

Este exemplar corresponde à versão
final da tese de Doutorado de EVALDO RIBEIRO
defendida e aprovada pela banca examinadora
em
Campinas 08 de Maio de 1996

**Confinamento de Estados
Eletrônicos e Vibracionais
em Microestruturas
Semicondutoras com
Progressiva Redução da
Dimensionalidade**

Evaldo Ribeiro

orientador

Prof. Dr. Fernando Cerdeira

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual de
Campinas, para a obtenção do Título de
Doutor em Ciências.

Campinas - São Paulo

1996

UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	IF/1022
	UNICAMP
	R354c
V.	Ex.
TC. IN. BS/	27735
PRJC.	667/96
c	<input type="checkbox"/> 0 <input checked="" type="checkbox"/> x
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/04/96
N.º CPD	

CM-0008576-0 ✓

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R354c Ribeiro, Evaldo
 Confinamento de estados eletrônicos e vibracionais em microestruturas semicondutoras com progressiva redução da dimensionalidade / Evaldo Ribeiro. -- Campinas, SP : [s.n.], 1996.

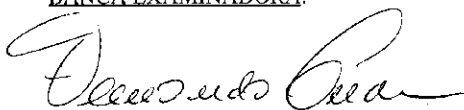
Orientador: Fernando Cerdeira.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1.*Confinamento quântico. 2. Sólidos - Propriedades óticas. I. Cerdeira, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
EVALDO RIBEIRO

DATA: 29.04.96

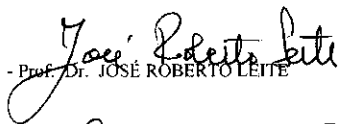
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. FERNANDO CERDEIRA (Orientador)



- Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES



- Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO LEITE



- Prof. Dr. ELIEZER ARRAES MENESES



- Prof. Dr. OMAR TESCHKE

Dedicatória

Dedico esta tese a meus pais, José e Neuza, por todo o apoio e carinho que me possibilitaram chegar onde cheguei.

Agradecimentos

Agradeço muitíssimo ao Professor Fernando Cerdeira pela chance de poder ter sido por ele orientado neste trabalho. Sua disposição inabalável, seu ritmo entusiasmado e contagiante, a amplitude de seu conhecimento e sua impressionante capacidade de me fazer enxergar a beleza da Física, a qualquer momento, foram muito mais que estimulantes: foram o ponto de referência e a fonte de inspiração para minha formação como cientista.

Também desejo expressar minha gratidão ao Prof. Peter A. Schulz, pelo auxílio inestimável na implementação e compreensão dos modelos teóricos; aos colegas do Grupo de Propriedades Ópticas, pela amizade, companheirismo e conversa fiada; à minha esposa Katia por seu amor incondicional e indispensável (bem como por sua paciência para agüentar minhas variações de humor durante o processo de escrita...); à CAPES pelo suporte financeiro.

*"Felix qui potuit rerum cognoscere
causas."*

Virgilio

Resumo

Utilizamos diversas formas de espalhamento de luz para estudar estados quânticos de elétrons, buracos e fônons em microestruturas semicondutoras numa progressão de dimensionalidade cada vez mais reduzida, o que nos leva desde 3D até 0D. A transição contínua 3D \rightarrow 2D foi observada nos estados eletrônicos de superredes de InGaAs/GaAs sob efeito de um campo elétrico dc externo, onde os elétrons e buracos pesados foram progressivamente confinados com o aumento da intensidade do campo, enquanto que o buraco leve sempre apresentou comportamento 3D devido ao alinhamento aproximado de suas bandas nos dois lados da heterojunção InGaAs/GaAs. A progressão 2D \rightarrow 1D foi analisada através da anisotropia óptica na refletividade modulada de superredes de AlAs/GaAs ocasionada por interfaces corrugadas; à medida que o período da série de amostras decrescia, a corrugação tornava-se mais importante e induzia um confinamento lateral adicional (formação de fios). O passo final nD \rightarrow 0D foi encontrado no Silício Poroso: como produto da corrosão eletroquímica do Si cristalino, o material poroso resultante apresentou-se composto de nanocristais de Si (“pontos quânticos”) pequenos o suficiente para alterar as propriedades vibracionais do silício, de forma que estes efeitos de confinamento 0D traduziram-se claramente na forma de linha dos espectros de espalhamento Raman.

Summary

We performed several light-scattering measurements to study the quantum states of electrons, holes and phonons in semiconductor microstructures, reducing progressively the dimensionality of the system from 3D to 0D. The continuous 3D \rightarrow 2D transition was observed on the electronic states of InGaAs/GaAs superlattices as a function of an external dc electric field; electrons and heavy holes were progressively confined by the increasing field, while light holes exhibited 3D behaviour throughout, owing to the approximately aligned bands on both sides of the InGaAs/GaAs heterojunction. The 2D \rightarrow 1D progression was analysed in corrugated (311) AlAs/GaAs superlattices. Corrugation resulted in optical anisotropy in the modulated reflectivity spectrum of these materials. With increasing lateral confinement this anisotropy was seen to increase continuously in a fashion consistent with progressive 2D \rightarrow 1D confinement. The last step, nD \rightarrow 0D, was found in Porous Silicon: as a product of the electrochemical corrosion of crystalline Si, the resulting porous material is composed of Si nanocrystallites (quantum dots), small enough to alter the Silicon vibrational properties so that these 0D confinement effects show in appreciable modifications of the Raman spectra.

Lista de Convenções

Convenções editoriais:

Bibliografia: Identificação por sobrenome do primeiro autor e ano de publicação, citados entre colchetes. Quando o autor possuir mais que um trabalho em um dado ano, estes serão diferenciados, por ordem de aparição, por letras do alfabeto:

[Ribeiro 1996b]

Footnotes: Comentários de rodapé são identificados por símbolos especiais superscritos, que “ze-ram” ao começo de cada capítulo:

comentário*...

Anglicismos: Achou-se melhor evitar a tradução de algumas palavras da língua inglesa que praticamente se tornaram uso comum na área de Física do Estado Sólido, tais como *bulk*, *laser* etc.. Quando passível de tradução, a versão em inglês é citada para fins de comparação.

Convenções matemáticas:

Caracteres em negrito (**L**, **S**): grandezas vetoriais;

Caracteres com acento gráfico (\tilde{X}): matrizes;

Índices $i, j, k, l, m, n, x, y, z$: componentes da grandeza associada, salvo especificação em contrário.

*Os símbolos são, na seqüência: *, †, ‡, §, ¶, ||, **, ††, ‡‡.

Sumário

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Summary	v
Lista de Convenções	vi
Introdução	4
I Campo Elétrico	7
I.1 Introdução	7
I.1.1 Panorama Geral	7
I.2 Nossas Contribuições	10
I.2.1 Histórico	10
I.2.2 Amostras e Aparato Experimental	11
I.2.3 Resultados	13
I.3 Conclusões	22
II Fios Quânticos	25
II.1 Introdução	25
II.1.1 Panorama Geral	25
II.1.2 Amostras Corrugadas	26
II.2 Nossas Contribuições	28

II.2.1	Histórico	28
II.2.2	Amostras e Aparato Experimental	28
II.2.3	Resultados	31
II.3	Conclusões	38
III	Silício Poroso	39
III.1	Introdução	39
III.1.1	Panorama Geral	39
III.1.2	A Luminescência	41
III.1.3	A Morfologia	44
III.2	Nossas Contribuições	46
III.2.1	Histórico	46
III.2.2	Amostras e Aparato Experimental	47
III.2.3	Medidas Iniciais	49
III.2.4	Medidas em Vácuo e/ou Baixas Temperaturas	53
III.2.5	Amostras Conectadas e Desconectadas	55
III.3	Conclusões	66
A	Modelos Macroscópicos: CF e RCC	67
A.1	Introdução	67
A.2	O Modelo RWL	68
A.3	O Modelo CF	69
A.3.1	O Programa	71
A.3.2	Resultados do Modelo CF	73
A.4	O Modelo RCC	82
A.4.1	O Programa	82
A.4.2	Resultados do Modelo RCC	88
B	Modelo Microscópico: LCM	93
B.1	Introdução	93
B.2	LCM Aplicado ao Si-por	95
B.2.1	Cálculo da Matriz Dinâmica	96

B.2.2 O Programa	102
B.2.3 Resultados do Modelo LCM	109
Referências	115

Introdução

As novas estruturas semicondutoras permitem estudar o comportamento de excitações elementares do sólido (elétrons, buracos, fônons etc.) em ambientes de dimensionalidade reduzida. A escolha adequada dos parâmetros estruturais, assim como a aplicação de perturbações externas, permitem ainda realizar uma transição gradual entre nD e $(n - 1)D$. Mais interessante ainda, a dimensionalidade de uma estrutura é diferentemente “enxergada” por excitações diferentes, de tal forma que numa mesma estrutura coexistiriam manifestações de tri e bidimensionalidade, ou em geral, de nD e $(n - 1)D$. Neste trabalho utilizaremos diversas formas de espalhamento de luz para estudar estados quânticos de elétrons, buracos e fônons em microestruturas semicondutoras numa progressão de dimensionalidade cada vez mais reduzida, que nos leva desde 3D até 0D.

No Capítulo I as propriedades ligadas ao coeficiente de absorção óptica de super-redes de InGaAs/GaAs são utilizadas para observar uma transição contínua $3D \rightarrow 2D$ nos estados eletrônicos do material. Devido ao alinhamento particular das bandas na heterojunção InGaAs/GaAs, os elétrons e buracos pesados são progressivamente confinados pela presença de um campo elétrico dc aplicado externamente (ou, às vezes, embutido na própria amostra) enquanto que os buracos leves mantêm seu caráter 3D independentemente da intensidade do campo elétrico.

No Capítulo II o crescimento de heteroestruturas de AlAs/GaAs sobre substratos de GaAs (311)A faz aparecer uma corrugação nas interfaces que pode levar a um comportamento “quase 1D” dos elétrons e buracos do material. Este confinamento é detectado através da anisotropia que ele introduz nas propriedades ópticas do sistema, a qual pode ser utilizada para quantificar a progressão de 2D para 1D.

Finalmente, no Capítulo III a porosidade introduzida no Si por uma corrosão eletroquímica faz aparecer estruturas que diminuem progressivamente a tridimensionalidade do sistema, levando, na fase final do processo, a nanocristais isolados (0D) e passando por etapas intermediárias de dimensão fractal. A transição pode ser observada pelo efeito que produz sobre as vibrações de rede do material; o comportamento destas vibrações nestas estruturas de dimensionalidade reduzida são acompanhadas pelas mudanças que provocam no espectro

A transição progressiva $3D \rightarrow 0D$ descrita acima constitui o assunto desta tese, que foi escolhido para ter uma coerência temática dentro de um conjunto maior de trabalhos que foram desenvolvidos junto ao Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais, no Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp, desde abril de 1988. O conjunto completo destes trabalhos é descrito pelas publicações relacionadas abaixo, em ordem cronológica. Os subconjuntos utilizados na dissertação de Mestrado e nesta tese estão marcados com M (mestrado) ou D (doutorado).

1. **M** \rightarrow "Miniband Dispersion and Franz-Keldysh Oscillations in the Photomodulated Spectra of InGaAs/GaAs Superlattices", F. Cerdeira, C. Vázquez-López, E. Ribeiro, P. A. M. Rodrigues, V. Lemos, M. A. Sacilotti and A. P. Roth, Proceedings of the 19th International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by E. Anastassakis and J. D. Joannopoulos (World Scientific, Singapore 1990), p.1077.
2. **M** \rightarrow "Franz-Keldysh Oscillations in the Photomodulated Spectra of an In_{0.12}Ga_{0.88}As/GaAs Strained-Layer Superlattice", F. Cerdeira, C. Vázquez-López, E. Ribeiro, P. A. M. Rodrigues, V. Lemos, M. A. Sacilotti and A. P. Roth, *Physical Review B* **42**, 9480 (1990).
3. **M** \rightarrow "A Photomodulated Spectroscopy Study of In_xGa_{1-x}As/GaAs Superlattices and Quantum Wells", C. Vázquez-López, E. Ribeiro, F. Cerdeira, P. Motisuke, M. A. Sacilotti and A. P. Roth, *Journal of Applied Physics* **69**, 7836 (1991).
4. **M** \rightarrow "Evidence of Miniband Dispersion in the Photomodulated Absorption Spectra of In_xGa_{1-x}As/GaAs Superlattices", E. Ribeiro, C. Vázquez-López, F. Cerdeira, P. Motisuke, M. A. Sacilotti and A. P. Roth, Proceedings of the 5th Brazilian School on Semiconductor Physics, edited by J. R. Leite, A. Fazio and A. S. Chaves (World Scientific, Singapore 1992), p. 242.
5. **M** \rightarrow "Step by Step Evolution from Franz-Keldysh Oscillations to Stark-Wannier Confinement in an In_{0.12}Ga_{0.88}As/GaAs Superlattice", E. Ribeiro, F. Cerdeira and A. P. Roth, *Physical Review B* **46**, 12542 (1992).
6. **M** \rightarrow "Application of Electromodulated Transmission to the Study of the Electric-Field Dependence of Electronic States in an In_xGa_{1-x}As/GaAs Superlattice", F. Cerdeira, E.

- Ribeiro and A. P. Roth, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, A355 (1993) (Proceedings of the "Seventh Latin-American Symposium on Surface Physics", Bariloche, Argentina 15-20 Nov. 1992).
7. **D** → "Simultaneous Observation of Stark-Wannier and Franz-Keldysh Regimes for Different Type of Carriers in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Superlattices", C. K. Inoki, E. Ribeiro, V. Lemos, F. Cerdeira, P. Finnie and A. P. Roth, *Rapid Communications of Phys. Rev. B* **49**, 2246 (1994).
 8. **D** → "Evolution of the Electronic States of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Superlattices in the Presence of an External dc Electric Field", F. Cerdeira and E. Ribeiro, *Philosophical Magazine B* **70**, 481 (1994).
 9. **D** → "Experimental Evidence of Anisotropy in the E_0 and E_1 Optical Spectra of Corrugated GaAs/AlAs Quantum-Wire Superlattices", E. Ribeiro, F. Cerdeira and A. Cantarero, *The Physical Review B* **51**, 7890 (1995).
 10. "Characterization of Different Length Scales and Periodicities in Ge/Si Microstructures by Raman Spectroscopy: Theory and Experiment", M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira and J. C. Bean, *J. Raman Spectr.* **24**, a ser publicado no número 3/4, março de 1996.
 11. "Linear-Chain Model Interpretation of Resonant Raman Scattering in Ge_nSi_m Microstructures", M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira and J. C. Bean, *Physical Review B*, a ser publicado no número de 15 de maio de 1996.
 12. "Interface Roughness and Periodicities in Ge/Si Microstructures Studies by Experimental and Numerically Simulated Raman Scattering", F. Cerdeira, E. Ribeiro, M. A. Araújo Silva, P. A. Schulz and J. C. Bean, Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-23) Berlin, Julho de 1996, aceito.
 13. **D** → "Experimental and Numerically Simulated Raman Scattering in Photoluminescent Porous Silicon", E. Ribeiro, F. Cerdeira, D. M. Soares, and O. Teschke, *Superlatt. Microstruct.*, submetido (Proceedings of the "Ninth International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices" (ICSMM-9), Liege, Belgium, Julho 1996.

Capítulo I

Campo Elétrico

I.1 Introdução

Neste capítulo discutimos transições $3D \rightarrow 2D$ no comportamento de portadores em superredes, provocadas pela aplicação de um campo elétrico dc. Focalizamos nossa atenção em materiais InGaAs/GaAs pois neles o alinhamento de bandas na heterojunção é tal que origina confinamento quântico para elétrons e buracos pesados, deixando os buracos leves sem confinamento [Vázquez-López 1991]. Escolhendo os parâmetros estruturais das amostras pode-se conseguir uma superrede onde todos os três tipos de portadores exibam caráter $3D$; aplicando um campo elétrico externo controlável pode-se reduzir de forma contínua a dimensionalidade dos elétrons e buracos pesados ($3D \rightarrow 2D$) deixando porém os buracos leves sempre na condição $3D$. Este confinamento é estudado mediante os efeitos que provoca nas diversas funções resposta ligadas ao coeficiente de absorção do material.

I.1.1 Panorama Geral

Os efeitos de um campo elétrico externo \mathbf{F} sobre os estados eletrônicos de um semicondutor podem ser formulados de uma maneira relativamente simples em dois casos extremos [Franz 1958, Keldysh 1958, Wannier 1960, Wannier 1962]. Para campos suficientemente fracos tais que a aproximação de massa efetiva seja válida, os autoestados são repre-

sentados por funções de Airy. Estas funções são delocalizadas e apresentam um espectro de energia contínuo. A natureza oscilatória destas funções de Airy faz com que apareçam oscilações no coeficiente de absorção (em função da energia) e em outras quantidades relacionadas [Lederman 1976, Aspnes 1980]. Estas são conhecidas como oscilações Franz-Keldysh (FK), aparecem acima do gap de energia e seu período é proporcional ao campo elétrico na potência $F^{\frac{2}{3}}$. A aproximação de massa efetiva deixa de ser válida quando o elétron (buraco) é capaz de ganhar energias do campo elétrico que são comparáveis com ou maiores que a dispersão Δ da banda de condução (valência). Neste caso um tratamento tight-binding é o melhor ponto de partida para a discussão do problema. Dentro desta visão, os autoestados agora são discretos e localizados numa escala de comprimento $\lambda = \Delta/eF$. Essa localização se manifesta pela aparição de uma série de picos igualmente espaçados nas constantes ópticas, efeito conhecido como escadas de Stark-Wannier (SW) [Ermin 1987, Mendez 1989]. A validade de cada aproximação é melhor discutida em termos de um campo elétrico efetivo (independente das características das amostras):

$$f = \frac{eFD}{\Delta} = \frac{D}{\lambda}, \quad (I.1)$$

onde D é a periodicidade na direção do campo elétrico. Nestes termos, o regime FK deveria aparecer para $f \ll 1$, enquanto para $f \sim 1$ o formalismo SW seria apropriado para descrever os estados eletrônicos do sólido. Em semicondutores bulk ($\Delta \approx 1$ eV; $D \approx 6$ Å), campos enormes ($F \approx 10^6$ V cm $^{-1}$) seriam necessários para atingir a condição $f \approx 1$. Assim sendo, nenhuma evidência clara de escadas SW existe para estes materiais enquanto que o regime FK tem sido amplamente documentado [Aspnes 1973, Lederman 1976, Aspnes 1980, Sydor 1989]. Por outro lado, em superredes semicondutoras a periodicidade e a dispersão das minibandas podem ser escolhidas de forma a se atingir a condição $f \approx 1$ para campos aplicados relativamente modestos ($F \approx 10^4 - 10^5$ V cm $^{-1}$). Após as primeiras verificações experimentais das escadas SW em superredes de Al $_x$ Ga $_{1-x}$ As/GaAs [Bleuse 1988, Mendez 1988], o regime SW foi estudado através de várias técnicas experimentais [Voisin 1988, Satzke 1991, Schneider 1992]. Cálculos teóricos mostram que interações excitônicas e pequenas flutuações no período da superrede não alteram substancialmente o padrão das escadas SW no regime de campos altos. A primeira observação do regime FK em uma heteroestrutura semicondutora foi feita por Cerdeira *et al.* através de experiências de refletividade e transmissão moduladas em uma superrede de In $_x$ Ga $_{1-x}$ As/GaAs com um campo elétrico interno (built-in) $F \approx 7$ kV cm $^{-1}$ [Cerdeira 1990].

Estes autores encontraram uma estrutura oscilatória que foi atribuída de forma muito clara a oscilações FK. A existência deste regime em superredes não é óbvio, uma vez que oscilações FK apareceriam para campos suficientemente fracos, tais que $f \ll 1$, porém fortes o bastante para evitar localização dos portadores através de interações excitônicas. Assim, sua existência dependeria de um delicado arranjo entre F , D , a energia de ligação e o raio excitônicos. Mais recentemente, outros autores observaram o regime FK em superredes de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ [Schmidt 1994]. A observação do regime FK neste tipo de materiais é complicada, pois o sinal de refletividade da superrede (poços quânticos de GaAs) mistura-se com as fortes oscilações FK provenientes das partes bulk das amostras (substrato, camadas buffer e capping também do mesmo material de poço). Por outro lado, medidas de transmissão realizadas em superredes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ forneceriam informação *somente* da região da superrede (poços de InGaAs), uma vez que a amostra torna-se opaca para energias do feixe incidente maiores que o gap do substrato (GaAs).

Estando a existência do regime FK comprovada, o próximo passo seria aplicar um campo elétrico externo e variá-lo, observando a evolução dos estados eletrônicos em direção ao regime de altos campos (escadas SW). Seguindo esta idéia, realizamos uma série de medidas de transmissão foto e eletromoduladas (fototransmissão, PT, e eletrotransmissão, ET) em uma amostra de $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{As}/\text{GaAs}$ crescida numa configuração p-i-n [Ribeiro 1992]. A estrutura da amostra é tal que a superrede se localiza em uma região de campo elétrico aproximadamente uniforme, que pode ser variado externamente através de uma voltagem de polarização (bias voltage) V_b . Os espectros da transição entre as minibandas de buraco pesado (heavy hole, hh) e elétron mostram uma evolução contínua de oscilações FK para escadas SW, porém o comportamento da transição de buraco leve (lh) não foi estudado. Seu comportamento, entretanto, poderia fornecer informação decisiva sobre o alinhamento de bandas (band-offset). Este alinhamento é normalmente expresso em termos de um parâmetro

$$Q = \frac{\Delta E_c}{\Delta E_c + \Delta E_v^{hh}}, \quad (1.2)$$

onde ΔE_c (ΔE_v^{hh}) é a fração da descontinuidade no fundo (topo) da banda de condução (valência, hh). A separação grande entre os topos das bandas de valência hh e lh introduzida pela tensão elástica biaxial origina potenciais de superrede diferentes para cada um destes

portadores". Para um dado valor de Q , que denominamos Q_0 , o topo das bandas lh nos dois lados da heterojunção estão exatamente alinhados [Vázquez-López 1991]. Isso leva à seguinte situação: se $Q > Q_0$ ($Q < Q_0$) os buracos leves estão confinados nas camadas de GaAs (liga); se $Q \approx Q_0$, estes portadores estão essencialmente livres para se mover através de toda a superrede. A maioria dos estudos por técnicas ópticas sugerem que o valor de Q é sempre maior que Q_0 para esse tipo de heterojunção, resultando num alinhamento levemente tipo II para os buracos leves [Gerard 1989, Reithmaier 1990, Vázquez-López 1991, Arnaud 1992]. Todavia esse perfil para buracos leves é muito raso, de modo que estes portadores estariam praticamente não-confinados [Vázquez-López 1991]. Neste caso, os buracos leves teriam uma dispersão similar ao valor do material bulk ($\Delta_{lh} \sim 1$ eV) e o confinamento SW não deveria ocorrer para esse tipo de portador ($f \ll 1$, sempre). Isto significa que poderíamos imaginar uma situação na qual, com o aumento o campo, a linha hh do espectro de modulação evoluiria de oscilações FK para escadas SW enquanto a linha lh exibiria oscilações FK em ambos os limites de campo.

Outras questões interessantes poderiam ser levantadas com relação à transição entre os regimes FK e SW. Esta ocorreria de forma abrupta ou gradualmente (veremos mais adiante na Figura 1.2 que nossos dados sugerem uma gradualidade) com o aumento de f ? Seriam as regiões de campo encontradas anteriormente [Ribeiro 1992] dependentes das características das amostras, mesmo dentro do sistema InGaAs/GaAs?

1.2 Nossas Contribuições

1.2.1 Histórico

Todo o trabalho que originou as indagações do final da seção anterior constituiu o material de minha Dissertação de Mestrado, defendida em 1993, e detalhes maiores podem

*O alinhamento das bandas, sua dependência com x (a fração molar de In), com a tensão biaxial e a maneira com que esses fatores influenciam na determinação do perfil de potencial para os diferentes tipos de portadores foi revisado por Vázquez-López *et al.* [Vázquez-López 1991] e Cerdeira [Cerdeira 1993]. As dispersões das minibandas foram calculadas a partir destes perfis de potencial usando um modelo Kronig-Penney escalar, como explicado nos dois trabalhos citados acima.

ser encontrados lá [Ribeiro 1993]. Na tentativa de elucidar algumas destas questões, experimentos posteriores foram realizados [Inoki 1994] e constituem o corpo deste capítulo. No que segue, após uma breve discussão de nosso trabalho anterior [Ribeiro 1992], examinaremos resultados de experiências de PT e fotoluminescência de excitação (photoluminescence excitation, PLE) em duas superredes diferentes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ com campos elétricos internos ($F \approx 2 - 5 \text{ kV cm}^{-1}$) e parâmetros estruturais tais que a dispersão da minibanda de elétron possui uma largura de 29 meV em uma amostra e 4 meV na outra. Isso resulta em um campo elétrico efetivo que vale $f \approx 0,13$ e $f \approx 2,00$, respectivamente. A minibanda hh é sempre estreita ($\Delta_{hh} \leq 2 \text{ meV}$), de modo que a função de onda destes portadores está sempre confinada a um único poço pelo campo. Por outro lado, se o buraco leve é essencialmente não-confinado pelo potencial da superrede, estes portadores estão sempre no regime FK ($f \ll 1$). Isto é exatamente o que vimos em nossas experiências; nossos resultados não só confirmaram a possibilidade de observação dos regimes FK e SW simultaneamente em uma mesma amostra mas também apresentaram evidência experimental direta que o lh nesses materiais não está confinado. Comparação entre dados de PLE e PT mostraram que, embora as escadas SW sejam observadas com extrema clareza em medidas dc de funções resposta relacionadas com o coeficiente de absorção, as oscilações FK são observadas nestas quantidades com muita dificuldade [Cerdeira 1990]. Isto faz com que a espectroscopia de modulação seja extremamente útil no estudo deste regime de campo, bem como da transição de FK para SW [Ribeiro 1992]. Um artigo de revisão recente sobre oscilações FK [Shen 1995] reserva uma seção para comentar todos estes trabalhos que constituem nossa contribuição na área de efeitos de campo elétrico em superredes semicondutoras.

1.2.2 Amostras e Aparato Experimental

As amostras utilizadas neste Capítulo foram duas superredes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ crescidas por epitaxia de feixe molecular (molecular beam epitaxy, MBE, amostra B) ou epitaxia de feixe químico (chemical beam epitaxy, CBE, amostra C) sobre substratos semi-isolantes de GaAs (100). Os parâmetros estruturais das amostras estão listados na Tabela I.1 e foram determinados por difração de raios-X. O estado de tensão elástica destas estrutu-

ras foi medido por espalhamento Raman [Iikawa 1988a, Iikawa 1988b] e fotorrefletância (PR) [Venkateswaran 1990, Inoki 1994]. As duas amostras diferem consideravelmente na fração molar de In (Tabela I.1), estados de tensão e períodos, o que faz com que a largura da dispersão da minibanda de elétron passe de 4 meV na amostra B a 29 meV na C. A amostra utilizada em nossos experimentos prévios [Ribeiro 1992] é uma superrede do mesmo material das outras, crescida por deposição de vapores químicos de organo-metálicos (metalorganic chemical vapour deposition, MOCVD) sobre um substrato (100) dopado com Si. Os 15 períodos de superrede (protegidos por camadas espaçadoras de GaAs intrínseco com 600 Å de espessura) foram crescidos sobre uma camada buffer de GaAs n^+ e cobertos por um capping de GaAs p^+ , formando uma configuração p-i-n. Um filme semitransparente de 80 Å de Ni foi depositado na superfície frontal; por meio de contatos aplicados neste filme e no substrato a modulação e a voltagem de polarização V_b foram aplicadas. Esta amostra foi rotulada como A e suas principais características estão listadas na Tabela I.1.

As experiências de PT e ET foram realizadas com as amostras imersas em Nitrogênio líquido (77 K). O arranjo experimental para estas medidas é padrão [Cerdeira 1993]; a fotomodulação foi produzida pelo feixe de um laser de He-Ne Oriel 79309 atenuado por filtros de densidade óptica neutra e interrompido mecanicamente por um chopper SR540 a uma frequência de 200 Hz. A luz monocromática transmitida pela amostra foi detectada por um fotodiodo EG&G HUV1100BQ e analisada por um amplificador sintonizável (lock-in) PAR124A. As saídas do fotodiodo (T) e do lock-in (ΔT) foram registradas por um microcomputador, que também controlou o experimento. No caso de eletromodulação, utilizamos uma fonte de tensão HP 6236B (V_b) em conjunto com um gerador de funções também da HP (modulação ac) em lugar do laser e do chopper. As experiências de PLE foram realizadas com as amostras imersas em Hélio líquido superfluido (2 K). Um laser sintonizável de Ti:Safira (~ 7 mW) foi utilizado como fonte de excitação enquanto que a luz emitida foi analisada por um monocromador duplo SPEX, fotomultiplicadora S1 e contador de fótons Ortec 9315. O monocromador foi deixado fixo na posição da luminescência da amostra e a energia do feixe laser incidente foi variada através de um motor de passo controlado por um microcomputador, que a exemplo das medidas de modulação também controlou a aquisição de dados.

Tabela I.1: Características principais das amostras utilizadas neste Capítulo: fração molar x de In, espessuras d_1 (barreira, GaAs) e d_2 (poço, InGaAs), número n de períodos e a tensão elástica ϵ . A amostra A foi crescida em configuração p - i - n .

Amostra	x	d_1 (Å)	d_2 (Å)	n	$10^2 \epsilon$	
					GaAs	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
A	0,120	50	50	15	0	-0,86
B	0,195	120	46	30	0,19	-1,19
C	0,090	50	50	10	0	-0.65

I.2.3 Resultados

Primeiramente descreveremos brevemente os resultados anteriores [Ribeiro 1992] de evolução contínua dos estados eletrônicos em função do campo elétrico aplicado na amostra A, de forma a situar melhor o leitor no assunto, e em seguida apresentaremos os resultados das amostras B e C.

A Figura I.1 mostra espectros de ET da amostra A para vários valores da voltagem de polarização (V_b) [Ribeiro 1992]. Estes espectros mostram regiões distintas:

- (i): uma região de campo zero ou muito pouco intenso, onde as estruturas ópticas têm origem em transições entre as minibandas de valência e de condução [Figura I.1(a)];
- (ii): uma região onde as oscilações FK são observadas claramente [Figura I.1(b)];
- (iii): uma região de campos intensos onde se observa a formação das escadas SW [Figura I.1(d)-(f)].

Entre as regiões (ii) e (iii) os dados experimentais não podem ser entendidos facilmente em termos destas aproximações FK e SW. Esta divisão se faz ainda mais evidente na Figura I.2(a), que mostra a posição em energia das formas de linha associadas com as transições hh . Há apenas uma estrutura com energia praticamente constante nas regiões I e II na Figura. Na região III a energia desta estrutura começa a aumentar com o aumento do campo elétrico e finalmente a mesma se separa em três transições (escadas SW) na região IV. O campo elétrico F pode ser inferido nas regiões II e IV através do comportamento conhecido das oscilações FK

e das escadas SW. No primeiro caso, a posição em energia dos máximos e mínimos consecutivos no espectro da Figura I.1(b) devem obedecer à equação:

$$E_n = E_0^{SR} + \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{8\mu} \right)^{\frac{1}{3}} X_n \quad n = 1, 2, \dots, \quad (I.3)$$

com

$$X_n = \left(\frac{3\pi(n-1/2)}{2} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (I.4)$$

onde e é a carga eletrônica, μ é a massa efetiva reduzida para as transições ópticas e E_0^{SR} é a energia da transição hh para uma superrede em ausência de campos elétricos. No caso das escadas de SW, a estrutura excitônica única da transição E_0 deveria se desmembrar em um multipletto cujas componentes estão localizadas em energias dadas por:

$$E_n = E_0^{PQ} + neFD \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (I.5)$$

onde E_0^{PQ} é o valor da transição hh para um poço quântico simples. As tendências regidas pelas equações (I.3) e (I.5) podem ser vistas, para diferentes regiões de campo, nos quadros inseridos da Figura I.2(a). Os valores de campo obtidos desta maneira estão graficados em função de V_0 na Figura I.2(b). De posse destes valores, quatro regiões de campo podem ser destacadas em termos de seus correspondentes limites do campo efetivo:

- (a) $0 \leq f \leq 0,08$ define um regime no qual as linhas espectrais têm origem em transições entre minibandas, modificadas pela interação excitônica;
- (b) $0,08 < f \leq 0,21$ define o regime FK de campos intermediários, onde a aproximação da massa efetiva ainda pode ser utilizada;
- (c) $0,21 < f \leq 0,29$ é uma região na qual a aproximação de massa efetiva não é mais válida, porém as funções de onda não estariam ainda tão localizadas quanto necessário para serem bem descritas pelo formalismo SW;
- (d) $f > 0,3$ define o regime de validade da representação SW e pode-se observar o progresso desde a formação das escadas SW até o confinamento total das funções de onda em um único poço quântico.

Estes resultados deixam em aberto questões sobre a universalidade do significado destas regiões de campo efetivo, mesmo dentro de uma dada família de superredes, e sobre sua dependência com parâmetros tais como tensão elástica, rugosidade da interface e densidade

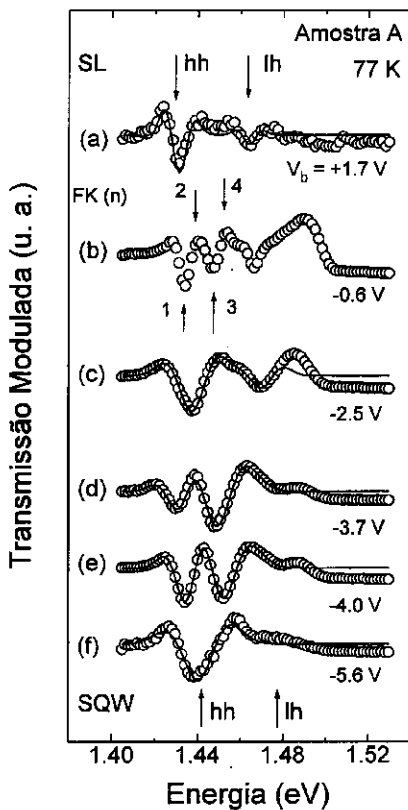


Figura I.1: Espectros de transmissão eletromodulada da amostra A para cada região de voltagem V_b .

de defeitos. Uma manifestação deste problema pode ser visto nas Figuras I.1(b) e (c), onde uma linha de absorção muito intensa aparece em energias aproximadamente 40 meV abaixo do gap do GaAs. Esta linha aparece consistentemente em amostras crescidas por MOCVD e foi identificada anteriormente [Vázquez-López 1991]. Porém neste caso sua presença impossibilita o estudo da evolução das transições lh em função do campo, de forma que amostras crescidas por outros métodos e com parâmetros estruturais diferentes poderiam ser estudadas à luz do que acabamos de discutir[†].

Na Figura I.3 mostramos o espectro de PT da amostra B [Inoki 1994]. Dois tipos distintos de estruturas aparecem no espectro. Aquele na região de mais baixa energia foi associado com transições hh e o de mais alta energia com transições lh [Vázquez-López 1991]. A estrutura hh possui forma de linha que pode ser descrita por uma superposição de formas de linha de terceira derivada (third derivative line shapes, TDLS) [Pollak 1991, Cerdeira 1993]; portanto, concluímos que existem três transições pouco espaçadas entre si na região onde uma única transição hh deveria existir. A segunda estrutura possui a forma clara das oscilações FK [Cerdeira 1990, Ribeiro 1992]. Os máximos e mínimos alternados destas oscilações são bem descritos pela equação (I.3), como pode ser visto no inset da Figura I.3(b). Deste gráfico obtemos um valor para a transição lh [$E(lh) = 1.419$ eV] que coincide exatamente com o que foi calculado através de um modelo de função envelope com $Q = 0,61$. Este valor de Q é ligeiramente maior que Q_0 para esta amostra (vide Tabela I.2). A inclinação do ajuste mostrado no inset é consistente com a presença de um campo elétrico interno (built-in) de $3,7$ kV cm^{-1} (vide Tabela I.2). Concentremos nossa atenção agora na Figura I.3(a). Nela vemos que, em vez de uma série de oscilações com decaimento exponencial, temos uma superposição de três TDLS igualmente espaçadas. A linha central, mais intensa, é flanqueada por duas satélites igualmente espaçadas de menor amplitude (40% e 10% da intensidade da linha central para as linhas à sua direita e à sua esquerda, respectivamente). Uma vez que já estabelecemos a existência de um campo built-in, este tripleto é atribuído à formação de escadas SW associadas à transição hh . Essa interpretação é consistente com os dados previamente discutidos, uma vez que a dispersão da minibanda do elétron (buraco pesado) é 4 meV (0 meV), o que se traduz

[†]Isto não foi passível de realização uma vez que o crescedor abandonou essa linha de crescimento e dedicou-se a dispositivos. Posteriormente à publicação de nossos trabalhos outros autores retomaram esta questão. Seus resultados serão discutidos brevemente no final da seção I.3

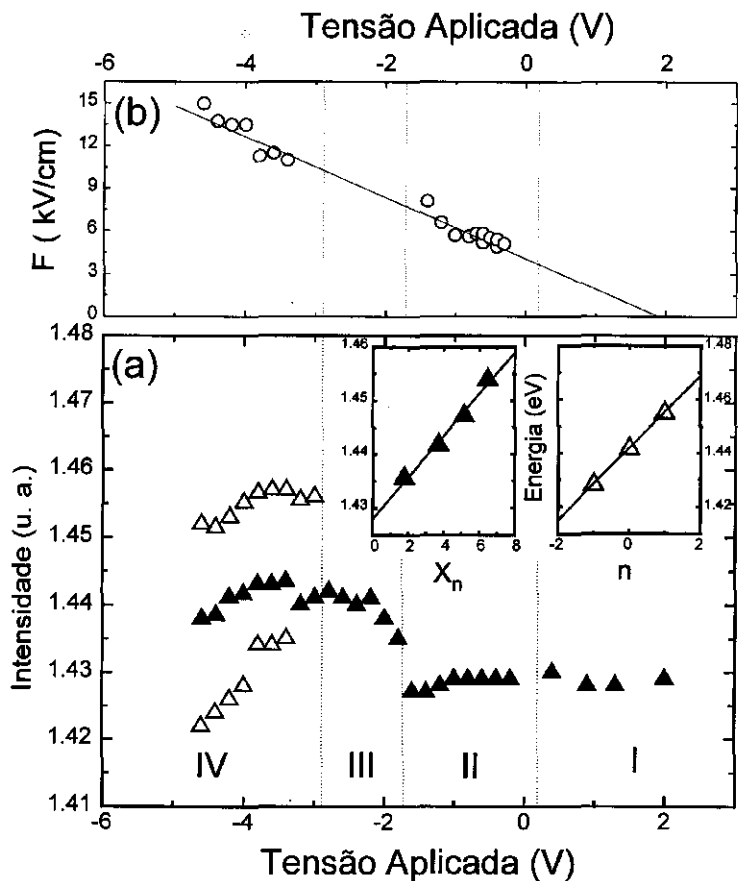


Figura 1.2: (a) Energias de transição em função de V_b ; (b) campo elétrico em função de V_b . Os quadros inseridos são ajustes experimentais com as equações (1.3) e (1.5) para os respectivos regimes de campo elétrico.

por um campo efetivo $f_e = 2,00$ ($f_{hh} \rightarrow \infty$). Assim a situação física nesta amostra é tal que os elétrons e buracos pesados estão confinados pelo campo elétrico, enquanto que os buracos leves não se encontram confinados devido ao quase alinhamento de sua banda na heterojunção (Q próximo de Q_0). A consistência desta interpretação é mostrada pelo inset da Figura I.3(a), onde o ajuste das energias experimentais é feito mediante a equação (I.5) e o campo elétrico obtido é similar ao obtido anteriormente do ajuste FW (Tabela I.2). A pequena diferença entre os valores pode ser atribuída a incertezas na escolha das massas efetivas apropriadas para o buraco leve[†] na equação (I.3). Este valor é afetado tanto pela composição da liga quanto pela tensão (que mistura estados de lh com os de spin-órbita), e variações na escolha da massa efetiva pode fazer com que os dois valores coincidam.

Na Figura I.4 mostramos um espectro de PT da amostra C. Aqui, ambas regiões hh e lh apresentam oscilações FK. O gráfico dos máximos e mínimos alternados destes conjuntos de oscilações ajustados em termos da equação (I.3) podem ser vistos no quadro inserido. Estes ajustes fornecem energias das transições hh e lh que concordam exatamente com os valores calculados para $Q \approx Q_0 = 0,57$ (vide Tabela I.2). Os valores de campo elétrico obtidos das inclinações das duas retas concordam entre si quando levamos em conta a incerteza das massas efetivas discutidas acima. Esta interpretação é consistente uma vez que neste caso a dispersão da minibanda de elétron (buraco pesado) é maior: 29 meV (2 meV); isto resulta em um campo efetivo $f = 0,13$ ($f = 1,90$) para os elétrons (buracos pesados). Assim, a situação física neste caso seria a de buracos pesados confinados em um único poço pela ação do campo elétrico enquanto que buracos leves e elétrons estão livres para ser acelerados por este campo e dar origem às oscilações FK.

O resultado combinado das amostras B e C mostra que o buraco leve pode ser considerado como não-confinado em ambas. Uma vez que estas diferem muito em fração molar de In e nos outros parâmetros estruturais, o resultado favorece enormemente a sugestão feita por Vázquez-López *et al.* que o descasamento das bandas nestes materiais é tal que o topo das bandas de valência de buracos leves está sempre alinhado (ou quase) nos dois lados da heterojunção ($Q \approx Q_0$). Isto é claramente demonstrado pelo fato de que, embora os elétrons estejam em dois regimes opostos nestas amostras (SW para a amostra B e FK para a C), os

[†]Chegamos a esse valor de campo usando o valor da massa efetiva de buraco leve para o GaAs bulk, $m_{lh} = 0,087m_0$.

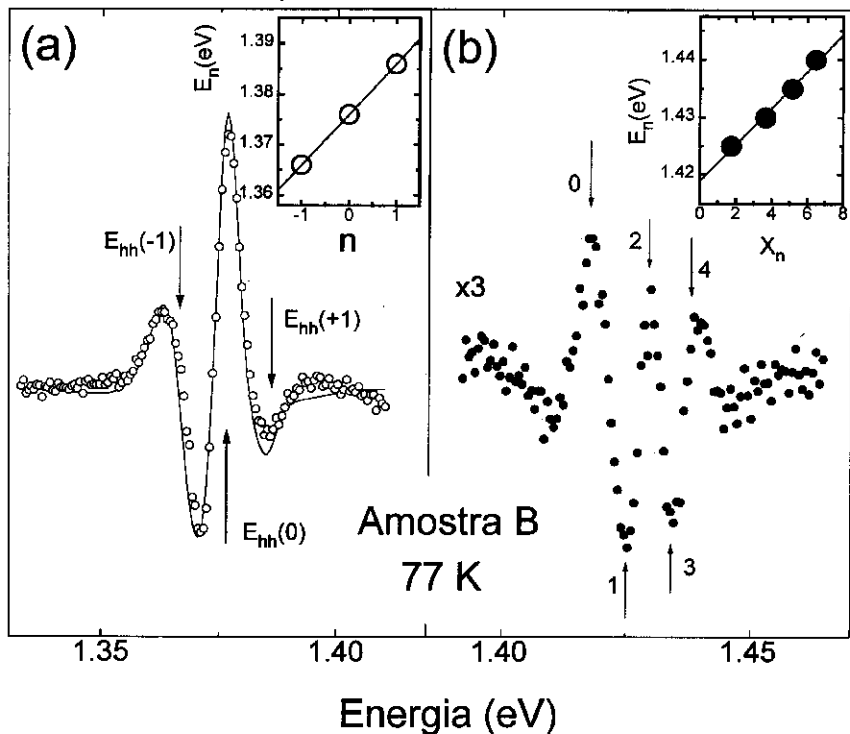


Figura I.3: Espectro de PT da amostra B. (a) Região de energia da transição hh , onde os pontos abertos são os dados experimentais e a curva contínua é o resultado do ajuste com três TDLS. O inset mostra a descrição das energias deste ajuste em termos da equação (I.5). (b) Região de energia da transição lh , onde os pontos cheios são os dados experimentais e os máximos e mínimos consecutivos das oscilações FK estão indexados. O inset mostra a descrição das energias destacadas em termos da equação (I.3).

Tabela I.2: Energias das transições, descasamento de bandas e campos elétricos internos para as amostras B e C.

Amostra	E_0 (eV)				F (kV cm $^{-1}$)	
	hh	lh	Q	Q_0	hh	lh
B	1,376	1,419	0,61	0,56	4,8	3,7
C	1,439	1,470	0,57	0,57	3,8	2,2

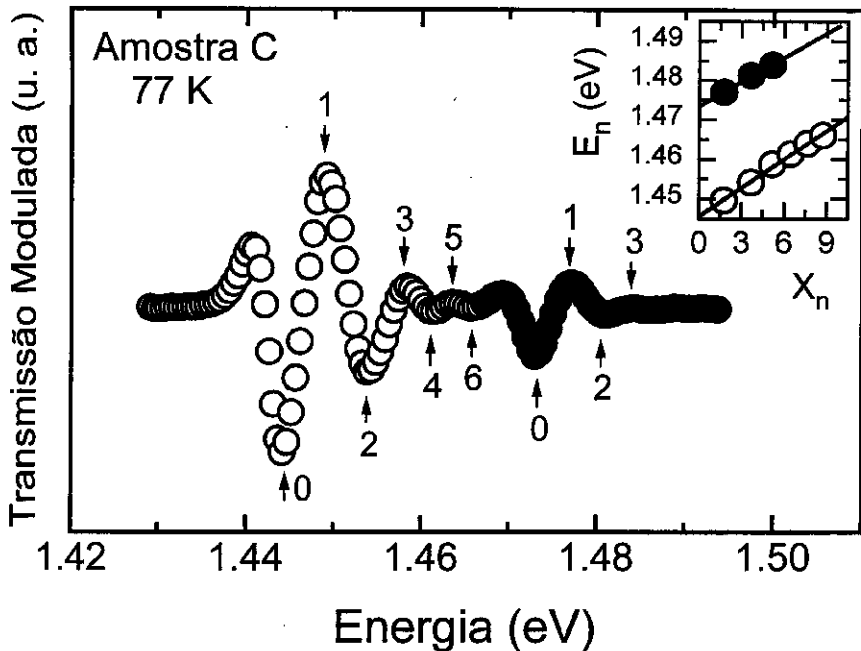


Figura I.4: Espectro de PT da amostra C. Pontos abertos indicam a região da transição hh enquanto que pontos fechados indicam a da transição lh . Os máximos e mínimos alternados desses dois conjuntos de oscilações estão indicados por setas e suas energias estão graficadas e ajustadas pela equação (I.3) no inset.

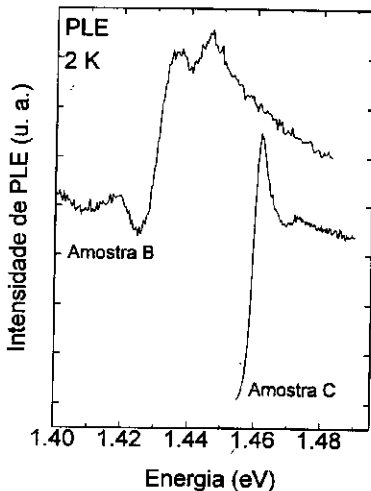


Figura I.5: Espectros de PLE para as amostras B e C na região da transição hh .

buracos leves estão sempre no regime FK.

A interpretação da espectroscopia de modulação sempre implica em uma análise complexa de forma de linha, que depende das premissas físicas sobre o mecanismo da modulação. Assim, enquanto as oscilações FK nas Figuras I.3(b) e I.4 são inconfundíveis, as escadas SW na Figura I.3(a) são menos claras visualmente e sua identificação depende de ajustes com formas de linha teóricas. Para checar a auto-consistência de nossa interpretação, realizamos experiências de PLE com as duas amostras. O espectro de PLE é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra. Os resultados destas experiências podem ser vistos na Figura I.5. O espectro da amostra C mostra a linha bem definida do éxciton (largura à meia altura de 10 meV) seguida por uma função degrau relacionada com o continuum da transição hh [§]. Em contraste, o espectro da amostra B apresenta-se claramente dividido em três linha excitônicas, confirmando a existência do tripleto SW no hh nesta amostra. Retornando à amostra C, é possível decompor seu espectro de PLE em três componentes: uma linha excitônica bem definida (forma de linha Gaussiana

[§]A transição de buraco leve não foi estudada por estar localizada em região além do alcance do conjunto de espelhos de nosso laser Ti:Safira.

ou Lorentziana), uma função degrau alargada e algumas flutuações remanescentes em torno deste degrau. Tal decomposição está ilustrada nas Figuras I.6(a) e (b), onde as curvas sólidas e tracejadas são o resultado destes ajustes e os pontos abertos são os dados experimentais. O espectro original é mostrado na Figura I.6(a) enquanto a Figura I.6(b) mostra os dados experimentais menos o éxciton Gaussiano; a Figura I.6(c) apresenta o resultado final após a subtração da função degrau. Este padrão final, com base em nosso conhecimento prévio, pode ser identificado como oscilações FK. A comparação entre as Figuras I.5 e I.6 ilustra um ponto: enquanto a identificação das escadas SW é relativamente direta em quantidades de relacionadas ao coeficiente de absorção [Mendez 1988], as oscilações FK só se mostram claramente em medidas de espectroscopia de modulação. Mesmo assim, se as partes bulk da amostra contribuem com suas próprias oscilações na região de interesse, a identificação da origem de cada conjunto torna-se muito difícil (por exemplo, é o que acontece com os dados de Voisin *et al.*). Isto deve explicar por que demorou-se tanto em obter evidências experimentais do regime FK em superredes, comparada com a rápida verificação da formação das escadas SW. Outro ponto levantado pela Figura I.6 é que as oscilações FK estão presentes mesmo quando o éxciton não está ionizado. Isto é verdade para semicondutores bulk [Lederman 1976] onde tanto o elétron como os buracos são acelerados pelo campo. É menos evidente que isto deveria ser verdade em uma superrede, onde o buraco pesado é totalmente localizado mesmo para campos pouco intensos por causa de sua minibanda praticamente sem dispersão.

I.3 Conclusões

Nas discussões acima, tratamos vários pontos de interesse relativos às superredes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ e a dependência de seus estados eletrônicos em função de um campo elétrico externo.

Nossos resultados favorecem especulações prévias a respeito do descasamento de bandas para esta heterojunção [Vázquez-López 1991]. Em particular, confirmou-se que a banda de buraco leve dos materiais se alinham praticamente sem descontinuidade, independentemente da fração molar de In e do estado de tensão elástica das camadas.

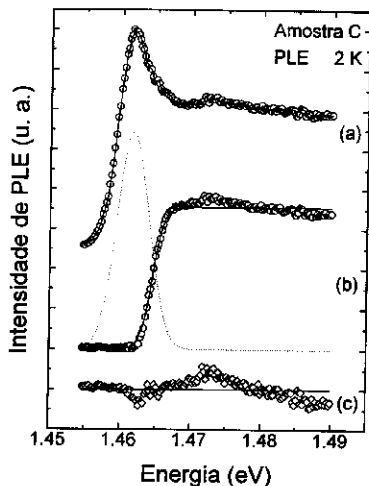


Figura 1.6: Detalhe do espectro de PLE da amostra C em que o espectro é ajustado com um éxciton Gaussiano (com largura de linha de 10 meV) e com uma função degrau alargada, mostrando: (a) ajuste geral; (b) a subtração do éxciton Gaussiano (este é graficado em linha tracejada); (c) a subtração da função degrau. Os pontos abertos são os dados experimentais, as curvas representam os ajustes.

Em acréscimo, a existência simultânea dos dois tipos de regimes (FK e SW) em superredes é mostrada de forma clara; nota-se que os dois portadores podem se encontrar sob diferentes regimes na mesma amostra.

A universalidade das regiões de campo efetivo para cada regime ainda era uma questão em aberto quando concluímos nossos trabalhos. Novas amostras poderiam ser crescidas para estudar melhor este regime. Porém a linha de crescimento do Prof. A. P. Roth (Institute for Microstructural Devices, National Research Council, Canadá), que havia fornecido as amostras anteriores, foi redirecionada e não foi possível obter mais amostras deste tipo. Também a rugosidade e as imperfeições das interfaces neste material tensionado alarga as linhas e amortece as oscilações, de modo que o número de máximos e mínimos FK nunca foi maior que 8 e as escadas SW apresentaram no máximo $n = \pm 2$ satélites. Posteriormente a nossos trabalhos, e por eles motivados, outros autores fizeram experiências semelhantes em AlAs/GaAs com qualidade de interface muito superior, permitindo-lhes observar espectros ricos em oscilações estreitas [Schmidt 1994]. Com isso se fez possível o estudo detalhado da região de transição entre os regimes FK e SW. Utilizando uma teoria que inclui efeitos excitônicos [Linder 1993], os autores concluíram que as oscilações FK e as escadas SW coexistem no regime intermediário, o que leva à complexidade das formas de linha observadas (e à dificuldade de interpretação de nossos dados com respeito a essa região de campo efetivo).

Capítulo II

Fios Quânticos

II.1 Introdução

Neste capítulo exploramos a transição $2D \rightarrow 1D$ que se pode induzir em alguns materiais pela formação de fios quânticos. Para este fim, estudaremos as sutis anisotropias que este confinamento lateral produz nas propriedades ópticas do sistema.

II.1.1 Panorama Geral

Estruturas 1D e 0D têm despertado considerável interesse desde a década de 80 devido ao seu potencial para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos [Schmitt-Rink 1987]. Os fios e pontos quânticos (quantum wires, QW, e quantum dots, QD) permitem programar as propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores pela escolha dos tamanhos das nanoestruturas e isto é de grande interesse não só para as aplicações tecnológicas mas também para a pesquisa básica. No entanto, devido ao caráter nanométrico que se deseja atingir, é necessário estabelecer métodos de fabricação isentos de defeitos que possam comprometer a eficiência destas estruturas. Muitas técnicas são utilizadas para obter QW e QD, com tamanhos que vão desde $1 \mu\text{m}$ a 30 nm, conforme desejado. A litografia de alta resolução por feixe de elétrons tem sido utilizada em conjunto com técnicas de corrosão “secas” (dry etching) [Miller 1994]. Porém estes processos “secos” induzem muitos defeitos, não possibilitando uma correlação direta en-

tre o tamanho geométrico das estruturas com os efeitos de quantização. Técnicas de corrosão “úmidas” (wet etching) evitam estes defeitos induzidos [Ils 1994] porém a eficiência quântica de estruturas de corrosão profunda é degradada consideravelmente pelas recombinações não-radiativas nas superfícies corroídas. De todas as técnicas possíveis, as mais promissoras (e que vêm recebendo maior atenção ultimamente) são o crescimento preferencial sobre substratos onde um padrão foi implantado por litografia ou corrosão [Fujikura 1994, Freund 1995, Gréus 1994] (geralmente crescendo fios em ranhuras com perfil triangular) e o crescimento de estruturas baseadas na reorganização espontânea de superfícies de baixa simetria através da minimização da energia superficial. Neste último campo, R. Nötzel vem desenvolvendo inúmeros trabalhos que vão desde o crescimento de superredes de fios quânticos (QWSL) sobre substratos (311)A [Nötzel 1991] até os mais recentes arranjos periódicos de QD sobre substratos (311)B [Nötzel 1994b, Nötzel 1995]. As QWSL consistem em superredes cujas interfaces se apresentam corrugadas na forma de um telhado ondulado com periodicidade muito pequena (32 Å). Esta estrutura em particular atraiu a atenção da comunidade científica nestes últimos anos e será tratada neste Capítulo. A seguir discutiremos brevemente sobre estas superredes corrugadas e apresentaremos então nossas contribuições na área.

II.1.2 Amostras Corrugadas

No começo da década de 90, Nötzel *et al.* comunicaram a obtenção das primeiras amostras corrugadas, sintetizadas diretamente sem auxílio de litografia [Nötzel 1991]. Os autores, trabalhando com epitaxia de feixe molecular (molecular beam epitaxy, MBE), utilizaram substratos de GaAs com orientações de baixa simetria [(211), (311) etc.] e condições normais de crescimento. Estas superfícies (211) e (311) quando planas possuem energia livre alta e uma das possíveis transformações de uma superfície instável é o facetamento, onde a superfície se rearranja em uma estrutura de vales e montanhas a fim de minimizar sua energia livre. Já é conhecido desde a década de 80 que o facetamento de um cristal homogêneo resulta em uma corrugação da superfície [Marchenko 1981, Chadi 1984]. Nötzel *et al.* observaram o processo de facetamento de forma dinâmica e *in situ* através de difração de elétrons de alta energia (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) durante o crescimento

de superredes de AlAs/GaAs sobre substratos (111), (211) e (311) de GaAs; posteriormente, as amostras foram verificadas por microscopia de transmissão de elétrons com alta resolução (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) [Nötzel 1991, Nötzel 1992a]. Dentre os casos possíveis de rearranjo topográfico, foram observados degraus periódicos formados sobre superfícies (331) e (110), pirâmides simétricas sobre (111), pirâmides assimétricas em uma direção sobre (211) e pirâmides assimétricas em duas direções sobre (210) [Nötzel 1992b]. Além destas, a configuração mais interessante de todas foi a da superfície (311), que ao minimizar sua energia se rearranjou na forma de canais periódicos com leito orientado na direção $[2\bar{3}3]$. A Figura II.1(a) mostra um esquema desta corrugação, cuja topografia assemelha-se a um telhado. Os canais correm na direção $[2\bar{3}3]$ e sua profundidade é de 10,2 Å. A periodicidade na direção perpendicular aos canais é de 32 Å. Na Figura II.1(b) pode-se ver a orientação das superfícies que constituem o canal. Em resumo, formou-se potencial lateral periódico na direção $[0\bar{1}1]$ que poderia dar origem a efeitos de confinamento adicionais aos já existentes devido à periodicidade das superredes em $[311]$ (eixo de crescimento), levando à formação de fios quânticos (confinamento 1D) com dimensões laterais muito menores que aquelas que podem ser obtidas atualmente por litografia. As primeiras experiências de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE) sugerem efeitos de confinamento lateral nestas amostras [Nötzel 1991, Nötzel 1992a, Nötzel 1992b] e, mais recentemente, suas propriedades ópticas e elétricas mostraram-se excelentes mesmo à temperatura ambiente [Nötzel 1994a]. Atualmente já existe uma teoria macroscópica de quase-equilíbrio desenvolvida por Shchukin *et al.* que explica em detalhes a formação da corrugação em heterojunções do tipo apresentado pelas superredes de Nötzel [Shchukin 1995]. Ainda assim, devido às propriedades destacadas anteriormente, gerou-se um grande interesse no estudo deste tipo de heteroestruturas semicondutoras corrugadas.

II.2 Nossas Contribuições

II.2.1 Histórico

Vários autores utilizaram técnicas experimentais diferentes para estudar superredes de AlAs/GaAs crescidas na direção [311]. Como citado na seção anterior, a análise estrutural foi realizada através de RHEED, HRTEM, difração de raios-X, PL e PLE [Nötzel 1991, Nötzel 1992a, Nötzel 1992b, Nötzel 1993]. Vários aspectos do espectro vibracional destas superredes foram estudados por espalhamento Raman convencional e ressonante [Shields 1992, Belousov 1993, Popović 1993, Popović 1994, Shields 1994, Popović 1995] e, teoricamente, por modelos de supercela [Castrillo 1994, Castrillo 1995]. Num trabalho recente, Shields *et al.* observaram estruturas ressonantes relacionadas a algumas transições eletrônicas destas superredes [Shields 1994]. Uma vez que a espectroscopia de modulação é uma ferramenta alternativa e relativamente poderosa para estudar transições interbanda e intersubbanda em microestruturas semicondutoras [Pollak 1991, Cerdeira 1993], nossa contribuição ao assunto foi utilizar a fotoreletância (PR) com feixe de prova polarizado linearmente para observar efeitos de corrugação nas propriedades ópticas de superredes de AlAs/GaAs crescidas na direção [311] [Ribeiro 1995].

II.2.2 Amostras e Aparato Experimental

As amostras utilizadas neste Capítulo foram quatro superredes de AlAs/GaAs crescidas por MBE sobre substratos de GaAs (311)A* [Nötzel 1991, Nötzel 1992a]. Os parâmetros estruturais das amostras foram determinados por difração de raios-X [Nötzel 1992a] e estão listados na Tabela II.1.

As experiências de PR foram realizadas com as amostras imersas em nitrogênio líquido (77 K). O arranjo experimental é padrão [Cerdeira 1993]; a modulação foi produzida pelo feixe de um laser de He-Ne Oriel 79309 atenuado por filtros de densidade óptica neutra

*As amostras foram crescidas pelo Dr. K. Ploog, do Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Alemanha, e nos foram gentilmente emprestadas pelo Dr. Paulo V. Santos, do Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, também da Alemanha.

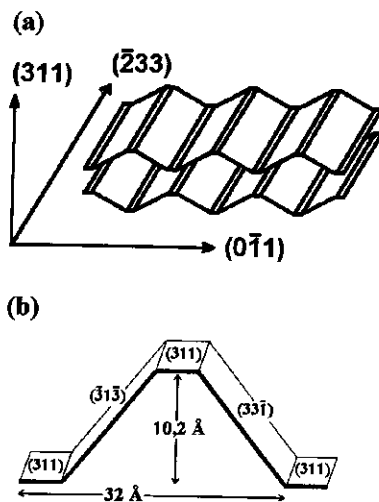


Figura II.1: (a) Perfil da corrugação das interfaces AlAs/GaAs com respeito às direções cristalográficas; (b) rearranjo da interface (311) em termos de uma configuração de menor energia que leva à corrugação das amostras.

Tabela II.1: Parâmetros estruturais das amostras, energias de confinamento (ΔE), intensidades relativas entre lh (so) e hh para as polarizações paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) aos fios, parâmetro de anisotropia e coeficientes similares para os pontos críticos E_1 e $E_1 + \Delta_1$.

amostra	A	B	C	D
$d(\text{GaAs})/d(\text{AlAs})$ (\AA)	66/61	43/47	29/29	24/22
$\Delta E(hh)$ (meV)	96	156	278	338
$\Delta E(lh)$ (meV)	133	211	347	417
$\Delta E(so)$ (meV)	(^a)	(^a)	290	364
$R_{\parallel}(lh)$	8,57	6,67	3,24	4,07
$R_{\perp}(lh)$	6,00	4,40	2,00	2,44
$\alpha(lh)$	0,70	0,66	0,62	0,60
$R_{\parallel}(so)$	(^a)	(^a)	13,75	11,00
$R_{\perp}(so)$	(^a)	(^a)	7,69	3,39
$\alpha(so)$	(^a)	(^a)	0,56	0,31
$R_{\parallel}(E_1)$	1,05	-	0,115	0,19
$R_{\perp}(E_1)$	1,85	-	0,147	0,235
$\beta(E_1)$	1,81	-	1,27	1,24

(^a) Não observada.

e interrompido mecanicamente por um chopper SR540 a uma frequência de 200 Hz. A luz monocromática refletida pela amostra foi detectada por um fotodiodo EG&G HUV1100BQ e analisada por um amplificador sintonizável (lock-in) PAR124A. As saídas do fotodiodo (R) e do lock-in (ΔR) foram registradas por um microcomputador, que também controlou o experimento. Utilizou-se um polarizador de boa qualidade (extinção de uma parte em 10^4) para selecionar a polarização linear do feixe de prova.

II.2.3 Resultados

A Figura II.2 mostra os espectros de PR das quatro amostras na polarização perpendicular aos supostos fios quânticos ($[0\bar{1}1]$). Nas amostras A e B estão presentes duas estruturas. A primeira e mais intensa foi associada com a transição eletrônica da primeira banda de buraco pesado (heavy hole, hh) para a primeira de condução. Em energias ligeiramente maiores, identificamos outra estrutura na região onde uma transição entre a primeira banda de buraco leve (light hole, lh) e a de condução seria esperada. Os espectros das amostras C e D são qualitativamente semelhantes, exceto por uma estrutura adicional por volta dos 2,2 eV, associada com uma transição da banda “split-off” (so) para a de condução. Os valores de energia das transições identificadas nestas amostras estão muito próximas dos valores encontrados por Shields *et al.* com Raman ressonante [Shields 1994].

Para extrair as informações relevantes dos dados experimentais, os espectros foram ajustados com formas de linha de terceira derivada (third derivative line shapes, TDLS) [Aspnes 1980, Cerdeira 1993]. Um exemplo desse procedimento pode ser visto na Figura II.3 para a amostra D, de menor período. Os círculos abertos são os dados experimentais e a linha contínua é o resultado do ajuste com três TDLS. Cada uma destas três componentes foi graficada abaixo dos ajustes totais, sendo deslocadas verticalmente para uma melhor visualização. Embora nenhuma variação nas energias de transição fosse observada com a mudança de polarização do feixe de prova, a intensidade de cada componente se modificou visivelmente, como pode ser observado na Figura II.3. Este procedimento de ajuste foi repetido para as três amostras restantes e as informações relevantes extraídas estão listadas na Tabela II.1. Primeiramente, o confinamento das transições identificadas aumenta monotonicamente com a

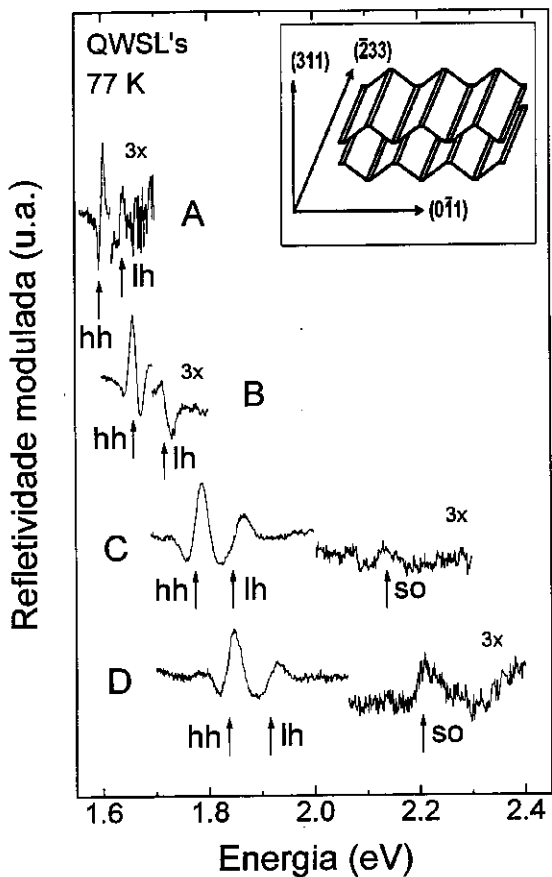


Figura II.2: Espectros de PR das amostras A a D na região de energia do gap fundamental (E_0) do GaAs. Apenas uma das polarizações, $\hat{e} \parallel [0\bar{1}1]$, é mostrada. As setas indicam as transições eletrônicas que originam as estruturas observadas nos espectros. O inset mostra o perfil da corrugação que leva à formação dos fios quânticos.

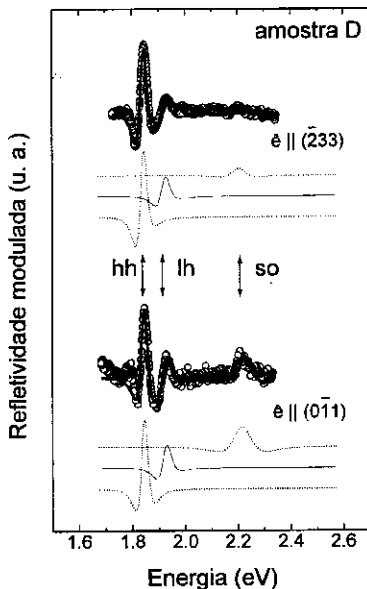


Figura II.3: Ajustes TDLS para as duas polarizações da amostra D. Círculos abertos representam os dados experimentais enquanto que a curva contínua é o resultado de um ajuste com três TDLS. As componentes de cada ajuste estão representadas abaixo de cada espectro experimental, deslocadas verticalmente para melhor visualização.

diminuição do período das superredes, como esperado. Porém devido ao fato do potencial corrugado ser complexo e também a não dispormos de um conjunto de amostras-controle crescidas em substratos (100) para fins de comparação, o grau de confinamento destas transições não pode ser utilizado como forma eficaz de determinar um eventual confinamento lateral produzido pela corrugação. Já a anisotropia óptica observada nas intensidades relativas das transições em cada amostra pode ser um índice que permitiria estimar este efeito. Com esta idéia em mente, nosso primeiro passo foi tomar a razão entre as intensidades da transição hh e da lh (so) para cada polarização,

$$R_{\parallel}(lh) = \frac{I_{\parallel}(hh)}{I_{\parallel}(lh)}, \quad (\text{II.1})$$

onde $I_{\parallel}(hh)$ [$I_{\parallel}(lh)$] é a intensidade da transição hh (lh) para a polarização paralela a $[233]$ (eixo dos fios) provinda dos ajustes TDLS descritos anteriormente. Um coeficiente semelhante $R_{\perp}(i)$ é definido para a polarização perpendicular à direção dos fios, $[0\bar{1}1]$, com $i = lh, so$. Os valores destes coeficientes para as quatro amostras estão listados na Tabela II.1. De posse desses valores, definimos o parâmetro

$$\alpha(i) = \frac{R_{\perp}(i)}{R_{\parallel}(i)}, \quad (\text{II.2})$$

onde $i = lh, so$ e as razões R são dadas por (II.1). Por sua própria definição, o parâmetro de anisotropia α é tal que não sofre de erros na medida absoluta das intensidades para cada polarização, por (II.1). Além disso, $\alpha \equiv 1$ para amostras (100) não-corrugadas (simetria de rotação em torno do eixo de crescimento). Em princípio, superredes (311) deveriam ter constantes ópticas anisotrópicas mesmo em ausência de corrugação, devido à sua simetria monoclinica (grupo espacial B_g). A intensidade desta anisotropia seria maior à medida que o período das amostras decrescesse. Entretanto, evidências experimentais de Brandt *et al.* sugerem que esta anisotropia intrínseca é muito pequena [Brandt 1993]. Estes autores cresceram estruturas (311) não-corrugadas (monitoração dinâmica através de RHEED) e não observaram qualquer traço desta anisotropia ($\alpha \sim 1$). Por outro lado, a corrugação e o decorrente confinamento lateral deveriam produzir valores de α menor que a unidade para a transição lh . Isto pode ser entendido da seguinte forma: no caso extremo de confinamento lateral por paredes infinitas (fio perfeito isolado), o eixo de quantização do momento angular seria fixado ao longo da direção de confinamento, $[0\bar{1}1]$. Assim, a transição hh para os espectros tomados com essa polarização tornar-se-ia proibida, levando a $\alpha(lh) \rightarrow 0$. Isso acontece porque as funções de onda das bandas de condução ($|c\rangle$) e de valência ($|v\rangle$) dos semicondutores tipo diamante e zinc-blend podem ser escritas (para $\mathbf{k} = 0$) como autofunções do momento angular total J , utilizando uma terna de eixos onde z é a direção de quantização de J_z . Neste sistema de coordenadas, escrevemos [Bastard 1989]:

$$|c\rangle = \left| \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2} \right\rangle = i|S\rangle\alpha(\pm); \quad (\text{II.3})$$

$$|v; hh\rangle = \left| \frac{3}{2}; \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|X \pm iY\rangle\alpha(\pm); \quad (\text{II.4})$$

$$|v; lh\rangle = \left| \frac{3}{2}; \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{6}}|X \pm iY\rangle\alpha(\mp) - \sqrt{\frac{2}{3}}|Z\rangle\alpha(\pm); \quad (\text{II.5})$$

$$|v; so\rangle = \left| \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |Z\rangle \alpha(\pm) \pm \frac{1}{\sqrt{3}} |X \pm iY\rangle \alpha(\mp), \quad (\text{II.6})$$

onde α é a parte relacionada ao spin dos portadores. O elemento de matriz da transição óptica é:

$$P^2 = |\langle S|P_x|X\rangle|^2 = |\langle S|P_y|Y\rangle|^2 = |\langle S|P_z|Z\rangle|^2, \quad (\text{II.7})$$

todas as outras combinações $\langle c|P_i|v\rangle$ sendo identicamente nulas. Assim, as transições hh possuem elemento de matriz nulo para a luz incidente polarizada ao longo do eixo de quantização (z). O mesmo argumento se aplica a $\alpha(so)$. Se o confinamento lateral não fosse muito intenso em comparação com o confinamento vertical, esperar-se-ia valores de α menores que a unidade. Na Tabela II.1 pode-se ver os valores de $\alpha(lh)$ e $\alpha(so)$ para as amostras tratadas neste Capítulo. O parâmetro de anisotropia é sempre menor que 1 e decresce monotonicamente com a diminuição do período das amostras. Esta tendência pode ser explicada facilmente em termos da corrugação, uma vez que a anisotropia estrutural de uma amostra corrugada deveria ser mais importante à medida que o período vertical das superredes diminuísse e se tornasse comparável à periodicidade lateral. Em particular, nosso valor de $\alpha(lh)$ concorda muito bem com o que se pode extrair de um dos espectros de PLE de Nötzel *et al.*: $\alpha(lh) = 0,72$, medido sobre a Figura 8(b) do trabalho desses autores [Nötzel 1992a]. Num estudo recente, todavia, Armelles *et al.* atribuem tais anisotropias àquela intrínseca da banda de buraco pesado (hh) na direção $[311]$, reforçada pelo confinamento bidimensional, em detrimento ao efeito de corrugação em si [Armelles 1994]. As conclusões daqueles autores foram baseadas na comparação entre espectros de piezorrefletância (PzR) e cálculos tight-binding de dois poços quânticos estreitos de GaAs (8 e 17 monocamadas de espessura) separados por barreiras espessas de AIAs (58 e 74 monocamadas, respectivamente). Quando traduzimos os resultados da Tabela I daquele trabalho em termos de nosso parâmetro α , o resultado não parece tão bom quanto anunciado. Isto pode ser visto na Tabela II.2, onde listamos os valores experimentais e teóricos deste parâmetro para o poço mais largo de Armelles *et al.* e também os resultados para nossa amostra D, que possui largura de poço idêntica à da outra amostra. A comparação destes valores mostra três coisas: (i) há uma diferença qualitativa entre as duas amostras devido ao comportamento dos α 's; (ii) o parâmetro calculado ignorando a corrugação é sempre maior que o experimental; (iii) nossos valores experimentais de α são ainda menores que os de Armelles *et al.* (mais anisotropia). Em nossa opinião, isto indica que efeitos de corrugação podem ser encontrados até mesmo

Tabela II.2: Comparação entre a anisotropia experimental e calculada de Armelles et al. [Armelles 1994] e a determinada experimentalmente no presente trabalho.

	(AlAs) ₇₄ (GaAs) ₁₇		Amostra D
	Exp.	Teor.	Exp.
$\alpha(Ih)$	0,64	0,70	0,60
$\alpha(so)$	0,75	0,83	0,31

nos dados destes autores. Em acréscimo, cálculos prévios de tight-binding com correção excitônica feitos para nossas amostras sem corrugação fornecem valores $\alpha \sim 1$ em todos os casos [Cantarero 1994, Ribeiro 1995]. Cálculos de função envelope no formalismo de massa efetiva para superredes (311) com interfaces corrugadas foram recentemente desenvolvidos por Li e Xia [Li 1994]. Das Tabelas I e II daquele trabalho podemos notar que para uma superrede 50/50 Å de Al_{0,2}Ga_{0,8}As/GaAs com corrugação temos $\alpha = 0,84$ e para um fio quântico isolado, $\alpha = 0,001$, confirmando as tendências discutidas anteriormente para o nosso parâmetro de anisotropia. De toda estas informações podemos concluir que nossa evidência experimental mostra claramente o tipo de anisotropia óptica que pode ser atribuída a amostras corrugadas. Isto fica ainda mais evidente ao analisarmos a PR polarizada nas regiões dos gaps ópticos de energia mais alta.

A Figura II.4 mostra os espectros de PR de um GaAs bulk e das amostras A e D, em ambas as polarizações (círculos abertos). As curvas contínuas são ajustes TDLS das transições E_1 e $E_1 + \Delta_1$, localizadas nesta região espectral. A amostra A, a mais espessa das superredes, possui intensidades das estruturas E_1 e $E_1 + \Delta_1$ semelhantes às do GaAs bulk, enquanto que na amostra D (período mais curto) uma mudança dramática pode ser observada (vide Figura II.4): a transição E_1 quase desaparece em comparação com sua vizinha. O comportamento anisotrópico também é nítido entre as duas polarizações para cada amostra. Em analogia com o tratamento anterior para as estruturas do ponto crítico E_0 , definimos

$$R = \frac{I(E_1)}{I(E_1 + \Delta_1)} \quad (\text{II.8})$$

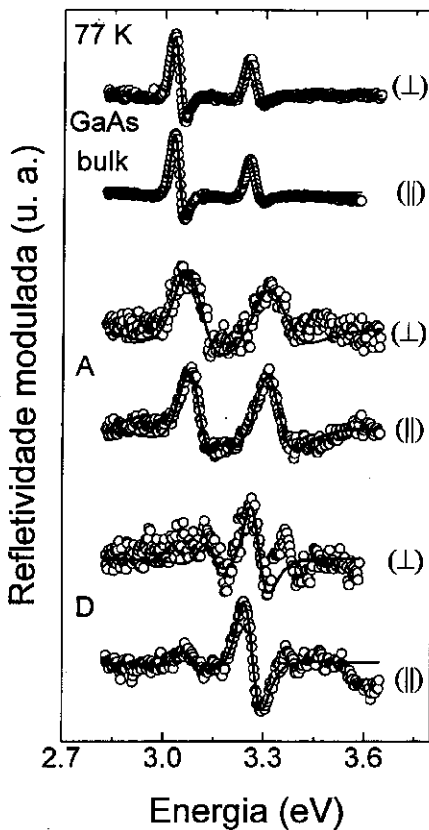


Figura II.4: Círculos abertos representam a PR do GaAs bulk e das amostras A e D para ambas polarizações do feixe de prova (\parallel e \perp aos fios) na região de energia do ponto crítico E_1 . As linhas contínuas são ajustes usando duas TDLS.

para cada polarização e

$$\beta(E_1) = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}}, \quad (\text{II.9})$$

obtendo os resultados listados na Tabela II.1. Como esperado, $\beta = 1$ para o GaAs bulk. Para as amostras A a D, entretanto, $\beta > 1$ e seu valor aumenta com o aumento do período das superredes. Devido à natureza complexa das transições E_1 e $E_1 + \Delta_1$, nenhuma interpretação direta pode ser feita para a anisotropia observada, especialmente porque o confinamento parece não ter uma influência apreciável sobre este tipo de transições [Garriga 1987]. Porém o destacado comportamento anisotrópico observado parece reforçar a hipótese de anisotropia estrutural induzida pela corrugação.

II.3 Conclusões

Os espectros de PR polarizada da série de quatro superredes de AlAs/GaAs crescidas sobre substratos de GaAs (311)A apresentaram comportamento anisotrópico pronunciado nas regiões espectrais das singularidades E_0 , $E_0 + \Delta_0$, E_1 e $E_1 + \Delta_1$. Acreditamos que estes resultados indicam a presença de corrugação nas interfaces das superredes e são consistentes com a existência de fios quânticos ao longo da direção $[\bar{2}33]$.

Capítulo III

Silício Poroso

III.1 Introdução

Neste Capítulo utilizamos o espectro vibracional do Si cristalino para explorar a progressiva redução de dimensionalidade ($nD \rightarrow 0D$) produzida pelo processo de ataque eletroquímico do material. Esta redução de dimensionalidade é traduzida por mudanças no espectro Raman do material que são acompanhadas experimentalmente e teoricamente, utilizando modelos onde o grau de confinamento pode ser acompanhado quantitativamente até sua etapa final.

III.1.1 Panorama Geral

O Silício poroso (Si-por) foi originalmente obtido na década de 50 por A. Uhlir [Uhlir 1956] e, com mais detalhes, por D. R. Turner [Turner 1958], como subproduto ou estágio indesejado num processo de eletropolimento de Silício cristalino em soluções de ácido fluorídrico (HF). Os autores observaram uma mudança de cor na superfície do material produzida pelo processo de corrosão, e Uhlir identificou “furos” que se formavam sob determinadas condições e que *“após corrosão prolongada os furos e suas ramificações formam uma rede complexa de ca-*

vernas abaixo da superfície do Germânio^{2*}. Na década de 70, M. J. Theunissen confirmou que os padrões coloridos eram devidos à formação de uma estrutura porosa no substrato de Silício [Theunissen 1972]; dessa constatação surgiu o nome deste novo material e também iniciou-se uma melhor compreensão do seu processo de formação. Já era conhecido que o HF corrói o Silício a uma taxa baixíssima, algo em torno de alguns nanômetros por hora. Uhlir aplicou uma diferença de potencial entre o eletrólito e o substrato de Silício nele imerso, o que acelerou extremamente o processo de corrosão, tendo como resultado final uma estrutura de poros profundos que é responsável pelas variações de coloração observadas originalmente. Poros medindo alguns nanômetros de diâmetro e microns de profundidade foram obtidos quando as condições de corrosão já estavam bem controladas [Unagami 1978, Beale 1985]. Porém o mecanismo detalhado de formação destes poros ainda não se apresentava completamente entendido. A descrição pictórica mais aceita era que os poros se formam em caminhos preferenciais da corrente elétrica durante o processo de corrosão. Mesmo assim, estudos na década de 80 a respeito de uma possível orientação cristalográfica preferencial dos poros mostraram-se conflitantes [Beale 1985, Tsao 1987, Harsanyi 1987, Chuang 1989]. Dos poucos trabalhos daquela década, criou-se consenso apenas quanto à estrutura básica do Si-por: seja como for o arranjo dos poros, o esqueleto restante de Silício (semelhante a uma “esponja”) mantém a cristalinidade do substrato, com parâmetro de rede ligeiramente expandido em comparação com o Si bulk, expansão esta que aumenta com o aumento da porosidade [Barla 1984, Young 1985].

Pouca atenção foi dada ao Si-por depois de sua descoberta. Na década de 70 ele ainda era considerado um candidato a dielétrico para uso em circuitos integrados de larga escala [Watanabe 1975, Bomchill 1981, Imai 1981]. Experiências de fotoluminescência a baixas temperaturas realizadas por Pickering *et al.* no meio da década de 80 revelaram uma banda de energia acima do gap do Si bulk [Pickering 1984]. O Si poroso, então, passou a figurar na lista dos novos materiais que talvez tornassem viável a tecnologia da optoeletrônica. Num universo de microeletrônica onde o material dominante é o Silício, esta nova área de pesquisa, também chamada fotônica, procurava por materiais baseados em Si que emitissem luz com eficiência quântica[†] maior que a do Si bulk ($\sim 10^{-4}$ %) e, portanto, permitissem a integração monolítica

*Uhlir dedicou seu artigo ao Germânio; os efeitos sobre o Silício são citados no final do trabalho e mostram-se similares.

†A eficiência quântica é definida como o número de cargas elétricas produzidas por fóton absorvido

de uma tecnologia de Si já madura com o processamento de sinais ópticos. Os outros candidatos de que se tem notícia são: camadas tensionadas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, superredes ultrafinas de Ge/Si, centros radiativos em Si bulk (terras raras), moléculas (siloxeno) e polímeros (polisilano) de Si, Silício amorfo hidrogenado, ligas Si-C, Si poroso e SiC poroso. De todos estes, o Si poroso recebeu maior atenção devido à sua propriedade singular de emissão de luz visível com elevada eficiência quântica (1 - 10 %) em temperatura ambiente [Lockwood 1994a]. Nesta última década muito esforço tem sido dirigido ao estudo deste material em particular, principalmente depois do trabalho de Canham, considerado como um marco na área [Canham 1990]. Canham concebeu a idéia de continuar com uma corrosão lenta em HF após o rápido processo eletroquímico. Desta maneira os poros se conectaram progressivamente, produzindo como resultado um arranjo de longos pilares de Si cristalino de diâmetros nanométricos. Este autor observou sinal intenso de fotoluminescência à temperatura ambiente em amostras deste tipo, com os curiosos efeitos de deslocamento do pico de luminescência para o visível e aumento da intensidade da luz emitida conforme o tempo de corrosão lenta aumentava. Tentativamente associada a fenômenos de confinamento quântico, a luminescência observada gerou enorme atividade de pesquisa sobre o Si poroso. Nas próximas seções procuraremos destacar os esforços realizados, por meio de técnicas experimentais, no sentido de desvendar as duas questões maiores a respeito deste material: a origem da luminescência e a morfologia do Si-por.

III.1.2 A Luminescência

A atenção para as destacadas propriedades de emissão luminosa do Silício poroso foi despertada ainda na década de 80, por um trabalho de Pickering *et al.*, onde se observou a baixas temperaturas uma banda de fotoluminescência (PL) a energias maiores que o gap do Si bulk [Pickering 1984]. Esta banda se deslocava a mais altas energias com o aumento da porosidade do material. Porém foi o trabalho pioneiro de Canham que desencadeou a enorme atividade verificada nos últimos anos na área [Canham 1990]. Neste artigo, Canham observou [Shockley 1966]. No caso de emissão luminosa como a luminescência, traduz-se o número de cargas elétricas produzidas como o número de pares elétron-buraco criados que recombinaem emitindo fótons; a eficiência quântica citada no texto deve ser entendida como o número de fótons emitidos por fóton absorvido pelo material.

um intenso sinal de PL à temperatura ambiente em amostras de Si-por na forma de um arranjo de "fios quânticos", obtidas da maneira descrita na seção anterior. O deslocamento para o azul do pico de PL com o progressivo ataque químico (e conseqüente diminuição do diâmetro dos fios) levou o autor a sugerir que a PL observada estava relacionada com os efeitos de confinamento quântico nos fios de Si que constituíam suas amostras de Si-por. De maneira independente, Lehmann e Gösele comunicaram comportamento semelhante na absorção óptica do Si-por [Lehmann 1991], também atribuído à formação de fios quânticos e respectivos efeitos de confinamento. Estes trabalhos geraram um interesse crescente no Si-por e suas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas. Nestes últimos cinco anos várias conferências tiveram como assunto central este material [Lockwood 1994a] e recentemente já se encontram alguns artigos de revisão na literatura sobre sua luminescência [Lockwood 1994a, Gösele 1995, Hamilton 1995]. A seguir faremos um breve resumo dos progressos relacionados com a PL e sua origem.

O deslocamento do pico de PL e da absorção para altas energias com o aumento da porosidade foi o primeiro indício de que efeitos de confinamento quântico poderiam ser responsáveis pela elevada emissão luminosa do Silício poroso [Beale 1985, Canham 1990, Lehmann 1991]. Estudos em função da temperatura mostram de modo geral um deslocamento para o vermelho e um alargamento do pico de PL com o aumento da temperatura, que são consistentes com o comportamento análogo do Si bulk cristalino. Os tempos de vida da PL do Si-por também foram bastante estudados [Lockwood 1994a] e foi observado um decaimento não-exponencial e tempos de vida entre pico e milisegundos. Esse comportamento complexo foi recentemente interpretado com sucesso por Suemoto *et al.* com um modelo baseado em confinamento quântico de pares elétron-buraco [Suemoto 1994]. Embora estes resultados apontem na direção do confinamento como origem da PL no Si-por, o fato da posição e intensidade do pico de PL ser sensível à química da superfície do material possibilitou-se especular origens alternativas para aquele fenômeno. Formação de hidretos [Prokes 1992a, Prokes 1992b, Tsai 1992, Prokes 1993a, Prokes 1993b], compostos baseados em siloxanos [Brandt 1992, Deák 1992, Rosenbauer 1993, Stutzmann 1993] ou estados radiativos de superfície [Xie 1992, Petrova-Koch 1992, Koch 1993] foram recentemente considerados bons candidatos, uma vez que para a obtenção de PL intensa é importante uma passivação adequada da superfície para eliminar ligações pendentes ("dangling bonds"), e isso tem sido feito com Hidrogênio [Tsai 1991, Tischler 1992a, Tsai 1992] ou Oxigênio [Yamada 1992,

Petrova-Koch 1992]. Amorfização da superfície foi suposta recentemente [Friedersdorf 1992, Tessler 1993, Gregora 1994], assim como a possível existência de defeitos em óxidos superficiais [Carlos 1995] também foi cogitada como origem da PL do Si-por. Porém a existência de hidretos de Silício, siloxanos ou óxidos mostram-se mutuamente excludentes visto que em ambos os casos de passivação o Si-por luminesce [Schuppler 1994, Teschke 1995a] e mesmo alguns trabalhos do grupo de Prokes pregam ora hidretos [Prokes 1992a, Prokes 1992b, Prokes 1993a, Prokes 1993b] ora óxidos [Carlos 1995, Prokes 1993c] como a origem da PL, reforçando a contradição acima. Ainda nessa linha, estudos realizados através de técnicas de espectroscopia de infravermelho e Raios-X, entretanto, indicam as sutis diferenças entre os siloxanos e o Si-por, o que praticamente descarta esta explicação para a emissão luminosa do Si-por [Tischler 1992b, Dahn 1994]. Outras experiências de PL com excitação ressonante identificaram estruturas relacionadas com transições indiretas assistidas por fônons em Si nanocristalino, semelhantes ao encontrado para Si bulk porém com o gap aumentado devido ao confinamento [Suemoto 1993, Calcott 1993a, Calcott 1993b]. Estes resultados foram explicados por um modelo que incluiu confinamento quântico [Calcott 1993a, Calcott 1993b] sem a necessidade de recorrer a uma camada superficial desordenada como requerido por outros modelos. Quanto às descrições teóricas da PL, vários cálculos estão presentes na literatura: função envelope [Hybertsen 1994], o de Suemoto descrito acima [Suemoto 1994], e mesmo tight binding [Allan 1995, Hill 1995], todos eles bem sucedidos e tendo como ponto principal a nanocristalinidade do material. A observação de uma estrutura fina na PL do Si-por por 't Hooft *et al.* (decorrente de confinamento de elétrons e buracos em fios quânticos de Si) ['t Hooft 1992] e as recentes experiências de absorção óptica do grupo de Lockwood [Lockwood 1994b, Lockwood 1995] e de Xie *et al.* [Xie 1994] são evidências fortes que impelem-nos a confirmar as sugestões originais de Canham [Canham 1990] e Lehmann e Gösele [Lehmann 1991]: a PL do Silício poroso parece realmente estar relacionada a efeitos de confinamento quântico em estruturas nanocristalinas que compõem este material. Apesar disso, ainda não se compreende a diferença da posição das estruturas de PL e absorção [Lockwood 1994a, Lockwood 1994b] nem foi encontrada evidência de alguma relação quantitativa entre a posição do pico de PL com as dimensões das nanoestruturas do Si-por. Os indícios mais recentes neste último campo mostram-se conflitantes [Lockwood 1994b, Lockwood 1995], de forma que a morfologia do Si-por, não podendo ser claramente determinada por PL ou absorção, vem sendo estudada por diversas outras técnicas experimentais, assunto que trataremos

na próxima seção.

III.1.3 A Morfologia

Ainda na década de 50 a microscopia foi a primeira técnica utilizada para observar a natureza do Si-por. Uhlir usou microscópio óptico comum para evidenciar particularidades do mecanismo de formação dos “furos” [Uhlir 1956] e mais tarde Theunissen [Theunissen 1972], Watanabe *et al.* [Watanabe 1975] e Unagami e Seki [Unagami 1978] mostram fotografias usando microscopia eletrônica de varredura (scanning electron microscopy, SEM) nas quais o caráter poroso deste material pode ser observado com clareza. Técnicas de raios-X e difração de elétrons também foram utilizadas desde então [Turner 1958] e a partir da década de 70 já se sabia da cristalinidade do Si-por através de padrões de difração de Laue [Theunissen 1972]. Com a evolução das técnicas de microscopia e raios-X, razoável quantidade de trabalhos sobre a morfologia do Si-por vem sendo feita atualmente usando técnicas como SEM, microscopia de transmissão de elétrons (transmission electron microscopy, TEM), e difração, fotoabsorção e fotoemissão de raios-X. Após as destacadas propriedades ópticas do Si-por observadas por Pickering *et al.* [Pickering 1984], seguida do interesse gerado pelo trabalho de Canham [Canham 1990], algumas técnicas passaram a ser utilizadas no estudo de morfologia do Si-por com base em suas propriedades ópticas (refletividade, transmissão) e vibracionais (espalhamento Raman, absorção infravermelha). O razoável número de trabalhos publicados e as várias evidências aparentemente conflitantes a respeito da estrutura e composição do Si-por (e possível relacionamento dessas propriedades com a PL) que têm sido comunicadas provavelmente são devidas à crítica dependência das amostras de Si-por com os parâmetros de eletrocorrosão, fenômeno já conhecido desde a década de 50 [Turner 1958].

Como dito anteriormente, a presença dos poros e a cristalinidade do esqueleto de Si restante já são conhecidos de longa data. Após o trabalho de Canham [Canham 1990] podemos separar as amostras de Si-por em duas categorias: esqueleto conectado e esqueleto desconectado[‡]. Chamamos de conectadas as amostras cujos poros são furos que se distribuem

[‡]Uma miríade de denominações pode ser encontrada na literatura, a maioria delas refletindo obscuramente os processos de fabricação e outras particularidades afins. Escolhi essa nomenclatura em particular visando

pelo Si cristalino, deixando como produto final uma espécie de esponja. O tipo desconectado foi obtido por Canham após a corrosão lenta de amostras conectadas [Canham 1990]. A porosidade do material aumenta progressivamente até que restem apenas pilares de Si isolados entre si, preferencialmente orientados em direção normal à superfície do substrato. Esperar-se-ia que amostras de tipos diferentes apresentassem características diferentes quando estudadas mediante as técnicas citadas no parágrafo anterior, uma vez que ambos os tipos luminescem tanto no visível como no infravermelho próximo[§] e parece ser impossível distingui-los apenas com a PL.

Os esforços direcionados à questão da morfologia e composição do Si-por visam, em última instância, sugerir ou eliminar mecanismos para a formação dos poros ou para a elevada emissão luminosa deste material. No primeiro caso, estudos de SEM [Lin 1994, Guyader 1994] e TEM [Teschke 1994a] em inúmeras amostras de Si-por preparadas sob diversas condições evidenciam a vasta gama de estruturas que podem ser formadas, incluindo fios, ilhas e mesmo estruturas em forma de esponja, ressaltando o que foi dito anteriormente com respeito à crítica dependência das amostras com seus processos de preparação. Neste sentido parece praticamente impossível desenvolver um modelo unificado para a formação dos poros, mas para casos particulares pode-se encontrar várias propostas interessantes deste mecanismo [Smith 1992, Lin 1994, Guyader 1994, Teschke 1995a]. Já o segundo tema tem sido um pouco mais atacado. Num trabalho abrangente de espectroscopia de fotoelétrons, absorção e difração de raios-X, Dahn *et al.* estudaram as mais recentes sugestões de composição do Si-por e descartaram os siloxanos, levantando porém uma possível relação entre polisilanos e o Si-por, visto que a passivação mais comum encontrada na literatura para este material é com Hidrogênio [Dahn 1994]. Recentes trabalhos de Schuppler *et al.* [Schuppler 1994, Schuppler 1995] empregando várias técnicas de raios-X em nanoesferas muito pequenas ($\sim 20 \text{ \AA}$) de Si oxidado e Si-por passivado com H sugerem que o Silício poroso luminescente no visível seja composto de nanopartículas esféricas de Si cristalino. Independentemente tal conclusão foi comunicada por Anaple *et al.* também a partir do estudo detalhado de nanocristalitos esféricos de Si mediante espectroscopia Mössbauer

fornecer ao leitor uma descrição mais intuitiva das amostras que trataremos neste capítulo.

[§]No que se segue vamos no basear na nomenclatura utilizada por Lockwood em seu artigo de revisão: chamaremos “infravermelha” a PL com pico no infravermelho ou vermelho, e denominaremos “visível” a PL com máximo de intensidade do verde ao azul.

[Anaple 1995]. Cálculos tight-binding dependentes no tempo [Hill 1995] praticamente confirmam a principal conclusão dos dois grupos acima: O Si-por que luminesce no visível é composto de nanocristais de Si com dimensões muito pequenas. Além disso, Hill acrescenta que a PL no infravermelho seria devida a fios longos de Si cristalino, sendo que Schuppler ainda levanta dúvida sobre a existência de cilindros ou esferas para este caso tendo em vista que para este autor seria muito difícil a constatação de tal diferença [Schuppler 1994]. Dois outros trabalhos utilizam a técnica de espalhamento Raman e um estudo das posições e das formas de linha dos espectros obtidos para tentar levantar informações sobre suas amostras, luminescentes no infravermelho. Yang *et al.* utilizam um modelo de confinamento quântico com geometria esférica para estimar o estado de tensão do Si-por (conhecido desde a década de 80, como citado anteriormente) em função da porosidade das amostras e encontrou valores $\epsilon \sim 10^{-3}$ [Yang 1994]. Gregora, Champagnon e Halimaoui também utilizaram o mesmo modelo incluindo uma variação na geometria dos cristalitos, porém desprezam a existência da tensão expansiva encontrada por outros autores [Barla 1984, Young 1985, Torriani 1994, Yang 1994] e apontam a necessidade de um melhor estudo da forma de linha diante da variedade de valores encontrados para os cristalitos (4 - 5 nm de diâmetro para cilindros, 6 - 8 nm para esferas) [Gregora 1994]. Estudando a região de baixas frequências do espectro Raman, os autores chegaram aos mesmos números indicados acima, contribuindo para o aparente estado de indeterminação da morfologia do Si-por, pelo menos para as espécies que luminescem no infravermelho [Schuppler 1994].

III.2 Nossas Contribuições

III.2.1 Histórico

O presente estudo nasceu de uma colaboração com o Prof. Dr. Omar Teschke, do IFGW - Unicamp, já conhecido na área por suas recentes contribuições sobre a morfologia do Si-por [Teschke 1993b, Teschke 1993c, Teschke 1993d, Teschke 1994a, Teschke 1994b, Teschke 1995a, Teschke 1995b, Soares 1995]. Buscava-se alguma forma alternativa de estudar a estrutura deste material por técnicas diferentes de microscopia. Uma vez que parece não haver muita controvérsia quanto à origem da PL e tendo em mente os poucos estudos de

morfologia por técnicas ópticas que acabamos de descrever, nossa contribuição para o assunto consistirá em utilizar espalhamento Raman e modelos teóricos para realizar um estudo mais profundo das informações que se pode extrair do Si-por com o uso desta técnica em particular. As estruturas presentes no espectro Raman do primeiro conjunto de amostras que analisamos apresentam uma grande riqueza de comportamentos, com alargamentos assimétricos maiores ou menores e deslocamento do pico do fônon óptico de primeira ordem para baixas frequências. Estes fenômenos são nitidamente dependentes das características das amostras estudadas (diferentes parâmetros de fabricação) e, à luz do que foi exposto na introdução, procuramos efetuar um estudo minucioso do Si-por dentro das capacidades da técnica. Neste trabalho utilizaremos amostras luminescentes no infravermelho das duas categorias principais descritas anteriormente (conectadas e desconectadas). Procuraremos verificar algumas das supostas alternativas de composição descritas na seção anterior (siloxenos, silanos), assim como a influência de possíveis processos competitivos (interferências de Fano [Fano 1961]) que poderiam ser responsáveis pelas formas de linha observadas. Tendo em mente as conclusões de Schuppler [Schuppler 1994, Schuppler 1995] e Teschke [Teschke 1994a], utilizaremos modelos de confinamento quântico para simular espectros Raman de distribuições de nanocristalitos de Si com várias formas geométricas e através de uma análise detalhada da forma de linha destes cálculos em comparação com a experiência determinaremos tentativamente a morfologia do Si-por.

III.2.2 Amostras e Aparato Experimental

As amostras foram preparadas através da anodização de substratos de Si bulk dopado dentro de uma câmara apropriada e imerso em solução de HF, como esquematizado na Figura III.1. A eletrocorrosão feita sob densidade de corrente fixa foi controlada por um potenciostato/galvanostato PAR 273A. Imediatamente após o processo eletroquímico as amostras foram enxaguadas rapidamente com etanol e armazenadas em vácuo ($\sim 10^{-3}$ Torr) para remover qualquer líquido residual e minimizar hidrogenação e oxidação do Si-por. A Tabela III.1 apresenta os parâmetros relevantes de preparação, bem como a nomenclatura utilizada para todas as amostras porosas estudadas neste capítulo. Além destas, utilizamos também um pedaço

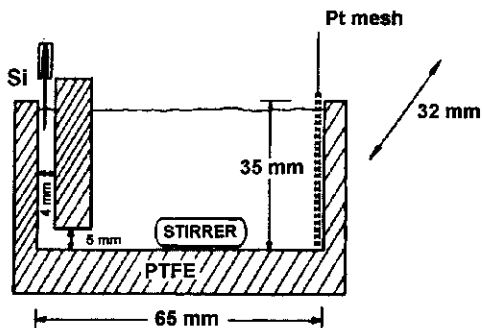


Figura III.1: Esquema da cela eletroquímica para a preparação do Si-por, desenvolvida por Teschke, Gonçalves e Galembeck [Teschke 1993d].

de Si bulk e uma amostra de Si amorfo[¶] para fins de comparação.

As experiências de espalhamento Raman foram feitas em configuração de retroespalhamento sob bombeio de um laser de Ar⁺ ou Kr⁺. Utilizou-se um sistema convencional com espectrômetro duplo SPEX 1401, fotomultiplicadora S1 e contador de fótons Stanford SR400 para as medidas em vácuo e/ou baixas temperaturas. Para algumas medidas à temperatura e pressão ambientes foi utilizado um sistema micro-Raman Jobin-Yvon T64000 com monocromador triplo e detecção por CCD. Uma câmara óptica para vácuo ou atmosfera inerte e um dedo frio de nitrogênio líquido, ambos confeccionados localmente, foram utilizados para medidas em vácuo e baixas temperaturas. Em todos os casos a densidade de potência incidente nas amostras não excedeu os 0,5 W/cm². Os espectros de PL foram tomados com o mesmo aparato acima, nas mesmas condições experimentais. O seguinte procedimento foi utilizado em todas as medidas neste capítulo: para uma amostra num determinado estado de pressão e temperatura, tomou-se um espectro do substrato não atacado e em seguida um espectro da região porosa, mantendo-se as mesmas condições experimentais em ambos.

[¶]A amostra de Si amorfo nos foi gentilmente emprestada por Carla B. P. Mendes, DFA - IFGW - Unicamp.

Tabela III.1: Nomenclatura das amostras utilizadas neste capítulo e parâmetros de preparação relevantes: dopagem do substrato de Si e sua orientação, densidade de corrente e tempo de corrosão. A solução eletrolítica em todos os casos consistiu em uma mistura 1:1 de etanol com HF 50%.

Amostra	dopagem (Ωcm)	orientação	densidade de corrente (mA/cm^2)	tempo (min.)
SP1	0,009 - tipo n	(100)	25	30
SP2	4,9 - tipo n	(100)	25	30
SP3	0,009 - tipo n	(100)	50, c/ luz	20
SP4	0,006 - tipo p	(100)	200	35
SP5	0,006 - tipo p	(100)	200	30
SP6	4,9 - tipo p	(100)	5	20
SP7	7-13 - tipo p	(111)	5	20
SP8	0,006 - tipo p	(100)	200	30
SP9	4,9 - tipo p	(100)	10	30

III.2.3 Medidas Iniciais

O primeiro conjunto de amostras que estudamos foi constituído por aquelas denominadas SP1 - SP4. Vemos pela Tabela III.1 que as amostras SP1 e SP2 foram preparadas com baixa densidade de corrente e diferentes dopagens de substrato. A SP3 sofreu corrosão ligeiramente mais intensa sob iluminação; já a SP4 foi processada com alta densidade de corrente e, por conseguinte, apresenta-se mais corroída que as anteriores. De todas elas, apenas a SP4 luminesce de forma intensa e visível a olho nu (vide Figura III.2). Os primeiros resultados de espalhamento Raman a 300 K destas amostras podem ser vistos na Figura III.3. Lá comparamos os espectros na região do fônon óptico longitudinal (LO) da parte porosa com o de seu substrato e deste com o do Si bulk. Nos quatro casos nota-se um pequeno (e esperado) alargamento da linha dos substratos em relação ao Si bulk, decorrente da dopagem dos mesmos (curvas intermediária e superior para cada amostra) [Cerdeira 1972]. Em seguida, nota-se pelas Figuras III.3(a) e III.3(b) (curvas superiores) a pouca variação da forma de linha da parte porosa das amostras SP1 e SP2. No entanto as amostras SP3 [levemente luminescente,

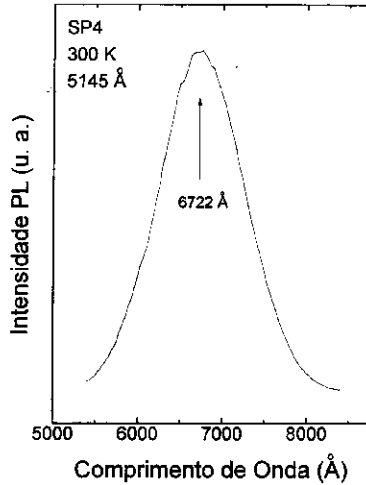


Figura III.2: PL da amostra SP4 à temperatura ambiente. O espectro é típico da PL infravermelha do Si-por, com máximo em 6722 Å e largura à meia altura de ~ 1000 Å. A emissão luminosa do material pode ser vista a olho nu e apresenta coloração amarelo-avermelhada intensa devido à porção visível do espectro.

Figura III.3(c)] e SP4 [altamente luminescente, Figura III.3(d)] apresentam um alargamento assimétrico e deslocamento do pico para baixas frequências, crescendo monotonicamente com o grau de corrosão. As formas de linha da LC3 e da SP4 apresentam um pequeno “ombro” do lado de baixas frequências da linha que se estende em direção ao ponto X da dispersão de fônons do Si bulk ($\sim 420 \text{ cm}^{-1}$) sugerindo a presença de material amorfo, cuja contribuição se somaria à linha estreita de um Si cristalino para compor a forma de linha observada. Com isso em mente tomamos o espectro Raman de uma amostra de Silício amorfo de boa qualidade nas mesmas condições experimentais dos espectros de Si-por. A Figura III.4 mostra a comparação entre o Si bulk [Figura III.4(a)], as amostras porosas [Figuras III.4(b-e)] e o Si amorfo [Figura III.4(f)]. Fica claro que os espectros do Si-por são qualitativamente diferentes daquele da amostra amorfa e que a mistura cristalino/amorfo pode então ser descartada.

Uma alternativa plausível para o curioso espectro Raman do Si-por luminescente se-

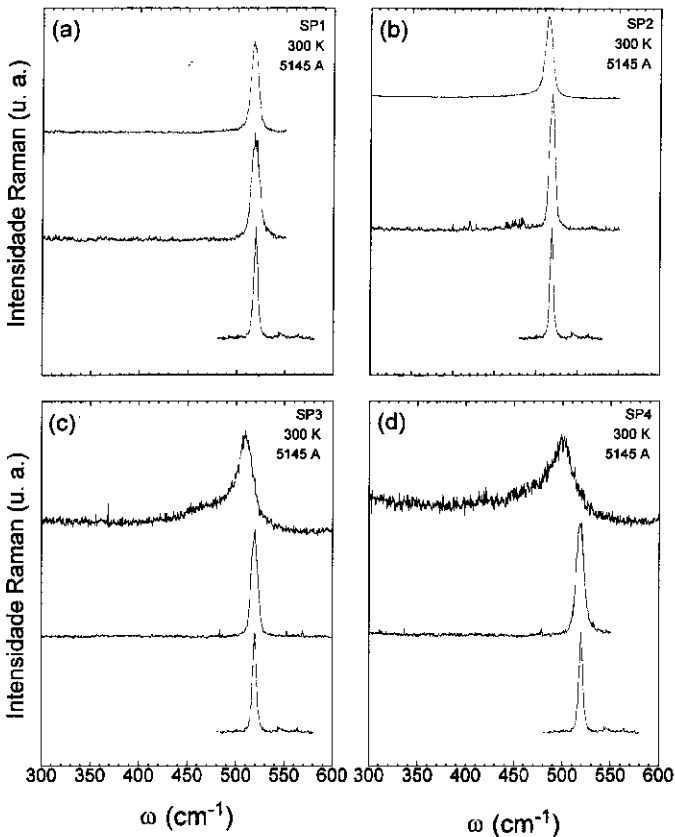


Figura III.3: Comparação do espectro Raman das amostras de Si-por com o Si bulk e entre si, na região do fônon LO: (a) SP1; (b) SP2; (c) SP3; e (d) SP4. Para cada amostra graficamos o Si bulk (curva inferior), o substrato não atacado (ao meio) e a região electrocorroída (curva superior). Nota-se o pequeno alargamento da estrutura dos substratos, esperado por causa da dopagem. Um deslocamento para baixas frequências e um alargamento assimétrico do fônon LO podem ser vistos em função do aumento progressivo da densidade de corrente aplicada às amostras (vide Tabela III.1).

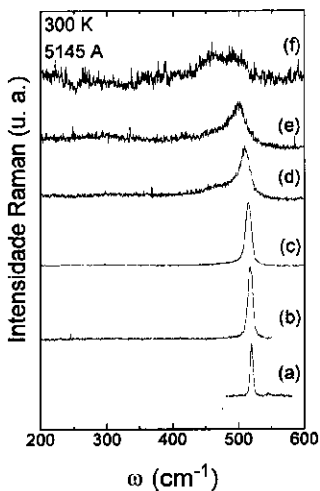


Figura III.4: Comparação dos espectros Raman na região do fônon LO para (a) Si bulk; (b) SP1; (c) SP2; (d) SP3; (e) SP4; e (f) Si amorfo. Nota-se claramente a diferença entre o Si-por e o Si amorfo, sendo improvável a presença de uma mistura amorfo/cristalino em nossas amostras.

ria a existência de processos competitivos no material que, via interferência de Fano [Fano 1961], pudessem originar a forma de linha observada nas Figuras III.3(c) e III.3(d) [Cerdeira 1973]. Este fenômeno pode ser entendido da seguinte maneira: no caso de existirem dois processos independentes com energias características próximas entre si e que estivessem competindo pelos fótons incidentes, a intensidade do espalhamento Raman resultante é obtida somando as amplitudes de probabilidade de cada evento em separado e tomando o quadrado do módulo desta soma. Cada uma das amplitudes tem em sua forma analítica um denominador de energia que depende de $\hbar\omega_L$ (energia incidente do laser) em formas que são características a cada processo. Assim, ao mudarmos $\hbar\omega_L$ uma das amplitudes predomina sobre a outra, resultando em uma forma de linha assimétrica [Fano 1961] que é fortemente dependente da energia do laser incidente [Cerdeira 1973]. Além disso, com base no que foi citado na introdução, a formação de polisilanos e siloxanos também poderia ser responsável por esse comportamento [Prokes 1992a, Brandt 1992]. Na tentativa de quantificar a influência destas novas possibilidades para o espectro Raman do Si-por, efetuamos um estudo sistemático que será descrito na próxima seção.

III.2.4 Medidas em Vácuo e/ou Baixas Temperaturas

As amostras que utilizamos nas medidas desta seção foram cuidadosamente manipuladas para permanecer em vácuo antes e durante as experiências^{ll}. Inicialmente utilizamos uma câmara de vácuo simples para tomar o espectro Raman da amostra SP5 sob pressão de 10^{-2} Torr em função do comprimento de onda do laser incidente (λ_L). Tal procedimento permitiria observar a ocorrência de alguma ressonância Fano que pudesse explicar as formas de linha encontradas na seção anterior. Nas Figuras III.5(a-c) vemos que não ocorreu mudança visível nos espectros da amostra SP5 em função de λ_L , de forma que pudemos descartar esta suposição^{**}. A amostra foi então retirada da cela e deixada em contato com a atmosfera por 40 dias. Após este período mediu-se novamente a SP5 e nenhuma mudança clara foi encontrada

^{ll}Na verdade as amostras foram expostas à atmosfera por aproximadamente 1 minuto ao serem instaladas nas câmaras utilizadas nas experiências.

^{**}As medidas Raman feitas com as linhas do laser de Kr^+ (5682 Å e 6741 Å) foram completamente encobertas pela luminescência da SP5, muito semelhante à da SP4, Figura III.2.

[vide Figura III.5(d)], o que sugeriu que silanos e siloxanos, caso existam nessa amostra, não influem no espectro Raman do Si-por (e, segundo descrito na introdução, também não teriam papel importante na PL). Não é claro que a ordem de grandeza do vácuo utilizado nesta experiência seja suficiente para garantir ausência de espécies químicas envolvendo Si, O e H. Com isto em mente passamos a utilizar um dedo frio de nitrogênio líquido para nossas experiências de espalhamento Raman. A pressão de trabalho, da ordem de 10^{-7} Torr, e a temperatura da amostra, algo em torno de 80 K, serve duplamente aos nossos propósitos: menos produtos para uma possível reação de oxidação/hidrogenação e temperatura baixa para reduzir a velocidade de tais processos. Duas amostras foram medidas nestas condições e foram escolhidas para cobrir o maior número de variáveis que pudessem contribuir para as formas de linha observadas na seção anterior. As amostras SP6 e SP7 (Tabela III.1) possuem as seguintes características: 4,9 Ω cm, substrato (100), levemente luminescente e 7-13 Ω cm, substrato (111), não-luminescente, respectivamente. As duas permitem testar a orientação do material, o grau de dopagem (embora seja pequena a diferença) e o estado luminescente como fatores que pudessem ser determinantes da forma do espectro Raman, além da presença ou não das espécies químicas citadas acima. A Figura III.6 mostra o resultado destas medidas para cada amostra. As curvas superiores foram tomadas nas condições que acabamos de descrever e as inferiores foram posteriormente obtidas com o aparato de Micro-Raman, a pressão e temperatura ambientes^{††}. Nota-se que nenhuma modificação de forma de linha foi encontrada nestes resultados, o que nos permite descartar a presença (ou não) de espécies químicas à base de Si (polisilanos, siloxenos) como fatores determinantes da forma de linha Raman do Si-por; a orientação do substrato também não parece ter algum efeito visível. Apreciando os resultados da seção anterior à luz do que acabamos de constatar, a primeira indicação de uma correlação do espectro Raman com a PL (ou seja, com o confinamento quântico) parece se evidenciar pelo comportamento da forma de linha do fônon LO do Si: as amostras luminescentes apresentam alargamentos assimétricos e deslocamentos para baixas frequências [Figuras III.3(c), III.3(d) e III.6(a)], enquanto que praticamente não há alteração sensível para esta estrutura nas amostras não-luminescentes [Figuras III.3(a), III.3(b) e III.6(b)]. Uma vez sabendo que a atmosfera não influi nas propriedades vibracionais do Si-por, o confinamento quântico responsável pela PL (vide Introdução) torna-se uma hipótese

^{††}O monocromador triplo e as fendas utilizadas nas medidas a 300 K permitiram uma resolução maior que para as medidas de baixas temperaturas, daí a diferença em largura de linha observada na Figura III.6.

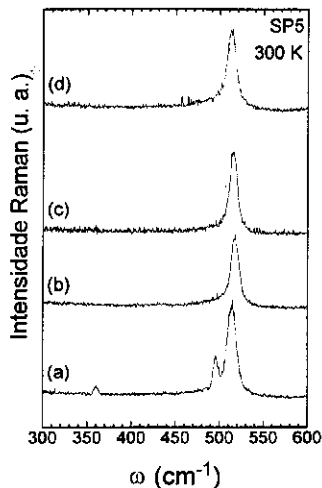


Figura III.5: Espectros Raman da amostra SP5 em vácuo ($\sim 10^{-2}$ Torr) excitados por diferentes linhas de um laser de Ar^{+} : (a) 4765 Å; (b) 4880 Å; e (c) 5145 Å. (d) Após 40 dias de exposição à atmosfera, a amostra foi medida à pressão ambiente com a linha 5145 Å. Não há qualquer modificação visível no espectro do fônon LO. As estruturas em 360 cm^{-1} e 500 cm^{-1} presentes na curva (c) são linhas de plasma do laser.

plausível para o comportamento da forma de linha Raman. Com isto em mente, estudaremos na seção seguinte um par de amostras processadas cuidadosamente com a intenção de estudar confinamento quântico em Si-por.

III.2.5 Amostras Conectadas e Desconectadas

Acabamos de ver que várias das hipóteses que poderiam responder pelas modificações no espectro Raman mostradas na Figura III.3 foram descartadas, restando apenas o confinamento quântico como o candidato mais plausível. A morfologia está ligada diretamente ao confinamento e já vimos anteriormente que Teschke *et al.* sugeriram que as amostras de Si-

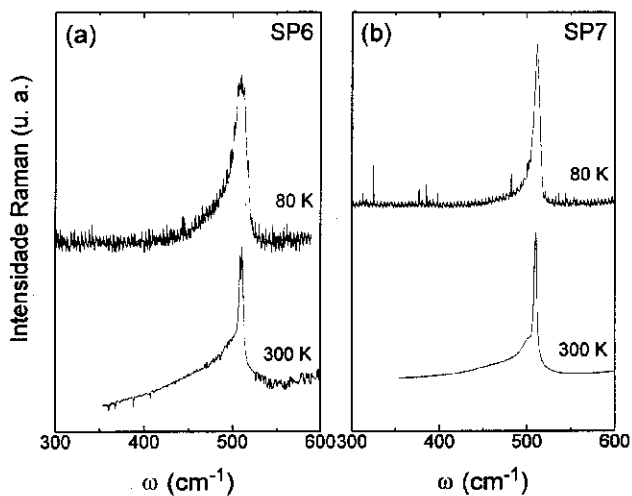


Figura III.6: Espectros Raman das amostras (a) SP6 (levemente luminescente) e (b) SP7 (não luminescente) tomados a 80 K e 10^{-7} Torr (curvas superiores) e a temperatura e pressão ambientes (curvas inferiores).

por luminescentes podem ser classificadas em duas classes morfológicas principais: cristalitos conectados e desconectados. Até o momento analisamos apenas amostras conectadas, ou seja, aquelas que após corroídas constituíam-se de um esqueleto de Si cristalino, muito semelhante a uma “esponja” (conforme descrição em seção anterior). Para o estudo que se segue concentramos nossa atenção em duas amostras apenas: a SP8, conectada, e a SP9, desconectada (esta última composta por pilares de Si isolados entre si [Teschke 1994a], como descrito anteriormente), ambas luminescentes. Cabe ressaltar que a conectividade e sua possível relação com a PL não são fatos estabelecidos e sim hipóteses razoáveis que tentaremos comprovar através de medidas de espalhamento Raman. As experiências foram realizadas a pressão e temperatura ambientes, visto que nenhuma dependência com estes parâmetros foi encontrada nos estudos preliminares. Utilizamos modelos baseados em confinamento quântico para tentar descrever os resultados experimentais encontrados e, se possível, determinar a morfologia do Si-por.

A Figura III.7 mostra os espectros de espalhamento Raman das duas amostras, assim como suas respectivas luminescências (inset). Pode-se ver que a forma de linha da amostra conectada (curva inferior) possui um alargamento assimétrico muito mais pronunciado que a desconectada (curva superior). Na realidade estes espectros são compostos pela superposição das contribuições provenientes de nanocristalitos tridimensionais de tamanhos diferentes (conectados ou não entre si). Os modelos que utilizamos para descrever este problema podem ser divididos em duas grandes classes:

(i) **Modelos macroscópicos tridimensionais.** Adotam a dispersão $\omega(q)$ do Si cristalino e impõem condições de contorno nas bordas dos nanocristalitos. Dentro desta categoria distinguimos:

(a) **Condição de contorno de decaimento exponencial.** Este tipo de modelo tem como parâmetros a forma e o tamanho médio dos cristalitos e, em princípio, é adequado apenas para o caso da amostra conectada, pois o “vazamento” dos modos vibracionais para fora dos nanocristais seria uma realidade física. O modelo utilizado foi desenvolvido por Richter, Wang e Ley [Richter 1981] para cristalitos esféricos (denominá-lo-emos RWL), e foi posteriormente modificado por Campbell e Fauchet [Campbell 1986] para ser utilizado com outras geometrias (este novo modelo será denominado CF). Ambos são descritos mais detalhadamente no Apêndice A.

(b) **Condição de contorno de amplitude zero.** O modo vibracional é totalmente

confinado dentro do volume do nanocristalito e leva a um espectro com linhas discretas. O modelo é adequado para descrever a amostra desconectada, onde o espectro consiste em uma superposição de espectros de cristalitos cujos tamanhos obedecem a uma distribuição Gaussiana com uma certa dispersão σ . Este modelo foi desenvolvido por Rodrigues, Cerdeira e Cerdeira [Rodrigues 1989] (modelo RCC) e também está descrito no Apêndice A.

(ii) **Modelo microscópico unidimensional.** Nos modelos anteriores a tridimensionalidade e a forma dos nanocristalitos pode ser levada em conta com recursos computacionais modestos. Isto não seria possível com um modelo microscópico baseado na solução de uma equação secular onde os átomos são colocados em seus sítios cristalinos e constantes de força confiáveis (primeiros e segundos vizinhos) respondem pela interação entre eles. Assim um modelo microscópico de cálculo simples só pode ser implementado em uma dimensão (cadeia linear ou linear chain model, LCM). Este modelo representa planos cristalinos por "átomos" numa cadeia linear e tem sido utilizado com grande sucesso na obtenção de autovalores e autovetores de vibração longitudinais em materiais bulk [Jusserand 1989] e superredes de Si_nGe_m [Dharma-wardana 1990, Araújo Silva 1995, Araújo Silva 1996a, Araújo Silva 1996b]. Neste caso podemos acompanhar em detalhe o comportamento da forma de linha Raman e das amplitudes de vibração para os casos conectados e desconectados, porém perdemos a informação quantitativa sobre tamanho e forma do cristal. Por outro lado, a comparação entre os resultados experimentais e a previsão do LCM serviria para fornecer um embasamento teórico à aplicação dos modelos fenomenológicos tridimensionais e assim chegar a conclusões quantitativas sobre a morfologia dos cristais. O LCM é descrito brevemente no Apêndice B.

Primeiramente concentramos nossa atenção no modelo microscópico. Aqui o trabalho consistiu em montar uma cela primitiva que descreveria cada um dos dois tipos de amostra. Para o caso da SP9 (desconectada), a representação pictórica que empregamos consistiu em um conjunto de átomos de Si separado por um conjunto de "átomos de vácuo", ou seja, um elemento fictício V que possui constante de força de primeiros vizinhos muito pequena e zero para as ordens superiores. Isto descreveria de uma forma razoável o isolamento das estruturas entre si. No intuito de representar uma possível flutuação dos diâmetros dos pilares de Si da amostra real, montamos uma cela unitária com uma distribuição Gaussiana de tamanhos de cristais, cada nanocristalito individual separado dos vizinhos por 5 monocamadas de "vácuo"^{††}. Para

^{††}No Apêndice B foi determinado que um número maior de átomos V não introduz mudança alguma no

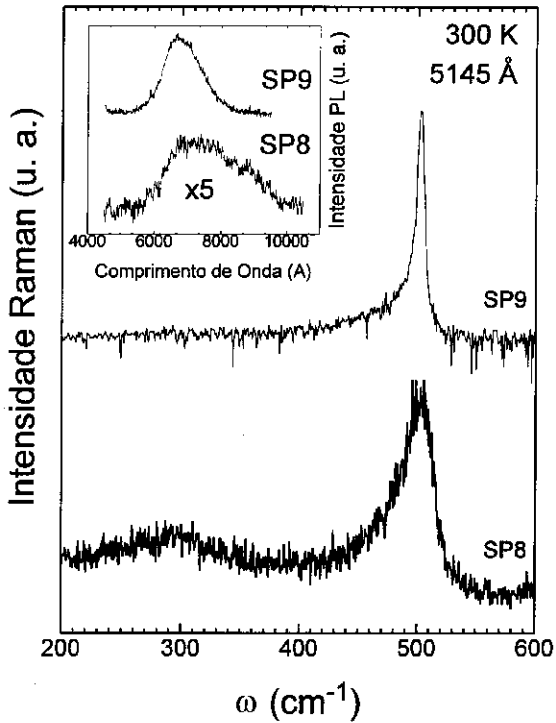


Figura III.7: Espectros Raman das amostras SP8 (conectada) e SP9 (desconectada). O inset mostra a PL de cada uma delas, tomada com um laser de Ar^+ e à temperatura ambiente.

o caso das amostras conectadas, apenas substituímos V por X , uma espécie de Si desordenado (constantes de força de primeiros e segundos vizinhos variando aleatoriamente num dado intervalo, vide Apêndice B). Uma média sobre várias configurações de uma cela primitiva Si_nX_m (n fixo, $2m$ constantes de força aleatórias) descreveria de maneira satisfatória a “esponja” de Si que constitui a amostra conectada. Na Figura III.8 vemos a comparação entre os cálculos para as duas amostras no caso de cristalitos pequenos [III.8(a) e (b)] e grandes [III.8(c) e (d)]. Podemos notar o pequeno alargamento da amostra desconectada em comparação com o da conectada. As estruturas pouco intensas presentes nos espectros são reflexos de uma média com poucos pontos. À medida que o número de configurações aumentasse, os espectros calculados tornar-se-iam mais suaves sem no entanto perder as características básicas mostradas na Figura III.8. Este comportamento qualitativo tem uma concordância muito boa com a experiência, como pode ser visto na Figura III.9. Além desse resultado promissor, uma diferença sutil é encontrada nos modos normais desses dois casos teóricos: a amostra conectada apresenta um “vazamento” da amplitude de vibração do modo óptico do Si, enquanto que a amostra desconectada apresenta os modos normais completamente confinados, como pode ser visto na Figura III.10. Esta sutileza nos fornece base física para utilizar os modelos tridimensionais semi-empíricos CF e RCC, uma vez que suas condições de contorno (impostas *ad hoc*) são sustentadas pelos resultados acima do modelo microscópico. O estudo do melhor formato dos nanocristais para o modelo CF (esfera, cilindro, plano etc.) está descrito no Apêndice A e nele determinamos o cilindro como a forma geométrica mais adequada, com razão altura/diâmetro de 3:1 (amostra conectada). Para o caso da desconectada, usaremos o modelo RCC, em geometria similar ao caso CF*

Como resumo do comportamento destes modelos tridimensionais, observemos a Figura III.11. Nela temos a comparação do cilindro CF com um paralelepípedo RCC (mesma razão 3:1 entre altura e aresta determinada por CF), este último sem e com dispersão no tamanho dos cristalitos. Na Figura III.11(a) notamos que os limites para diâmetro dos nanocristais tendendo a zero é a densidade de estados no CF e uma “molécula semicondutora” no RCC. espectro calculado. O número 5 foi escolhido para reduzir o tempo de computação em função do tamanho das matrizes empregadas.

*As expressões do modelo RCC tornam muito difícil a incorporação rápida das diversas geometrias do modelo CF; RCC utiliza coordenadas cartesianas, de modo que a condição de contorno aqui é imposta a um paralelepípedo de base quadrada em vez de um cilindro. De qualquer forma, vemos que a diferença marcante nos dois modelos são as condições de contorno, não pequenas diferenças de geometria (vide Apêndice A).

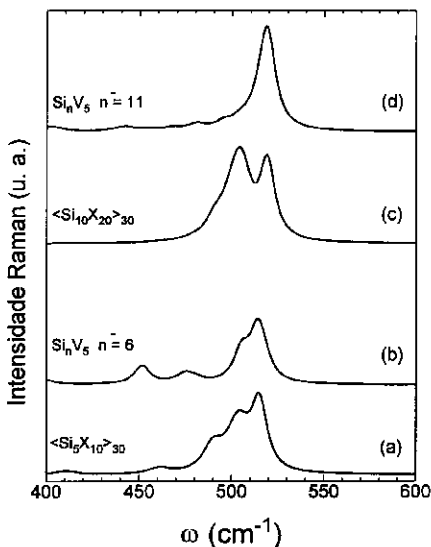


Figura III.8: Comparação entre as representações conectada e desconectada pelo modelo LCM. Para nanocristais pequenos: (a) 5 átomos de Si separados por 10 de X (Si_5X_{10}), média de 30 configurações aleatórias de constantes de força (caso conectado); (b) distribuição Gaussiana de nanocristalitos de Si separados por 5 átomos V (Si_nV_5), centrada em $\bar{n} = 6$ e com dispersão de uma monocamada. Para nanocristais grandes: (c) mesmo de (a) para $Si_{10}X_{20}$; (d) mesmo de (b) para distribuição centrada em $\bar{n} = 11$.

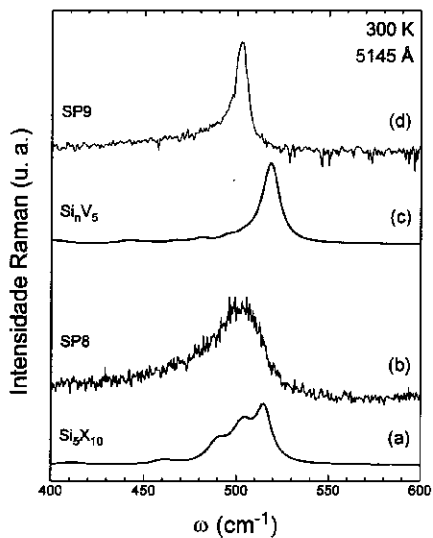


Figura III.9: Comparação entre teoria (curva mais espessa) e experiência (curva mais fina) para o caso de amostras (a), (b) conectadas e (c), (d) desconectadas.

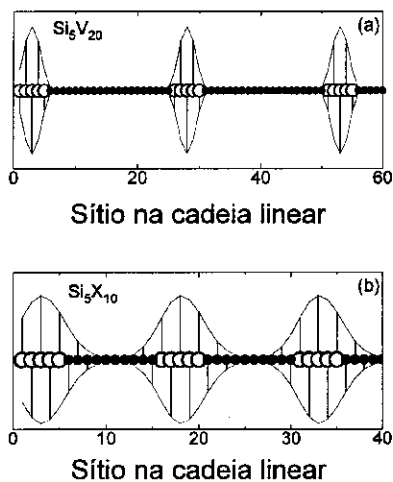


Figura III.10: Amplitudes de vibração do modo LO calculadas por LCM para (a) nanocristalitos de Si isolados e (b) nanocristalitos de Si conectados entre si.

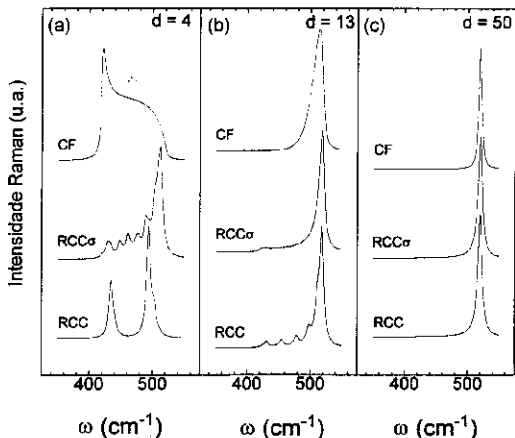


Figura III.11: Comportamentos dos modelos CF (curvas superiores), RCC_{σ} com dispersão σ no tamanho de nanocristalitos (curva intermediária) e RCC sem dispersão (curva inferior) para três regiões de tamanho de cristalitos (d , diâmetro em número de células unitárias): (a) limite para cristalitos pequenos (tendendo a zero), (b) região intermediária de diâmetros (casos de interesse) e (c) limite para cristalitos grandes (tendendo a bulk).

Quando os cristais são grandes [Figura III.11(c)], ambos os modelos representam adequadamente o fônon LO do Si bulk. Num regime intermediário [Figura III.11(b)], que é o nosso interesse, eles se comportam de forma semelhante porém o “vazamento” do modelo CF propicia alargamento assimétrico e deslocamento para baixas frequências maiores que o encontrado para o RCC, em excelente concordância com as tendências observadas experimentalmente (Figura III.7) e com as previsões do LCM (Figura III.9).

Uma vez determinada a viabilidade dos modelos, utilizamo-los para ajustar os espectros da Figura III.7 com as geometrias determinadas no Apêndice A: CF com nanocristalitos cilíndricos para a amostra conectada (SP8) e RCC com paralelepípedos de Si cristalino para a desconectada (SP9), mantendo a razão 3:1 entre altura e diâmetro (aresta). O resultado final pode ser visto na Figura III.12; nela constatamos que o espectro da amostra desconectada é perfeitamente descrito pelo modelo RCC como um cilindro de diâmetro

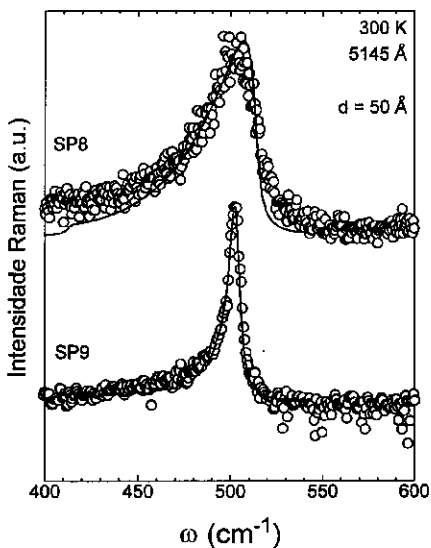


Figura III.12: Ajuste dos espectros Raman das amostras SP8 e SP9 com os modelos CF e RCC, respectivamente. Ambos tomam como forma geométrica um cilindro de razão altura/diâmetro 3:1. Os diâmetros obtidos dos ajustes teóricos são $\sim 50 \text{ \AA}$ tanto para a amostra conectada (SP8) como para a desconectada (SP9).

da ordem de 50 Å. A amostra conectada também é melhor descrita por um cilindro com o mesmo diâmetro do anterior, sendo as diferenças de assimetria compensadas pelas diferentes condições de contorno aplicadas (essencialmente os modelos são idênticos). Em ambos os ajustes foi necessário acrescentar um deslocamento de $-5,4 \text{ cm}^{-1}$ relacionado à tensão expansiva comentada anteriormente. Esta tensão foi medida por difração de raios-X [Torriani 1994] ($\epsilon = 3 \cdot 10^{-3}$, deslocamento de -6 cm^{-1}) e está de acordo com o que se encontra na literatura (vide Introdução).

III.3 Conclusões

Mostramos neste capítulo que efeitos de confinamento quântico estão presentes no Si-por e influenciam profundamente a forma de linha do espectro Raman, gerando uma forte correlação entre a morfologia do material e seu espectro. Utilizando cuidadosamente a técnica em conjunto com modelos microscópicos e macroscópicos, pudemos diferenciar tipos distintos de amostras e confirmar a descrição sugerida de suas morfologias. Em particular, amostras de Si-por luminescentes no infravermelho aqui estudadas são compostas de cilindros isolados de Si cristalino orientados normalmente à superfície do substrato (amostras desconectadas), ou constituem-se de cilindros de Si cristalino interconectados formando uma espécie de esponja (amostras conectadas). Em ambos os casos, o diâmetro das estruturas é da ordem de 50 Å. Estes cilindros apresentam parâmetro de rede ligeiramente maior que o do Si bulk, correspondendo a uma expansão hidrostática de $\epsilon \simeq 3 \cdot 10^{-3}$, concordando quantitativamente com os resultados obtidos por raios-X [Torriani 1994].

Apêndice A

Modelos Macroscópicos: CF e RCC

A.1 Introdução

Os modelos tridimensionais macroscópicos que utilizamos no Capítulo III são modificações de um modelo desenvolvido na década de 80 por Richter, Wang e Ley [Richter 1981]. Naquela época muitos resultados de espalhamento Raman em microcristais de Si e GaAs ainda apresentavam dúvidas quanto à sua origem. Um deslocamento para baixas frequências e um alargamento assimétrico do pico eram característicos destes dados experimentais e alguns autores conjecturaram que estes fenômenos poderiam ser frutos da microcristalinidade dos materiais [Morhange 1979, Tsu 1980, Iqbal 1980]. Richter, Wang e Ley apresentaram um modelo semi-empírico microcristalino na tentativa de descrever este comportamento e obtiveram relativo sucesso. Duas evoluções posteriores deste modelo são dignas de nota: o trabalho de Campbell e Fauchet [Campbell 1986], que estudaram diferentes geometrias de microcristais, e o de Rodrigues, Cerdeira e Cerdeira [Rodrigues 1989], que aplicaram condições de contorno de confinamento total do modo vibracional dentro do cristalito (amplitude zero na superfície). Neste apêndice descreveremos brevemente o modelo original de Richter, Wang e Ley (RWL) e depois as variações de Campbell e Fauchet (CF) e de Rodrigues, Cerdeira e Cerdeira (RCC); apresentaremos exemplos da programação dos modelos e finalmente discutiremos os critérios de suas aplicações para os dois tipos de morfologia do Si-por tratados no Capítulo III.

A.2 O Modelo RWL

O modelo RWL é semi-empírico e sua idéia central é permitir um relaxamento da conservação do momento do cristal dentro do processo de criação e destruição de fônons em microcristais. Num cristal infinito, a "função de onda"* de um fônon com vetor de onda \mathbf{q}_0 é dada por:

$$\phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{A.1})$$

onde $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ terá a periodicidade da rede. O RWL assume um cristalito esférico de diâmetro L e o fônon deve estar restrito ao volume deste cristalito, comportamento que foi introduzido pela modificação de (A.1) para:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) &= Ae^{-\frac{r^2}{L^2}} \phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \\ &= \psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

de forma que ψ é localizada em $|\mathbf{r}| \leq L$ na forma de uma distribuição Gaussiana de largura $\sqrt{\ln 2}L$. A função ψ' pode ser expandida em série de Fourier:

$$\psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int d^3q C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.3})$$

e os coeficientes em (A.3) são dados por:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{AL}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2 (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2\right\}. \quad (\text{A.4})$$

Então ψ' não é mais um autoestado do fônon de vetor de onda \mathbf{q}_0 , mas sim uma superposição de autoestados cujos vetores de onda se encontram no intervalo $|q - q_0| \leq \frac{L}{2}$ centrado em \mathbf{q}_0 . A localização do fônon inserida em (A.1), portanto, consiste em uma relaxação da regra de seleção $\delta\mathbf{q} = 0$.

O cálculo de intensidade Raman, longe de ressonâncias, é feito diretamente através de convolução destes coeficientes de Fourier com uma forma de linha Lorentziana:

$$I(\omega) \cong \int \frac{d^3q |C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (\text{A.5})$$

*Na verdade em vez de *função de onda* o termo correto é *amplitude de vibração* do modo. Este paralelo entre fônons e outras excitações no sólido, tais como elétrons, é útil porém não pode ser levada literalmente a sério.

Este modelo macroscópico leva em conta a forma geométrica do cristalito (esfera) e sua dimensão. A única ligação do RWL com um modelo microscópico com base física mais sólida é a dispersão do material bulk $\omega(q)$ que entra em (A.5), provinda (em nosso caso) de um modelo de cadeia linear [Ashcroft 1976]:

$$\omega(q) = \sqrt{A + \sqrt{A^2 - B(1 - \cos qa)}}, \quad (\text{A.6})$$

onde A e B são escolhidas de modo a representar corretamente a dispersão do Si bulk nos pontos Γ e X, e a é o parâmetro de rede do material. Conforme citado na introdução, o modelo RWL foi alvo de duas modificações posteriores com objetivos diferentes: inclusão de formas geométricas variadas por Campbell e Fauchet [Campbell 1986] e tratamento da condição de contorno de confinamento total. Esses dois modelos serão tratados a seguir.

A.3 O Modelo CF

Campbell e Fauchet [Campbell 1986] introduziram pequenas modificações nas expressões do modelo RWL que permitiram o tratamento de formas geométricas como esferas, cilindros e filmes finos[†]. Eles mantiveram a função Gaussiana como peso, fazendo com que os modos confinados “vazassem” para fora do cristalito. Esta mesma Gaussiana determinava o intervalo e o peso de cada ponto da dispersão do Si bulk que contribuiria para a intensidade final, como no modelo RWL. Além disso, os autores levaram em conta o espectro Raman de primeira ordem ($\mathbf{q}_0 = 0$), que também nos interessa, e reescreveram (A.5) como:

$$I(\omega) \cong \int \frac{d^3q |C(0, \mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (\text{A.7})$$

com

$$\omega(q) = \sqrt{A + \sqrt{A^2 - B(1 - \cos qa)}} \quad (\text{A.8})$$

e os coeficientes $C(0, \mathbf{q})$ sendo calculados para esferas:

$$|C(0, \mathbf{q})|^2 \cong e^{-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}}, \quad (\text{A.9})$$

[†]Denotamos por filme fino o termo inglês “platelet”, ou seja, microcristais na forma de paralelepípedo com espessura da ordem de nanômetros e com largura e comprimentos muito maiores (“infinitos” em relação à espessura).

cilindros:

$$|C(0, q_1, q_2)|^2 \cong e^{-\frac{q_1^2 L_1^2}{16\pi^2}} e^{-\frac{q_2^2 L_2^2}{16\pi^2}} \left| 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{iq_2 L_2}{\sqrt{32\pi}} \right) \right|^2, \quad (\text{A.10})$$

e filmes finos:

$$|C(0, q)|^2 \cong e^{-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}} \left| 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{iq_1 L_1}{\sqrt{32\pi}} \right) \right|^2. \quad (\text{A.11})$$

Nossa tarefa consistiu então em programar a integral (A.7) com o coeficiente adequado para cada forma geométrica e calculá-la na região de interesse; a título de facilidade de programação parametrizamos as expressões (A.7), (A.9), (A.10) e (A.11) em termos das coordenadas adimensionais,

$$x_i = q_i \frac{a}{\pi}, \quad (\text{A.12})$$

onde a é o parâmetro da rede. Os coeficientes (A.9), (A.10) e (A.11) são escritos em termos de Gaussianas que se reduzem a funções deltas de Dirac para $L \rightarrow \infty$:

$$f(x_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma_i} e^{-\left(\frac{x_i}{\sigma_i}\right)^2}, \quad (\text{A.13})$$

onde $\sigma_i = \frac{4}{l_i}$ e $l_i = \frac{L_i}{a}$, também são adimensionais (l é o número de celas primitivas). As expressões para a intensidade Raman (a serem programadas) ficam:

$$I(\omega) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 l \sqrt{\pi} \int_0^1 \frac{e^{-\left(\frac{r}{4}\right)^2} r^2 dr}{(\omega - \omega(r))^2 + (\Gamma_0/2)^2}; \quad (\text{A.14})$$

com

$$\omega(r) = \sqrt{A + \sqrt{A^2 - B(1 - \cos \pi r)}}; \quad (\text{A.15})$$

cilindro:

$$I(\omega) = \frac{l_r l_z}{8} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \int_0^1 \int_0^1 \frac{e^{-\left(\frac{r}{4}\right)^2} e^{-\left(\frac{z}{4}\right)^2} \left| 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{izz}{\sqrt{32}} \right) \right|^2 r dr dz}{(\omega - \omega(r, z))^2 + (\Gamma_0/2)^2}; \quad (\text{A.16})$$

com

$$\omega(r, z) = \sqrt{A + \sqrt{A^2 - B[1 - \cos \pi(\sqrt{r^2 + z^2})]}}; \quad (\text{A.17})$$

filme fino:

$$I(\omega) = \frac{l}{4\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \frac{e^{-\left(\frac{r}{4}\right)^2} \left| 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{izx}{\sqrt{32}} \right) \right|^2 dx dy dz}{(\omega - \omega(x, y, z))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (\text{A.18})$$

com

$$\omega(x, y, z) = \sqrt{A + \sqrt{A^2 - B[1 - \cos(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})]}}. \quad (\text{A.19})$$

Uma simplificação em (A.16) permite obter uma expressão para cilindros de altura infinita fazendo $q_2 \rightarrow \infty$ em (A.10) e ficando com:

$$I(\omega) = \frac{l\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \int_0^1 \frac{e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} r dr}{(\omega - \omega(r))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (\text{A.20})$$

com $\omega(r)$ dado por (A.15). Em todos os casos que se faz presente, a função erro $erf(z)$ foi calculada utilizando-se sua definição [Abramowitz 1972]:

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (\text{A.21})$$

A seguir listamos o programa para cilindros (finitos), com o coeficiente mais complicado. Os outros (esfera, cilindro infinito e filme fino) são extensões ou reduções deste. Na seqüência mostramos os resultados obtidos para os valores limite do modelo e a determinação da melhor geometria para descrever o Si-por.

A.3.1 O Programa

As expressões a serem programadas são simples. Nenhum método sofisticado de integração numérica foi empregado, de forma que a programação em Fortran é direta.

```
dimension i(500),spex(500)
common pi,ominicial,omfinal,deltaom,npassos,parrede,x,y
common gamma,lz,lr,deltax,num,den,max
double precision num,den,max
double precision i
pi = 4. * atan(1.)
parrede = 5.4307
```

dados de entrada do programa

```
ominicial = 350.
omfinal = 550.
deltaom = 2.
lr = 9.           (dimensão radial)
lz = 27.          (comprimento)
gamma = 7.
```


bloco que calcula a integral

```
xinicial = 0
xfinal = 1.
deltax = 0.001
argx = 1./deltax
yinicial = 0
yfinal = 1.
deltay = 0.001
argy = 1/deltay
npassos = (omfinal - ominicial)/deltaom
do j = 1, npassos+1
    om = ominicial + (j-1)*deltaom
    spex(j) = om
    i(j) = 0
    do k = 1, argx
        x = k*deltax
        do n = 1, argy
            y = n*deltay
            num = y*exp(-1.*(x*lz/4.)**2.)*exp(-1.*(y*lr/4.)**2.)*ferros(x,lz)
            den = ((om - fomegacil(x,y))**2. + (gamma/2.)**2.)
            i(j) = i(j) + num/den
        end do
    end do
    i(j) = i(j)*pi*lz*lr/(parrede*8.)
end do
normaliza os dados e grava em arquivo
do j = 2, npassos+1
    if(i(j-1).lt.i(j)) then
        max = i(j)
    end if
end do
do j = 1, npassos+1
    i(j) = i(j)/max
    write (37,350) spex(j),i(j)
350 format(f4,5x,e10.4)
end do
stop
end
```

dispersão

```
function fomegacil(x,y)
common pi
a = 1.357e+05
b = 8.382e+09
fomegacil = sqrt(a + sqrt(a*a - b*(1 - cos(pi*(sqrt(x**2. + y**2.)))))
return
end
```

função erro

```
function ferros(x,l)
double precision parcialt,tfinal,deltat,erf
pi = 4.*atan(1.)
parcialt = 0
tinicial = 0
tfinal = x*1/(sqrt(32.))
deltat = tfinal/1000
argt = (tfinal - tinicial)/deltat
do k = 1, argt
    t = k*deltat
    parcialt = parcialt + exp(-1*(t**2.))
end do
erf = parcialt*2/(sqrt(pi))
ferros = (1 - erf)**2.
return
end
```

A.3.2 Resultados do Modelo CF

Como primeira comparação entre as formas geométricas do CF, a Figura A.1 mostra os espectros Raman calculados para as quatro geometrias descritas anteriormente: filme fino, cilindro infinito, cilindro finito e esfera, todos com $d = 10$ celas unitárias e largura de linha $\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$. Nota-se que o filme fino [Figura A.1(a)] apresenta uma leve assimetria na largura do pico Raman e pouco deslocamento em sua posição comparado com o Si bulk. Já os dois cilindros calculados (infinito e finito com razão altura/diâmetro de $3x1$) são notadamente mais

assimétricos, apresentam deslocamento sensível ($\sim -4 \text{ cm}^{-1}$) e se assemelham mais à forma de linha experimental, Figura A.1(e). Finalmente a esfera [Figura A.1(d)] possui o maior alargamento assimétrico e o maior deslocamento ($\sim -10 \text{ cm}^{-1}$). Aparentemente, a geometria cilíndrica seria a mais indicada para representar a morfologia do Si-por conectado, porém é imediato verificar que a diferença de volume entre as formas geométricas das Figuras A.1(c) e (d) é de um fator ~ 2 ; o confinamento da esfera, a priori, seria maior que o dos cilindros calculados, explicando coerentemente as tendências observadas na Figura A.1. Realizamos então um estudo completo de cada forma de linha em função do parâmetro d (diâmetro da esfera e da base dos cilindros, espessura do filme fino) na tentativa de determinar a geometria mais adequada para as amostras conectadas.

A Figura A.2 mostra a evolução do espectro Raman de um filme fino em função de sua espessura d . Nota-se um alargamento assimétrico e um deslocamento em frequência do espectro do fônon óptico do Si, embora pequeno. Devido às grandes dimensões laterais e de comprimento, os espectros de filme fino apresentam uma estrutura dominante relacionada ao ponto Γ do Si bulk. O relaxamento progressivo da conservação de momento com a diminuição de d é responsável pela assimetria e pelo deslocamento, ligados ao surgimento de uma estrutura localizada na região de frequências do ponto X da dispersão do Si bulk. A comparação direta com os dados experimentais da Figura A.1(e) nos permite descartar este tipo de geometria.

Como sugerido pela Figura A.1, vemos na Figura A.3 que o cilindro infinito apresenta alargamento e deslocamento maiores que o caso do filme fino. Como a expressão (A.20) [e mesmo (A.16)] traduz um confinamento efetivo em duas dimensões (ou três), a predominância da estrutura do ponto Γ da dispersão do Si bulk é menor e o modelo apresenta dois limites interessantes: a densidade de estados do material para $d \rightarrow 0$ e o próprio espectro do Si bulk para $d \rightarrow \infty$, apropriadamente. A região intermediária, com um alargamento assimétrico mais pronunciado no lado e baixas frequências do pico, mostra-se qualitativamente apropriada para descrever o Si-por.

A forma esférica dos nanocristais apresenta espectros bem semelhantes aos da cilíndrica, como pode ser visto na Figura A.4. Nela vemos que os limites para $d \rightarrow 0$ e $d \rightarrow \infty$ são os mesmos porém os espectros das esferas sofrem deslocamentos maiores que os dos cilindros da Figura A.3. Qualitativamente, cristalitos esféricos também são bons candidatos para descrever o Si-por. Novamente levantamos a questão da diferença de volume entre crista-

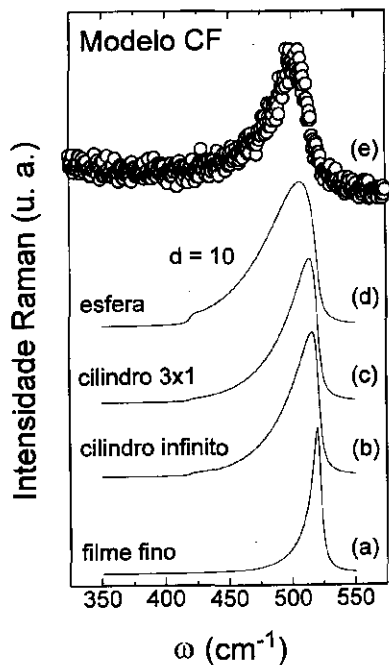


Figura A.1: Resultados iniciais do modelo para: (a) filme fino, (b) cilindro infinito, (c) cilindro com razão altura/diâmetro 3x1 e (d) esfera. A título de comparação, apresentamos em (e) o espectro Raman da amostra SP8 (conectada).

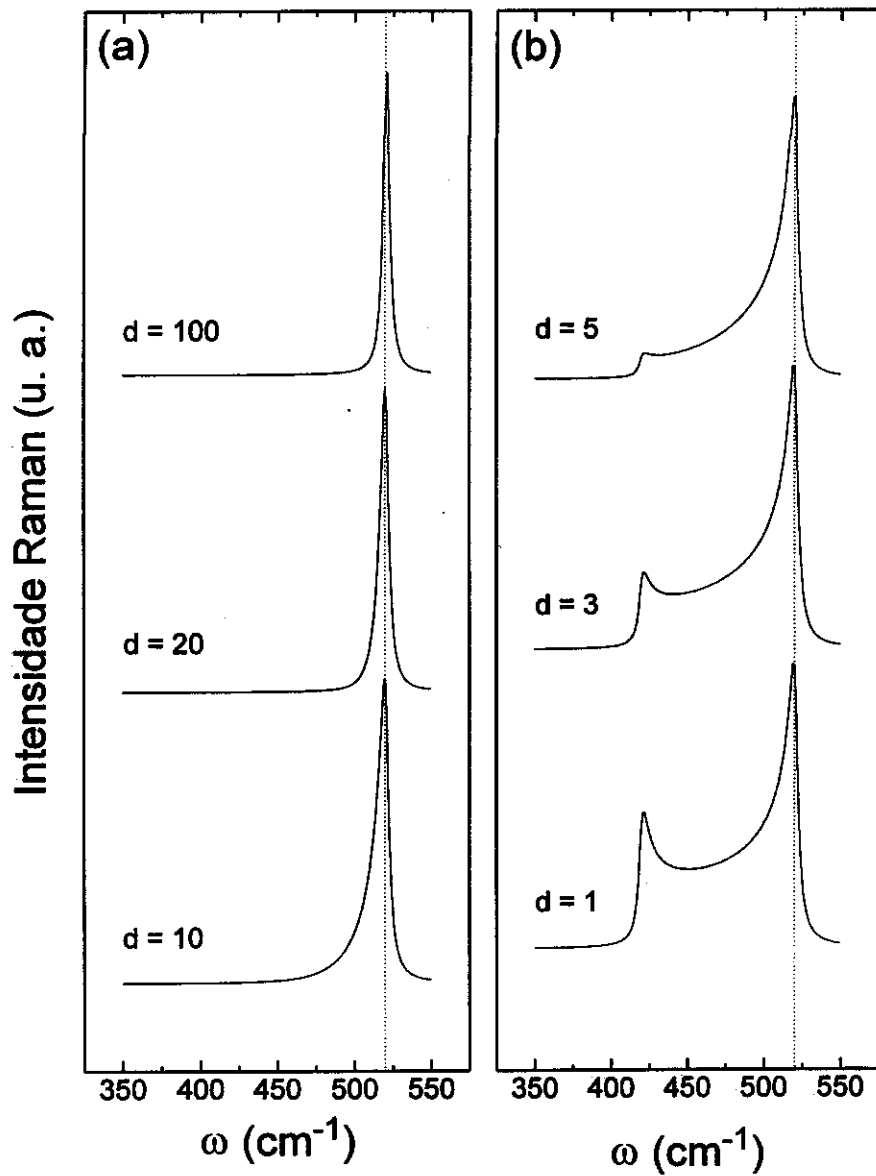


Figura A.2: Espectros calculados para a geometria de filme fino: (a) espessuras maiores e (b) espessuras menores.

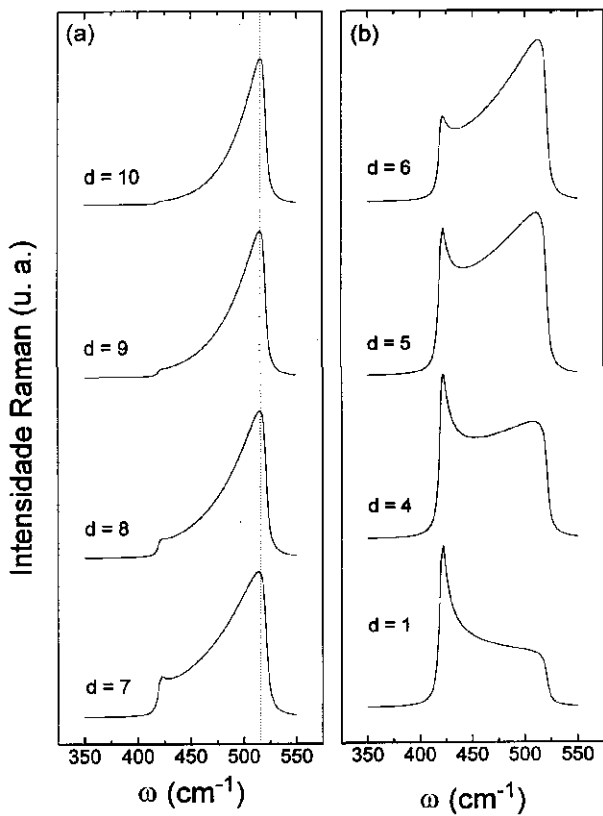


Figura A.3: Espectros calculados para a geometria de cilindros infinitos: (a) diâmetros grandes e médios, (b) diâmetros pequenos.

litos esféricos e cilíndricos, que poderia ser responsável pelo maior alargamento dos espectros calculados neste caso. Estes efeitos de volume foram verificados em duas etapas. Primeiramente fizemos uma comparação dos espectros de cilindros de mesmo diâmetro mas com alturas variadas. A Figura A.5 mostra cilindros de razão altura/diâmetro desde 1x1 até 8x1. Pode-se ver nesta Figura que os cilindros finitos são semelhantes a um cilindro infinito para razões maiores que 3x1. As formas de linha de todos os tipos de cilindro são bem similares ao espectro do Si-por [Figura A.5(g)], com exceção do 1x1. Este, no entanto, apresenta forma de linha semelhante à da esfera [Figura A.1(d)], o que nos levou à segunda etapa. Comparamos os espectros de uma esfera com o de um cilindro 1x1 em função de d e verificamos que a esfera apresenta deslocamentos e alargamentos consistentemente maiores que o cilindro[†], mesmo apresentando volume 30% maior ($\frac{4}{3}\pi d^3$ contra πd^3). Esse conjunto de dados nos permite concluir que há uma diferença (embora sutil) entre esferas e cilindros que é basicamente dependente da forma geométrica. Esse detalhe passou despercebido aos autores citados no Capítulo III que estudaram o espalhamento Raman do Si-por [Gregora 1994] e respondem pela incerteza no tamanho de grãos por eles encontrada. Em nosso caso, após comparação exaustiva dos cálculos com a experiência, determinamos que cristalitos cilíndricos com razão altura/diâmetro 3x1 são a melhor escolha para reproduzir o espectro Raman da amostra de Si-por conectada. A Figura A.6 mostra o ajuste final da experiência, onde foi necessário incluir um deslocamento extra $\Delta\omega = -5,4 \text{ cm}^{-1}$, traduzindo uma tensão expansiva $\epsilon \sim 10^{-3}$, já conhecida na literatura [Barla 1984, Young 1985, Torriani 1994, Yang 1994]. Isto pode ser calculado da relação entre variação de volume e frequência Raman:

$$\frac{V}{\Delta V} \frac{\Delta\omega}{\omega} = \gamma \simeq 1.1 \qquad \frac{\Delta V}{V} = 3\epsilon; \qquad (\text{A.22})$$

$$\epsilon = \frac{1}{3,3} \frac{\Delta\omega}{\omega} \simeq \frac{10^{-2}}{3,3} \simeq 3 \cdot 10^{-3}. \qquad (\text{A.23})$$

Este resultado está de acordo com o que foi determinado na mesma amostra por TEM [Teschke 1994] e por espalhamento de raios-X [Torriani 1994].

[†]O deslocamento (alargamento) da esfera é da ordem de $2-3 \text{ cm}^{-1}$ (5 cm^{-1}) maior que o do cilindro 1x1.

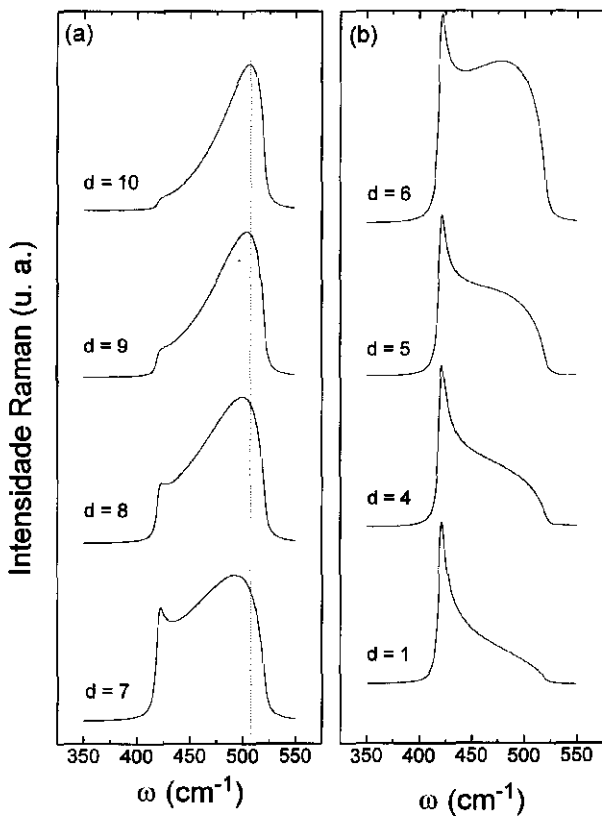


Figura A.4: Espectros calculados para a geometria esférica: (a) diâmetros grandes e médios, (b) diâmetros pequenos.

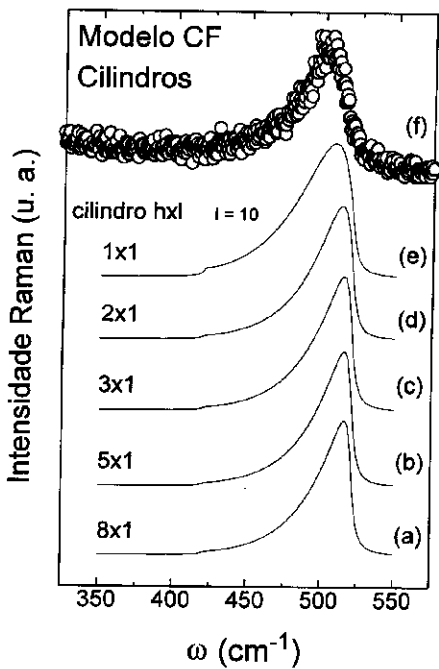


Figura A.5: Cálculos do modelo CF com geometria cilíndrica em função da altura do cristalito. (a) 8x1, (b) 5x1, (c) 3x1, (d) 2x1, (e) 1x1 e (f) espectro da SP8, para comparação.

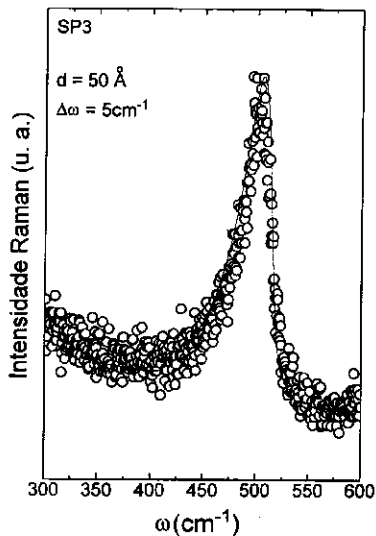


Figura A.6: Ajuste final da amostra SP8 com um cilindro 3x1 de diâmetro 50 Å e $\Gamma = 7 \text{ cm}^{-1}$. Um deslocamento de $-5,4 \text{ cm}^{-1}$ é necessário para um ajuste perfeito.

A.4 O Modelo RCC

O modelo de Rodrigues, Cerdeira e Cerdeira [Rodrigues 1989] (RCC) consiste em utilizar a idéia do RWL mas aplicando condições de contorno de confinamento total na superfície do cristalito. O problema foi tratado em coordenadas cartesianas, onde os únicos modos permitidos dentro dos nanocristais cúbicos são aqueles cujos vetores de onda satisfazem a:

$$q_i = \frac{\pi n_i}{da} \quad n_i = \pm 1, \pm 2, \dots \pm d, \quad (\text{A.24})$$

onde d é o número de celas unitárias de aresta a e o índice i corre sobre as coordenadas x , y e z . Longe da ressonância, o equivalente do coeficiente $C(\mathbf{0}, q)$ de CF para o caso atual é dado por:

$$C(\mathbf{0}, q) = d \sum_{l,m,n=1}^d \left(\frac{1}{d}\right)^2 \frac{\text{sen}^2\left(\frac{q_x da}{2}\right) \text{sen}^2\left(\frac{q_y da}{2}\right) \text{sen}^2\left(\frac{q_z da}{2}\right)}{\text{sen}^2\left(\frac{q_x a}{2}\right) \text{sen}^2\left(\frac{q_y a}{2}\right) \text{sen}^2\left(\frac{q_z a}{2}\right)}, \quad (\text{A.25})$$

com os q_i dados por (A.24). Como este formalismo foi desenvolvido para um único tamanho de grão d e as amostras são constituídas por microcristais com uma distribuição contínua de tamanhos, é necessário incluir uma função de distribuição lognormal $P_\sigma(d)$ com valor médio \bar{d} e dispersão σ [Rodrigues 1988]. Convolvendo o coeficiente (A.25) com a distribuição de tamanhos e com uma forma de linha Lorentziana, chegamos a uma expressão para as intensidades muito semelhante às já obtidas:

$$I(\omega) = \int \int \frac{\Gamma_0 |C(\mathbf{0}, q)|^2 P_\sigma(d) dq dd}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (\text{A.26})$$

com $\omega(q)$ na forma (A.8). (A.26) mais (A.25) representam o espectro Raman de nanocristalitos isolados entre si, descrição que seria adequada para tratar a amostra de Si-por desconectada. Nas próximas seções listamos o programa utilizado e os resultados obtidos com o modelo.

A.4.1 O Programa

O programa que segue foi gentilmente cedido pelo Dr. Pedro A. M. Rodrigues, IFGW - Unicamp; para que pudéssemos utilizá-lo apropriadamente. Sua aplicação inicial foi para microcristais de CdSe [Rodrigues 1988] e as únicas modificações feitas para adequá-lo ao Si-por foram trocar as constantes A e B que definem a dispersão do material e introduzir um fator

3 na somatória em z para descrever um paralelepípedo de base quadrada e razão altura/aresta de 3x1, similar ao cilindro obtido no caso CF. Muitas particularidades do programa original (variação na precisão durante o cálculo etc.) não foram utilizadas aqui.

```
dimension w(2000),yntens(2000)
common pi,pi2,p12i,p16i,p24i,pir3,a,a2,b2,parama
c
type 30
30 format (5x,'sizeme,sigma,ome1,ome2')
accept *,sizeme,sigma,ome1,ome2
omegin = 350.
omegfi = 550.
gama = 7.5
deltaw = 1.
parama = 5.43
pi = 4. * atan(1.)
pi2 = pi*2.
p12i = 12./pi
p16i = 16./pi
p24i = 24./pi
pir3 = pi/sqrt(3.)
a = 1.357e+05          (constantes que
b = 8.382e+09          definem a dispersão)
a2 = a*a
b2 = 2.*b
smax = 2. * sizeme
nucemax = ifix(smax/parama)
if ((nucemax-nucemax/2*2).ne.0)then
    nucemax = nucemax + 1
    smax = nucemax * parama
else
    smax=nucemax*parama
end if
i=1
w(i)=omegin
omega=omegin
65 if (omegfi - omega)150,70,70
70 continue
omega2 = omega * omega
znulor = omega2 * gama
zdelor = znulor * gama
simp = 0.
```

```

do n = 2, nucemax - 1
    size = n*parame
    call somag(omega2,znulor,zdelor,size,ress)
    if ((n - n/2*2).eq.0) then
        simp = simp+2.*ress*fdist(sizeme,size,sigma)
    else
        simp = simp+4.*ress*fdist(sizeme,size,sigma)
    end if
end do
call somag (omega2,znulor,zdelor,smax,ress)
yntens(i)=parame/3.*(simp+ress*fdist(sizeme,smax,sigma))
i = i + 1
if (omega.gt.ome1.and.omega.lt.ome2)then
    deltaw1 = deltaw/20.
    omega = omega + deltaw1
else
    omega = omega + deltaw
end if
w(i) = omega
go to 65
150 npts = i - 1
do 160 j=npts + 1, 500
    w(j) = 0.
160 yntens(j) = 0.
c
c normalização dos dados
c
ynor = yntens(1)
do k = 2,npts
    if (yntens(k).gt.ynor) then
        ynor = yntens(k)
    end if
end do
do k = 1, npts
    yntens(k) = yntens(k)/ynor
end do
c
c posição do pico de maior intensidade, assimetria
c do pico, largura direita, esquerda e total
c
i = 1
posi = w(i)

```

```

161 do k = i + 1,npts
      if (yntens(k).gt.yntens(i)) then
          posi = w(k)
          i = k
          go to 161
      end if
end do
type *,w(i),yntens(i)
j = i - 1
310 if ((yntens(i)-yntens(j))/yntens(i)-0.1)320,320,330
320 posi = posi + w(j)
j = j - 1
go to 310
330 nl = i - j - 1
j = i + 1
340 if ((yntens(i)-yntens(j))/yntens(i)-0.1)350,350,360
350 posi = posi + w(j)
j = j + 1
go to 340
360 nr = j - i
type *,nl,nr,w(i),posi
posi = posi/float(nr + nl)
yhw = yntens(i)/2.
j = i - 1
162 if (yntens(j) - yhw) 163,164,165
163 dif1 = yhw - yntens(j)
dif2 = yntens(j+1) - yntens(j)
wlhw = w(j) + dif1 * deltaw1/dif2
gamal = posi - wlhw
go to 166
164 gamal = posi - w(j)
go to 166
165 j = j - 1
go to 162
166 j = i + 1
167 if (yntens(j) - yhw) 168,169,170
168 dif1 = yhw - yntens(j)
dif2 = yntens(j-1) - yntens(j)
wrhw = w(j) - dif1*deltaw1/dif2
gamar = wrhw - posi
go to 172
169 gamar = w(j) - posi

```

```

go to 172
170 j = j + 1
go to 167
172 continue
gamat = gamal + gamar
assy = gamal/gamar
type *,gamal,wlhw,gamar,wrhw,gamat,posi,assy
c
c espectro calculado e normalizado
c
c write (16,175)titulo
175 format (a80)
c write (16,*)gamal,gamar,gamat,posi,assy
c write (16,*)npts
do k = 1, npts
write (17,*) w(k),yntens(k)
end do
stop
end
c
c subrotina que calcula a soma
c
c subroutine somag(omega2,znulor,zdelor,size,ress)
dimension delt(1000)
common pi,pi2,p12i,p16i,p24i,pir3,a,a2,b2,parame
ress = 0.
nuce = ifix(size/parame)
tnuce = nuce * nuce * 3 * nuce
dnuce = 2.*nuce
pid = pi/dnuce
do 20 i = 1,nuce,2
seni = sin(pid*i)
delt(i) = 1./(seni*seni)
20 continue
do 50 n = 1,nuce,2
an = float(n)
an2 = an*an
do 50 k = 1,nuce,2
ak = float(k)
ak2 = ak*ak
do 50 l = 1,3*nuce,2
al = float(l)

```

```

    al2 = al*al
    u = sqrt(an2 + ak2 + al2)/dnuce
    if (u.lt.0.5) then
        deltx = delt(n)
        delty = delt(k)
        deltz = delt(l)
        delta = deltx * delty * deltz
        arg = pi*u
        seno = sin(arg)
        wpho = a + sqrt(a2 - b2*seno*seno)
        zloren = znulor/((omega2-wpho)*(omega2-wpho) + zdelor)
        resss=ress+ p16i*zloren*delta
    end if

```

50

continue

do 100 n = 1,nuce,2

an = float(n)

an2 = an*an

do 100 k = 1,nuce,2

ak = float(k)

ak2 = ak*ak

u = sqrt(an2 + ak2)/dnuce

if (u.lt.0.5) then

deltx = delt(n)

delty = delt(k)

delta = deltx * delty

arg = pi*u

seno = sin(arg)

wpho = a + sqrt(a2 - b2*seno*seno)

zloren = znulor/((omega2-wpho)*(omega2-wpho) + zdelor)

ress = resss + p24i * zloren * delta

end if

100

continue

do 150 n = 1,nuce,2

an = float(n)

arg = pi*an/dnuce

seno = sin(arg)

wpho = a + sqrt(a2 - b2*seno*seno)

delta = delt(n)

zloren = znulor/((omega2-wpho)*(omega2-wpho) + zdelor)

ress = resss + p12i * zloren * delta

150

continue

ress = resss/tnuce


```

return
end
function fdist(sizeme,size,sigma)
common pi,pi2
z = (size - sizeme)/sigma
den = sigma * sqrt(pi2)
fdist = 1./den * exp(-0.5*z*z)
return
end

```

A.4.2 Resultados do Modelo RCC

O primeiro uso do modelo foi em um estudo do paralelepípedo RCC em função de d . Escolheu-se uma dispersão de 3 celas primitivas a título de exemplo. A Figura A.7 mostra a evolução dos espectros em função do tamanho dos cristalitos[§]. A soma discreta em (A.25) posteriormente modificada pela distribuição de tamanhos $P_{\sigma}(d)$ faz com que a forma de linha Raman seja a superposição de espectros de nanocristais de tamanhos diferentes, sendo que a intensidade com que cada espectro individual contribui para o total é dado pela função de distribuição e pelo volume V de cada cristalito ($I \propto V$). Isto fica evidente para os espectros de grãos menores na Figura A.7(b) e, em menor escala, para os grãos da Figura A.7(a). A assimetria e o deslocamento para baixas frequências também são visíveis, embora menos pronunciados do que no modelo CF. A influência da função de distribuição de tamanhos pode ser vista na Figura A.8, onde comparamos espectros de cilindros CF com os RCC com e sem dispersão. Como características gerais presentes na Figura A.8, destacamos: (i) ambos os modelos convergem para a forma de linha do Si bulk quando $d \rightarrow \infty$; (ii) os limites para $d \rightarrow 0$ são diferentes; no caso RCC em vez de uma densidade de estados o limite é uma “molécula” do material semicondutor [Rodrigues 1989]; (iii) tanto a largura quanto o deslocamento obtidos no modelo RCC são menores que os equivalentes em CF. Este último ponto é interessante para o nosso estudo do Si-por pois descreve exatamente as tendências observadas no Capítulo III.

[§]Como a extensão do modelo RCC para cilindros e esferas seria além dos objetivos do presente estudo, tomamos um paralelepípedo com a mesma razão altura/aresta determinada no caso CF.

Uma vez que este modelo pareceu adequado para representar a amostra desconectada, ajustamos o espectro Raman experimental da SP9 com um “cilindro”[¶] RCC de razão altura/aresta 3x1 e o resultado final pode ser observado na Figura A.9. Obtivemos um diâmetro de $\sim 50 \text{ \AA}$ e foi necessário acrescentar um deslocamento de $-5,2 \text{ cm}^{-1}$ para levar em conta a já conhecida tensão expansiva.

Em suma, estudamos neste apêndice os detalhes de dois modelos macroscópicos e a possibilidade de utilizá-los para descrever corretamente os espectros experimentais de espalhamento Raman de amostras de Si-por com morfologias diferentes (amostras conectadas e desconectadas). Informações quanto à forma e tamanho de grão foram obtidas que concordam com estudos prévios por outras técnicas. Uma fundamentação física para a utilização destes modelos encontra-se no Apêndice B.

[¶]Ver nota de rodapé anterior.

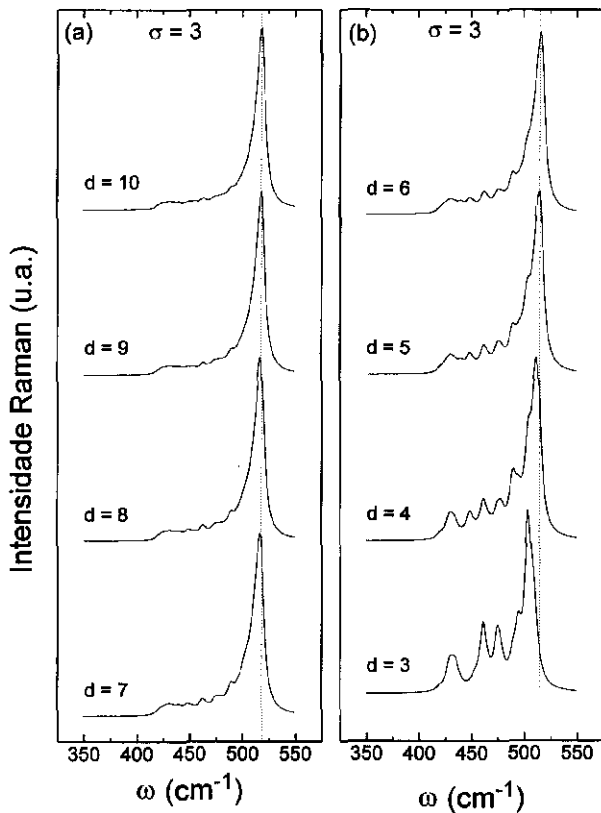


Figura A.7: Cálculos com o modelo RCC para paralelepípedos com razão altura/aresta de 3×1 , dispersão de 3 celas primitivas e largura de linha de 7 cm^{-1} . (a) cristalitos maiores e (b) menores.

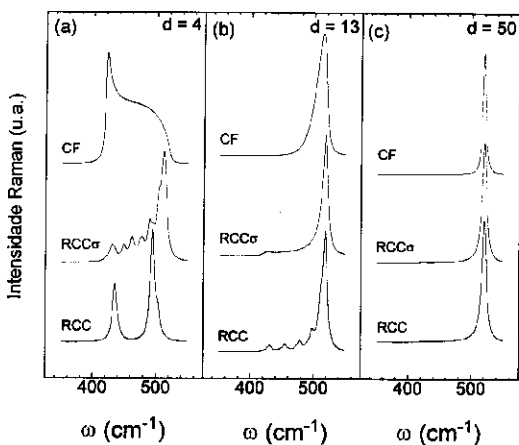


Figura A.8: Comportamento dos modelos CF (curvas superiores), RCC_σ com dispersão σ no tamanho de nanocristalitos (curva intermediária) e RCC sem dispersão (curva inferior) para três regiões de tamanho de cristalitos (d , diâmetro em número de cclás unitárias): (a) limite para cristalitos pequenos (tendendo a zero), (b) região intermediária de diâmetros (casos de interesse) e (c) limite para cristalitos grandes (tendendo a bulk).

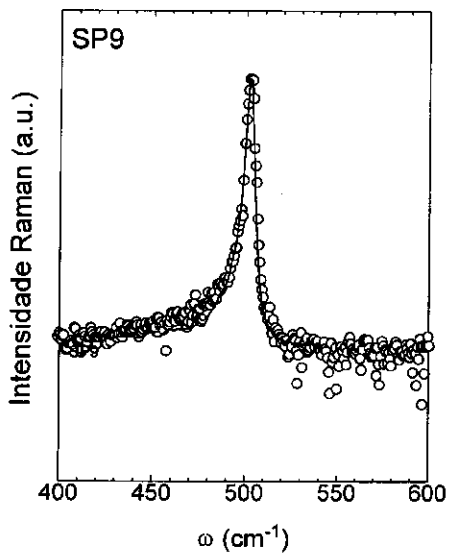


Figura A.9: Ajuste final da amostra SP9 com um paralelepípedo 3×1 de aresta d e $\Gamma = 7 \text{ cm}^{-1}$. Um deslocamento de $-5,2 \text{ cm}^{-1}$ foi necessário para um ajuste perfeito.

Apêndice B

Modelo Microscópico: LCM

O modelo de cadeia linear (linear chain model, LCM) é um modelo microscópico simples que pode ser encontrado em livros-texto de Física do Estado Sólido [Ashcroft 1976, Kittel 1986]. Neste apêndice vamos descrever rapidamente os princípios físicos básicos do modelo, introduziremos as modificações que fizemos para tratar o Si-por e mostraremos os principais resultados utilizados no texto do Capítulo III.

B.1 Introdução

As construções de teoria clássica do cristal harmônico estão edificadas sobre dois pilares básicos:

- a) os átomos que compõem o cristal oscilam em torno de posições de equilíbrio (ou médias) que são sítios de uma rede de Bravais;
- b) os deslocamentos dos íons a partir de suas posições de equilíbrio são pequenos em comparação com o espaçamento interatômico.

A primeira premissa permite determinar cada íon pelo sítio da rede de Bravais \mathbf{R} em torno do qual ele oscila, o que nos leva a escrever a posição de um íon na rede como:

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}), \quad (\text{B.1})$$

onde $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ é o deslocamento do íon \mathbf{R} em torno de sua posição de equilíbrio. A energia potencial

do cristal é dada pela soma da interação de todos os íons entre si:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi[\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')], \quad (\text{B.2})$$

onde $\phi(\mathbf{R})$ é um potencial de interação.

A forma dinâmica de (B.1) torna difícil sua manipulação no Hamiltoniano do cristal. Necessita-se, pois, de uma aproximação simples para tornar o problema tratável. A segunda premissa discutida no parágrafo anterior nos permite desenvolver a chamada aproximação harmônica: supondo que os íons não se desviem muito de seus pontos de equilíbrio (ou seja, os $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ são pequenos)*, tomamos uma expansão de Taylor do potencial (B.2) em torno de seu valor de equilíbrio $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \{[\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \cdot \nabla\}^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

O termo linear da expressão acima envolve fatores $\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, que representam, a menos de um sinal negativo, a força exercida sobre um íon (em sua posição de equilíbrio) por todos os outros átomos da rede, que é identicamente nula uma vez que a força resultante sobre um átomo em equilíbrio é zero. A primeira correção não nula à energia potencial do cristal é, portanto, o termo quadrático, daí o nome de aproximação harmônica (pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio). Retendo apenas este termo, a energia potencial (B.2) é reescrita como:

$$U = U^{eq} + U^{harm}, \quad (\text{B.4})$$

onde

$$U^{eq} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (\text{B.5})$$

e

$$U^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}' \mu\nu = xyz} [\mathbf{u}_\mu(\mathbf{R}) - \mathbf{u}_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [\mathbf{u}_\nu(\mathbf{R}) - \mathbf{u}_\nu(\mathbf{R}')], \quad (\text{B.6})$$

com

$$\phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}. \quad (\text{B.7})$$

*Mais precisamente, se $\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$ for pequeno para todo par de átomos com interação $\phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ apreciável. O deslocamento absoluto de um átomo pode ser grande. O importante é que seu deslocamento seja pequeno com relação àqueles átomos com os quais ele tenha alguma interação não-desprezível.

Uma vez que estamos interessados em um problema dinâmico (determinação dos modos normais de uma cadeia linear) podemos ignorar o termo constante U^{eq} . Para o caso simples de uma cadeia monoatômica de vetor de rede $R = na$ com interação de primeiros vizinhos, a energia potencial harmônica tridimensional (B.6) pode ser reescrita como:

$$U^{harm} = \sum_n \frac{1}{2} K [u(na) - u[(n+1)a]]^2, \quad (\text{B.8})$$

onde

$$K = \phi(a). \quad (\text{B.9})$$

As equações de movimento deste sistema são:

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K \{2u(na) - u[(n-1)a] - u[(n+1)a]\}. \quad (\text{B.10})$$

O procedimento de resolução é simples: supomos soluções da forma:

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (\text{B.11})$$

e aplicamos (B.11) ao sistema (B.10). Tomamos a condição de contorno periódica de Born von Karman e podemos resolver o sistema resultante obtendo os autovalores $\omega(q)$ e os autovetores $u(na, t)$.

B.2 LCM Aplicado ao Si-por

Para este caso alguns graus de complexidade foram introduzidos na descrição simples da introdução. Primeiramente utilizamos um modelo cuja célula primitiva é constituída por vários átomos diferentes, portanto as funções $u(\mathbf{R})$ serão diferentes entre si. Trabalhamos também com interação de primeiros e segundos vizinhos. Por fim, utilizamos os autovalores e autovetores finais para calcular o espectro Raman através de um modelo de bond-polarizabilities introduzido por R. J. Bell [Bell 1976] e utilizado por Zhu e Chao [Zhu] para calcular as intensidades Raman para cada caso de polarização possível experimentalmente. No caso de medidas feitas em configuração de retroespalhamento, as duas polarizações possíveis são xx (paralela) e xy (cruzada), cujas intensidades são escritas como [Dharma-wardana 1990]:

$$I_{xx}(\omega_j) \propto \left| \sum_{n=1} e^{iqz_{2n}} \left(\alpha_{2n-1}^{xx} u_{2n-1}^j - \alpha_{2n+1}^{xx} u_{2n+1}^j \right) \right|^2 \quad (\text{B.12})$$

$$I_{xy}(\omega_j) \propto \left| \sum_{n=1} e^{iqz_{2n}} \left(\alpha_{2n-1}^{xy} u_{2n-1}^j + \alpha_{2n+1}^{xy} u_{2n+1}^j - 2\alpha_{2n}^{xy} u_{2n}^j \right) \right|^2 \quad (\text{B.13})$$

onde ω_j é a frequência do j -ésimo modo, α são as polarizabilidades e u_i^j é o deslocamento do j -ésimo modo no i -ésimo sítio. Para a comparação com os resultados experimentais as intensidades acima são convoluídas com uma forma de linha Lorentziana. Para medidas sem polarização, o espectro Raman simulado fica:

$$I(\omega) \propto \sum_j \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma^2} [I_{xx}(\omega_j) + I_{xy}(\omega_j)] \frac{n(\omega_j) + 1}{\omega_j}, \quad (\text{B.14})$$

onde $n(\omega_j)$ é o fator de Bose usual.

Através de uma colaboração com o Prof. Dr. Marcos A. A. Silva (Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará) e com o Prof. Dr. Peter A. Schulz (IFGW, Unicamp) este modelo foi programado e resolvido numericamente para vários casos de interesse. Sua aplicação inicial foi para estudos de estados vibracionais em superredes Si_nGe_m [Araújo Silva 1996a, Araújo Silva 1996b]. Nossa idéia foi modificar a célula primitiva de forma a descrever adequadamente os dois tipos morfológicos do Si-por descritos no Capítulo III. Do modo que foi estruturado o programa, os únicos trabalhos feitos foram calcular e implementar a matriz dinâmica a ser resolvida. A seguir apresentamos um exemplo de cálculo da matriz dinâmica, o programa utilizado e finalmente descrevemos os resultados do modelo para o Si-por.

B.2.1 Cálculo da Matriz Dinâmica

O primeiro passo foi montar a cela primitiva do sistema que queríamos estudar. Como exemplo utilizaremos uma “superrede” Si_5X_{10} para representar amostras de Si-por conectadas, com grãos de pequenas dimensões (vide texto do Capítulo III). O caso de amostras desconectadas é semelhante e será discutido mais adiante. Criamos uma cela com 5 átomos de Silício e 10 átomos X, com período total D . A Figura B.1 mostra a cela S ladeada por suas vizinhas $S - 1$ e $S + 1$, fruto da condição de contorno periódica de Born von Karman. Os n átomos de Si possuem deslocamentos $z_s^{(n)}$ e os 10 átomos X são todos diferentes entre si, pois suas constantes

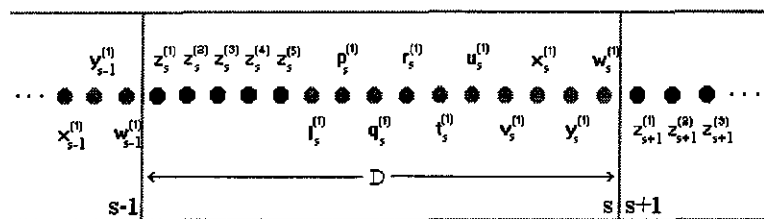


Figura B.1: Esquema da cela primitiva para o caso Si_5X_{10} , com período D . Os átomos X são intrinsecamente diferentes entre si, daí a multiplicidade na nomenclatura de seus deslocamentos. Os deslocamentos do Si carregam um índice identificando a qual átomo pertencem.

de força serão aleatórias, como veremos adiante. Cada átomo possui suas próprias constantes de força de primeiro e segundo vizinhos; quando dois átomos diferentes interagem, definimos constantes de forças médias, como usual na literatura [Dharma-wardana 1990, Araújo Silva 1996a]. A nomenclatura das constantes de força dos átomos X pode ser vista na Figura B.2. As constantes médias são definidas como:

$$\begin{aligned}
 cb_i &= \frac{bb_i + a_i}{2} & i &= 1, 2 \\
 cc_1 &= \frac{bc_1 + bb_1}{2} & cc_2 &= \frac{bc_2 + a_2}{2} & cd_1 &= \frac{bd_1 + bc_1}{2} \\
 cd_2 &= \frac{bb_2 + bd_2}{2} & ce_1 &= \frac{be_1 + bd_1}{2} & ce_2 &= \frac{be_2 + bc_2}{2} \\
 cf_1 &= \frac{bf_1 + be_1}{2} & cf_2 &= \frac{bf_2 + bd_2}{2} & cg_1 &= \frac{bg_1 + bf_1}{2} \\
 cg_2 &= \frac{bg_2 + be_2}{2} & ch_1 &= \frac{bh_1 + bg_1}{2} & ch_2 &= \frac{bh_2 + bf_2}{2} \\
 ci_1 &= \frac{bi_1 + bh_1}{2} & ci_2 &= \frac{bi_2 + bg_2}{2} & cj_1 &= \frac{bj_1 + bi_1}{2} \\
 cj_2 &= \frac{bj_2 + bh_2}{2} & ck_1 &= \frac{bk_1 + bj_1}{2} & ck_2 &= \frac{bk_2 + bi_2}{2} \\
 cl_1 &= \frac{a_1 + bk_1}{2} & cl_2 &= \frac{a_2 + bj_2}{2} & cm_2 &= \frac{a_2 + bk_2}{2}
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

Os parâmetros utilizados para os cálculos estão listados na Tabela B.1. As massas e polarizabilidades dos átomos X são iguais às do Si , visto que o material desordenado que conecta os cristais de Si também é constituído deste mesmo elemento. Podemos escrever as equações de movimento para cada átomo da cela como:

$$\begin{aligned}
 M\ddot{z}_s^{(1)} &= cl_2 y_{s-1}^{(1)} + cl_1 w_{s-1}^{(1)} + a_1 z_s^{(2)} + a_2 z_s^{(3)} - z_s^{(1)}(cl_2 + cl_1 + a_1 + a_2) \\
 M\ddot{z}_s^{(2)} &= cm_2 w_{s-1}^{(1)} + a_1 z_s^{(1)} + a_1 z_s^{(3)} + a_2 z_s^{(4)} - z_s^{(2)}(2a_1 + a_2 + cm_2)
 \end{aligned}$$

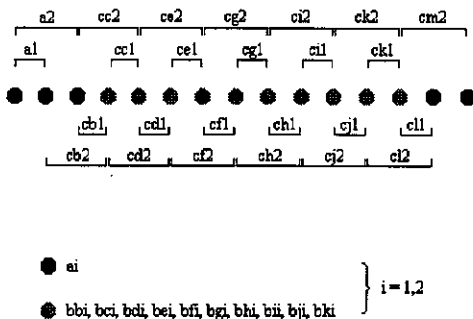


Figura B.2: Representação das constantes de força médias e definição das constantes de força dos átomos de Si e X.

Tabela B.1: Constantes utilizadas nos cálculos: a_i são as constantes de força de i -ésimo vizinho e α^{jj} são as polarizabilidades para a polarização jj .

Constantes	Si
a_1 (N/m)	113,325
a_2 (N/m)	16,983
α^{xx}	3,32
α^{xy}	1,59

$$\begin{aligned}
M\tilde{z}_s^{(3)} &= a_2z_s^{(1)} + a_1z_s^{(2)} + a_1z_s^{(4)} + a_2z_s^{(5)} - z_s^{(3)}(2a_1 + 2a_2) \\
M\tilde{z}_s^{(4)} &= a_2z_s^{(2)} + a_1z_s^{(3)} + a_1z_s^{(5)} + cb_2l_s^{(1)} - z_s^{(4)}(2a_1 + a_2 + cb_2) \\
M\tilde{z}_s^{(5)} &= a_2z_s^{(3)} + a_1z_s^{(4)} + cb_1l_s^{(1)} + cc_2p_s^{(1)} - z_s^{(5)}(a_1 + a_2 + cb_1 + cc_2) \\
M\tilde{l}_s^{(1)} &= cb_2z_s^{(4)} + cb_1z_s^{(5)} + cc_1p_s^{(1)} + cd_2q_s^{(1)} - l_s^{(1)}(cb_1 + cc_1 + cb_2 + cd_2) \\
M\tilde{p}_s^{(1)} &= cb_2z_s^{(5)} + cc_1l_s^{(1)} + cd_1q_s^{(1)} + ce_2r_s^{(1)} - p_s^{(1)}(cc_1 + cd_1 + cc_2 + ce_2) \\
M\tilde{q}_s^{(1)} &= cd_2l_s^{(1)} + cd_1p_s^{(1)} + ce_1r_s^{(1)} + cf_2t_s^{(1)} - q_s^{(1)}(cd_1 + ce_1 + cd_2 + cf_2) \\
M\tilde{r}_s^{(1)} &= ce_2p_s^{(1)} + ce_1q_s^{(1)} + cf_1t_s^{(1)} + cg_2u_s^{(1)} - r_s^{(1)}(ce_1 + cf_1 + ce_2 + cg_2) \\
M\tilde{t}_s^{(1)} &= cf_2q_s^{(1)} + cf_1r_s^{(1)} + cg_1u_s^{(1)} + ch_2v_s^{(1)} - t_s^{(1)}(cf_1 + cg_1 + cf_2 + ch_2) \\
M\tilde{u}_s^{(1)} &= cg_2r_s^{(1)} + cg_1t_s^{(1)} + ch_1v_s^{(1)} + ci_2x_s^{(1)} - u_s^{(1)}(cg_1 + ch_1 + cg_2 + ci_2) \\
M\tilde{v}_s^{(1)} &= ch_2t_s^{(1)} + ch_1u_s^{(1)} + ci_1x_s^{(1)} + cj_2y_s^{(1)} - v_s^{(1)}(ch_1 + ci_1 + ch_2 + cj_2) \\
M\tilde{x}_s^{(1)} &= ci_2u_s^{(1)} + ci_1v_s^{(1)} + cj_1y_s^{(1)} + ck_2w_s^{(1)} - x_s^{(1)}(ci_1 + cj_1 + ci_2 + ck_2) \\
M\tilde{y}_s^{(1)} &= cj_2v_s^{(1)} + cj_1y_s^{(1)} + ck_1w_s^{(1)} + cl_2z_{s+1}^{(1)} - y_s^{(1)}(cj_1 + ck_1 + cj_2 + cl_2) \\
M\tilde{w}_s^{(1)} &= ck_2x_s^{(1)} + ck_1y_s^{(1)} + cl_1z_{s+1}^{(1)} + cm_2z_{s+1}^{(2)} - w_s^{(1)}(ck_1 + cl_1 + ck_2 + cm_2),
\end{aligned} \tag{B.16}$$

e usando soluções do tipo:

$$z_j^{(i)} = z^{(i)} e^{ijkD} e^{-i\omega t}, \tag{B.17}$$

ficamos com:

$$\begin{aligned}
M(-\omega^2)z^{(1)} &= cl_2e^{-ikD}y^{(1)} + cl_1e^{-ikD}w^{(1)} + a_1z^{(2)} + a_2z^{(3)} - z^{(1)}(cl_2 + cl_1 + a_1 + a_2) \\
M(-\omega^2)z^{(2)} &= cm_2e^{-ikD}w^{(1)} + a_1z^{(1)} + a_1z^{(3)} + a_2z^{(4)} - z^{(2)}(2a_1 + a_2 + cm_2) \\
M(-\omega^2)z^{(3)} &= a_2z^{(1)} + a_1z^{(2)} + a_1z^{(4)} + a_2z^{(5)} - z^{(3)}(2a_1 + 2a_2) \\
M(-\omega^2)z^{(4)} &= a_2z^{(2)} + a_1z^{(3)} + a_1z^{(5)} + cb_2l^{(1)} - z^{(4)}(2a_1 + a_2 + cb_2) \\
M(-\omega^2)z^{(5)} &= a_2z^{(3)} + a_1z^{(4)} + cb_1l^{(1)} + cc_2p^{(1)} - z^{(5)}(a_1 + a_2 + cb_1 + cc_2) \\
M(-\omega^2)l^{(1)} &= cb_2z^{(4)} + cb_1z^{(5)} + cc_1p^{(1)} + cd_2q^{(1)} - l^{(1)}(cb_1 + cc_1 + cb_2 + cd_2) \\
M(-\omega^2)p^{(1)} &= cb_2z^{(5)} + cc_1l^{(1)} + cd_1q^{(1)} + ce_2r^{(1)} - p^{(1)}(cc_1 + cd_1 + cc_2 + ce_2) \\
M(-\omega^2)q^{(1)} &= cd_2l^{(1)} + cd_1p^{(1)} + ce_1r^{(1)} + cf_2t^{(1)} - q^{(1)}(cd_1 + ce_1 + cd_2 + cf_2) \\
M(-\omega^2)r^{(1)} &= ce_2p^{(1)} + ce_1q^{(1)} + cf_1t^{(1)} + cg_2u^{(1)} - r^{(1)}(ce_1 + cf_1 + ce_2 + cg_2) \\
M(-\omega^2)t^{(1)} &= cf_2q^{(1)} + cf_1r^{(1)} + cg_1u^{(1)} + ch_2v^{(1)} - t^{(1)}(cf_1 + cg_1 + cf_2 + ch_2) \\
M(-\omega^2)u^{(1)} &= cg_2r^{(1)} + cg_1t^{(1)} + ch_1v^{(1)} + ci_2x^{(1)} - u^{(1)}(cg_1 + ch_1 + cg_2 + ci_2)
\end{aligned} \tag{B.18}$$

$$\begin{aligned}
M(-\omega^2)v^{(1)} &= ch_2t^{(1)} + ch_1u^{(1)} + ci_1x^{(1)} + cj_2y^{(1)} - v^{(1)}(ch_1 + ci_1 + ch_2 + cj_2) \\
M(-\omega^2)x^{(1)} &= ci_2u^{(1)} + ci_1v^{(1)} + cj_1y^{(1)} + ck_2w^{(1)} - x^{(1)}(ci_1 + cj_1 + ci_2 + ck_2) \\
M(-\omega^2)y^{(1)} &= cj_2v^{(1)} + cj_1x^{(1)} + ck_1w^{(1)} + cl_2e^{ikD}z^{(1)} - y^{(1)}(cj_1 + ck_1 + cj_2 + cl_2) \\
M(-\omega^2)w^{(1)} &= ck_2x^{(1)} + ck_1y^{(1)} + cl_1e^{ikD}z^{(1)} + cm_2e^{ikD}z^{(2)} - w^{(1)}(ck_1 + cl_1 + ck_2 + cm_2).
\end{aligned}$$

O sistema pode ser escrito em forma matricial como:

$$\tilde{A}\vec{v} = 0, \quad (\text{B.19})$$

onde \tilde{A} é a matriz do sistema e \vec{v} é a matriz dos deslocamentos. Pela forma do sistema, podemos reescrever (B.19) como:

$$(\tilde{K} - \lambda\tilde{M})\vec{v} = 0, \quad (\text{B.20})$$

com

$$\lambda = \omega^2 \quad \text{e} \quad \tilde{M} = M\tilde{I}, \quad (\text{B.21})$$

onde \tilde{I} é a matriz identidade. Para transformar o sistema em uma matriz de autovalores e autovetores precisamos fazer a seguinte operação:

$$(\tilde{K} - \lambda\tilde{M})\vec{v} = 0 \longrightarrow (\tilde{N} - \lambda)\vec{u} = 0, \quad (\text{B.22})$$

onde

$$\vec{u} = \tilde{M}^{-\frac{1}{2}}\vec{v} \quad \text{e} \quad \tilde{N} = \tilde{M}^{-\frac{1}{2}}\tilde{K}\tilde{M}^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.23})$$

A forma final da matriz dinâmica \tilde{N} a ser resolvida é:

$$\frac{1}{M} \begin{pmatrix} \alpha_1 & a_1 & a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & cl_2 e^{-ikD} & cl_1 e^{-ikD} \\ a_1 & \alpha_2 & a_1 & a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & cm_2 e^{-ikD} \\ a_2 & a_1 & \alpha_3 & a_1 & a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & a_1 & \alpha_4 & a_1 & cb_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 & a_1 & \alpha_5 & cb_1 & cc_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & cb_2 & cb_1 & \alpha_6 & cc_1 & cd_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & cc_2 & cc_1 & \alpha_7 & cd_1 & ce_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & cd_2 & cd_1 & \alpha_8 & ce_1 & cf_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ce_2 & ce_1 & \alpha_9 & cf_1 & cg_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & cf_2 & cf_1 & \alpha_{10} & cg_1 & ch_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & cg_2 & cg_1 & \alpha_{11} & ch_1 & ci_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ch_2 & ch_1 & \alpha_{12} & ci_1 & cj_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ci_2 & ci_1 & \alpha_{13} & cj_1 & ck_2 \\ cl_2 e^{ikD} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & cj_2 & cj_1 & \alpha_{14} & ck_1 \\ cl_1 e^{ikD} & cm_2 e^{ikD} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ck_2 & ck_1 & \alpha_{15} \end{pmatrix}, \quad (B.24)$$

com:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= a_1 + cl_1 + a_2 + cl_2 \\ \alpha_2 &= 2a_1 + a_2 + cm_2 \\ \alpha_3 &= 2a_1 + 2a_2 \\ \alpha_4 &= 2a_1 + a_2 + cb_2 \\ \alpha_5 &= a_1 + cb_1 + a_2 + cc_2 \\ \alpha_6 &= cb_1 + cc_1 + cb_2 + cd_2 \\ \alpha_7 &= cc_1 + cd_1 + cc_2 + ce_2 \\ \alpha_8 &= cd_1 + ce_1 + cd_2 + cf_2 \\ \alpha_9 &= ce_1 + cf_1 + ce_2 + cg_2 \\ \alpha_{10} &= cf_1 + cg_1 + cf_2 + ch_2 \\ \alpha_{11} &= cg_1 + ch_1 + cg_2 + ci_2 \end{aligned} \quad (B.25)$$

$$\begin{aligned}\alpha_{12} &= ch_1 + ci_1 + ch_2 + cj_2 \\ \alpha_{13} &= ci_1 + cj_1 + ci_2 + ck_2 \\ \alpha_{14} &= cj_1 + ck_1 + cj_2 + cl_2 \\ \alpha_{15} &= ck_1 + cl_1 + ck_2 + cm_2.\end{aligned}$$

No caso da amostra desconectada os átomos V são idênticos entre si e o número de constantes de força média diminui drasticamente. Porém para simularmos uma distribuição Gaussiana de tamanhos, as matrizes implementadas requeriram aproximadamente 4000 vezes mais memória computacional que o determinante 15 x 15 obtido neste exemplo.

B.2.2 O Programa

O programa para calcular os autovalores e autovetores de matrizes complexas foi escrito em Fortran e utiliza as seguintes subrotinas do pacote IMSL: eigch.f, ehbckh.f, ehoush.f, eqrt2s.f, uertst.f e ugetio.f. O cálculo das expressões (B.12), (B.13) e (B.14) é simples e é encontrado na parte final da programação. Na seqüência listamos o programa e comentários são encontrados onde achou-se conveniente para o leitor.

```
implicit real*8(a-h,r-z)
implicit complex*16(p,q)
parameter(lh=15)           (dimensão da matriz dinâmica)
parameter(lhh=lh*lh+lh/2)
dimension eval(ih),ev(lh),wk(lh*lh+4*lh)
dimension rv(2*lh),revec(2*lh*lh)
dimension desloc(lh,3*lh)
dimension alfaxx(3*lh),alfaxy(3*lh)
dimension exy(lh),exx(lh)
dimension raman(600)
complex*16 qh(lh,lh),pav(lhh),qevect(lh,lh)
equivalence(rv(1),pav(1))
equivalence(qevect(1,1),revec(1))
jobn=1

c
qr=(1.d0,0.d0)
qi=(0.d0,1.d0)
```

q0=(0.d0,0.d0)

Constantes de força (N/m)

Si

a1=113.325d0

a2=16.983d0

“X”

read(5,*) bb1 (lê constantes de força geradas aleatoriamente)

read(5,*) bc1

read(5,*) bd1

read(5,*) be1

read(5,*) bf1

read(5,*) bg1

read(5,*) bh1

read(5,*) bi1

read(5,*) bj1

read(5,*) bk1

read(5,*) bb2

read(5,*) bc2

read(5,*) bd2

read(5,*) be2

read(5,*) bf2

read(5,*) bg2

read(5,*) bh2

read(5,*) bi2

read(5,*) bj2

read(5,*) bk2

Constantes de força para a matriz

cb1=(bb1+a1)/2.d0

cc1=(bc1+bb1)/2.d0

cd1=(bd1+bc1)/2.d0

ce1=(be1+bd1)/2.d0

cf1=(bf1+be1)/2.d0

cg1=(bg1+bf1)/2.d0

ch1=(bh1+bg1)/2.d0


```
ci1=(bi1+bh1)/2.d0
cj1=(bj1+bi1)/2.d0
ck1=(bk1+bj1)/2.d0
cl1=(bk1+ai)/2.d0
```

```
cb2=(bb2+a2)/2.d0
cc2=(bc2+a2)/2.d0
cd2=(bb2+bd2)/2.d0
ce2=(be2+bc2)/2.d0
cf2=(bf2+bd2)/2.d0
cg2=(bg2+be2)/2.d0
ch2=(bh2+bf2)/2.d0
ci2=(bi2+bg2)/2.d0
cj2=(bj2+bh2)/2.d0
ck2=(bk2+bi2)/2.d0
cl2=(a2+bj2)/2.d0
cm2=(a2+bk2)/2.d0
```

```
massas (Kg)
```

```
xmprot=1.67261d-27
xmsi=xmprot*28.1d0
```

```
l=15 (dimensão da cela primitiva)
```

```
polarizabilities:
```

```
Si
```

```
do i=1,3*1
    alfaxx(i)=3.32d0
    alfaxy(i)=1.59d0
end do
```

```
do i=1,l
    do j=1,l
        qh(i,j)=q0
    end do
end do
```

```
xpi=3.14159265d0
```

```

ij=1      (seleciona o valor de k)
xk=(ij-1)*0.05d0*xpi
do i=1,l   (monta o triângulo superior da matriz)
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
c   Si
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
    if(i.eq.1) then
        qh(i,i)=qr*(a1+cl1+a2+cl2)/xmsi
        qh(i,i+1)=-qr*a1/xmsi
        qh(i,i+2)=-qr*a2/xmsi
        qh(i,i+1-2)=-qr*cl2*cdexp(-qi*xk)/xmsi
        qh(i,i+1-1)=-qr*cl1*cdexp(-qi*xk)/xmsi
    end if
    if(i.eq.2) then
        qh(i,i)=qr*(a1+a1+a2+cm2)/xmsi
        qh(i,i+1)=-qr*a1/xmsi
        qh(i,i+2)=-qr*a2/xmsi
        qh(i,i+1-2)=-qr*cm2*cdexp(-qi*xk)/xmsi
    end if
    if(i.gt.2.and.i.lt.8) then
        qh(i,i)=qr*(a1+a1+a2+a2)/xmsi
        qh(i,i+1)=-qr*a1/xmsi
        qh(i,i+2)=-qr*a2/xmsi
    end if
    if(i.eq.8) then
        qh(i,i)=qr*(a1+a1+a2+cb2)/xmsi
        qh(i,i+1)=-qr*a1/xmsi
        qh(i,i+2)=-qr*cb2/xmsi
    end if
    if(i.eq.9) then
        qh(i,i)=qr*(a1+cb1+a2+cc2)/xmsi
        qh(i,i+1)=-qr*cb1/xmsi
        qh(i,i+2)=-qr*cc2/xmsi
    end if
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
c   X
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
    if(i.eq.10) then
        qh(i,i)=qr*(cb1+cc1+cb2+cd2)/xmsi
        qh(i,i+1)=-qr*cc1/xmsi
        qh(i,i+2)=-qr*cd2/xmsi
    end if

```

```

if(i.eq.11) then
  qh(i,i)=qr*(ce1+cd1+cc2+ce2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*cd1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*ce2/xmsi
end if
if(i.eq.12) then
  qh(i,i)=qr*(cd1+ce1+cd2+cf2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*ce1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*cf2/xmsi
end if
if(i.eq.13) then
  qh(i,i)=qr*(ce1+cf1+ce2+cg2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*cf1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*cg2/xmsi
end if
if(i.eq.14) then
  qh(i,i)=qr*(cf1+cg1+cf2+ch2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*cg1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*ch2/xmsi
end if
if(i.eq.15) then
  qh(i,i)=qr*(cg1+ch1+cg2+ci2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*ch1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*ci2/xmsi
end if
if(i.eq.16) then
  qh(i,i)=qr*(ch1+ci1+ch2+cj2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*ci1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*cj2/xmsi
end if
if(i.eq.17) then
  qh(i,i)=qr*(ci1+cj1+ci2+ck2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*cj1/xmsi
  qh(i,i+2)=-qr*ck2/xmsi
end if
if(i.eq.18) then
  qh(i,i)=qr*(cj1+ck1+cj2+cl2)/xmsi
  qh(i,i+1)=-qr*ck1/xmsi
end if
if(i.eq.19) then
  qh(i,i)=qr*(ck1+cl1+ck2+cm2)/xmsi
end if

```

cc

```
end do
do i=1,l
    do j=i+1,l
        qh(j,i)=dconjg(qh(i,j))          (monta o triângulo inferior)
    end do
end do

c
k=1
do i=1,l
    do j=1,i
        pav(k)=qh(i,j)                  (alinha os elementos da matriz para a subrotina)
        k=k+1
    end do
end do

c
call eigch(rv,l,jobn,eval,qevec,l,wk,ier)          (calcula autovalores e autovetores)

c
do i=1,l
    ev(i)=dsqrt(eval(i))/(2.d0*xpi)/3.d10        (converte autovalores para cm-1)
end do

c
write(101,900) xk/xpi,ev(1),ev(2),ev(3),ev(4),ev(5)
c
write(102,900) xk/xpi,ev(6),ev(7),ev(8),ev(9),ev(10)
c
write(103,900) xk/xpi,ev(11),ev(12),ev(13),ev(14),ev(15)
900 format(3x,6(e15.8,3x))

c
do jj=1,l
    xko=xk
    do ioo=1,3
        do io=1,l
            xk1=xko*(dfloat(io)/dfloat(1)+2*(ioo-1))
            desloc(jj,io+1*(ioo-1))=dreal(qevec(io,jj)*cdexp(qi*xk1))/dsqrt(28.1d0)
            envel1=abs(desloc(jj,io+1*(ioo-1)))
            envel2=-1.d0*abs(desloc(jj,io+1*(ioo-1)))
            write(260+jj,200) io+1*(ioo-1),desloc(jj,io+1*(ioo-1)),envel1,envel2
            200 format(3x,i3,3x,3(e15.8,3x))
        end do
    end do
end do

c
do j=1,l          (calcula os  $I_{xx}$  e  $I_{xy}$ )
    soma1=0.d0
```

```

soma2=0.d0
xstep1=0.d0
xstep2=0.d0
xstep3=0.d0
xstep4=0.d0
xstep5=0.d0
do k=1,l
    xstep1=alfaxx(2*k-1)*desloc(j,2*k-1)
    xstep2=alfaxx(2*k+1)*desloc(j,2*k+1)
    soma1=soma1+xstep1-xstep2
    xstep3=alfaxy(2*k-1)*desloc(j,2*k-1)
    xstep4=alfaxy(2*k+1)*desloc(j,2*k+1)
    xstep5=2*alfaxy(2*k)*desloc(j,2*k)
    soma2=soma2+xstep3+xstep4-xstep5
end do
exx(j)=soma1*soma1
exy(j)=soma2*soma2
write(6,*) j,exx(j),exy(j)
end do

```

c

```

read(5,*) arq          (calcula o  $I(\omega)$ )
do i=1,600

```

```

    xpasso1=0.d0
    xpasso2=0.d0
    xpasso3=0.d0
    soma3=0.d0
    gam=5.d0
    temp=300.d0
    const=0.695d0

```

c

```

    freq=i*1.d0
    do j=2,l
        bose=1.d0/(dexp(ev(j)/(const*temp))-1.d0)
        xpasso1=(exx(j)+exy(j))
        xpasso2=(bose+1)/ev(j)/xpi
        xpasso3=gam/((freq-ev(j))*(freq-ev(j))+gam*gam)
        soma3=soma3+xpasso3*xpasso2*xpasso1
    end do
    raman(i)=soma3
    write(arq,2000) freq,raman(i)          (escreve resultado final)
end do

```

```

2000 format(3x,2(e15.8,3x))

```

stop
end

B.2.3 Resultados do Modelo LCM

O primeiro teste feito com este programa consistiu em simular espectros para 30 configurações aleatórias de constantes de força. Cada espectro individual apresentou forma de linha variada na região de 500 cm^{-1} (região do fônon óptico de primeira ordem do Si bulk) e uma média de várias configurações foi a maneira encontrada para diluir as flutuações aleatórias e simular de forma confiável o espectro deste sistema cristalino/desordenado. As Figuras B.3(a), (b) e (c) apresenta a média de 3 subconjuntos de 10 configurações e a média de todos os 30 espectros [(d)] para uma cela primitiva Si_5X_{10} . Nota-se que embora uma das médias parciais ainda apresente estruturas intensas, separadas e bem definidas, a média total minimiza estas contribuições e o espectro gerado assemelha-se ao observado para o Si-por (vide Capítulo III). Espera-se que para um elevado número de configurações a forma de linha torne-se cada vez mais suave. No presente estudo observamos que 30 casos são uma amostragem razoável para estudar as tendências do cálculo. O próximo passo nesta linha foi estudar a influência do átomo X no espectro Raman. Calculamos uma série Si_5X_{20} com 30 configurações aleatórias de constantes de força e a média final [Figura B.3(e)] mostrou-se semelhante ao caso Si_5X_{10} , de forma que pudemos inferir que a quantidade de átomos X que conectam os cristalitos não influencia o espectro Raman Si-por[†]. Além do espectro calculado, é interessante observar o modo vibracional confinado do Silício. A Figura B.4 mostra esse modo para os dois casos estudados, Si_5X_{10} [Figura B.4(a)] e Si_5X_{20} [(b)]. Em vez de estar confinado à camada de Si, como seria esperado, o modo apresenta um “vazamento” da função de onda para a camada de X em ambos os casos. Esta é uma característica das amostras conectadas que justifica a utilização do modelo macroscópico fenomenológico de Campbell e Fauchet (Apêndice A) no texto do Capítulo III. Um maior número de átomos de Si apenas se refletiria na posição das

[†]Em realidade um maior número de átomos na cela primitiva do LCM resulta em um maior número de estados possíveis, quase sempre reduzindo a separação entre eles e como consequência tornando os espectros menos alargados, como se pode ver na Figura B.1(e)

estruturas (menor deslocamento para baixas frequências), sem contudo alterar significativamente o comportamento do modo em questão (“vazamento”).

Passamos agora ao caso Si_nV_m . Com o intuito de melhor descrever a amostra desconectada do Capítulo III, substituímos o “átomo desordenado” X por um “átomo de vácuo” V. Em vez de constantes de força aleatórias, tomamos a de primeiros vizinhos muito pequena e a de segundos vizinhos nula. Na tentativa de estimar a influência desta escolha de constantes de força foi realizado o estudo de uma cela primitiva Si_5V_{20} onde as constantes de força dos átomos V decrescia progressivamente até valores pequenos para primeiros vizinhos e zero para segundos. Nenhuma alteração na energia dos autovalores foi detectada, exceto nas intensidades da região de baixas frequências ($0 - 200 \text{ cm}^{-1}$) uma vez que o modelo de bond-polarizability não é adequado para descrever os fônons acústicos [Jusserand 1989]. Tomamos então $c_1 = 1 \text{ N/m}$ e $c_2 = 0$ como valores definitivos para as constantes de força. Em seguida observamos que, ao contrário do caso SiX , os modos ópticos do Si se confinam completamente nas camadas deste material, sem apresentar o “vazamento” observado anteriormente. Isto pode ser visto na Figura B.5, onde mostramos os dois modos ópticos de mais alta frequência da cela primitiva Si_5V_{20} . Em ambos os casos nota-se o confinamento total dos modos. Para inferir a influência do número de átomos V neste aparente confinamento, realizamos outro estudo de celas primitivas Si_5V_m , onde m variou desde 50 até 1. Notamos que $m = 5$ é um valor ótimo para assegurar o isolamento e não aumentar de maneira onerosa o tempo de computação †. Em seguida calculamos os modos normais para uma distribuição de cristais de Si_n ($n = 5, 9, 13, 17$ e 21) separados por 5 átomos de V. Pode-se ver na Figura B.6 os oito modos de maior frequência desta distribuição. Cada cristalito isolado contribui independentemente para o espectro Raman na região dos fônons ópticos e os modos apresentam-se verdadeiramente confinados. Esta característica das amostras conectadas justifica a utilização do modelo macroscópico de Rodrigues, Cerdeira e Cerdeira (Apêndice A) no texto do Capítulo III. Finalmente, calculamos o espectro Raman de uma distribuição Gaussiana de nanocristais de Si (separados por 5 átomos de V) em torno de

†Com celas primitivas de até 50 átomos o programa rodava em questão de segundos em uma Sparcstation Classic. Porém para simular uma distribuição de tamanho de grãos as celas empregadas continham da ordem de 50 subcelas Si_nV_m e uma redução no número de átomos V inúteis foi essencial para a viabilidade dos cálculos. A título de comparação, a maior cela por nós empregada possui 976 átomos e seu programa demorou 4,3 dias para finalizar em um Sparcserver 690 MP (~ 20 vezes mais poder de cálculo).

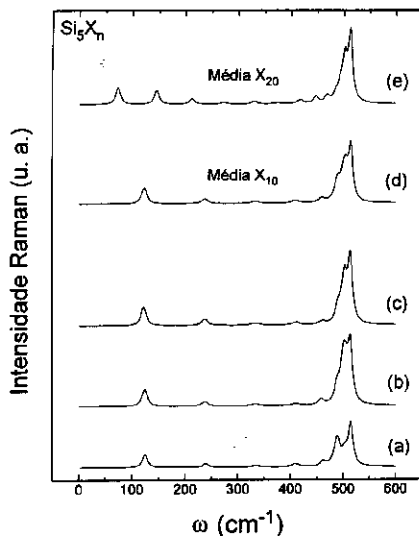


Figura B.3: Resultados do LCM para simulação de espectros de amostras conectadas. (a), (b) e (c) médias parciais com 10 configurações aleatórias de constantes de força para uma cela primitiva Si_5X_{10} ; (d) média de todas as 30 configurações anteriores; (e) média de 30 configurações para uma cela primitiva Si_5X_{20} .

um valor médio $\bar{n} = 11$. O resultado deste cálculo pode ser visto na Figura B.7, onde pode-se notar por comparação com a Figura B.3 que o espectro das amostras desconectadas apresenta menor deslocamento em frequência e menor assimetria do pico que o das conectadas, tendência qualitativa que concorda bem com os resultados experimentais do Capítulo III.

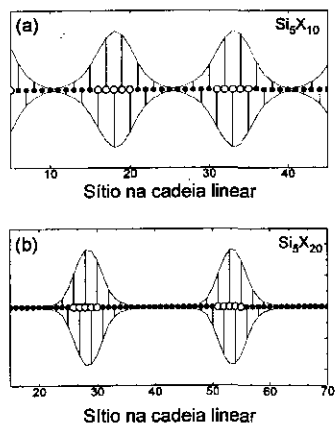


Figura B.4: Modo óptico de mais alta frequência para uma cela primitiva (a) Si_5X_{10} e (b) Si_5X_{20} .

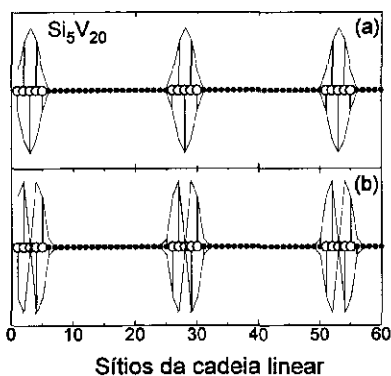


Figura B.5: (a) Primeiro e (b) segundo modos ópticos de mais alta frequência para uma cela primitiva Si_5V_{20} .

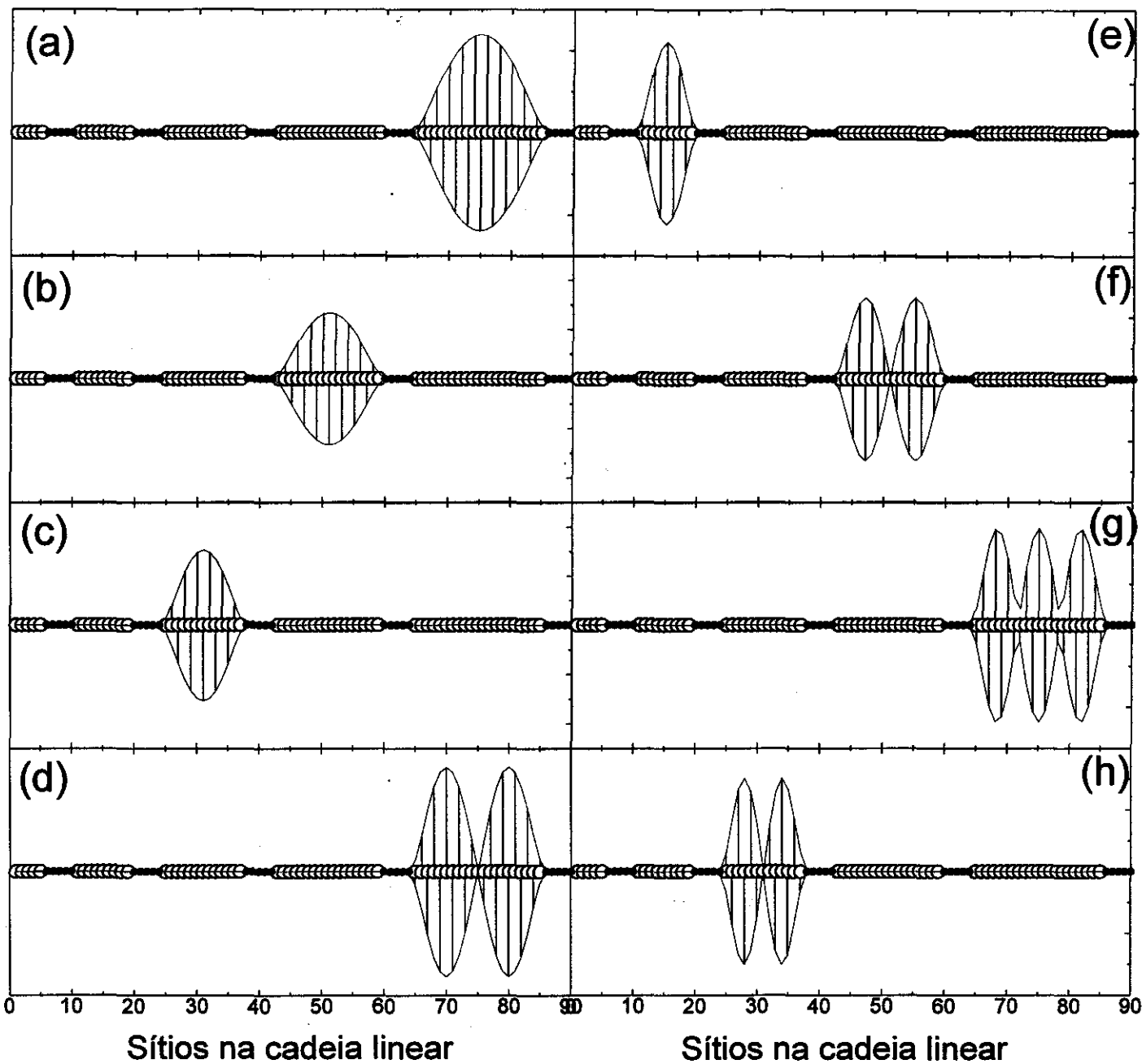


Figura B.6: *Em ordem alfabética, os oito primeiros modos ópticos de uma cela primitiva composta de cristalitos com 5, 9, 13, 17 e 21 monocamadas de Si separados por 5 monocamadas de V. Vemos que cada cristalito contribui independentemente dos outros para o espectro total.*

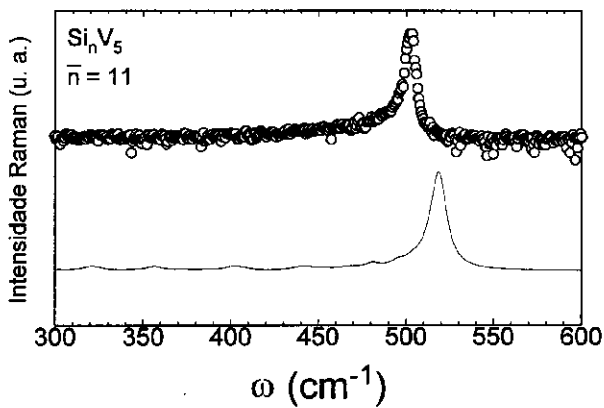


Figura B.7: Espectro Raman simulado de uma distribuição Gaussiana de cristalitos de Si_nV_5 centrado em $\bar{n} = 11$.

Referências

- [Abramowitz 1972] M. Abramowitz and I. A. Stegun, “*Handbook on Mathematical Functions*” (Dover, New York 1972).
- [Allan 1995] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, and E. Martin *Phys. Rev. B*, **52**, 11982 (1995).
- [Anaple 1995] G. Anaple, R. Burrows, Y. Wu, P. Boolchand, and F. Adar, *J. Appl. Phys.* **78**, 4273 (1995).
- [Araújo Silva 1995] M. A. Araújo Silva, “*Espalhamento Raman em Heteroestruturas Semicondutoras de Ge/Si*”, Tese de Doutorado defendida no IFGW - Unicamp, Novembro de 1995.
- [Araújo Silva 1996a] M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira, and J. C. Bean, *J. Raman Spectr.*, no prelo.
- [Araújo Silva 1996b] M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira, and J. C. Bean, *Phys. Rev. B*, no prelo.
- [Armelles 1994] G. Armelles, P. Castrillo, P. S. Domínguez, L. González, A. Ruiz, D. A. Contreras, V. R. Velasco, and F. García-Moliner, *Phys. Rev. B* **49**, 14020 (1994).
- [Arnaud 1992] G. Arnaud, J. Allègre, P. Lefevbre, H. Mathieu, L. K. Howard, and D. J. Dunstan, *Phys. Rev. B* **46**, 15290 (1992).
- [Ashcroft 1976] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “*Solid State Physics*” (Holt, Rinehart and Wilson, Philadelphia 1976).
- [Aspnes 1973] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **10**, 4605 (1973).

- [Aspnes 1980] D. E. Aspnes, em "*Handbook on Semiconductors*", editado por T. Moss (North-Holland, Amsterdam 1980):
- [Barla 1984] K. Barla, R. Heino, G. Bomchill, J. C. Pfister, and A. Freund, *J. Cryst. Growth* **69**, 726 (1984).
- [Bastard 1989] G. Bastard, "*Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*" (Les Éditions de Physique, Ulis 1989).
- [Beale 1985] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73**, 622 (1985).
- [Bell 1976] R. J. Bell, *Methods Comput. Phys.* **15**, 216 (1976).
- [Belousov 1993] M. V. Belousov, V. Y. Davydov, I. É. Kozin, P. S. Kop'ev, and N. N. Ledentsov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **57**, 112 (1993) [*JETP Lett.*, **57**, 120 (1993)].
- [Bleuse 1988] J. Bleuse, G. Bastard, and P. Voisin, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 220 (1988).
- [Bomchill 1981] G. Bomchill, A. Halimaoui, and R. Herino, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 604 (1981).
- [Brandt 1992] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **81**, 307 (1992).
- [Brandt 1993] O. Brandt, K. Kanemoto, Y. Tokuda, N. Tsukada, O. Wade, and J. Tanimura, *Phys. Rev. B* **48**, 17599 (1993).
- [Brum 1990] J. A. Brum and F. Agulló-Rueda, *Surf. Sci.* **229**, 472 (1990).
- [Calcott 1993a] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L91 (1993).
- [Calcott 1993b] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Lumin.* **57**, 257 (1993).
- [Campbell 1986] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [Canham 1990] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).

- [Cantarero 1994] A. Cantarero, comunicação particular.
- [Carlos 1995] W. E. Carlos and S. M. Prokes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1653 (1995).
- [Castrillo 1994] P. Castrillo, L. Colombo, and G. Armelles, *Phys. Rev. B* **49**, 10362 (1994).
- [Castrillo 1995] P. Castrillo, G. Armelles, L. González, P. S. Domínguez, and L. Colombo, *Phys. Rev. B* **51**, 1647 (1995).
- [Cerdeira 1972] F. Cerdeira and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 1440 (1972).
- [Cerdeira 1973] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **8**, 4734 (1973).
- [Cerdeira 1990] F. Cerdeira, C. Vázquez-López, E. Ribeiro, P. A. M. Rodrigues, V. Lemos, M. A. Saciloti, and A. P. Roth, *Phys. Rev. B* **42**, 9480 (1990).
- [Cerdeira 1993] F. Cerdeira, *Braz. J. Phys.* **23**, 3 (1993).
- [Chadi 1984] D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **29**, 785 (1984).
- [Chuang 1989] S. F. Chuang, S. D. Collins, and R. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 675 (1989).
- [Dahn 1994] J. R. Dahn, B. M. Way, E. W. Fuller, W. J. Weydanz, J. S. Tse, D. D. Klug, T. van Buuren, and T. Tiedje, *J. Appl. Phys.* **75**, 1946 (1994).
- [Deák 1992] P. Deák, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, and M. S. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2531 (1992).
- [Dharma-wardana 1990] M. W. C. Dharma-wardana, G. C. Aers, D. J. Lockwood, and J. M. Baribeau, *Phys. Rev. B* **41**, 5319 (1990).
- [Ermin 1987] D. Ermin and F. C. Hart, *Phys. Rev. B* **36**, 7353 (1987).
- [Fano 1961] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [Franz 1958] W. Franz, *Z. Naturfo. (a)* **13**, 484 (1958).
- [Freund 1995] L. B. Freund and T. J. Gosling, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2822 (1995).

- [Friedersdorf 1992] L. E. Friedersdorf, P. C. Searson, S. M. Prokes, O. J. Glembocki, and J. M. Macauley, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2285 (1992).
- [Fujikura 1994] H. Fujikura, T. I. Ana, and H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 919 (1994).
- [Garriga 1987] M. Garriga, M. Cardona, N. E. Christensen, P. Lautenschlager, T. Isu, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **36**, 3254 (1987).
- [Gerard 1989] J. M. Gerard and J. Y. Marzin, *Phys. Rev. B* **40**, 6450 (1989).
- [Gösele 1995] U. Gösele and V. Lehmann, *Mater. Chem. Phys.* **40**, 253 (1995), e suas referências.
- [Gregora 1994] I. Gregora, B. Champagnon, and A. Halimaoui, *J. Appl. Phys.* **75**, 3034 (1994).
- [Gréus 1994] C. Gréus, M. Bayer, A. Forchel, S. Benner, H. Haug, P. Knipp, and T. L. Reinecke, *Superlatt. Microstruct.* **16**, 265 (1994).
- [Guyader 1994] P. Guyader, P. Joubert, M. Guendouz, C. Beau, and M. Sarret, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1787 (1994).
- [Hamilton 1995] B. Hamilton, *Semiconduc. Sci. Tech.* **10**, 1187 (1995), e suas referências.
- [Harsanyi 1987] J. Harsanyi and H. U. Habermeier, *Microelectron. Eng.* **6**, 575 (1987).
- [Hill 1995] N. A. Hill and K. B. Whaley, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1125 (1995).
- [’t Hooft 1992] G. W. ’t Hooft, Y. A. R. R. Kessener, G. L. J. A. Rikken, and A. H. J. Venhuizen, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2344 (1992).
- [Hybertsen 1994] M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1514 (1994).
- [Ils 1994] P. Ils, M. Michel, A. Forchel, I. Gyuro, M. Klenk, and E. Zielinski, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 496 (1994).
- [Imai 1981] K. Imai, *Solid State Electron.* **24**, 159 (1981).
- [Iikawa 1988a] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, P. Motisuke, M. A. Sacilotti, A. P. Roth and R. A. Masut, *Solid State Commun.* **68**, 1397 (1988).

- [Iikawa 1988b] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, P. Motisuke, M. A. Sacilotti, A. P. Roth and R. A. Masut, *Phys. Rev. B* **38**, 8473 (1988).
- [Inoki 1993] C. K. Inoki, V. Lemos, F. Cerdeira, and C. Vázquez-López, *J. Appl. Phys.* **73**, 3266 (1993).
- [Inoki 1994] C. K. Inoki, E. Ribeiro, V. Lemos, F. Cerdeira, P. Finnie, and A. P. Roth, *Phys. Rev. B* **49**, 2246 (1994).
- [Iqbal 1980] Z. Iqbal, A. P. Webb, and S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 136 (1980).
- [Jusserand 1989] B. Jusserand and M. Cardona, em "*Light Scattering in Solids V*", *Top. Appl. Phys.* **66**, 49 (Springer, Berlin 1989).
- [Keldysh 1958] L. V. Keldysh, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **34**, 1138 (1958) [*Soviet Phys. JETP* **34**, 788 (1958)].
- [Kittel 1986] C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*" (John Wiley & Sons, New York 1986).
- [Koch 1993] F. Koch, V. Petrova-Koch, and T. Muschik, *J. Lumin.* **57**, 271 (1993).
- [Lederman 1976] L. Lederman and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **13**, 1633 (1976).
- [Lehmann 1991] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [Li 1994] S. S. Li and J. B. Xia, *Phys. Rev. B* **50**, 8602 (1994).
- [Lin 1994] C. H. Lin, S. C. Lee, and Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **75**, 7728 (1994).
- [Linder 1993] N. Linder, W. Geisselbrecht, G. Philipp, K. H. Schmidt, and G. H. Döhler, *J. de Phys. IV, C5*, **3**, 195 (1993).
- [Lockwood 1994a] D. J. Lockwood, *Solid State Commun.* **92**, 101 (1994), e suas referências.
- [Lockwood 1994b] D. J. Lockwood, A. G. Wang, and B. Bryskiewicz, *Solid State Commun.* **89**, 587 (1994).
- [Lockwood 1995] D. J. Lockwood and A. G. Wang, *Solid State Commun* **94**, 905 (1995).

- [Marchenko 1981] V. I. Marchenko, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **81**, 1141 (1981) [*Sov. Phys. JETP* **54**, 605 (1981)].
- [Mendez 1988] E. E. Mendez, F. Agulló-Rueda, and J. M. Hong, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 2426 (1988).
- [Mendez 1989] E. E. Mendez and F. Agulló-Rueda, *J. Lumin.* **44**, 223 (1989).
- [Miller 1994] D. J. Miller and J. S. Harris Jr., *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1286 (1994).
- [Morhange 1979] J. F. Morhange, G. Kanellis, and M. Balkanski, *Solid State Commun.* **31**, 805 (1979).
- [Nötzel 1991] R. Nötzel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, M. Hohenstein, and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3812 (1991).
- [Nötzel 1992a] R. Nötzel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, K. Ploog, and M. Hohenstein, *Phys. Rev. B* **45**, 3507 (1992).
- [Nötzel 1992b] R. Nötzel, L. Däweritz, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **46**, 4736 (1992).
- [Nötzel 1993] R. Nötzel, N. N. Ledentsov, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **47**, 1299 (1993).
- [Nötzel 1994a] R. Nötzel, M. Notomi, H. Kamada, T. Furuta, T. Yanagawa, and K. Ploog, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 900 (1994).
- [Nötzel 1994b] R. Nötzel, J. Temmyo, and T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **33**, 275 (1994).
- [Nötzel 1995] R. Nötzel, J. Temmyo, and T. Tamamura, *J. Cryst. Growth* **145**, 990 (1995).
- [Petrova-Koch 1992] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, and V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 943 (1992).
- [Pickering 1984] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, *J. Phys. C* **17**, 6535 (1984).
- [Pollak 1991] F. H. Pollak, *Superlatt. Microstruc.* **10**, 333 (1991).

- [Popović 1993] Z. V. Popović, J. Spitzer, T. Ruf, M. Cardona, R. Nötzel and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **48**, 1659 (1993).
- [Popović 1994] Z. V. Popović, E. Richter, J. Spitzer, M. Cardona, A. J. Shields, R. Nötzel, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **49**, 7577 (1994).
- [Popović 1995] Z. V. Popović, M. B. Vukmirović, Y. S. Raptis, E. Anastassakis, R. Nötzel, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **52**, 5789 (1995).
- [Prokes 1992a] S. M. Prokes, O. J. Glemboczi, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf, and P. C. Searson, *Phys. Rev. B* **45**, 13788 (1992).
- [Prokes 1992b] S. M. Prokes, W. E. Carlos, and V. M. Bermudez, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1447 (1992).
- [Prokes 1993a] S. M. Prokes and O. J. Glemboczi, *Mater. Chem. Phys.* **35**, 1 (1993).
- [Prokes 1993b] S. M. Prokes, *J. Appl. Phys.* **73**, 407 (1993).
- [Prokes 1993c] S. M. Prokes, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3244 (1993).
- [Reithmaier 1990] J. P. Reithmaier, R. Höger, H. Riebert, A. Heberle, G. Abstreiter, and G. Weissman, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 536 (1990).
- [Ribeiro 1992] E. Ribeiro, F. Cerdeira and A. P. Roth, *Phys. Rev. B* **46**, 12542 (1992).
- [Ribeiro 1993] E. Ribeiro, "Absorção e Refletividade Moduladas em Superredes e Poços Quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ ", Dissertação de Mestrado defendida no IFGW - Unicamp, fevereiro de 1993.
- [Ribeiro 1995] E. Ribeiro, F. Cerdeira, and A. Cantarero, *Phys. Rev. B* **51**, 7890 (1995).
- [Richter 1981] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [Rodrigues 1988] P. A. M. Rodrigues, "Espalhamento Raman por Semicondutores Mesoscópicos", Tese de Mestrado defendida no IFGW - Unicamp, junho de 1988.
- [Rodrigues 1989] P. A. M. Rodrigues, H. Cerdeira and F. Cerdeira, *Intern. J. Mod. Phys. B* **3**, 1167 (1989).

- [Rosenbauer 1993] M. Rosenbauer, M. Stutzmann, H. D. Fuchs, S. Finkbeiner, and J. Weber, *J. Lumin.* **57**, 153 (1993).
- [Satzke 1991] K. Satzke, G. Weiser, and W. Stoltz, *Phys. Rev. B* **43**, 2263 (1991), e suas referências.
- [Schmidt 1994] K. H. Schmidt, N. Linder, G. H. Döhler, H. T. Grahn, K. Ploog, and H. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2769 (1994).
- [Schmitt-Rink 1987] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla, *Phys. Rev. B* **35**, 8113 (1987).
- [Schneider 1992] H. Schneider, A. Fischer, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **45**, 6329 (1992).
- [Shchukin 1995] V. A. Shchukin, A. I. Borovkov, N. N. Ledentsov, and P. S. Kop'ev, *Phys. Rev. B* **51**, 17767 (1995).
- [Shen 1995] H. Shen, *J. Appl. Phys.* **78**, 2151 (1995).
- [Shields 1992] A. J. Shields, R. Nötzel, M. Cardona, L. Däweritz, and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2537 (1992).
- [Shields 1994] A. J. Shields, Z. V. Popović, M. Cardona, J. Spitzer, R. Nötzel, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **49**, 7584 (1994).
- [Shockley 1966] W. Shockley, *"Electrons and Holes in Semiconductors"* (D. Van Nostrand, New York 1966), p. 114.
- [Schuppler 1994] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, T. D. Harris, W. L. Brown, Y. J. Chabal, L. E. Brus, and P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2648, (1994).
- [Schuppler 1995] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W. L. Brown, E. E. Chaban, P. F. Szajowski, S. B. Christman, and P. H. Citrin, *Phys. Rev. B* **52**, 4910, (1995).
- [Smith 1992] R. L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).

- [Soares 1995] D. M. Soares, M. C. dos Santos, and O. Teschke, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 202 (1995).
- [Stutzmann 1993] M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, H. D. Fuchs, S. Finkbeiner, J. Weber, and P. Deak, *J. Lumin.* **57**, 321 (1993).
- [Suemoto 1993] T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima, and T. Itakura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3659 (1993).
- [Suemoto 1994] T. Suemoto, K. Tanaka, and A. Nakajima, *Phys. Rev. B* **49**, 11005 (1994).
- [Sydor 1989] M. Sydor, J. Angelo, J. J. Wilson, W. C. Mitchel, and M. Y. Yen, *Phys. Rev. B* **40**, 8473 (1989).
- [Teschke 1993b] O. Teschke, M. C. Gonçalves, and F. Galembeck, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3590 (1993).
- [Teschke 1993c] O. Teschke, F. Alvarez, L. Tessler, and M. U. Kleinke, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1927 (1993).
- [Teschke 1993d] O. Teschke, M. C. Gonçalves and F. Galembeck, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1348 (1993).
- [Teschke 1994a] O. Teschke, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1986 (1994).
- [Teschke 1994b] O. Teschke, F. Galembeck, M. C. Gonçalves, and C. V. Davanzo, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3590 (1994).
- [Teschke 1995a] O. Teschke, M. C. dos Santos, M. U. Kleinke, D. M. Soares, and D. S. Galvão, *J. Appl. Phys.* **78**, 590 (1995).
- [Teschke 1995b] O. Teschke, M. U. Kleinke, and F. Galembeck, *J. Appl. Polym. Sci.* **57**, 1567 (1995).
- [Tessler 1993] L. R. Tessler, F. Alvarez, and O. Teschke, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2381 (1993).
- [Theunissen 1972] M. J. J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 351 (1972).

- [Tischler 1992a] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 639 (1992).
- [Tischler 1992b] M. A. Tischler and R. T. Collins, *Solid State Commun.* **84**, 819 (1992).
- [Torriani 1994] I. L. Torriani, correspondência particular.
- [Tsai 1991] C. Tsai, K. H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2814 (1991).
- [Tsai 1992] C. Tsai, K. H. Li, D. S. Kinosky, R. Z. Qian, T. C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1700 (1992).
- [Tsao 1987] S. S. Tsao, D. R. Myers, T. R. Guilinger, M. J. Kelly, and A. K. Datye, *J. Appl. Phys.* **62**, 4182 (1987).
- [Tsu 1980] R. Tsu, M. Izu, S. P. Ovshinsky, and F. H. Pollak, *Solid State Commun.* **36**, 817 (1980).
- [Turner 1958] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [Uhlir 1956] A. Uhlir, Jr., *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [Unagami 1978] T. Unagami and M. Seki, *J. Electro. Chem. Soc.* **125**, 1339 (1978).
- [Vázquez-López 1991] C. Vázquez-López, E. Ribeiro, F. Cerdeira, P. Motisuke, M. A. Sacilotti, and A. P. Roth, *J. Appl. Phys.* **69**, 7836 (1991).
- [Venkateswaran 1990] U. D. Venkateswaran, T. Burnett, L. J. Cui, M. Li, B. A. Weinstein, H. M. Kim, C. R. Wie, K. Elcess, C. G. Fonstand, and C. Mailhot, *Phys. Rev. B* **42**, 3100 (1990).
- [Voisin 1988] P. Voisin, J. Bleuse, C. Bouche, S. Gaillard, C. Alibert, and A. Regreny, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1639 (1988).
- [Xie 1992] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay, and T. D. Harris, *J. Apply. Phys.* **71**, 2403 (1992).

- [Xie 1994] Y. H. Xie, M. S. Hybertsen, W. L. Wilson, S. A. Ipri, G. E. Carver, W. L. Brown, E. Dons, B. E. Weir, A. R. Kortan, G. P. Watson, and A. J. Liddle, *Phys. Rev. B* **49**, 5386 (1994).
- [Yamada 1992] M. Yamada and K. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L993 (1992).
- [Yang 1994] M. Yang, D. Huang, P. Hao, F. Zhang, X. Hou, and X. Wang, *J. Appl. Phys.* **75**, 651 (1994).
- [Young 1985] I. M. Young, M. I. J. Beale, and J. D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1133 (1985).
- [Wannier 1960] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **117**, 432 (1960).
- [Wannier 1962] G. H. Wannier, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 645 (1962).
- [Watanabe 1975] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1351 (1975).
- [Zhu] B. Zhu and K. A. Chao, *Phys. Rev. B* **31**, 4906 (1987).