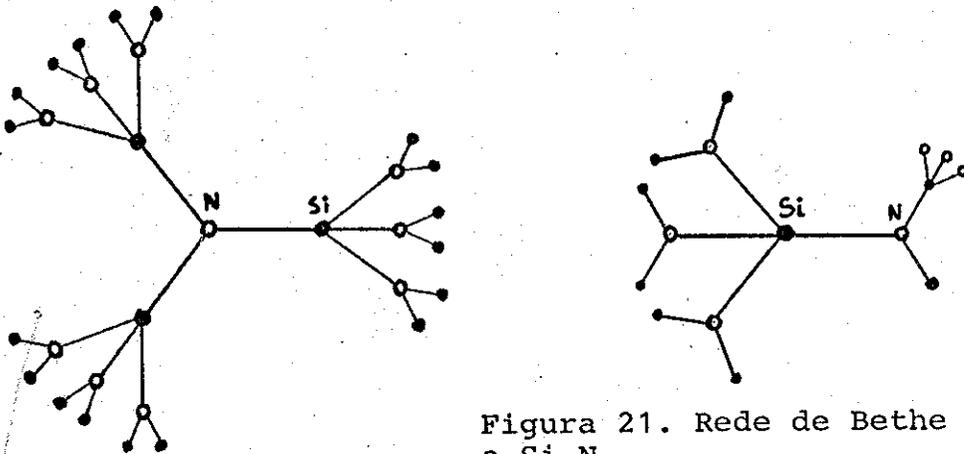


Figura 21. Rede de Bethe para o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Seguindo o mesmo procedimento descrito para o  $\alpha\text{-Si}$  (capítulo III e [27]) , notamos que o grupo de equações construído para os elementos do operador de Green (eq. (32)) , a partir da equação para  $G_{00}$  , que se repete indefinidamente é o das equações para as funções  $G_{i0}$  e  $G_{j0}$  , envolvendo o sítio de referência e os seus primeiros e segundos vizinhos. Dito de outra maneira : para gerar a rede de Bethe do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  são necessários dois tipos de matrizes de transferência , um que gera a correlação  $G_{j0}$  , o sítio  $j$  estando ocupado por um átomo de nitrogênio , a partir de  $G_{i0}$  , com o sítio  $i$  ocupado por um átomo de silício , e outro

que gera  $G_{k0}$ , a partir de  $G_{j0}$  ( o sítio  $k$  ocupado por um átomo de Si ).

Essas equações são , para a rede de Bethe da figura 21 , centrada em um átomo de nitrogênio , as equações abaixo :

$$m_N \omega^2 G_{00} = 1 + D_{00} G_{00} + \sum_i D_{0i} G_{i0} \quad (40)$$

$$m_{Si} \omega^2 G_{i0} = D_{i0} G_{00} + D_{ii} G_{i0} + \sum_j D_{ij} G_{j0} \quad (40')$$

$$m_N \omega^2 G_{j0} = D_{ji} G_{i0} + D_{jj} G_{j0} + \sum_k D_{jk} G_{k0} \quad (40'') .$$

As matrizes de transferência são definidas por :

$$T_{N_j-Si_k} = G_{k0}/G_{j0} = T_k$$

$$T_{Si_i-N_j} = G_{j0}/G_{i0} = T_j$$

com  $T_{0-i} = T_i = T_k$  , devido à equivalência entre as ligações.

Introduzindo essas matrizes de transferência nas equações (40) , (40') e (40'') , temos :

$$m_N \omega^2 G_{00} = 1 + D_{00} G_{00} + \sum_i D_{0i} T_i G_{00} \quad (41)$$

$$T_i = [ m_{Si} \omega^2 - D_{ii} - \sum_j D_{ij} T_j ]^{-1} \cdot D_{i0} \quad (42)$$

$$T_j = [ m_N \omega^2 - D_{jj} - \sum_k D_{jk} T_k ]^{-1} \cdot D_{ji} \quad (43)$$

lembrando que  $T_i = T_k$  .

As várias matrizes  $T_i$  e  $T_j$  estão interrelacionadas por operações de rotação semelhantes às definidas no capítulo III para o a-Si , o que diminui o número de equações para as matrizes de transferência às duas equações (42) , (43) , onde fixamos uma direção  $0i$  e uma direção  $ij$  , construindo as matrizes de rotação a partir delas.

A energia potencial usada é a do modelo de Born [31] , com forças centrais e não centrais entre primeiros vizinhos , na forma da eq.(4). Os elementos das matrizes de coeficientes nesse modelo são dados pela eq.(5).

Para construir as matrizes de coeficientes e as matrizes de rotação é necessário apenas conhecer as direções das ligações entre os átomos , obtidas através do procedimento descrito abaixo.

Escolhemos um sistema de referência dentro da célula unitária da figura 19a , de modo que a ligação  $01$  seja a que coincida com um dos eixos coordenados (figura 22). As direções  $02$  e  $03$  são obtidas a partir de rotações de  $\pm 120^\circ$  da ligação  $01$  , em relação ao eixo  $z$ . A ligação  $1,11$  é obtida através de uma rotação de  $109^\circ.47'$  da ligação  $10$  , em torno do mesmo eixo  $z$  .

As outras ligações tetraédricas do sítio 1 são obtidas por rotações de  $\pm 120^\circ$  do vetor 1,11 em relação ao eixo x. As ligações que completam a coordenação dos sítios 2 e 3 são as ligações 1,1i (i=1,2,3), giradas de  $\pm 120^\circ$  em relação ao eixo z.

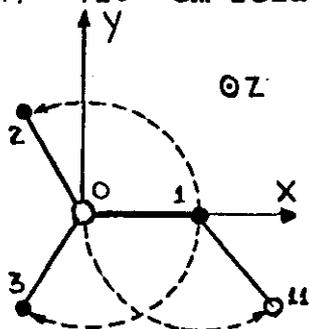


Figura 22.

A construção das matrizes de transferência e de alguns dos aglomerados estudados no capítulo V, requer o conhecimento das direções das ligações entre os segundos e terceiros vizinhos do átomo central (índice 0 na figura 21a). Essas direções são obtidas por meio de transformações análogas às descritas acima, respeitando as direções determinadas na célula unitária do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (figura 19a).

Os cálculos preliminares para as densidades locais de modos vibracionais em sítios com Si ou N no  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [64], baseiam-se em uma parametrização, pois não existem informações na literatura sobre constantes de força do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A parametrização consiste nas relações  $\alpha = m_n \omega_0^2$  e  $\beta/\alpha = 0.6$ , onde  $\omega_0$  é uma frequência característica arbitrária. Com isso as densidades de estados vibracionais são dadas em função do parâmetro adimensional  $\omega/\omega_0$ . A razão  $\beta/\alpha$  foi sugerida por Thorpe [50], como sendo a mais apropriada para descrever a densidade de estados vibracionais em semicondutores tetraedricamente coordenados.

Os resultados para as densidades locais de modos normais para os sítios centrais da rede de Bethe para o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (figuras 21a e 21b) estão na figura 23, para dois valores diferentes do parâmetro imaginário  $\epsilon$  que entra na equação de Dyson (eq. (25)).

Com um cálculo simples podemos identificar a contribuição de 2 modos normais associados à "molécula"  $\text{Si}_3\text{N}$  (átomos 0,1,2,3 da figura 22), onde os três átomos de Si estão fixos. Um dos modos corresponde às vibrações perpendiculares ao plano da "molécula",  $\omega_1/\omega_0 = 0.77$ , e o outro, duplamente degenerado, às vibrações no plano da "molécula",  $\omega_2/\omega_0 = \omega_3/\omega_0 = 1.34$ . Observamos que os picos assinalados nas densidades de modos normais da figura 23 correspondem a esses dois modos "moleculares", aparecendo desviados para frequências maiores, pois na rede de Bethe os três átomos de silício de  $\text{Si}_3\text{N}$  estão submetidos a condições de

contorno que permitem os seus deslocamentos.

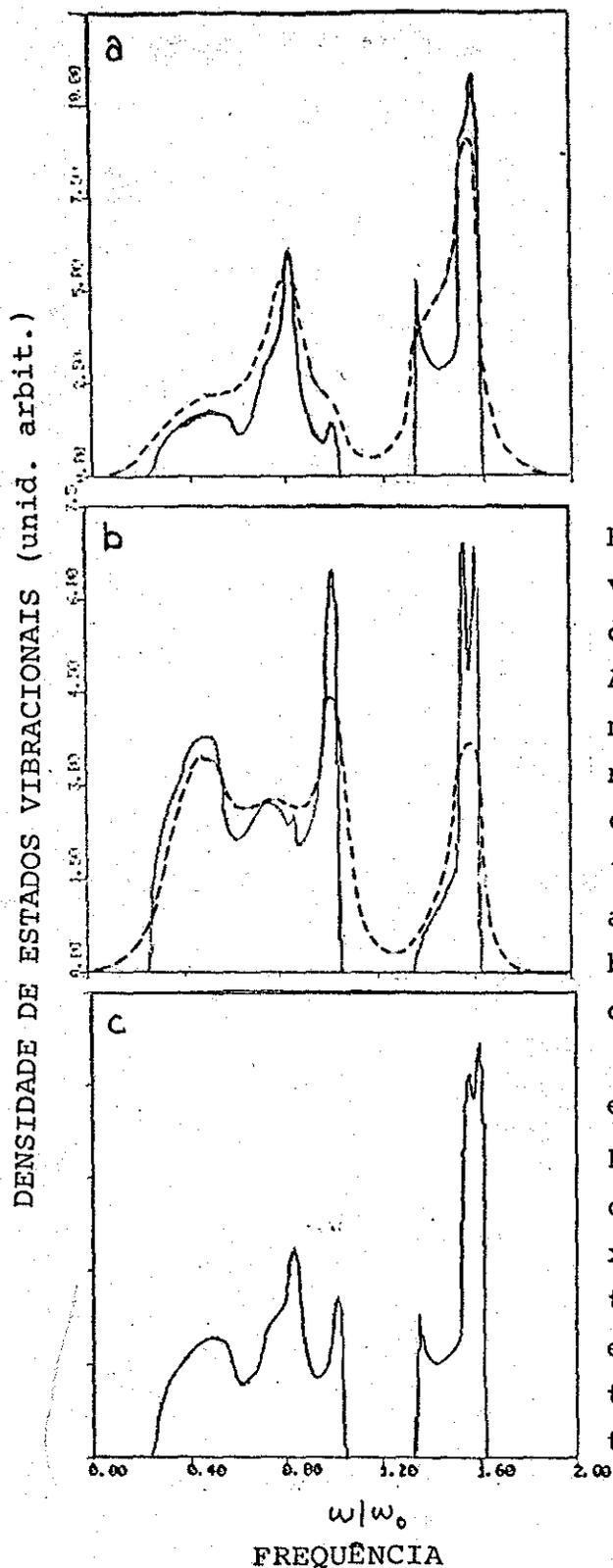


Figura 23. Densidades de estados vibracionais do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , calculadas na aproximação da rede de Bethe. A linha contínua refere-se ao parâmetro  $\epsilon$  da equação de Dyson muito menor que a largura da banda e a traçada a um valor de  $\epsilon$  da ordem de  $1/20$  da largura da banda.

a)- densidade local em um sítio N

b)- densidade local em sítio Si

c)- densidade média.

( Deve-se observar que as escalas em a) e b) são diferentes.

Nota-se que a contribuição maior da banda de frequências mais baixas é a da densidade local num sítio Si, que tem massa maior, enquanto a banda de frequências altas é dominada por vibrações no sítio N.

A figura 24 mostra as correlações entre primeiros (Si-N , N-Si) e segundos (Si-Si , N-N) vizinhos no nosso modelo para o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As regiões onde essas correlações são negativas correspondem à vibrações fora de fase dos átomos considerados , que são as que contribuem para a absorção no infravermelho.

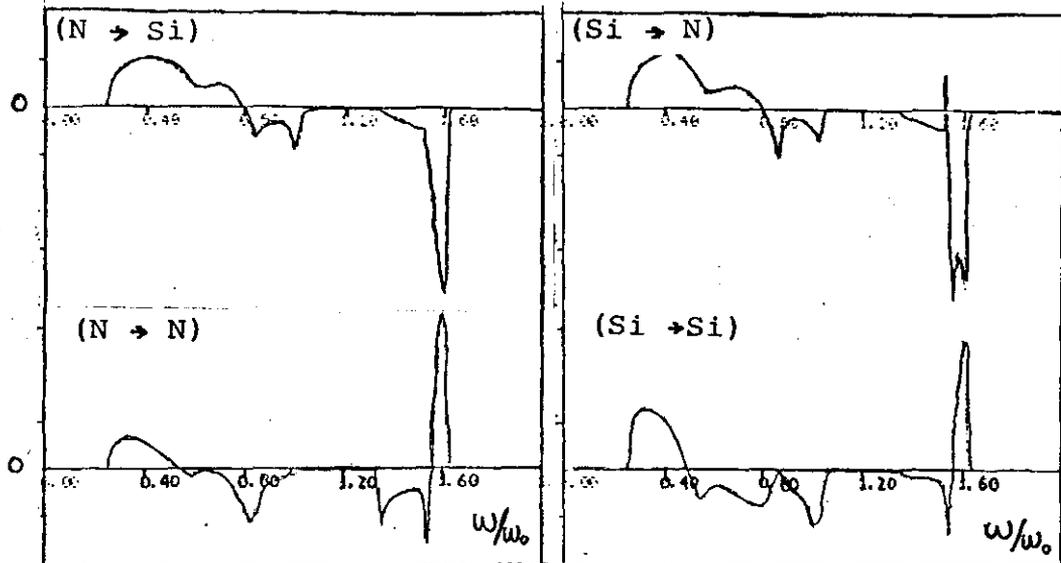


Figura 24.

Supondo que as correlações entre os vizinhos mais próximos sejam as mais importantes para a absorção no IV desse material ( do contrário teríamos que considerar as correlações entre pares mais distantes , para as quais a rede de Bethe não dá bons resultados [26] ) , notamos duas bandas distintas de absorção , o que coincide qualitativamente com as medidas de absorção no IV realizadas por N. Wada e colaboradores [65] em  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( figura 25). Na absorção no IV do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  observa-se a presença de estruturas , ausentes no espectro para o mesmo material na sua fase amorfa.

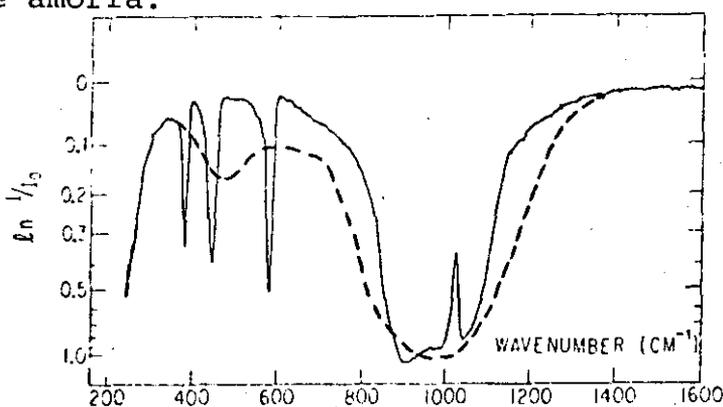


Figura 25. Absorção no IV do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( linha cheia) e do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( linha traçada ). Ref. [65]

Os cálculos da densidade de modos normais do presente trabalho apresentam estruturas semelhantes , notadamente os dois picos na banda de frequências mais altas (figura 23). Isso se deve ao fato de que , para construir as matrizes de transferência , o aglomerado central da rede de Bethe para o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  coincide com o nitrato de silício na fase beta até os terceiros vizinhos do átomo central da rede (átomo 0 na figura 19a). Como a rede de

Bethe não comporta desordens de parâmetros estruturais, os modos normais de frequências mais altas mais altas, com comprimento de onda da ordem dos espaçamentos interatômicos de vizinhos mais próximos, "sentem", na nossa rede de Bethe, um meio cristalino. Esse efeito é minorado pelo aumento do termo imaginário ( $\epsilon$ ) na equação de Dyson, que alarga as estruturas, simulando uma desordem nos parâmetros estruturais.

A comparação mais realista é aquela entre as correlações e o espectro IV. Notamos que as estruturas nas figuras 24a e 24b são mais suaves e uma soma do tipo sugerida pela eq.(30), com um tratamento estatístico apropriado (média de vários cálculos com constantes de força diferentes), poderia eliminar as estruturas intrínsecas ao nosso cálculo. Apesar disso nosso trabalho conseguiu reproduzir qualitativamente os resultados experimentais sobre o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  disponíveis na literatura, indicando também o tipo de vibrações responsáveis pela densidade de modos normais, de acordo com a decomposição das contribuições do traço da matriz  $G_{00}$  (deslocamentos na direção x,y (paralelas ao plano  $\text{Si}_3\text{N}$ ) e z (perpendiculares ao plano  $\text{Si}_3\text{N}$ ) e que veremos, mais adiante, estarem também de acordo com dados experimentais:

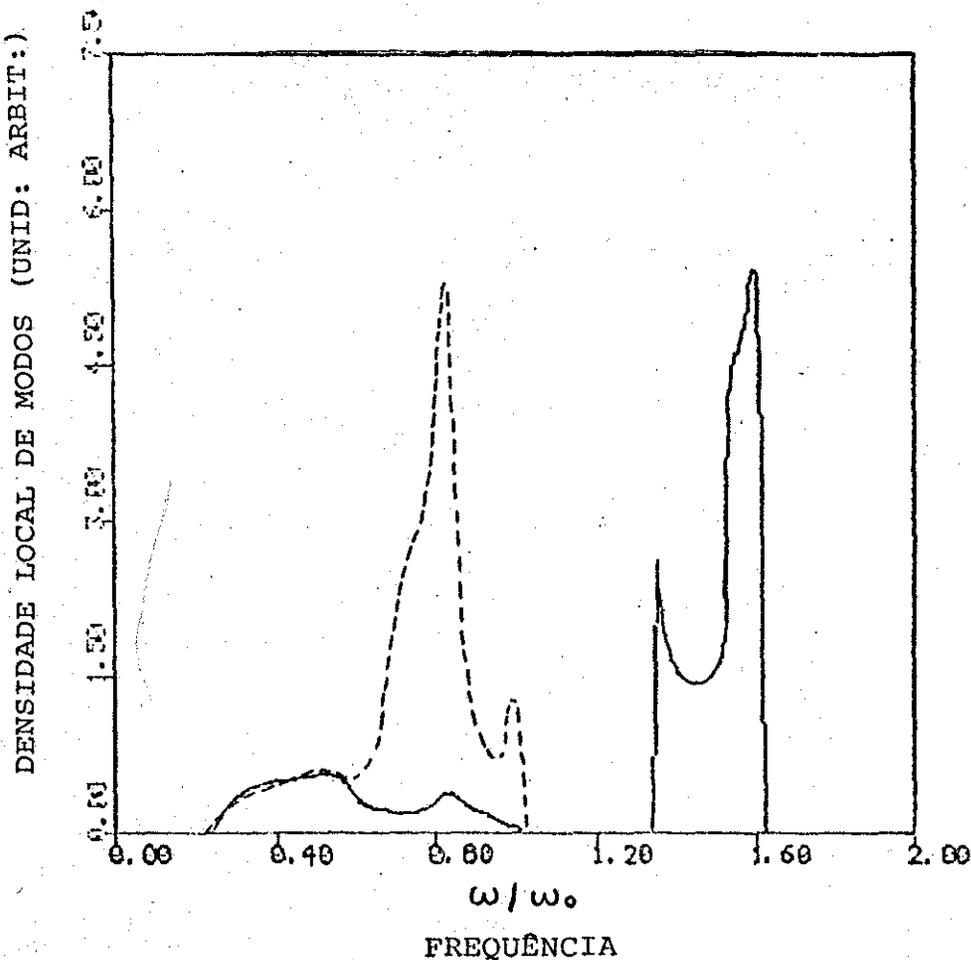


Figura 26. Decomposição das contribuições de cada elemento do traço da função de Green para um sítio N em  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  
Linha contínua-vibrações no plano  $\text{Si}_3\text{N}$ .  
Linha tracejada-vibrações perpendiculares ao plano  $\text{Si}_3\text{N}$  da figura 22.

## V-LIGAS AMORFAS NÃO ESTEQUIOMÉTRICAS

## Va-AGLOMERADOS COM IMPUREZAS EM a-Si

A pesquisa fundamental sobre semicondutores amorfos se extende a ligas com base em semicondutores do grupo IV , onde outros elementos ( H ; F, C , N , O ) são incorporados , de um modo que não estabelece a estequiometria. Em filmes crescidos por descarga luminescente [3] , a incorporação de hidrogênio é inevitável , de modo que , a introdução de mais um elemento ( N , O ) forma ligas ternárias.

O nosso objetivo é de estudar as propriedades vibracionais de uma dessas ligas , a-Si:(H,N) , analisando inicialmente o comportamento desse material sem a presença de hidrogênio [66] , ou seja o a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> , uma vez que conhecemos os dois limites de concentração de nitrogênio : a-Si e a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Os dados experimentais sobre a absorção no infravermelho de amostras de nitreto de silício amorfo não estequiométrico , crescidas de diversas maneiras , e com concentrações diferentes de nitrogênio , tem o mesmo aspecto geral daqueles obtidos para o a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (duas bandas distintas de absorção sem estruturas). A figura 27 mostra resultados típicos de absorção no IV em a-Si:(N, H). [67]

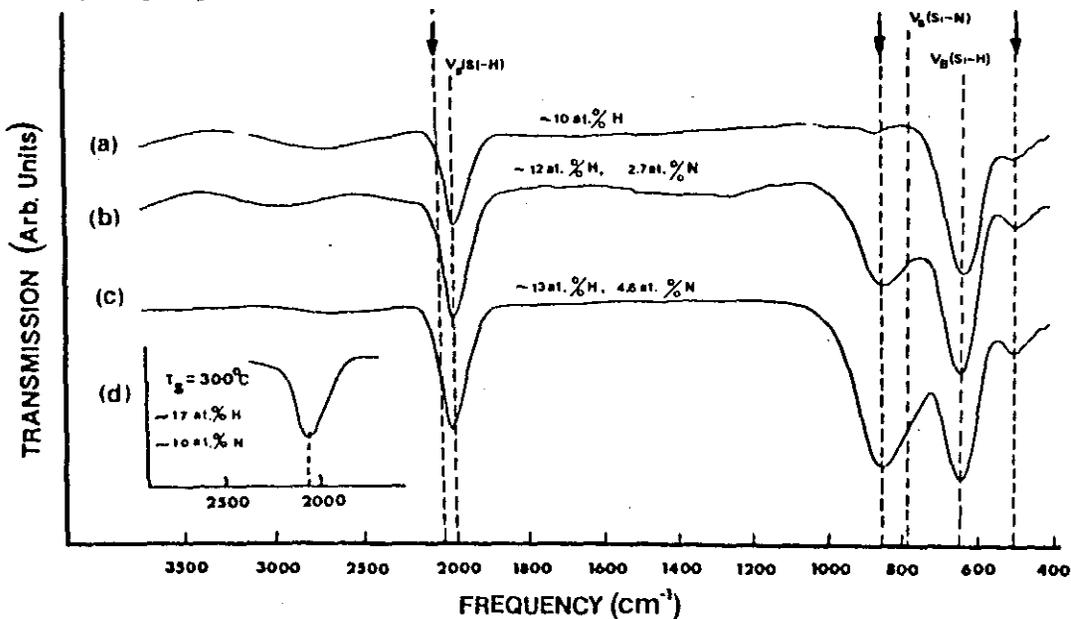


Figura 27. Transmissão no IV para a-Si:(N,H). As setas indicam estruturas relativas a vibrações Si-N. Ref. [67]

De acordo com esses dados , a desordem celular introduzida nos compostos não estequiométricos não introduz bandas de absorção diferentes das que são observadas no a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> , no entanto as posições dessas bandas deslocam-se para frequências mais altas, a medida que a concentração de nitrogênio aumenta [67]. A literatura reporta apenas o desvio da banda de frequências mais altas em função da concentração do N e , apesar desse comportamento es

tar verificado , não existe , até agora , um estudo quantitativo. Um resultado experimental que ilustra esse fato é o da figura 28.

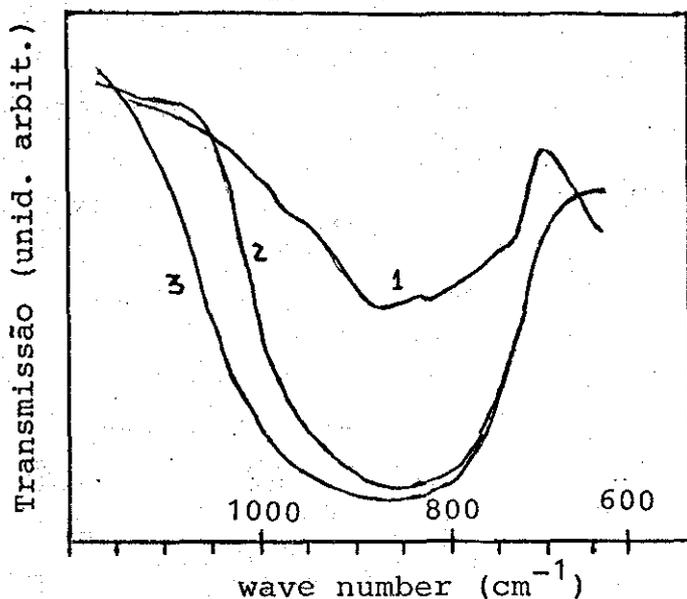


Figura 28. Medidas de transmissão no IV para amostras de a-Si:(N,H) crescidas na UNICAMP. Essa figura corresponde à banda de frequências altas da figura 25. 1 , 2 , 3 referem-se a amostras com concentração crescente de N. Ref. [68]

Uma primeira aproximação para o estudo de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$  por meio de modelos é a de considerar aglomerados contendo átomos de nitrogênio , ao qual ligamos redes de Bethe que simulam o a-Si. Os aglomerados investigados nesse trabalho de tese são os da figura 29 abaixo.

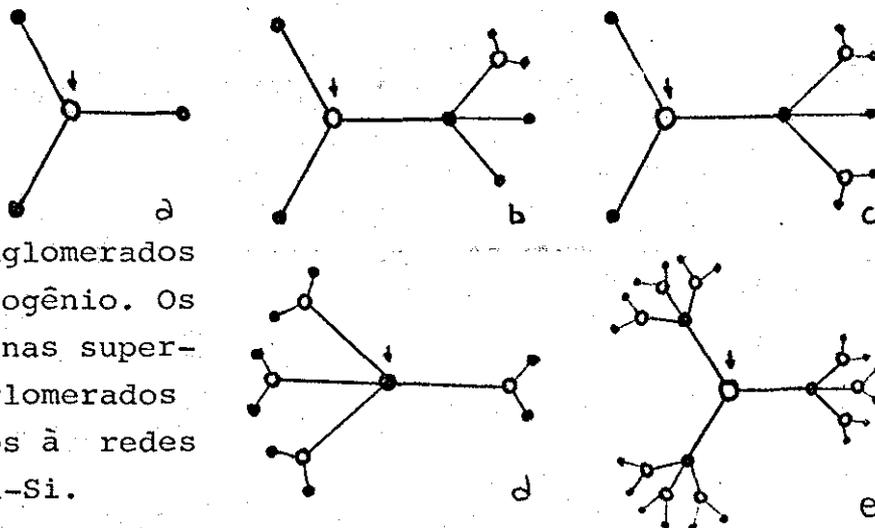


Figura 29. Aglomerados contendo nitrogênio. Os átomos de Si nas superfícies dos aglomerados são conectados às redes de Bethe de a-Si.

As simetrias locais dos sítios desses aglomerados são tomadas como sendo as mesmas do nitreto de silício amorfo estequiométrico. Wannagat [69] , estudando compostos SiN (moléculas) , concluiu que a presença de átomos de nitrogênio altera muito pouco a configuração tetraédrica do silício , estudos de difração de elétrons e raios X de compostos envolvendo ligações SiN mostram desvios muito pequenos do ângulo tetraédrico ( $110 \pm 5^\circ$ ). O mesmo ocorre com os ângulos de ligação do nitrogênio com seus vizinhos, quando a molécula não inclui átomos de espécie diferente da do silício.

Os aglomerados a,b e c são uma boa aproximação para ligas  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$  com x pequeno , onde se espera que os átomos de nitro-

gênio estejam , em média , isolados uns dos outros numa rede de a-Si "puro". As configurações também seriam possíveis nesse regime de concentrações , aparecendo , porém , com probabilidades menores. Os aglomerados d e e simulam situações onde , apesar da baixa concentração de nitrogênio , certas condições de crescimento poderiam favorecer o aparecimento de aglomerados de a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [67].

Podemos pensar , também , que o aglomerado e) estaria mais próximo do a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> do que os outros. Veremos que isso não é verdade , pois as condições de contorno impostas (redes de Bethe para o a-Si) não são apropriadas para observar essa tendência.

A construção das equações , que fornecem expressões para as funções de Green dos sítios assinalados na figura 29 , segue o procedimento usado no capítulo IIb (hidrogênio em a-Si). As funções de Green correspondentes a esses sítios (a partir das quais obtem-se as densidades de modos normais , eq.(24)) são determinadas pelas funções de Green que ligam esses átomos a seus vizinhos sucessivos. Um sistema de equações lineares acopladas é construído até que as funções de Green correspondentes à cada de vizinhos dos átomos centrais que estão na superfície dos aglomerados se acoplem com as matrizes de transferência da rede de Bethe do a-Si. Como essas matrizes são resolvidas iterativamente (capítulo IIa) , podemos terminar aí a construção do nosso sistema de equações , cujas soluções são imediatamente obtidas após o cálculo das matrizes de transferência.

O procedimento para encontrar as direções das ligações que entram nas matrizes de coeficientes (eq.(5)), correspondentes a esse problema, é o procedimento por operações de rotação (cap.IV). Resta apenas a determinação das constantes  $\alpha$  e  $\beta$  de uma forma não parametrizada para as ligações Si-N (as constantes de força para as ligações Si-Si são as mesmas usadas para o a-Si no capítulo IIa). Lucovsky e colaboradores [67] identificaram os quatro modos normais para a molécula Si<sub>3</sub>N , ilustrados abaixo (figura 30).

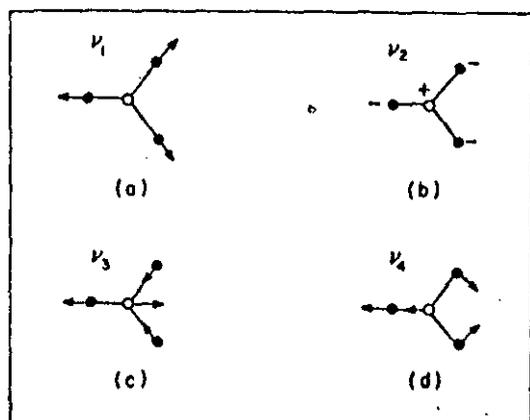


Figura 30. Modos normais (grupo Si<sub>3</sub>N.) Os círculos escuros são os átomos de Si e o claro é o de nitrogênio.

Ref. [67].

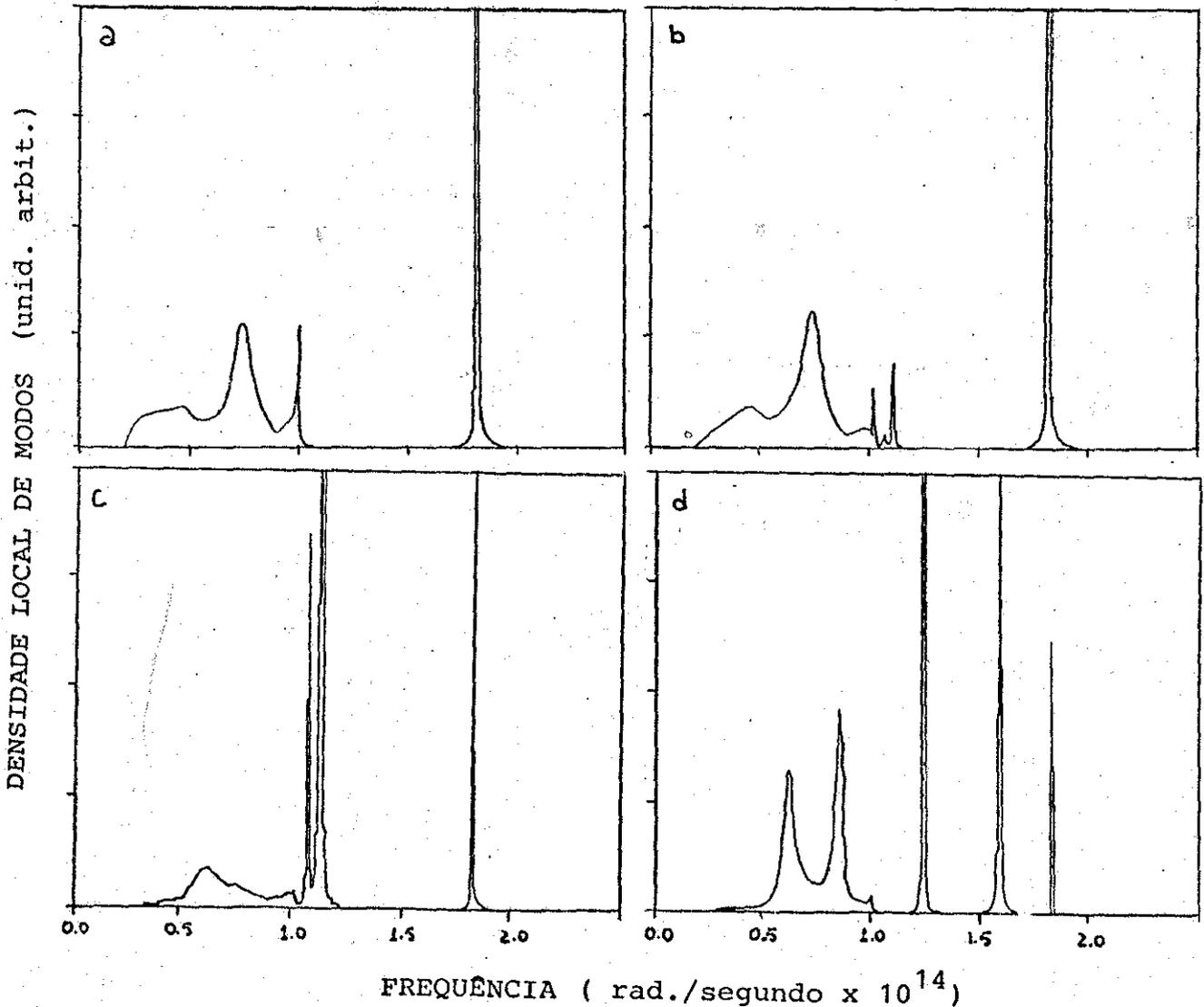
No capítulo IV analisamos a mesma molécula considerando os átomos de silício fixos e os dois modos normais resultantes foram relacionados com os modos b e c da figura acima. De acordo com a ref.[67] as frequências de b e c são aproximadamente  $300 \text{ cm}^{-1}$  e  $850-900 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sendo a primeira fracamente ativa no infravermelho e a segunda fortemente ativa. Fitando essas frequências para a "molécula" com os silícios fixos, obtivemos

$$\alpha = 1.47 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \quad e$$

$$\beta = 1.03 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

usadas para todos os aglomerados da figura 29.

A densidade de modos normais nos sítios assinalados de alguns dos aglomerados da figura 29 são apresentadas na figura 31, juntamente com a densidade local em um sítio com nitrogênio e em um sítio com silício em  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , usando as constantes de força acima em vez da parametrização.



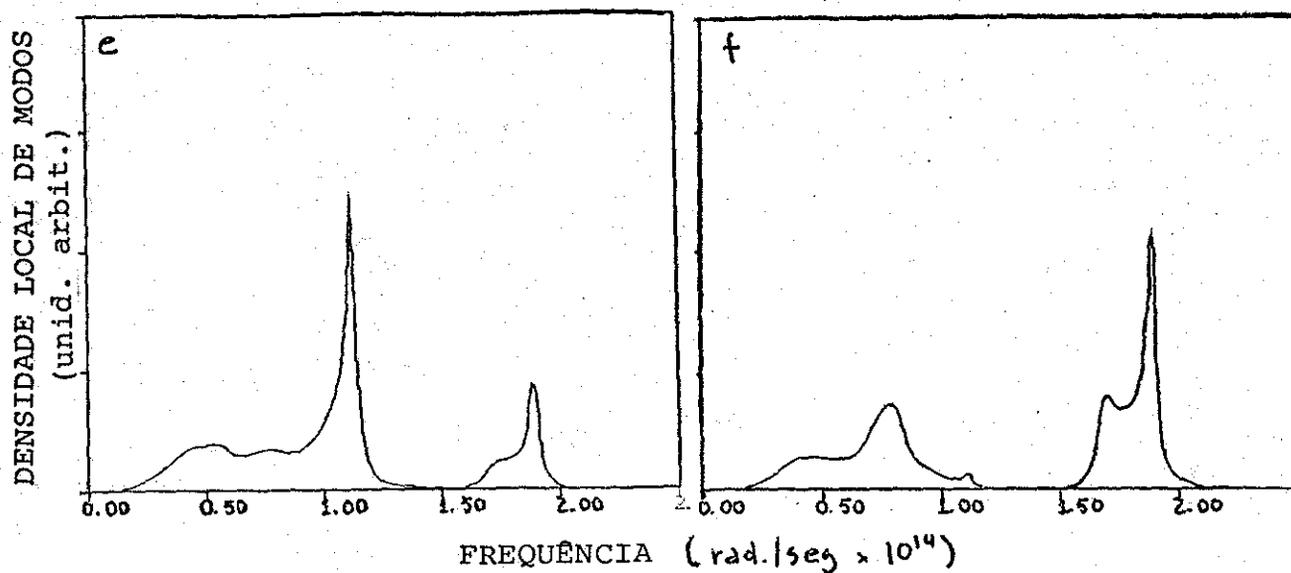


Figura 31. a) , b) , c) e d) correspondem às densidades locais de modos vibracionais nos sítios assinalados das figuras 29a , 29c , 29d e 29e , respectivamente. e) é densidade local em um sítio Si em  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  e f) é a densidade local em um sítio N em  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Na densidade local de modos vibracionais para o átomo de nitrogênio isolado em a-Si notamos um modo local, que corresponde à vibrações no plano da "molécula"  $\text{Si}_3\text{N}$ , enquanto que o modo ressonante no contínuo de frequências, à vibrações perpendiculares a esse plano. A figura 31a corresponde à amostras com concentrações muito baixas de nitrogênio e a comparação com a figura 30e mostra um comportamento geral da densidade de estados muito semelhante nos dois limites de concentração de nitrogênio. Esse também é o comportamento qualitativo observado nos espectros vibracionais desses materiais [67]. A interpretação, porém, da absorção no IV, através da densidade de estados, deve ser feita com um certo cuidado, pois lembramos que o pico no contínuo da figura 31a é fracamente ativo no IV, não podendo ser interpretado como o máximo da banda de absorção na região de baixas frequências dos espectros IV (figuras 25 e 27). O problema torna-se maior, quando procuramos identificar uma transição do a-Si para o a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  por meio das densidades de estados vibracionais das figuras 31b, 31c e 31d. O aumento do número de átomos nos aglomerados faz com que apareçam novos modos locais e ressonantes, que não sustentam uma aproximação para a banda que aparece na região de frequências mais altas na densidade de estados do a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Além disso é de se esperar que as configurações 31b, 31c e 31d estejam presentes nas ligas não estequiométricas, tornando necessária uma análise mais cuidadosa para relacionar as densidades locais de modos vibracionais nesses aglomerados com a absorção no infravermelho, cujos dados disponíveis não preveem mais do que as duas bandas distintas (sem estruturas) já discutidas.

A localização das correlações negativas entre primeiros vizinhos dos aglomerados da figura 29, mostra um comportamento bem mais comportado do que as densidades de estados respectivas. (figura 32).

Em todas as curvas de correlação (figura 32) aparecem apenas duas bandas negativas (ativas no IV) em regiões de frequência semelhantes e que concordam com os dados experimentais. Observamos que o máximo das bandas negativas de frequências mais baixas não coincide com o pico ressonante das densidades de estados. Sua localização (aproximadamente  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) concorda qualitativamente com os resultados discutidos por Lucovsky e colaboradores [67] (Lucovsky atribui essa absorção à vibrações no plano (figura 30a). Nessa região a decomposição espectral como a da figura 26, mostra contribuições predominantes de deslocamentos no plano xy para os diversos aglomerados da figura 29).

A correlação negativa na região de frequências altas desvia-se para frequências mais altas, medida que vamos de 32a a 32c. Esse é o resultado que faltava ser obtido na comparação com os dados de espectros de absorção no IV. Ele indica que não é necessário o aumento das constantes de força [55] que se espera que aconteça, a medida que aumentamos a concentração de nitrogênio na liga, para explicar o desvio dessa banda de absorção (ao contrário do que acontece para o silício amorfo hidrogenado, onde interações entre segundos vizinhos precisam ser incluídas [58]).

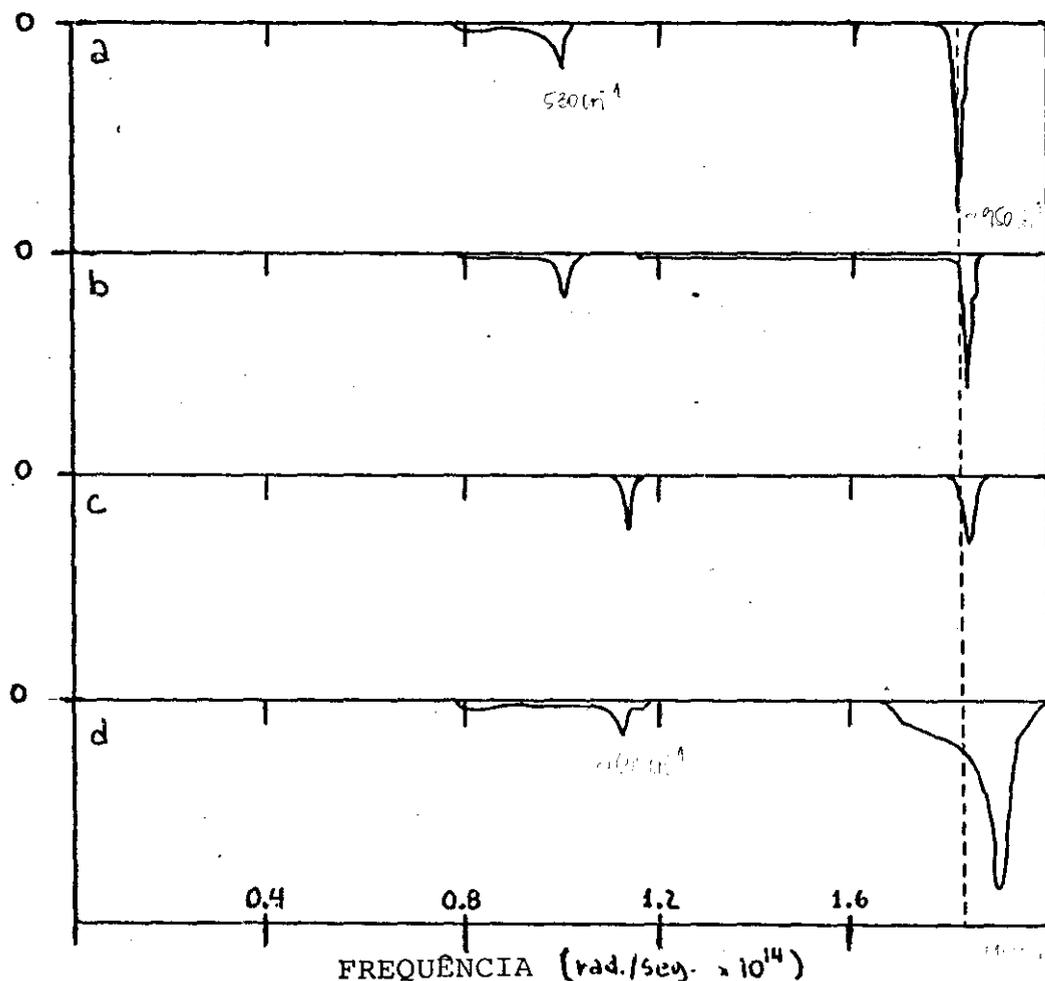


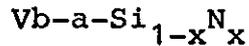
Figura 32. correlações entre primeiros vizinhos:

- a) - N-Si no aglomerado 29a
- b) - N-Si no aglomerado 29b (refere-se ao Si ligado a dois átomos N)
- c) - N-Si no aglomerado 29e e d) N-Si em  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

A análise desses aglomerados prevê o comportamento básico da absorção no IV de compostos  $\alpha$ -Si:N, indicando que as várias configurações locais que possam aparecer em função do aumento da concentração de nitrogênio, não adicionam "assinaturas" diferentes e identificáveis aos espectros de absorção no infravermelho.

Essas conclusões, no entanto, precisam ser confirmadas por um modelo mais elaborado, de uma rede de Bethe que simule

compostos  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$  em toda a sua extensão e não apenas num aglomerado central que tenha o a-Si como condição de contorno.



Um método de estudo de ligas binárias na aproximação da rede de Bethe foi proposto por Yndurain e Falicov [70], que consiste na conexão de pequenos aglomerados de átomos a redes de Bethe médias, definidas apropriadamente. A vantagem desse método é a forma natural pela qual os efeitos de curto alcance na liga podem ser introduzidos, tanto nos aglomerados, resolvidos exatamente, como nas redes de Bethe médias. O método de Yndurain e Falicov foi desenvolvido para ligas binárias, onde os dois elementos coordenam-se tetraedricamente, sendo aplicado com sucesso por Yndurain ao estudo das propriedades vibracionais do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [71]. Gonçalves da Silva [72] discutiu a essa aproximação da matriz de transferência para ligas em sistemas unidimensionais.

O nosso modelo para uma rede de Bethe de nitreto de silício amorfo não estequiométrico é baseado no método de Yndurain e Falicov, no espírito de se construir médias das matrizes de transferência.

Para construir a rede de Bethe do nitreto de silício amorfo estequiométrico vimos que era necessário definir dois tipos de matrizes de transferência, esquematizados abaixo (figura 33):

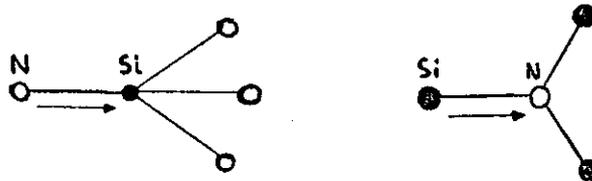
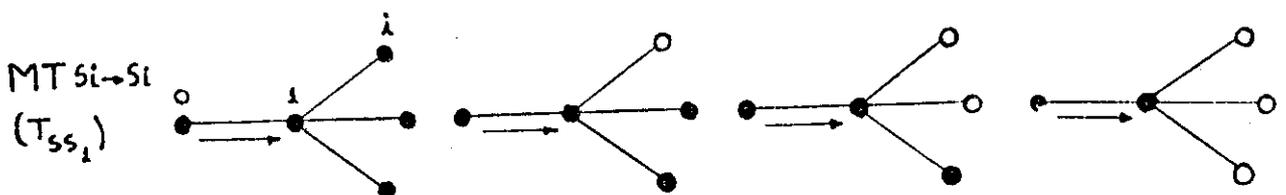


Figura 33.

Numa liga não estequiométrica uma série de outras combinações tem que ser levadas em conta e podemos definir três tipos de matrizes de transferência, um que ligue um sítio N a um sítio Si, um outro que ligue Si a um sítio N e um terceiro relativo a ligações Si-Si. A possibilidade de ligações N-N é desconsiderada [73]

Esquemáticamente, as configurações possíveis numa liga  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ , divididas nos três tipos de matrizes de transferência considerados, são ilustradas na figura 34 abaixo.



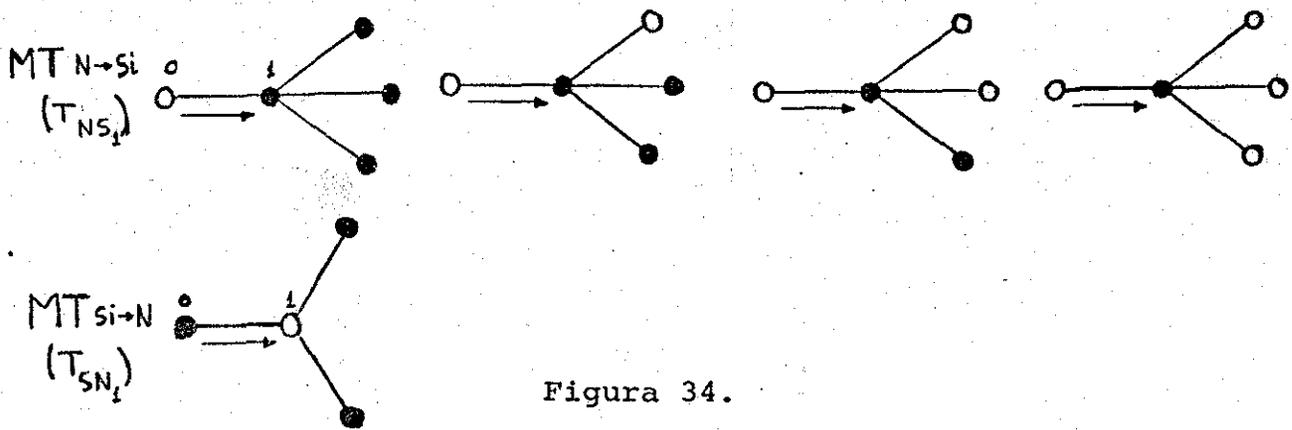


Figura 34.

Se recordarmos o que foi dito no capítulo IV , veremos que as equações que definem as matrizes de transferência estão acopladas entre si. No presente caso , por exemplo , a expressão  $T_{SS}$  para uma determinada direção de ligação está acoplada à matrizes  $T_{SS}$  e a matrizes  $T_{SN}$ . Quando a concentração de nitrogênio é nula, não deve haver uma contribuição de  $T_{SN}$  na definição de  $T_{SS}$  (a-Si). De maneira análoga , a expressão para  $T_{NS}$  está acoplada à  $T_{SS}$  e à  $T_{SN}$ . No nosso modelo o peso de cada acoplamento é dado em função da concentração de nitrogênio na liga , de modo que podemos definir as seguintes matrizes de transferência :

$$m_{Si} \omega^2 T_{SS_1} = D_{10} + D_{SS} T_{SS_1} + [(1-x) \sum_i D_{1i} T_{SS_i} + x \sum_i F_{1i} T_{SN_i}] T_{SS_1} \quad (44)$$

$$m_{Si} \omega^2 T_{NS_1} = F_{10} + D_{NS} T_{NS_1} + [(1-x) \sum_i D_{1i} T_{SS_i} + x \sum_i F_{1i} T_{SN_i}] T_{NS_1} \quad (44')$$

$$m_N \omega^2 T_{SN_1} = F_{10} + [D_{SN} + \sum_i F_{1i} T_{NS_i}] T_{SN_1} \quad (44'')$$

onde

$$D_{SN} = -[\sum_i F_{1i} + F_{10}]$$

$$D_{NS} = -[F_{10} + (1-x) \sum_i D_{1i} + x \sum_i F_{1i}]$$

$$D_{SS} = -[D_{10} + (1-x) \sum_i D_{1i} + x \sum_i F_{1i}]$$

$F_{1i}$  e  $D_{1i}$  são as matrizes de coeficientes para as interações Si-N e Si-Si , respectivamente. As constantes de força que entram em  $F_{1i}$  são as obtidas em Va e as que entram em  $D_{1i}$  são aquelas usadas no capítulo III.

Para  $x=0$  na equação 44 e 44' vemos que a contribuição de  $T_{SN}$  nas matrizes de transferência da liga é nula , de modo que temos o limite a-Si "puro" e podemos obter duas densidades locais: uma para um sítio de Si em a-Si e outra para um sítio isolado de N em a-Si , usando a equação (44'). No limite  $x=1$  observamos que as equações (44') e (44'') reduzem-se às matrizes de transferên-

cia para o  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Nos limitaremos a calcular a densidade local em dois sítios de dois aglomerados constituídos por um único átomo, um constituído de um átomo de nitrogênio e o outro de um átomo de Si, para os quais as respectivas funções de Green são dadas abaixo :

$$m_N \omega^2 G_{00} = 1 + \sum_i F_{0i} T_{NS_i} G_{00} + D_{NS}^{00} G_{00} \quad (45)$$

$$m_{Si} \omega^2 G_{00} = 1 + D_{00} G_{00} + [p \sum_i D_{0i} T_{SS_i} G_{00} + q \sum_i F_{0i} T_{SN_i} G_{00}] \quad (46) ,$$

onde

$$D_{00} = -(p \sum_i D_{0i} + q \sum_i F_{0i}) .$$

A equação (46) representa a médias das funções de Green dos átomos centrais dos seguintes aglomerados (figura 35) :

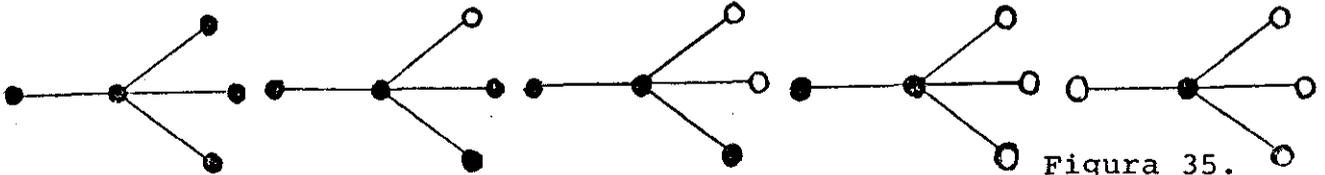
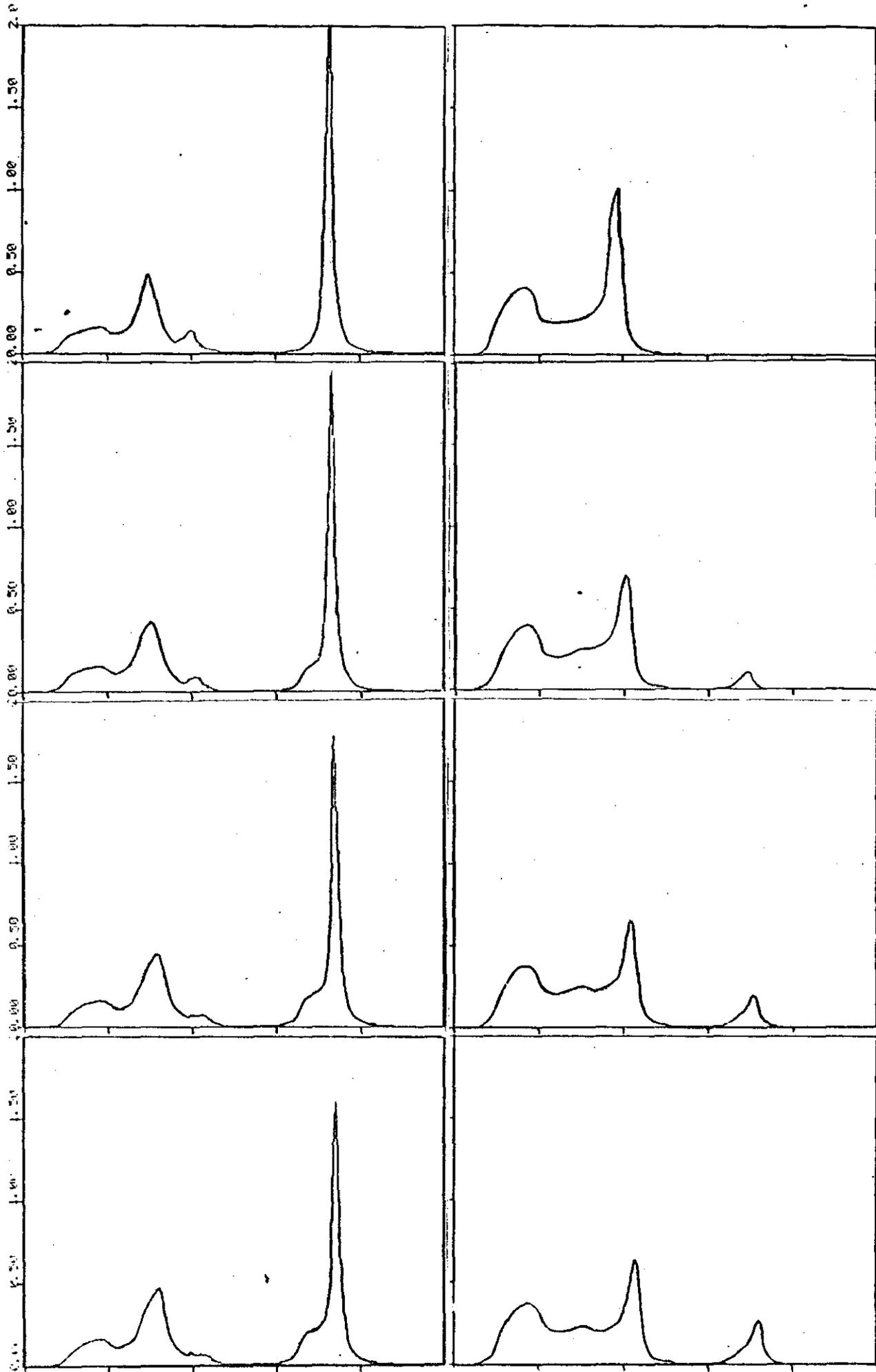


Figura 35.

Precisamos, ainda, estabelecer uma relação entre  $x$ ,  $p$  e  $q$  com a concentração de nitrogênio na liga ( $c_N$ ). Isso está especificado na tabela abaixo .

$x$	$p=(1-q)$	concentração de N ( $c_N$ )
0	1	0 (a-Si)
$1-p$	$1-1.75c_N$	$c_N$ (a-Si $_{1-x}$ N $_x$ )
1	0	0.57143 (a-Si $_3$ N $_4$ )

As densidades locais de modos normais de vibração nos sítios N e Si em a-Si $_{1-x}$ N $_x$  são mostradas na figura 36 (observar que o  $x=c_N$  agora, não devendo ser confundido com o índice da 1ª coluna da tabela acima).



X=0.0

X=0.1

X=0.2

X=0.3

FREQUÊNCIA ( rad./segundo x 10<sup>14</sup> )

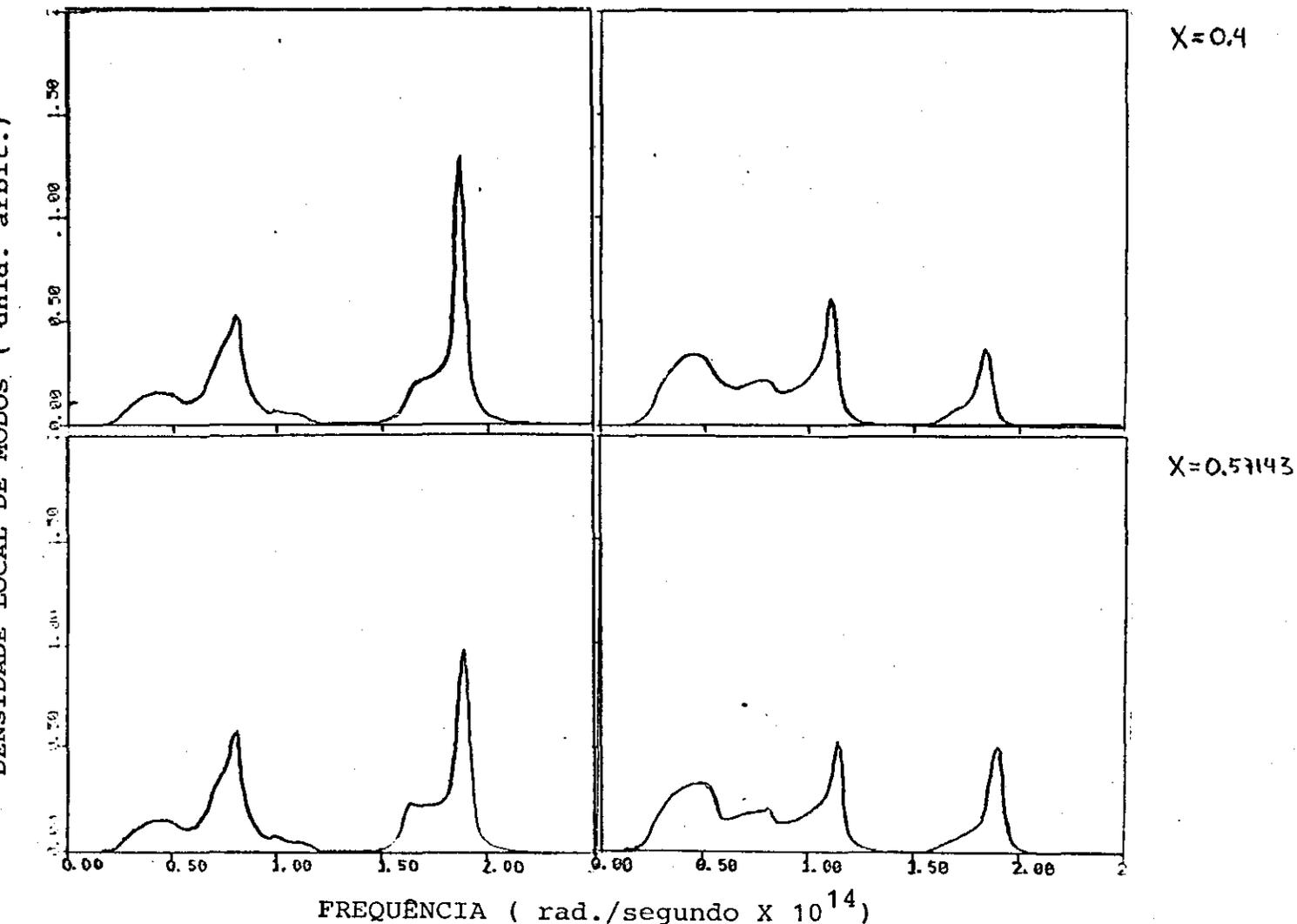


Figura 36a. A coluna da esquerda refere-se à densidades locais de estados em sítios N no  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ , para vários valores de  $x$ . A coluna da direita é o equivalente para o sítio Si.

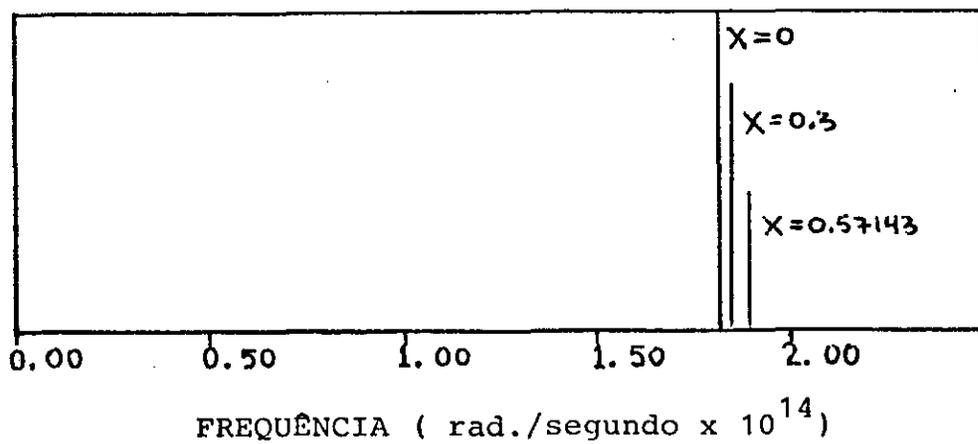


Figura 36b. Posição relativa dos máximos da banda de altas frequências no sítio N para alguns valores de  $x$ . Esse desvio é mais pronunciado no sítio Si.

No caso limite de  $x = 0$ , temos a densidade local de modos para o aglomerado  $\text{Si}_3\text{N}$  em a-Si (cap. Va) e a densidade local de estados vibracionais para o a-Si (cap. III). No outro limite o modelo reproduz os resultados obtidos anteriormente para o  $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ . As densidades para concentrações intermediárias de N mostram uma transição suave do silício amorfo puro para o nitreto de silício amorfo estequiométrico. O modo local devido à vibrações no plano da "molécula  $\text{Si}_3\text{N}$  transforma-se gradativamente numa banda larga, formada pela convolução de duas bandas no regime de frequências altas. Nas densidades locais de modos vibracionais em átomos de silício, observamos que a área sob a banda na região de altas frequências aumenta a medida que aumenta a concentração de nitrogênio [68]. A banda TO do a-Si diminui de intensidade, a medida que aumentamos a concentração de N. Ao mesmo tempo o modo ressonante (devido à vibrações perpendiculares ao plano definido por  $\text{Si}_3\text{N}$ ) aumenta também, com o aumento de  $c_N$ , na região de frequências intermediárias no contínuo do a-Si. A diminuição da banda TO pode, em princípio, ser verificada experimentalmente, não havendo, no entanto, informações sobre isso na literatura.

Observamos além disso, o desvio do máximo da banda da região de frequências mais altas para valores de frequência maiores, a medida que aumentamos a concentração de nitrogênio. Esse desvio, da situação em que temos um átomo de nitrogênio isolado em a-Si, até a situação onde temos  $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ , é da ordem de  $100\text{cm}^{-1}$ , o que está em bom acordo com os dados apresentados por Lucovsky e colaboradores [67].

## VI-CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por nós estão em bom acordo com os dados experimentais disponíveis [65], [67], [68] sugerindo, além disso, testes para estudos experimentais quantitativos. Esses resultados, porém, não são ainda disponíveis. Até o presente momento fizemos cálculos preliminares de modos normais associados a hidrogênio em nitreto de silício amorfo. Esses cálculos referem-se a aglomerados com apenas um átomo H ligado a um sítio N ou Si. Observamos apenas os modos vibracionais associados ao hidrogênio ( $2000$  e  $\approx 650\text{cm}^{-1}$ ) encontrados nos resultados de Lucovsky e colaboradores [67], sem qualquer alteração interessante das estruturas relacionadas com as ligações Si-N. O desvio das bandas associadas aos átomos de nitrogênio devido a presença do hidrogênio não foi observado. Esse fenômeno requer a extensão do nosso modelo.

com a inclusão de interações entre segundos vizinhos [58].

A extensão natural para o modelo da liga seria o cálculo de modos normais de vibração em aglomerados maiores ( o nosso modelo considera aglomerados efetivos de um átomo ) [71] , sobre os quais se poderia fazer tratamentos estatísticos melhores.

O nosso modelo é potencialmente aplicável a um novo material , o  $a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x$  [5] , para o qual ainda não existem medidas de absorção no infravermelho e de espectroscopia Raman disponíveis, que poderiam dar informações adicionais sobre a validade do nosso modelo e as extensões necessárias.

## APÊNDICE 1

## DINÂMICA DE REDE DE SEMICONDUTORES CRISTALINOS

Uma série de propriedades dos sólidos cristalinos , como por exemplo , as propriedades de transporte em metais , dominadas pelo comportamento dos eletrons de condução , foram estudadas com sucesso dentro da aproximação da rede estática. Se tentarmos analisar , porém , o calor específico , as propriedades de transporte à baixas temperaturas , o espalhamento inelástico de luz , expansões térmicas , etc. , temos de levar em conta as contribuições devidas ao comportamento dinâmico dos ions na rede cristalina [18].

## CRISTAL HARMÔNICO

A relaxação da hipótese artificial de que os ions estão fixos , sem movimento , aos sítos  $\vec{R}$  de uma rede de Bravais , sugere a utilização de duas hipótese mais fracas :

1-Supõe-se que a posição de equilíbrio média de um ion é um sítio da rede de Bravais. Podemos , então , continuar a associar para cada ion um certo sítio  $\vec{R}$  da rede de Bravais , em torno do qual o ion oscila. Esse sítio  $\vec{R}$  é agora apenas a posição média no tempo , e não mais a posição fixa instantânea.

2-Supõe-se que os desvios típicos de cada ion da sua posição de equilíbrio são pequenos , quando comparados com o espaçamento interatômico.

Agora a posição instantânea do ion é dada por

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) \quad (\text{a1-1})$$

onde  $\vec{u}(\vec{R})$  é o desvio da posição de equilíbrio de um ion , cuja posição de equilíbrio é o sítio  $\vec{R}$ .

Assumindo que um par de átomos , separados por  $r$  , contribuam com uma quantidade  $\phi(r)$  para a energia potencial do cristal , onde  $\phi(r)$  é um potencial Lennard-Jones , por exemplo , a energia potencial total de um cristal seria simplesmente a soma das contribuições de todos os pares distintos :

$$U = 1/2 \sum_{RR'} \phi [(\vec{R} + \vec{u}(\vec{R})) - (\vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}'))] \quad (\text{a1-2})$$

onde  $RR'$  significa a soma sobre todos os pares.

## A APROXIMAÇÃO HARMÔNICA

A extração de informações precisas de um hamiltoniano do tipo (a1-2) é virtualmente impossível. O que se faz normalmente é a expansão de (a1-2) em torno das posições de equilíbrio dos  $\vec{a}$

tomos , de acordo com a hipótese 2 :

$$U = N/2 \sum \phi(\vec{R}) + 1/2 \sum (\ddot{u}(\vec{R}) - \ddot{u}(\vec{R}')). \quad (R-R') + \quad (a1-3)$$

$$+ 1/4 \sum [(\ddot{u}(\vec{R}) - \ddot{u}(\vec{R}'))]^2 \quad (R-R') + \dots$$

Podemos redefinir a escala da energia potencial de modo a tornar o primeiro termo da expansão , uma constante , igual a zero. Como não há nenhuma força líquida agindo sobre os átomos quando esses estão em suas posições de equilíbrio , o termo linear dessa mesma expansão é nulo.

A primeira contribuição não nula para a energia potencial é o termo harmônico

$$U^{\text{harm.}} = 1/4 \sum_{RR'} [u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R}')] \phi_{\mu\nu}(\vec{R}-\vec{R}') [u_{\nu}(\vec{R}) - u_{\nu}(\vec{R}')] \quad (a1-4)$$

$$\mu, \nu = x, y, z \quad (a1-4)$$

$$\phi_{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{\delta^2 \phi(\vec{r})}{\delta r_{\mu} \delta r_{\nu}} \quad (a1-4')$$

As correções de ordem maior são conhecidas como termos anarmônicos , importantes para estudar a expansão térmica e os fenômenos de transporte. Geralmente eles são tratados como perturbações à correção harmônica , que é predominante.

#### DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE DISPERSÃO

O ponto de partida é a energia potencial a1-4 , que podemos reescrever da seguinte forma :

$$V = 1/2 \sum_{l, l', \alpha, \beta} v(l, l', \alpha, \beta) u_{\alpha}(l) u_{\beta}(l') \quad (a1-5)$$

onde  $l$  ,  $l'$  são os índices das células unitárias e  $\alpha$  ,  $\beta$  são os índices dos graus de liberdade de uma célula unitária , isto é , tanto dos átomos , quanto das componentes dos deslocamentos. Portanto , se temos  $s$  átomos na célula unitária ,  $\alpha$  e  $\beta$  terão  $3s$  valores possíveis (no caso do c-Si  $s=2$  e os valores possíveis para  $\alpha$  e  $\beta$  são 6).

A somatória em (a1-5) é feita de forma que não haja soma dupla dos termos. Uma massa  $M_{\alpha}$  é associada com cada grau de liberdade , apesar de que ela dependa apenas do átomo e não das componentes de deslocamento. Usando uma equação de movimento clássica , temos [16] :

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{\alpha}(l) = - \sum_{l', \beta} v(l, l', \alpha, \beta) u_{\beta}(l') \quad (a1-6)$$

O teorema de Bloch exige soluções da forma

$$u_{\alpha}(l) = (M_{\alpha})^{-1/2} u_{\alpha} \exp[i(\omega t - \underline{k} \cdot \underline{l})] \quad (a1-7) ,$$

o que leva à expressão

$$\omega^2 u_\alpha = \sum_{\lambda, \beta} (M_\alpha M_\beta)^{-1/2} V(1, 1', \alpha, \beta) e^{i\vec{k} \cdot (\underline{1} - \underline{1}')} u_\beta \quad (a1-8).$$

O teorema de Bloch permite, portanto, reduzir o problema de um conjunto de 3Ns equações a1-6 (N é o número de células unitárias) para apenas 3s equações a1-8.

Definindo a matriz dinâmica

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{\lambda, \lambda'} (M_\alpha M_\beta)^{-1/2} V(1-1', \alpha, \beta) \exp[i\vec{k} \cdot (1-1')] \quad (a1-9),$$

a equação a1-8 pode ser reescrita numa forma mais simples:

$$u_\alpha \omega^2 = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) u_\beta \quad (a1-10),$$

onde se usou a invariância translacional  $V(1, 1', \alpha, \beta) = V(1-1', \alpha, \beta)$ . A condição para que as 3s equações lineares homogêneas a1-10 tenham solução, é de que

$$\text{Det}[D_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}] = 0 \quad (a1-11),$$

o que determina as autofrequências  $\omega^2(k)$  para cada ponto  $\vec{k}$ . Existem exatamente N vetores  $\vec{k}$  distintos, que são usualmente escolhidos na primeira zona de Brillouin. Dessa maneira obtem-se todas as 3Ns soluções para o problema, que correspondem a todos os graus de liberdade do sistema. Um exemplo dessas soluções é dada no capítulo III, onde mostramos as relações de dispersão do silício cristalino (relação entre as soluções para as frequências em função do vetor de onda  $\vec{k}$ ). Integrais sobre a parte irredutível da primeira zona de Brillouin estabelecem o número de modos normais de vibração por intervalo de frequência. Um artigo bastante clássico sobre a utilização desses conceitos em cálculos práticos é o de Jules de Launay, ref. [15].

## REFERÊNCIAS

- [1] - H. Fritzsche , *Physics Today* , 37-10 , 34 (1984)
- [2] - W. H. Zachariasen , *J. Am. Chem. Soc.* 54 , 3841 (1932)
- [3] - Os semicondutores amorfos são obtidos na forma de filinos , por meio de deposição de vapor químico (CVD) , descarga luminescente , "sputtering" ou outros métodos de deposição. Não é do escopo dessa tese incluir uma discussão sobre essas técnicas , mas o interessado poderá encontrar as informações necessárias para entendelas no livro de Kasturi L. Chopra , "Thin Film Phenomena" , ( McGraw-Hill - 1969 ) capítulo II .
- [4] - Foi demonstrado , por exemplo , que a incorporação de hidrogênio em a-Si reduz o número de defeitos que controlam os processos de condução e recombinação. - A. J. Lewis , G. A. N. Connell , W. Paul , J. R. Pawlik e R. J. Tenkin , "Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors" , editado por M. H. Brodsky e S. Kirkpatrick (Am. Inst. Phys. , NY 1974) , pág. 27.
- [5] - Semicondutores com faixas proibidas variáveis podem ser obtidos variando-se a concentração de nitrogênio, silício ou carbono nos materiais a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> , a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> e a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> , respectivamente. - I. E. Chamboleyron , F. Marques , J. Cisneros , F. Alvarez , S. Moehlecke , W. Losch e I. Pereyra , *J. Non-Cryst. Sol.* , a ser publicado.
- [6] - H. Brody , *Laser Focus* 17 , 47 (1981)
- [7] - F. Alvarez , notas de aula (UNICAMP) , 1985
- [8] - I. Chamboleyron , *Anais da "Primeira Escola Brasileira de Física de Semicondutores"* , *Revista Brasileira de Física* , vol. esp. , pág. 305 (1983)
- [9] - F. Yonezawa e M. H. Cohen , "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors " , *Solid-State Sciences* 25 , 119 (Springer Verlag) (1980)
- [10] - J. Tauc , "Physics of Structurally Disordered Solids" (PSDS) , editado por S. S. Mitra (Nato Advanced Study Institute Series - Plenum Press) , pág. 525 (1976)
- [11] - G. Lucovsky e W. B. Pollard , "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II" , editado por J. D. Joannopoulos e G. Lucovsky , Springer , pág. 301 (1984)
- [12] - Pabrita N. Sen e F. Yndurain , *Phys. Rev. B* 13 , 4387 (1976)

- [13] - C. Kittel , "Introdução à Física de Estado Sólido" (5ª edição , Guanabara Dois) , capítulos 1 e 2
- [14] - ref. [13] , capítulo 7 .
- [15] - Jules de Launay , "Solid State Physics" vol. 2 , 220 (1956)
- [16] - M. F. Thorpe , "PSDS" , pág. 623
- [17] - D. Weaire , "PSDS" , pág. 101
- [18] - N. W. Ashcroft e N. D. Mermin , "Solid State Physics", (Holt , Rinehart and Winston ) (1976) , capítulos 21-24.
- [19] - M. H. Brodsky , "Light Scattering in Solids I" (Topics in Applied Physics - Springer) , editado por M. Cardona , pág. 205 (1975)
- [20] - J. F. Graczyk , "PSDS" , pág. 7 [20a] - W. Paul e G. Connel - idem, pag
- [21] - K. C. Pandey , Phys. Rev. Lett. 47 , 1913 (1981)
- [22] - D. Weaire e P. C. Taylor , "Dynamical Properties of Solids" ("DPS") , vol. 4 , editado por G. K. Horton e A. A. Maradudin , pág. 1 (1980)
- [23] - W. H. Vischer e J. E. Gubernatis , "DPS" , pág. 63
- [24] - M. F. Thorpe , "Excitations in Disordered Systems", editado por M. F. Thorpe , pág. 85 (1982)
- [25] - H. H. Bethe , Proc. R. Soc. A , 216 , 45 (1935)
- [26] - F. Yndurain , R. Barrio , R. J. Elliot e M. F. Thorpe , Phys. Rev. B , 28 , 3576 (1983)
- [27] - F. Yndurain e Pabrita N. Sen , Phys. Rev. B , 14 , 531 (1976)
- [28] - M. H. Brodsky e A. Lurio , Phys. Rev. B , 9 , 1946 (1974)
- [29] - J. E. Smith Jr. , M. H. Brodsky , B. L. Crowder , N. I. Nathan e A. Pinczuk , Phys. Rev. Lett. 26 , 642 (1971)
- [30] - J. D. Joannopoulos e F. Yndurain , Phys. Rev. B , 10 , 5154 (1974)
- [31] - M. Born e K. Huang , "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Oxford University , London , 1954)
- [32] - P. N. Keating , Phys. Rev. 145 , 637 (1966)
- [33] - G. Arfken , "Mathematical Methods for Physicists" , 2ª edição , Academic Press , pág. 446 (1970)
- [34] - J. Hori , "Spectral Properties of Disordered Chains and Lattices" , Pergamon Press (1968)
- [35] - ref. [33] , pág.
- [36] - F. Dyson , Phys. Rev. 92 , 1331 (1953)
- [37] - como exemplo , a-SiO<sub>2</sub> - R. B. Laughlin e J. D. Joannopoulos , Phys. Rev. B , 16 , 2942 (1977)

- [38] - R. Alben , D. Weaire , J. E. Smith e M. H. Brodsky, Phys. Rev. B , 11 , 2271 (1975)
- [39] - J. D. Jackson , "Eletrodinâmica Clássica" , 2ª edição (Guanabara Dois) , capítulos 4.2 e 7.5
- [40] - K. Suzuki , D. Schmeltzer e A. A. Maradudin , Journal de Physique C6 ,42 , 12 , pág. 640 (1981)
- [41] - H. M. J. Smith , Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 179, 188 (1948)
- [42] - A. D. Zdetsis e C. S. Wang , Phys. Rev. B , 19 , 2999 (1977)
- [43] - P. Sculz , não publicado e ref. [16].
- [44] - G. Nilsson e G. Nelin , Phys. rev. B 13 6 (1972)
- [45] - F. A. Johnson e R. Loudon , Proc. Roy. Soc. A , 281, 274 (1964)
- [46] - ref. [23] e referências citadas na pág. 113
- [47] - Isso é especialmente válido para a-Si e a-Ge , porém , para materiais constituídos de dois ou mais elementos , como o a-SiO<sub>2</sub> e a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ver capítulo IV e V), precisamos filtrar da densidade de estados vibracionais as contribuições de modos normais que não são ativos no IV.
- [48] - Absorção no IV , ref. [28]  
Espalhamento Raman , ref. [29]  
Densidades de estados para c-Si fitada de dados obtidos por espalhamento de neutrons - G. Dolling e R. A. Cowley , Proc. Phys. Soc. Lond. , 88 ,463 (1966)  
Densidade de estados perturbados , ref. [29]
- [49] - D. C. Allan , J. D. Joannopoulos e W. B. Pollard, Phys. Rev. B , 25 , 1065 (1982)
- [50] - Uma solução equivalente para esse problema foi dada por M. F. Thorpe , Phys. Rev. B , 8 ,5352 (1973) , que considerou um aglomerado de cinco átomos coordenados tetraedricamente , impondo como condição de contorno aos átomos da superfície que a amplitude quadrática média desses fosse igual a do átomo central. Isso simula o "campo efetivo" dado pelas matrizes de transferência.
- [51] - D. Beeman , R. Alben , Adv. Phys. 26 , 339 (1977)
- [52] - G. Lucovsky , R. J. Nemanich e J. C. Nights , Phys. Rev. B , 19 , 2064 (1979).

- [53] - E. C. Freeman e W. Paul , *Phys. rev. B* , 18 , 4288 (1978)
- [54] - M. H. Brodsky , m. Cardona e J. J. Cuomo , *Phys. Rev. B* , 16 , 3556 (1977)
- [55] - Pollard e Lucovsky [11] descrevem um método para obter as constantes de força para aglomerados envolvendo átomos de hidrogênio e silício em a-Si a partir de dados moleculares. Partindo-se da molécula de silano ,  $\text{SiH}_4$  , pode-se escolher um dos três complexos :  $\text{HSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  ,  $\text{H}_2\text{SiR}_1\text{R}_2$  e  $\text{H}_3\text{SiR}_1$  . As constantes de força para as ligações H-Si vão diminuindo , a medida que a eletronegatividade de  $\text{R}_i$  diminui. Dessa forma uma relação linear entre as constantes de força e a soma das eletronegatividades de  $\text{R}_i$  se estabelece . Uma relação assim obtida é extrapolada para quando  $\text{R}_i$  forem átomos de silício. O valor para a constante de força (no caso bond stretching) para ligações H-Si em a-Si são tomadas como sendo as obtidas pelo processo acima [11] (essa aproximação despreza a influência do resto da rede). O nosso procedimento é o limite para  $\text{R}_i$  rígido (eletronegatividade nula) , de modo que a conexão com a rede reflete num aumento da constante de força efetiva.
- [56] - a-Si:F - W. B. Pollard e J. D. Joannopoulos , *Phys. Rev. B* , 23 , 5263 (1981)  
 a-Si:Cl - S. Al Dallah , S. Kalem , J. Bourneix , J. Chevalier e M. Toulemonde , *Phylos. Mag.* 50 , nº. 4 (1984)
- [57] - W. B. Pollard e G. Lucovsky , *J. Phys. (Paris) C4* , 42 , 353 (1981)
- [58] - W. B. Pollard e G. Lucovsky , *Phys. Rev. B* , 26 , 3172 (1982)
- [59] - F. Yndurain , *Phys. Rev. Lett.* 37 , 1062 (1976) e *Phys. Rev. B* , 18 , 2876 (1978)
- [60] - R. A. Barrio , F. L. Galeener e E. Martinez , *Phys. Rev. Lett.* 52 , 1786 (1984)
- [61] - R. W. G. Wyckoff , "Crystal Structures" , vol. II pág. 149
- [62] - T. Aiyama , T. Fukunaga , K. Niihara , T. Hirai e K. Suzuki , *J. Non-Cryst. Sol.* , 33 , 131 (1979)
- [63] - M. Misawa , T. Fukunaga , K. Niihara , T. Hirai e K. Suzuki , *J. Non-Cryst. Sol.* , 34 , 313 (1979)

- [64] - P. Schulz e C. E. T. Gonçalves da Silva , Anais do "I Simpósio Latino Americano de Física dos Sistemas Amorfos" , UFF , a sair na Revista Brasileira de Física (1984)
- [65] - N. Wada , S. A. Solin , J. Wong e S. Prochazka , J. Non-Cryst. Sol. , 34 , 7 (1980)
- [66] - Essas ligas binárias podem ser obtidas pelo processo de "sputtering" , onde o hidrogênio não é um subproduto intrínseco do método . [3] , [5]
- [67] - G. Lucovsky , J. Yang , S. S. Chao , J. E. Tyles e W. Czubytyj , Phys. Rev. B , 28 , 3234 (1983)
- [68] - J. I. Cisneros , E. Bustarret , F. Alvarez , I. E. Chamboleyron e R. S. Katiyar , Anais do "I Simpósio Latino Americano de Física dos Sistemas Amorfos"
- [69] - U. Wannagat , "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" (Academic Press , NY e Londres) , pág. 232 (1964)
- [70] - F. Yndurain e L. M. Falicov , Solid St. Commun. 17 , 1545 (1975)
- [71] - F. Yndurain , Phys. Rev. B , 18 , 2876 (1978)
- [72] - C. E. T. Gonçalves da Silva , J. Phys. C 12 , 489 (1979)
- [73] - R. Kärcher , R. L. Johnson e L. Ley , J. Non-Cryst. Sol. , 59,60 , 593 (1983)