

*Esta dissertação é dedicada à memória do Prof. Dr. Pedro Augusto Matos Rodrigues
e aprovada pela Comissão de Exame*

Campinas, 02 de Setembro de 1993

Estudo das Transições Eletrônicas tipo E₀ e tipo E₁ em Superredes de Ge/Si Utilizando Elettorreflectância e Fotorreflectância.

Pedro Augusto Matos Rodrigues

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 Física.

Agradecimentos

ao Prof. Fernando Cerdeira, pela orientação, estímulo, disponibilidade e capacidade para discutir os temas mais diversos e por tudo o que representa na minha formação profissional;

ao Dr. John Bean da AT&T Bell Laboratories (E.U.A.) e ao Dr. E. Kasper do Centro de Pesquisas Daimler-Benz (Alemanha), por terem cedido as amostras utilizadas neste trabalho;

aos integrantes do Grupo de Propriedades Ópticas, pelas discussões, dicas e apoio;

ao Prof. Gilmar Marques, pelo auxílio na parte teórica deste trabalho;

às Profs. Iris Torriani e Márcia Fantini pelas medidas de difração de raios-X e ajuda na análise dos dados;

aos amigos Flávio, Evaldo e Marcos, pela valiosa colaboração;

aos colegas do Grupo de Propriedades Ópticas, pelo companheirismo, brincadeiras, enfim, pela amizade;

à Dulce e aos meus pais, por todo o carinho e apoio;

à FAPESP, ao CNPq e ao FAEP (UNICAMP), pelo suporte financeiro;

os meus sinceros agradecimentos.

Abstract

We have used electroreflectance and photorefectance to study the E_0 and E_1 electronic transitions in Ge/Si strained layer heterostructures with a broad range of structural parameters (layers thicknesses, profile of strains and number of layers). Our results show that, although the constituent materials (Ge, Si or $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$) of the heterostructures have the absolute minimum of the conduction band far from the Brillouin zone center, the E_0 transitions can be accounted for by a simple envelope function model. Within this interpretation we have determined the discontinuity of the average valence band for Ge/ $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ samples. The E_1 transitions are much more complex. For samples with periods $d \sim 140\text{\AA}$ these transitions are shifted to higher energies, compared to those of the bulk material, suggesting that the electronic states responsible for the E_1 transitions are affected by quantum confinement effects. For samples with periods $15\text{\AA} \leq d \leq 45\text{\AA}$ the E_1 transitions make up a multiplet that, as the period increases, can be understood in terms of Ge-like and Si-like E_1 transitions. For Ge "quantum wells" the number of E_1 -like structures in the experimental spectra increases with the number of Ge layers (wells). Our results suggest that, although the electronic states related to the E_1 transitions spread in a large region of the Brillouin zone, these transitions can also be understood *qualitatively* if we consider the superlattice as a "bulk material" perturbed by a period potential.

Resumo

Nós utilizamos eletrorreflectância e fotorreflectância para estudar as transições tipo E_0 e tipo E_1 em heteroestruturas tensionadas de Ge/Si com parâmetros estruturais (espessura das camadas, perfil de tensões e número de camadas de cada material) num amplo intervalo. Nossos resultados mostram que, apesar dos materiais que constituem as heteroestruturas (Ge, Si ou Ge_xSi_{1-x}) terem o mínimo absoluto da banda de condução distante do centro da zona de Brillouin, as transições tipo E_0 podem ser entendidas utilizando uma formulação simples da aproximação da função envelope. Esta interpretação nos permitiu determinar experimentalmente o parâmetro de descasamento de bandas em amostras de Ge/ $Ge_{0.7}Si_{0.3}$. As transições tipo E_1 são bem mais complexas. Em amostras com períodos $d \sim 140\text{\AA}$ elas estão deslocadas para altas energias, em relação àsquelas do material bulk, sugerindo que os estados eletrônicos responsáveis por estas transições sofrem efeitos de confinamento quântico. Em amostras com períodos $15\text{\AA} \leq d \leq 45\text{\AA}$ as transições tipo E_1 formam um multiplete que, à medida que o período aumenta, pode ser entendido em termos de transições E_1 tipo Ge e tipo Si. Em “poços quânticos” de Ge o número de estruturas tipo E_1 presentes nos espectros aumenta com o número de camadas (poços) de Ge. Nossos resultados sugerem que, apesar das transições tipo E_1 envolverem estados eletrônicos em uma grande região da zona de Brillouin, elas podem ser entendidas *qualitativamente* considerando a superrede como um “material bulk” perturbado por um potencial periódico.

Conteúdo

I	Introdução	8
II	Técnicas Experimentais	14
II.1	Eletrorrefletância e fotorrefletância	14
II.1.1	Montagem experimental	16
II.1.2	Mecanismo de modulação das constantes ópticas no espectro de eletrorrefletância e forma de linha	18
II.2	Descrição e caracterização das amostras utilizadas	25
II.2.1	Espectroscopia Raman	27
II.2.2	Difração de raios-X	29
II.2.3	Resultados	30
II.3	Conclusões	34
III	Transições Eletrônicas em Superredes de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}	35
III.1	Transições tipo E ₀ nas superredes Ge/Ge _{0.7} Si _{0.3}	37
III.1.1	Efeitos da não parabolicidade das bandas do Ge e do Ge _{0.7} Si _{0.3} nos estados eletrônicos da superrede	39
III.1.2	Influência da dispersão das minibandas no espectro de fotorelectância	46
III.2	Transições tipo E ₁	48
III.2.1	Transições tipo E ₁ em superredes de materiais III-V	50
III.2.2	Transições tipo E ₁ nas superredes de Ge/Ge _{0.7} Si _{0.3}	54
III.3	Conclusões	57
IV	Transições Eletrônicas em Superredes de Ge_nSi_m e Poços Quânticos de Ge	59
IV.1	Transições tipo E ₁ e tipo E ₀ em superredes Ge _n Si _m com tensão simetrizada	61

IV.2 Transições tipo E_1 em poços quânticos de Ge	72
IV.3 Conclusões	78
V Conclusões	80
A Efeitos de Tensão em Semicondutores e o Modelo de Bastard	82
Referências	95

Lista de Figuras

II.1	<i>Espectros de (a) reflectância, (b) modulação do comprimento de onda e (c) eletrorreflectância no regime de baixos campos para o GaAs bulk. (d) Estrutura de bandas do GaAs indicando a localização na zona de Brillouin dos pontos críticos resolvidos em (c). Adaptado de [Aspnes 1980].</i>	15
II.2	<i>Representação esquemática da montagem experimental utilizada em medidas de eletrorreflectância e fotorreflectância.</i>	17
II.3	<i>Espectro de eletrorreflectância na região da transição E_0 (gap direto) do Ge bulk nos regimes de (a) campo intermediário e (b) campos baixos. Adaptados de [Aspnes 1980, Aspnes 1975].</i>	21
II.4	<i>Espectros de difração de raios-X das amostras 102/34 e 111/32.</i>	31
II.5	<i>Espectros Raman do fônon óptico do Ge nas amostras 102/34 e 111/32.</i>	31
II.6	<i>(a) Espectros Raman experimentais (curvas superiores) e teóricos (curvas inferiores) para as amostras Ge_4Si_4, Ge_8Si_{12} e $Ge_{12}Si_{10}$ na região dos fônons ópticos. Comprimento de onda do laser $\lambda_L = 4579\text{Å}$. Adaptado de [Alonso 1989]. (b) Espectros Raman experimentais das amostras $Ge_{16}Si_{16}$, PQ6 e $Ge_{0,5}Si_{0,5}$ na região dos fônons ópticos.</i>	32
III.1	<i>Espectros de fotorefectância da superrede 111/32 ($Ge/Ge_{0,7}Si_{0,3}$) e de eletrorreflectância do Ge-bulk. Os dois espectros foram obtidos a $T = 77\text{ K}$. As transições do Ge bulk estão indicadas.</i>	37
III.2	<i>Espectro de fotorefectância das superredes de $Ge/Ge_{0,7}Si_{0,3}$ na região das transições E_0. (a) Amostra 111/32 (b) Amostra 102/34. As setas indicam as energias de transição obtidas por ajuste de curva. Os "insets" mostram este ajuste (linha contínua) para uma transição em cada amostra.</i>	39
III.3	<i>(b) Espectro de fotorefectância para a amostra 111/32. As setas indicam as energias de transição (ET) determinadas através do ajuste de curvas. (a) e (c) ET calculadas em função da descontinuidade da banda de valência média, $\Delta E_{v,av}$. Linhas contínuas (tracejadas) correspondem a transições permitidas por paridade no centro (borda) da minizona de Brillouin. (a) ET calculadas sem incluir os efeitos de não parabolicidade. (c) ET calculadas incluindo efeitos de não parabolicidade. A área hachurada corresponde ao valor determinado de $\Delta E_{v,av}$.</i>	43

III.4 (b) Espectro de fotorefectância para a amostra 102/34. As setas indicam as energias de transição (ET) determinadas através do ajuste de curvas. (a) e (c) ET calculadas em função da descontinuidade da banda de valência média, $\Delta E_{v,av}$. Linhas contínuas (tracejadas) correspondem a transições permitidas por paridade no centro (borda) da minizona de Brillouin. (a) ET calculadas sem incluir os efeitos de não parabolicidade. (c) ET calculadas incluindo efeitos de não parabolicidade. A área hachurada corresponde ao valor determinado de $\Delta E_{v,av}$	45
III.5 Ajuste de curvas (linhas contínuas) para as transições 1H, 1L, 3H e 4H da amostra 111/32. Note o aparecimento de estruturas satélites na transição 3H e a resolução do dubleto Γ - π na 4H.	48
III.6 Estrutura de bandas do Ge bulk indicando as possíveis transições diretas responsáveis pelas estruturas E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Estão indicadas também as transições E_0 , $E_0 + \Delta_0$ e o gap fundamental. Adaptado de [Chelikowsky 1976].	49
III.7 (a) Energias de transição das estruturas tipo E_1 , $E_1 + \Delta_1$ em superredes de GaAs/AlAs em função do período, d . Amostras com camadas de GaAs e AlAs de mesma espessura. (b) Estrutura de bandas calculada pelo método "linear muffin-tin orbitals" para a superrede $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$. Adaptado de [Garriga 1987].	51
III.8 (a) Seção de choque Raman de superredes de InSb/AlInSb com camadas de espessura d_A , em função da energia dos fons incidentes, $\hbar\omega_L$. (b) Posição em energia das ressonâncias $E_R(1)$ e $E_R(2)$ (descontados os efeitos de tensão nos estados eletrônicos do InSb) mostradas em (a) versus d_A^{-2} . Adaptado de [Cerdeira 1985b].	53
III.9 Espectros de fotorefectância (amostras 102/34 e 111/32) e eletroreflectância (Ge bulk) na região das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Círculos vazios são dados experimentais. As setas indicam as energias de transição obtidas no processo de ajuste de curvas (linhas contínuas).	54
IV.1 Espectros de eletrreflectância para as superredes Ge_nSi_m com tensão simetrizada e uma liga $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	62
IV.2 (a) Espectro de eletroreflectância e (b) refletividade para a amostra Ge_5Si_5 . (c) Derivada numérica em relação à energia do espectro de refletividade. O "inset" ilustra o procedimento utilizado na estimativa de E_{abs} (veja o texto).	64
IV.3 Estrutura de bandas para a superrede Ge_5Si_5 calculada pelo método "linear muffin-tin orbitals". O gap fundamental (E_g) e as transições eletrônicas tipo E_0 e tipo E_1 estão representadas por setas. Adaptado de [Schmid 1991].	66

IV.4	Ajuste de curvas (linhas contínuas) para os espectros de eletrorreflectância das amostras Ge_5Si_5 , Ge_8Si_{12} , $Ge_{12}Si_{10}$ e $Ge_{16}Si_{16}$. As setas indicam as energias de ponto crítico calculadas pelo método LMTO e obtidas pelo processo de ajuste (ER). Também estão indicadas por setas o cálculo da transição E_0 usando o modelo de três bandas de Bastard (EF).	67
IV.5	(a) Dependência das energias de transição do multiplete E_1 com o número de monocamadas de Ge (n). As setas à direita indicam transições do Ge e do Si bulk, corrigidas pela tensão elástica. As linhas contínuas têm o intuito de facilitar a visão dos dados. (b) Energia da transição E_0 para buracos pesados em função do número de monocamadas de Ge (n). Círculos vazios são valores obtidos dos espectros de eletrorreflectância enquanto losangos, círculos cheios e a linha contínua são valores teóricos	71
IV.6	Espectros de eletrorreflectância para os poços quânticos de Ge crescidos sobre Si(001), Si bulk e uma amostra de liga $Ge_{0.5}Si_{0.5}$. A linha pontilhada no espectro da amostra PQ6 tem o intuito de facilitar a visão do padrão de interferência.	73
IV.7	Ajuste de curvas (linhas contínuas) para os espectros de eletrorreflectância das amostras PQS, PQ2 e PQ6. As setas indicam as energias de transição obtidas pelo ajuste de curvas (ER) e aquelas calculadas para as transições E_0 utilizando o modelo de Bastard (EF). As linhas pontilhadas correspondem ao ajuste da parte de baixas energias do complexo E_1 do Silício.	74
IV.8	(a) Dependência das energias das transições tipo E_1 com o número de poços quânticos de Ge (N). As setas à direita indicam transições do Ge bulk comprimido e do Si bulk não tensionado. As linhas contínuas têm o intuito de facilitar a visão dos dados.	76
A.1	Posição relativa das bandas de valência e condução do Ge e do Si sob uma deformação ϵ . Este é o perfil de potencial no ponto Γ para a amostra Ge_4Si_4	94

Índice de Tabelas

II.1	Denominação e parâmetros estruturais nominais das superredes de Ge/Ge_xSi_{1-x} crescidas sobre substrato de $Ge[001]$: d_A (d_B) é a espessura das camadas de Ge (liga), n (m) é o correspondente número de monocamadas, x é a concentração de Ge na liga, $a_{ }$ é o parâmetro de rede no plano de crescimento e N é o número de repetições.	26
II.2	Denominação e parâmetros estruturais nominais das superredes de Ge_nSi_m com tensão simetrizada. Os parâmetros listados têm o mesmo significado que na Tabela II.1.	26
II.3	Denominação e parâmetros estruturais nominais das amostras PQS, PQ2 e PQ6 crescidas sobre substrato de $Si[001]$. Os parâmetros listados têm o mesmo significado que na Tabela II.1.	27
II.4	Parâmetros estruturais relevantes das amostras de Ge/Ge_xSi_{1-x} crescidas sobre substrato de Ge . Nas duas amostras toda a deformação está acomodada nas camadas da liga.	30
II.5	Parâmetros estruturais relevantes para as amostras Ge_nSi_m com tensão simetrizada; a coluna MET contém dados de microscopia eletrônica de transmissão e ϵ^{Ge} é a variação percentual do parâmetro de rede das camadas de Ge no plano xy [eq.(II.10)].	33
III.1	Energias de transição (ET) experimentais e teóricas (incluindo não-parabolicidade das bandas) para as amostras 111/32 e 102/34. A denominação das transições é a mesma que nas Figs. III.2, III.3 e III.4 (veja texto). O erro na determinação dos valores experimentais (em meV) está listado entre parênteses. Todos os valores são referentes a $T = 77$ K e $\Delta E_{v,av} = 0.14$ eV ($Q = 0.73$ eV), exceto aqueles especificados.	41
III.2	Energias das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ das superredes de $Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}$ e do Ge bulk obtidas a partir do ajuste de curvas nos espectros da Fig.III.9. $T = 77$ K. Também estão listados os valores calculados destas transições para a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ tensionada.	55
III.3	Energia de confinamento calculadas para a transição E_1 das superredes $Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}$ utilizando o modelo descrito no texto para um poço infinito (PI), poço finito (PF) ou superrede (SR). A coluna Desloc. lista o deslocamento experimental das transições E_1 em relação ao Ge bulk.	57

IV.1	Amplitude (C_j), largura de linha (Γ_j) e energia de transição (E_j) obtidas pelo processo de ajuste dos espectros ER. Estão listados também a designação feita à cada estrutura e as energias de ponto crítico obtidas pelo método LMTO [Schmid 1991], bem como os valores de E_0 calculados utilizando o modelo de Bastard (EF). A coluna E_{abs} corresponde aos valores obtidos para a primeira absorção utilizando o padrão de interferência.	68
IV.2	Parâmetros relevantes obtidos pelo processo de ajuste dos espectros ER. A designação feita a cada estrutura e o valor calculado (EF) para a transição E_0 estão listados nas duas últimas colunas. . . .	70
IV.3	Parâmetros relevantes obtidos pelo processo de ajuste dos espectros ER das amostras PQS, PQ2 e PQ6. A designação feita a cada estrutura e o valor calculado (EF) para a transição E_0^{hh} estão listados nas duas últimas colunas.	77
A.1	Parâmetro de rede de equilíbrio (a_0), combinação de constantes elásticas (α) e potenciais de deformação (\mathcal{A} , b , \mathcal{A}_1) para o Ge, Si e a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$. Exceto aqueles especificados, todos os valores listados são experimentais.	86
A.2	Energia das transições E_0^{hh} , E_0^{lh} e E_0^{so} para o Ge, Si e a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ sob uma deformação biaxial determinada por ϵ . Exceto aqueles especificados, todos os valores foram calculados utilizando as eqs.(A.10) e $T = 77K$. Na última coluna estão listadas as amostras cujas camadas estão deformadas por ϵ	87
A.3	Energia das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ para o Ge, Si e a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ sob uma deformação biaxial determinada por ϵ . Exceto aqueles especificados, todos os valores foram calculados utilizando as eqs.(A.12) e $T = 77K$. Na última coluna estão listadas as amostras cujas camadas estão deformadas por ϵ	89

Capítulo I

Introdução

A possibilidade de crescimento de heteroestruturas semicondutoras (poços quânticos, superredes, etc.) de materiais com diferentes parâmetros de rede estende enormemente o número de materiais com os quais estas heteroestruturas podem ser construídas. No caso em que a diferença de parâmetros de rede é acomodada na forma de tensões elásticas das camadas que constituem a heteroestrutura, o crescimento é conhecido como pseudomórfico ou coerente. Esta situação depende essencialmente da diferença de parâmetros de rede dos materiais e da espessura da estrutura. Heteroestruturas tensionadas com espessura menor que uma espessura crítica normalmente apresentam boa qualidade cristalina, com uma baixa densidade de defeitos.

Superredes de Ge/Si é um destes sistemas tensionados que vem despertando grande interesse [Hull 1991, Eberl 1991, Pearsall 1989a, Kasper 1991]. A grande diferença dos parâmetros de rede do Ge e do Si bulk ($\sim 4\%$) faz que com as camadas estejam sujeitas a grandes tensões que, por sua vez, influenciam enormemente a estrutura de bandas da superrede. O perfil de tensões das camadas pode ser variado de acordo com o substrato onde é crescida a superrede. Em uma amostra crescida sobre Si (Ge) apenas as camadas de Ge (Si) estarão comprimidas (distendidas), desde que não se exceda a espessura crítica. O caso intermediário, com camadas de Ge comprimidas e de Si distendidas (tensão simetrizada) é obtido quando a superrede é crescida sobre uma camada "buffer" de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Ao menos em princípio, esta possibilidade de alterar a estrutura de bandas através do perfil de tensões pode ser utilizada na construção de dispositivos eletrônicos com propriedades especificadas *a priori*. Além disto, parte do interesse despertado pelo sistema Ge/Si está relacionado à possibilidade de obtenção de um "material artificial" com gap direto, a partir de dois materiais com

gap indireto [Gnutzmann 1974]. Por outro lado, a diferença de aproximadamente 4% no parâmetro de rede faz com que 6 planos atômicos (monocamadas) de Ge sejam a maior camada deste material que pode ser crescida de forma comensurada sobre substrato de Si [Bevk 1986]. Em amostras com tensão simetrizada é possível crescer um número maior de monocamadas de Ge e Si, mas superredes com períodos $d \sim 150\text{Å}$ somente são obtidas utilizando ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ como um dos materiais constituintes da superrede.

Um dos desafios colocados por estes “novos materiais” é o entendimento de suas propriedades ópticas e elétricas, o que, por sua vez, passa pelo entendimento das suas estruturas de bandas. Do ponto de vista teórico, dois tipos de cálculos de estrutura de bandas têm sido utilizados em superredes: cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) e cálculos empíricos [Smith 1990]. Os cálculos *ab initio*, em geral calculam a estrutura de bandas a partir de potenciais atômicos e, quando aplicados a superredes, correspondem a tratá-las como um novo material, cuja estrutura de bandas é determinada pelos átomos que a constituem. Estes cálculos são bastante complexos e têm elevado custo computacional. Por sua vez os cálculos empíricos assumem que a estrutura de bandas dos materiais que constituem a superrede é conhecida e tratam a superperiodicidade como uma perturbação [Smith 1990]. Dentre estes métodos, os mais utilizados são aqueles que utilizam a aproximação da função envelope [Bastard 1989]. As principais vantagens desta aproximação é a facilidade de implementação e de interpretação física dos resultados. Métodos empíricos baseados em pseudopotenciais [Jaros 1990] ou no método das ligações fortes [Schulman 1985] podem ser considerados como um caso intermediário entre os cálculos *ab initio* e a aproximação da função envelope.

Levando em consideração a espessura das camadas e as grandes tensões envolvidas em superredes de Ge/Si, poderíamos esperar que somente os cálculos *ab initio* dessem resultados satisfatórios para esses sistemas. No entanto, estes cálculos [Van de Walle 1986, Hybertsen 1987] sugerem que as tensões nas camadas podem ser tratadas utilizando teoria de elasticidade e que, ao menos parcialmente, a estrutura de bandas das superredes de Ge/Si podem ser descritas utilizando modelos teóricos mais simples (modelos empíricos). Em particular, os cálculos de Van de Walle e Martin [Van de Walle 1986] indicam que, em uma superrede de Ge/Si com quatro monocamadas de cada material, o potencial “sentido” pelos elétrons em cada camada é aproximadamente aquele do respectivo material bulk. Este resultado sugere que estados específicos da estrutura de bandas destas superredes podem ser tratados utilizando um modelo tipo função envelope. Seguindo esta sugestão, People e Jackson [People 1987] utilizaram a aproximação da função envelope para calcular energias de transições eletrônicas em superredes de Ge/Si com período de 8 monocamadas, obtendo um bom

acordo com cálculos *ab initio*.

A aproximação da função envelope (AFE) é um modelo empírico relativamente simples e, talvez, o mais utilizado na descrição dos estados eletrônicos em superredes [Bastard 1989, Smith 1990]. Ela utiliza o modelo de Kane [Kane 1966] para descrever a estrutura de bandas dos materiais que compõem a superrede e a aproximação da massa efetiva [Luttinger 1956] para tratar o potencial periódico da superrede. A AFE assume que a parte periódica da função de Bloch dos elétrons não é significativamente diferente nos dois materiais que constituem a superrede e, nesta aproximação, toda a informação microscópica destes materiais está contida nos valores das massas efetivas e nos gaps de energia, cuja diferença cria uma “barreira de potencial” na interface dos dois materiais. A AFE tem limites de validade que podem ser ultrapassados em sistemas do tipo Ge/Si. O primeiro deles diz respeito à utilização do modelo de Kane para a descrição da estrutura de bandas, cujos resultados são bons apenas em torno de um ponto específico da zona de Brillouin. Assim, a AFE falha na descrição de estados eletrônicos da superrede que para serem construídos necessitam de estados de uma grande região da zona de Brillouin dos materiais bulk que constituem a superrede. Em outras palavras, quando o potencial periódico da superrede mistura estados dos materiais bulk provenientes de diferentes pontos da zona de Brillouin, a AFE não descreve convenientemente os estados correspondentes da superrede [Jaros 1990]. Em superredes de Ge/Si, onde os dois materiais têm o mínimo absoluto da banda de condução distante do centro da zona de Brillouin, é possível que os estados eletrônicos do ponto Γ da superrede sofram influência destas misturas descritas acima. Por outro lado, caso modelos empíricos descrevam os estados eletrônicos da superrede é necessário determinar experimentalmente o parâmetro de descasamento das bandas (“band offset”). Este parâmetro foi calculado por Van de Walle e Martin [Van de Walle 1986] e medido utilizando espectroscopia de fotoemissão de elétrons [Schwartz 1989] para o sistema Ge/Si. No entanto, a controvérsia acerca do valor do “band offset” em sistemas como o GaAs/AlGaAs [Duggan 1987] e GaAs/InGaAs [Iikawa 1988b, Vazquez 1991] sugere que este parâmetro ainda requer estudos experimentais em amostras de Ge/Si.

O segundo limite de validade da AFE que pode ser ultrapassado diz respeito à adequação de representar os estados eletrônicos de camadas contendo ~ 4 átomos na direção de crescimento, pela estrutura de bandas do material bulk correspondente. Ao menos em princípio, esta possível inadequação exigiria que superredes contendo 4 monocamadas de cada material fossem tratadas como um “novo material”, cuja estrutura de bandas precisaria ser calculada utilizando métodos *ab initio*.

Os limites da AFE discutidos acima se referem às transições no centro da zona de Brillouin da superrede (transições tipo E_0). No entanto, o estudo de transições eletrônicas em outros pontos da zona de Brillouin pode ajudar na compreensão da estrutura de bandas destes materiais. Em particular, transições eletrônicas envolvendo estados ao longo da direção [111] (transições tipo E_1) geram estruturas intensas no espectro óptico destas superredes. Porém, não sabemos da existência de nenhum modelo simples que descreva as transições tipo E_1 . Apenas os cálculos teóricos que reproduzem a estrutura de bandas em toda a zona de Brillouin da superrede (quase sempre cálculos *ab initio*) determinam as energias de ponto crítico associadas a estas transições [Froyen 1987, Froyen 1988, Schmid 1990a, Schmid 1991].

Do ponto de vista experimental, as transições eletrônicas em superredes de Ge/Si foram estudadas utilizando eletroreflectância [Pearsall 1987, Pearsall 1989b, Pearsall 1986, Pearsall 1989c], fotorreflectância [Asami 1990, Asami 1992, Dafesh 1990, Dafesh 1992], piezorreflectância [Yin 1991], elipsometria [Schmid 1992], espalhamento Raman ressonante [Cerdeira 1989, Cerdeira 1985a], fotocorrente [Hybertsen 1988] e fotoluminescência [Zachai 1990a, Menczigar 1993]; onde listamos apenas os trabalhos que consideramos mais relevantes. A maioria destes trabalhos tem seu interesse voltado principalmente para as transições entre estados rebatidos para o centro da zona de Brillouin. Em particular, o trabalho de Pearsall e colaboradores [Pearsall 1987] em amostras de Ge_4Si_4 (4 monocamadas de Ge e de Si) crescidas sobre substrato de Si foi muito debatido na literatura. Estes autores interpretaram estruturas a baixas energias ($\sim 0.76 - 1.2eV$) no espectro de eletroreflectância (ER) como originárias de transições diretas entre estados rebatidos pelo potencial da superrede e levantaram a suspeita de que a amostra Ge_4Si_4 fosse um material de gap direto. Posteriormente, vários cálculos de estruturas de bandas indicaram que esta superrede tem o gap fundamental indireto [Hybertsen 1987, Froyen 1988], resultado confirmado por medidas de fotocorrente [Hybertsen 1988] nas mesmas amostras utilizadas por Pearsall *et al.* Os resultados iniciais de Pearsall e colaboradores foram, então, reinterpretados [Pearsall 1989a], sendo que a estrutura no espectro ER localizada em $\sim 0.76eV$ foi designada como a transição no gap fundamental (indireto) da superrede. É importante ressaltar, no entanto, que esta interpretação não é consensual, particularmente devido à baixa intensidade esperada para transições entre estados rebatidos [Hybertsen 1987, Schmid 1991].

Zachai e colaboradores [Zachai 1990a] relataram estudos de fotoluminescência em superredes de Ge_4Si_6 com tensão simetrizada e interpretaram seus dados como evidências do “gap direto” destas amostras. Apesar dos cálculos de estrutura de bandas [Schmid 1990a, Schmid 1991] confirmarem que esta estrutura tem o gap fundamental direto, a interpretação de Zachai *et al.* também

gerou grande polêmica [Schmid 1990b, Zachai 1990b].

Com relação às transições tipo E_1 e tipo E_0 existem poucos trabalhos que as estudaram de forma sistemática. Cerdeira e colaboradores [Cerdeira 1989] utilizaram espectroscopia Raman ressonante para estudar os estados eletrônicos em superredes Ge_nSi_m ($4, 4 \leq n, m \leq 12, 10$) com tensão simetrizada. Estes autores encontraram uma ressonância larga ($\sim 0.25eV$) na seção de choque Raman, que foi atribuída às transições tipo E_1 das superredes. Para amostras com $n + m \simeq 20$ esta ressonância se separa em duas: uma a baixas energias ($\sim 2.3eV$) associada a uma transição entre estados localizados nas camadas de Ge e outra em $\sim 2.9eV$, associada a uma transição entre estados delocalizados.

Schmid *et al.* utilizaram elipsometria [Schmid 1992] para estudar as transições E_1 e E_2 (transições entre estados correspondentes àqueles no ponto X do material bulk) em superredes Ge_nSi_m ($n, m \leq 12$) com tensão simetrizada. Estes autores encontraram um dubleto tipo E_1 , cujas posições em energia estão em razoável acordo com cálculos *ab initio* de estrutura de bandas [Schmid 1990a, Schmid 1991]. No entanto, devemos ressaltar que os dados experimentais de Schmid *et al.* são afetados pela presença de interferência devido a reflexões múltiplas da luz na interface superrede/substrato e pela temperatura que foram feitos os experimento ($T = 300K$).¹

As transições tipo E_0 foram estudadas utilizando eletroreflectância em amostras de Si/Ge_xSi_{1-x} com períodos $d \sim 200\text{\AA}$ por Pearsall e colaboradores [Pearsall 1986]. Estes autores fazem uma comparação das energias experimentais destas transições com as previsões da AFE e obtêm um acordo razoável (diferenças de ~ 50 meV).

Neste trabalho estudamos as transições eletrônicas tipo E_0 e tipo E_1 em heteroestruturas de Ge/Si com diferentes parâmetros estruturais (espessura das camadas, perfil de tensões e número de camadas de cada material). Nosso principal objetivo é tentar colaborar para o entendimento dos estados eletrônicos destes materiais e, em particular, estudar a viabilidade da utilização de modelos teóricos relativamente simples na descrição destes estados.

No capítulo II faremos uma breve discussão das técnicas de espectroscopia de modulação, com ênfase nas técnicas de modulação por campo elétrico (eletroreflectância e fotorreflectância).

¹ A presença de interferências no espectro óptico de amostras de Ge_nSi_m ($n, m \leq 12$) parece ser uma característica geral destas amostras e está relacionada com o baixo coeficiente de absorção destas superredes para energias menores que aquela das transições E_1 . Nossos espectros de eletroreflectância para superredes com $n, m \leq 10$ também mostram tais interferências. Quanto aos efeitos da temperatura, em geral pode-se dizer que as estruturas no espectro óptico se alargam com o aumento da temperatura.

Estas técnicas permitem a observação de transições eletrônicas acima do gap fundamental e têm uma boa resolução experimental, características que viabilizam a sua utilização no estudo das transições eletrônicas no sistema Ge/Si. Descreveremos, então, as amostras estudadas, as técnicas utilizadas na caracterização destas amostras e os resultados obtidos para os parâmetros estruturais.

No capítulo III descreveremos os resultados para as transições tipo E_0 e tipo E_1 em superredes de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} com períodos $d \sim 120 \text{ \AA}$ e crescidas sobre substrato de Ge. Como veremos neste capítulo, apesar dos materiais que constituem a superrede terem o gap fundamental indireto, as transições tipo E_0 são bem descritas utilizando uma formulação simples da aproximação da função envelope (AFE), desde que as não parabolicidades das bandas do Ge e do Ge_{0.7}Si_{0.3} sejam levadas em consideração [Rodrigues 1992]. Esta interpretação das transições tipo E_0 nos permitiu determinar experimentalmente o parâmetro de descasamento das bandas para este sistema que, como foi mencionado acima, ainda requer estudos experimentais. Por sua vez, as transições tipo E_1 estão deslocadas para altas energias, em relação às mesmas transições no material bulk, indicando que o potencial periódico imposto pela superrede altera os estados eletrônicos responsáveis por estas transições.

No capítulo IV relatamos os resultados para superredes constituídas de camadas de Ge e Si puro, com tensão simetrizada, e “poços quânticos” de Ge crescidos sobre Si. A energia das transições E_0 nas superredes mostra um bom acordo com a formulação simples da AFE. Este resultado confirma experimentalmente os cálculos *ab initio* em superredes “finas” de Ge/Si [Hybertsen 1987, Schmid 1991, Van de Walle 1986] e sugere que as transições E_0 deste sistema podem ser tratadas utilizando a AFE num amplo intervalo de espessura das camadas. As transições E_1 nestas superredes formam um multiplete relativamente complexo [Rodrigues 1993]. Apesar deste multiplete não ser descrito quantitativamente por modelos análogos àqueles válidos para as transições tipo E_0 , ele pode ser entendido *qualitativamente*, tanto nas superredes quanto nos “poços quânticos” de Ge, considerando estas amostras como um “material bulk” perturbado por um potencial periódico.

Finalmente, no capítulo V apresentamos as conclusões e o que consideramos ser as perspectivas para um melhor entendimento das transições eletrônicas nestas superredes.

Capítulo II

Técnicas Experimentais

Neste capítulo descrevemos as técnicas experimentais que utilizamos neste trabalho. As transições eletrônicas nas amostras de Ge/Si foram estudadas utilizando espectroscopia de modulação por campo elétrico (eletrorrefletância e fotorrefletância). Estas técnicas são relativamente simples de serem implementadas, geram espectros ópticos com boa resolução experimental e já demonstraram ser de grande utilidade no estudo de transições eletrônicas em microestruturas semicondutoras [Cerdeira 1993]. Na seção II.1, fazemos uma descrição da montagem experimental destas técnicas e uma breve discussão do mecanismo de modulação e forma de linha do espectro modulado. Por outro lado, uma vez que os estados responsáveis pelas transições eletrônicas sofrem grandes alterações com os parâmetros estruturais da amostra, procuramos determinar tais parâmetros experimentalmente. Na seção II.2 descrevemos as amostras que utilizamos, discutimos brevemente as técnicas que usamos para caracterizá-las e os resultados obtidos.

II.1 Eletrorrefletância e fotorrefletância

Eletrorrefletância (ER) e fotorrefletância (PR) são técnicas espectroscópicas que, do ponto de vista experimental, fazem parte de um conjunto mais amplo conhecido como espectroscopia de modulação. As espectroscopias de modulação foram muito utilizadas nas décadas de 60 e 70 no estudo de semicondutores bulk e tiveram um papel decisivo no entendimento da estrutura de bandas destes materiais. Recentemente, com o desenvolvimento de microestruturas semicondutoras (poços

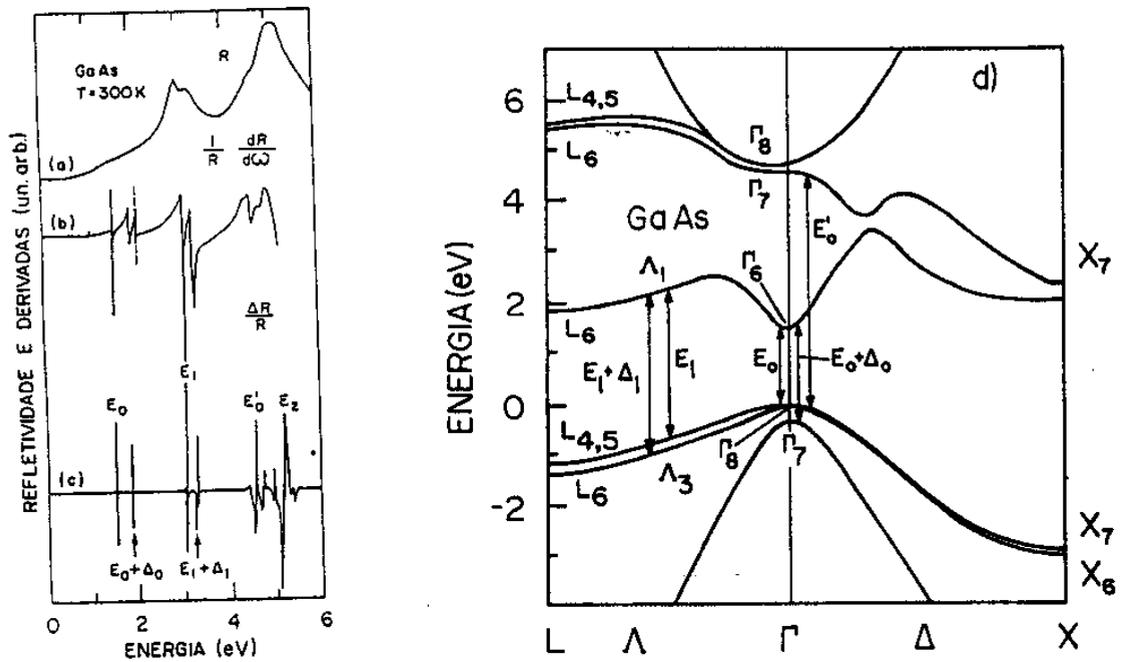


Figura II.1: Espectros de (a) reflectância, (b) modulação do comprimento de onda e (c) eletroreflectância no regime de baixos campos para o GaAs bulk. (d) Estrutura de bandas do GaAs indicando a localização na zona de Brillouin dos pontos críticos resolvidos em (c). Adaptado de [Aspnes 1980].

quânticos, superredes, etc) e a necessidade do estudo de suas estruturas de bandas, houve uma renovação no interesse por técnicas de modulação. Existem excelentes artigos de revisão sobre estas técnicas e sua utilização no estudo de estados eletrônicos em semicondutores bulk [Cardona 1969, Williardson 1972, Aspnes 1973, Aspnes 1980] e em microestruturas semicondutoras [Cerdeira 1993, Pollak 1989, Pollak 1991]. Portanto, restringiremo-nos a uma discussão semi-quantitativa destas técnicas, com ênfase no mecanismo de modulação da eletroreflectância e nas formas de linha do espectro.

Em geral, pode-se dizer que as técnicas de espectroscopia de modulação medem mudanças no espectro óptico de um material causadas por mudanças periódicas nas condições de medida. Estas mudanças periódicas podem ser classificadas como externas ou internas [Aspnes 1973]. No primeiro caso as propriedades ópticas da amostra sofrem uma variação induzida pela aplicação de uma perturbação externa (campo elétrico, campo magnético, pressão, etc). No segundo, as condições de medida são variadas (por exemplo, o comprimento de onda da luz pode ser modulado). Nos dois casos as mudanças no espectro óptico são pequenas e o espectro modulado pode ser relacionado a derivadas do espectro não modulado. Este caráter derivativo das espectroscopias de modulação é a sua característica mais importante e apresenta uma série de vantagens em relação às técnicas não

derivativas:

- (i) É mais fácil medir com precisão mudanças no espectro do que o seu valor absoluto. Vários tipos de erros sistemáticos são evitados quando se faz medidas diferenciais;
- (ii) O caráter derivativo elimina “backgrounds” constantes e indesejáveis presentes no espectro não modulado, ressaltando apenas estruturas relacionadas às transições eletrônicas localizadas em pontos específicos da zona de Brillouin (pontos críticos na densidade de estados). Esta característica permite que, na maioria das situações práticas, a estrutura de bandas perto dos pontos críticos possa ser descrita por modelos válidos localmente, facilitando bastante a análise dos resultados [Aspnes 1980];
- (iii) A natureza derivativa destas técnicas permite a observação de estruturas relacionadas a pontos críticos pouco intensos, normalmente não observados no espectro não modulado. Estas vantagens são ilustradas na Fig. II.1, onde o espectro de refletividade do GaAs é comparado com os espectros de modulação de comprimento de onda (MCO) e de eletrorrefletância (ER).

Note como pequenas estruturas no espectro não modulado são ressaltadas nos espectros MCO e ER. Em particular, o caráter de terceira derivada do espectro ER se reflete numa maior resolução das estruturas, quando comparado com o espectro de MCO (primeira derivada).

II.1.1 Montagem experimental

A montagem experimental utilizada em nossas medidas de eletrorrefletância e fotorrefletância é apresentada esquematicamente na Fig. II.2. O campo elétrico na amostra é modulado externamente a uma frequência f_m . Uma fonte de “luz branca” na região de interesse é monocromatizada por um espectrômetro. O feixe monocromatizado de intensidade I_0 é focalizado na amostra. A luz refletida é composta de uma componente dc (I_0R) e outra ac ($I_0\Delta R$), que varia em fase com f_m . O sinal de saída do detetor é medido simultaneamente por um voltímetro e um amplificador sensível a fase (“lock-in amplifier”), fornecendo respectivamente I_0R e $I_0\Delta R$. Estes valores são divididos para eliminar o fator I_0 e obtermos o espectro modulado, $\Delta R/R$. Valores típicos de $\Delta R/R$ vão de 10^{-3} a 10^{-6} .

A diferença entre fotorrefletância (PR) e eletrorrefletância (ER) está na forma que o campo elétrico interno da amostra é modulado. Na PR esta modulação é obtida iluminando a amostra com um feixe secundário de luz que tem energia maior que o gap fundamental e que é interrompido mecanicamente com frequência f_m . Em semicondutores bulk, o mecanismo de modulação na PR está

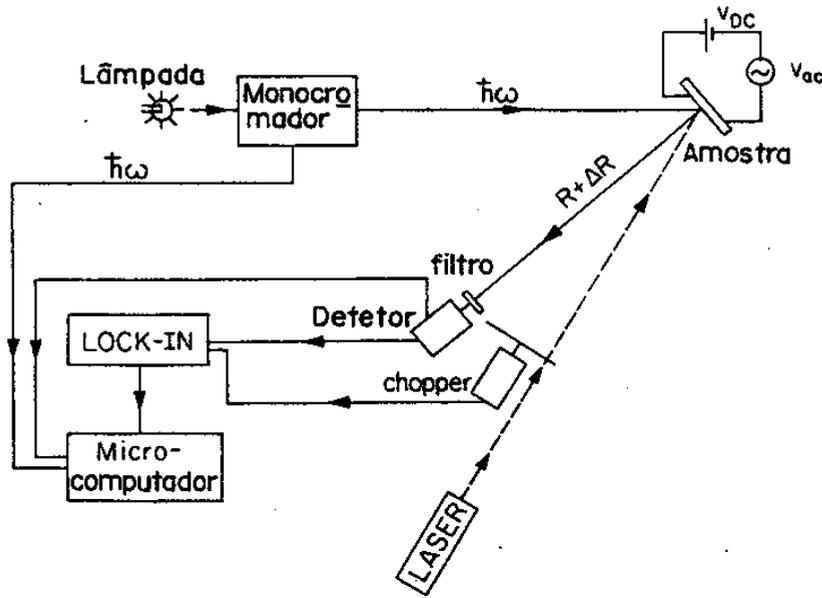


Figura II.2: Representação esquemática da montagem experimental utilizada em medidas de eletroreflectância e fotorefectância.

baseado no efeito fotovoltaico, que consiste na redução do campo elétrico na interface ar-semicondutor pelos pares elétron-buraco fotogerados [Cerdeira 1969, Aspnes 1970a]. Em microestruturas semicondutoras não existe consenso quanto ao mecanismo pelo qual o campo elétrico interno é modulado na PR [Theis 1988]. Porém, em muitos casos este mecanismo também parece estar baseado no efeito fotovoltaico [Cerdeira 1993].

Na ER o campo elétrico é modulado através da aplicação de uma voltagem externa ac, com frequência f_m , a uma barreira Schottky presente na superfície da amostra. Esta barreira é criada pela deposição de um filme semi-transparente de Ni.

Nos dois casos, ER e PR, e em todo tipo de espectroscopia de modulação, o espectro modulado pode ser relacionado à função dielétrica por:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= \alpha_s \Delta \epsilon_1 + \beta_s \Delta \epsilon_2 = \text{Re}[(\alpha_s - i\beta_s)\Delta \epsilon] \\ &= \text{Re}[C e^{i\theta} \Delta \epsilon], \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

onde $\Delta \epsilon = \Delta \epsilon_1 + i\Delta \epsilon_2$ é a variação da função dielétrica devido à presença da perturbação externa e α_s e β_s são os coeficientes de Seraphin [Seraphin 1972].

II.1.2 Mecanismo de modulação das constantes ópticas no espectro de eletrorrefletância e forma de linha

a) Semicondutores bulk

Como foi frisado acima, em uma técnica de espectroscopia de modulação, a perturbação gera pequenas variações na constante dielétrica do material. O tipo de perturbação pode ser classificado de acordo com a preservação ou não da periodicidade do material (não perturbado), pelo Hamiltoniano da perturbação. No caso em que esta periodicidade é mantida, o momento cristalino ($\hbar\mathbf{k}$) continua a ser um “bom número quântico” e as transições ópticas (em primeira ordem) conservam \mathbf{k} a menos de um vetor da rede recíproca (transições verticais) [Aspnes 1980]. As principais mudanças introduzidas pela perturbação são pequenas variações nas energias de ponto crítico (E_{cp}), no alargamento das transições devido ao tempo de vida (Γ) e no elemento de matriz das transições (P) [Cerdeira 1993]. Estas variações são pequenas e, portanto, a variação correspondente na função dielétrica pode ser aproximada pela derivada primeira da função dielétrica não perturbada:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(\omega, \xi) - \varepsilon(\omega, 0) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial E_{cp}} \frac{\partial E_{cp}}{\partial \xi} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial \xi} \right) \Delta\xi, \quad (\text{II.2})$$

onde ξ é a perturbação externa. Este mecanismo é conhecido como interbanda e descreve a maioria das perturbações externas.

Um exemplo típico de não conservação da periodicidade é a aplicação de um campo elétrico \mathbf{F} . Este campo introduz um potencial de perturbação, $V = -e\mathbf{F}\cdot\mathbf{r}$, que destrói a simetria translacional do material não perturbado. O elétron é acelerado numa mesma banda pelo campo e, conseqüentemente, o momento cristalino na direção do campo elétrico deixa de ser um “bom número quântico”. As transições ópticas, antes estritamente verticais, passam a envolver um conjunto finito de valores de \mathbf{k} , iniciais e finais. Alternativamente, pode-se dizer que as funções de onda dos elétrons do material não perturbado se misturam na presença do campo elétrico [Aspnes 1973]. Este mecanismo é conhecido como intrabanda e gera variações na função dielétrica, ε , que não podem ser descritas por derivadas de primeira ordem. Além do mecanismo intrabanda, o campo elétrico também modula as propriedades ópticas do material pelo mecanismo interbanda, este último descrito pela eq. (II.2).¹ Porém, quando o campo elétrico não altera drasticamente a estrutura de bandas

¹Uma forma simples de demonstrar a presença dos dois mecanismos é separar o potencial linear devido ao campo elétrico em duas componentes: uma que tem a periodicidade da rede cristalina e outra que descreve a perda da simetria translacional [Aspnes 1973, Enderlein 1969].

do material, os efeitos do mecanismo interbanda são desprezíveis se comparados com aqueles do intrabanda [Aspnes 1980].

É possível definir três regimes para o espectro de eletroreflectância (ER), de acordo com a intensidade do campo elétrico:

- (i) campos altos, caracterizado pela alteração da estrutura de bandas do material;
- (ii) campos intermediários, caracterizado pelo aparecimento de oscilações de Franz-Keldysh no espectro ER;
- (iii) campos baixos, caracterizado por espectros ER com forma de linha tipo terceira derivada.

A delimitação destes regimes depende da razão entre duas energias características: uma para a perturbação (campo elétrico) e outra para o sistema. Esta razão determina o intervalo de valores de F no qual pode-se tratar os mecanismos interbanda e intrabanda utilizando teoria de perturbação de primeira ordem. Para o mecanismo interbanda, a energia característica do sistema é a energia de ponto crítico (E_{cp}), enquanto que a energia da perturbação é a queda de potencial em uma célula unitária ($-eFa$). Este mecanismo pode ser tratado utilizando teoria de perturbação quando:

$$eFa \ll E_{cp}. \quad (\text{II.3})$$

Para o mecanismo intrabanda, pode-se utilizar teoria de perturbação quando a energia média que uma partícula ganha, ao ser acelerada pelo campo no intervalo entre colisões ($\tau \sim \hbar/2\Gamma$), é muito menor que o alargamento de linha devido ao tempo de vida do estado (Γ). Quantitativamente, esta condição é:

$$\hbar\Omega \ll \Gamma, \quad (\text{II.4})$$

onde:

$$\hbar\Omega = \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{8\mu_{\parallel}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{II.5})$$

Na eq.(II.5) μ_{\parallel} é a massa reduzida na direção do campo.

O regime de campos elétricos altos pode ser definido como aquele no qual a eq.(II.3) é violada. Campos elétricos que violam esta equação alteram drasticamente a estrutura de bandas do semiconductor, de forma que as transições ópticas não podem ser tratadas pela aproximação de ponto crítico. Em semicondutores bulk, onde $E_{cp} \sim 1$ eV e $a \sim 5\text{Å}$, a violação da eq.(II.3) requer campos elétricos quase impossíveis de serem atingidos ($F \geq 10^7$ V/cm). Portanto, nestes materiais o mecanismo interbanda pode ser sempre tratado por teoria de perturbação de primeira ordem. Em uma superrede, onde uma superperiodicidade é introduzida artificialmente, a condição da eq.

(II.3) pode ser violada com campos elétricos relativamente pouco intensos. As transições ópticas entre os estados eletrônicos neste limite de campos é conhecida por escadas de Stark-Wannier e têm despertado grande interesse atualmente [Mendez 1989].

Quando a condição da eq.(II.3) é satisfeita e aquela da eq.(II.4) é violada estamos no regime de campos intermediários. Neste regime, o mecanismo intrabanda não pode ser tratado por teoria de perturbação. Na vizinhança de pontos críticos, a variação $\Delta\varepsilon$ devido à presença do campo F , pode ser calculada utilizando a aproximação da massa efetiva [Aspnes 1968]. A forma de linha resultante é composta por uma cauda exponencial, para energias menores que o gap, e um conjunto de oscilações amortecidas, para energias maiores que o gap. Estas oscilações são conhecidas por oscilações de Franz-Keldysh, seu período varia com $F^{2/3}$ e são a característica mais importante do espectro ER neste regime de campos elétricos.

Quando as eqs.(II.3) e (II.4) são simultaneamente satisfeitas, pode-se utilizar teoria de perturbação de primeira ordem no cálculo de $\Delta\varepsilon$. Este regime é conhecido como de baixos campos. O resultado para a variação da função dielétrica é dado por [Aspnes 1973] [Aspnes 1980] [Aspnes 1970b] [Aspnes 1972a]:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(\omega, F) - \varepsilon(\omega, 0) = \frac{e^2 \hbar F^2}{24(\hbar\omega)^2 \mu_{\parallel}} \frac{\partial^3}{\partial \omega^3} [\omega^2 \varepsilon(\omega, 0)], \quad (\text{II.6})$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente e $\varepsilon(\omega, 0)$ é a função dielétrica na ausência de campo elétrico. As eqs.(II.1) e (II.6) contêm as principais características da forma de linha neste regime de baixos campos:

- (i) $\Delta R/R$ está intimamente relacionado à derivada terceira da função dielétrica não perturbada. Este fato explica a maior resolução obtida nos espectros ER em relação aos espectros de primeira derivada [Compare as Figs. II.1(b) e II.1(c)];
- (ii) A forma de linha independe do valor do campo elétrico e sua intensidade varia com F^2 . Este regime de baixos campos é normalmente atingido quando temos $\Delta R/R \leq 10^{-3}$ [Aspnes 1973, Aspnes 1980].

As Figs. II.3(a) e II.3(b) mostram espectros ER típicos da transição E_0 (gap direto) do Ge-bulk nos regimes de campos intermediário e baixo, respectivamente. Na Fig.II.3(a) é claro o aparecimento das oscilações de Franz-Keldysh para energias maiores que o gap, enquanto na Fig.II.3(b) a forma de linha é característica de uma terceira derivada.

As equações que descrevem $\Delta\varepsilon(\omega, F)$ em termos da função dielétrica não perturbada, $\varepsilon(\omega, 0)$, são enormemente simplificadas nas vizinhanças de pontos críticos. Isto se deve à natureza derivativa da espectroscopia de modulação, que realça somente as estruturas presentes em $\varepsilon(\omega, 0)$

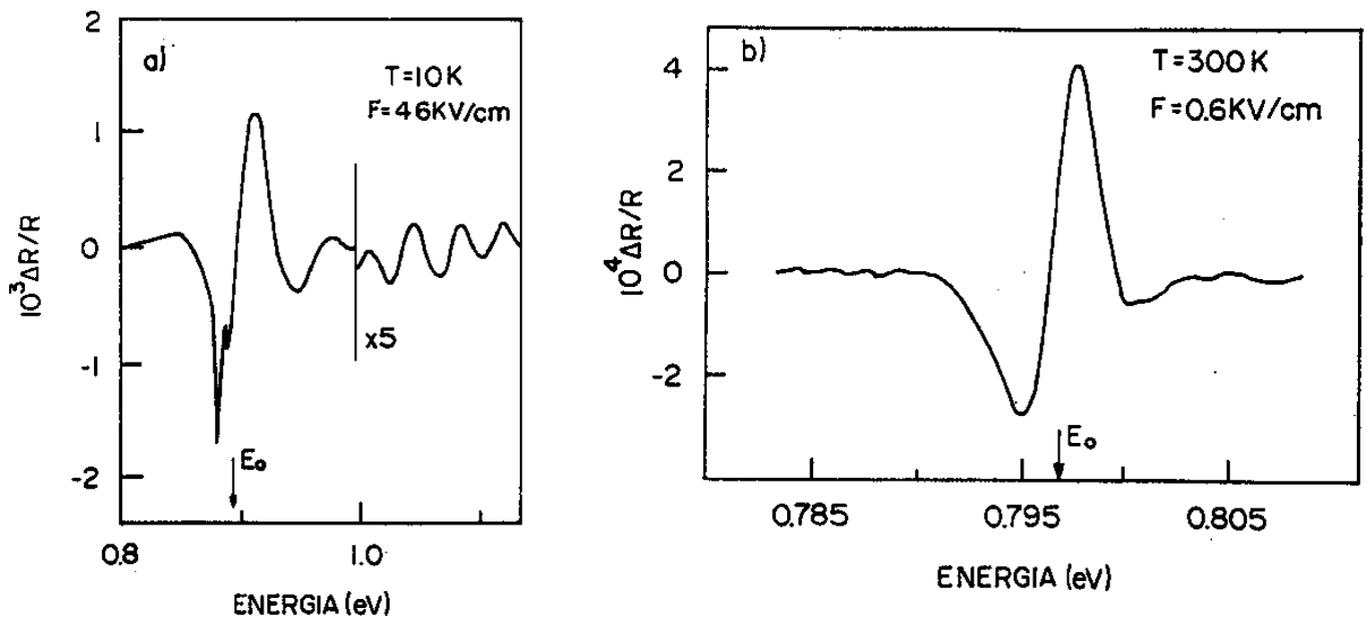


Figura II.3: Espectro de eletroreflectância na região da transição E_0 (gap direto) do Ge bulk nos regimes de (a) campo intermediário e (b) campos baixos. Adaptados de [Aspnes 1980, Aspnes 1975].

nas vizinhanças destes pontos críticos. Portanto, para fins de análise dos espectros de modulação, as diferenças de energia das bandas em torno de um ponto crítico podem ser substituídas por uma expansão parabólica, válida localmente.² Desta forma, o espectro de modulação pode ser analisado como a soma da contribuição dos diversos pontos críticos na densidade conjunta de estados. Utilizando a expansão parabólica citada acima, a função dielétrica nas vizinhanças de um ponto crítico assume a seguinte forma [Aspnes 1973, Aspnes 1972a]:

$$\varepsilon(\omega, 0) = A\Gamma^{-m} e^{i\phi} (\hbar\omega - E_{cp} + i\Gamma)^m, \quad (\text{II.7})$$

onde A é proporcional ao elemento de matriz da transição. O fator de fase, ϕ , depende do tipo de ponto crítico (M_0 , M_1 , M_2 ou M_3). O expoente m assume os valores -1/2, 0 (logarítmico), 1/2 para pontos críticos 1D (unidimensional), 2D e 3D, respectivamente.

As eqs.(II.7), (II.6) e (II.1) nos fornecem a forma de linha do espectro ER em baixos campos, na aproximação parabólica:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left\{ \frac{C e^{i\theta}}{[(\hbar\omega - E_{cp}) + i\Gamma]^n} \right\}, \quad (\text{II.8})$$

com $n = 7/2, 3, 5/2$ para pontos críticos 1D, 2D e 3D, respectivamente. O ajuste de um espectro ER utilizando a eq.(II.8) nos fornece diretamente E_{cp} e Γ . A princípio é possível obter outras in-

²A proximidade de dois pontos críticos na zona de Brillouin, ambos originários do mesmo par de bandas, pode tornar esta aproximação inválida. Esta situação, raramente encontrada em semicondutores bulk, pode se tornar comum em superredes.

formações a partir deste ajuste de curvas: n pode nos fornecer a dimensionalidade do ponto crítico, enquanto os coeficientes de Seraphin [veja eq.(II.1)] e os valores de C e θ podem fornecer informações sobre o elemento de matriz da transição e o tipo de ponto crítico associado. Porém, devemos lembrar que efeitos como a interação elétron-buraco [Dow 1976] e inhomogeneidades no campo elétrico [Aspnes 1980] não foram levados em consideração na obtenção da eq.(II.8). Uma vez que estes efeitos alteram particulamente os valores de C , θ e n , as informações obtidas a partir destes parâmetros são menos confiáveis que os valores de E_{cp} e Γ [Cerdeira 1993].

A inclusão da interação elétron-buraco no cálculo da forma de linha do espectro ER não é um problema trivial [Dow 1976], sendo que não existem soluções analíticas mesmo para os casos mais simples. No entanto, cálculos numéricos descrevem razoavelmente bem dados experimentais tanto no regime de campos intermediários quanto baixos [Weinstein 1970, Rowe 1970].

No regime de campos baixos e para pontos críticos tipo M_0 , é possível utilizar a eq.(II.8) para descrever aproximadamente a forma de linha do espectro ER, incluindo efeitos excitônicos [Dow 1976, Aspnes 1970c]. Quando a linha de absorção excitônica está separada do contínuo de absorção devido às transições banda a banda, a contribuição do éxciton à função dielétrica pode ser descrita pela eq.(II.7), com $m = -1$. Para calcularmos $\Delta\epsilon(\omega, F)$ devido ao éxciton, devemos notar que este último é neutro e não pode ser acelerado pelo campo elétrico. Portanto, o mecanismo de modulação correto é o interbanda [descrito pela eq.(II.2)], resultando em $\Delta R/R$ como na eq.(II.8) com $n = 2$.

A interação elétron-buraco altera também a forma do contínuo de absorção [Dow 1976]. Quando a linha excitônica é larga de forma a não estar separada do contínuo, o espectro de absorção tem a forma de uma função escada, típica de uma singularidade 2D. Portanto, a forma de linha ER é bem ajustado utilizando a eq.(II.8) com $n = 3$ (terceira derivada de um ponto crítico 2D). Em um caso intermediário, o espectro ER é bem descrito pelas duas formas de linha discutidas acima [Aspnes 1970c].

A principal conclusão que podemos tirar desta discussão sobre o mecanismo de modulação da eletrorreflectância e a forma de linha do espectro é que para semicondutores bulk, no regime de campos elétricos baixos, a eq.(II.8) sempre pode ser utilizada para fazer ajustes de curva [Cerdeira 1993]. Este ajuste fornece valores confiáveis para a energia de ponto crítico, E_{cp} . Os valores de Γ contêm um erro percentual bem maior que os de E_{cp} . Quando o expoente n descreve bem a situação física, o fator de fase contém informação sobre o tipo de ponto crítico analisado.

A amplitude, C , pode ser utilizada na comparação de estruturas originárias de diferentes pontos críticos ou para estudar a amplitude destas estruturas em função de um parâmetro externo (tensão, temperatura, campo elétrico, etc.)

b) Microestruturas semicondutoras

A aplicação dos conceitos descritos na seção anterior ao caso de microestruturas semicondutoras requer uma redefinição do intervalo de regimes de campo alto e intermediário. Em particular, em uma superrede com período $d \sim 100\text{\AA}$ o regime de campos altos pode ser facilmente atingido. As transições eletrônicas neste regime de campos (escadas de Stark-Wannier) foram estudadas utilizando várias técnicas teóricas e experimentais [Mendez 1989]. A obtenção do regime de campos intermediários em superredes é bem mais difícil, pois depende de vários fatores como a intensidade do campo elétrico, o raio e a energia de ligação do éxciton, o período da superrede e a dispersão da minibanda. Apesar disto, a primeira observação de oscilações de Franz-Keldysh em espectros de fotorreflectância em superredes foi relatada em 1990 [Cerdeira 1990]. Em seguida a este trabalho, vários outros relataram a obtenção do regime de campos intermediários em superredes [Ribeiro 1992, Schneider 1992].

Neste trabalho utilizaremos espectros de eletrorreflectância (ER) e fotorreflectância (PR) no regime de baixos campos elétricos. Portanto, restringeremos a discussão a este regime de campos em microestruturas semicondutoras. A análise dos espectros ER destas microestruturas utilizando formas de linha como aquelas das eqs.(II.8) e (II.2) tem de ser feita com cuidado. Estas equações são válidas em condições específicas, que não obrigatoriamente são satisfeitas em poços quânticos, superredes, etc.

As principais questões envolvidas nesta discussão dizem respeito ao mecanismo de modulação e a forma apropriada da função dielétrica destas microestruturas [Cerdeira 1993]. Por exemplo, um elétron em um poço quântico simples (PQS) ou múltiplo (PQM) não pode ser acelerado por um campo elétrico na direção de confinamento. Além disso, os efeitos excitônicos são realçados em poços quânticos, mesmo à temperatura ambiente [Miller 1982, Chemla 1983, Miller 1985]. Portanto, é de se esperar que em PQS e PQM o mecanismo intrabanda de modulação, que resulta em uma forma de linha de terceira derivada (FLTD), não contribua ao espectro ER. Apesar de haver trabalhos na literatura que relatam bons ajustes de espectros ER de PQM com FLTD de pontos críticos bidimen-

sionais [Shen 1986, Parayanthal 1986], o significado físico destes resultados não é claro. Ainda que a densidade de estados em PQ's seja bidimensional, o campo elétrico ao longo da direção de crescimento não acelera o elétron e, portanto, não existem termos de terceira derivada em $\Delta\epsilon$. Consequentemente, o espectro ER de PQS e PQM deve ter uma forma de linha de primeira derivada (FLPD), com $\Delta\epsilon$ descrito pela eq. (II.2). Shanabrook e Glembocki [Shanabrook 1987], utilizando medidas de PR, ER e fotoluminescência de excitação em PQM, esclareceram vários pontos desta discussão. Seus resultados mostram que as estruturas no espectro PR são transições excitônicas descritas por FLPD. Porém, com o aumento da temperatura, o perfil da transição excitônica passa de Lorentziano a Gaussiano. Ou seja, a baixas temperaturas o espectro é bem ajustado por uma FLPD de uma função Lorentziana [eq.(II.8) com $n = 2$]. Para $T \geq 150$ K os dados experimentais são melhor descritos por uma FLPD de uma função Gaussiana [Shanabrook 1987]. Existem vários mecanismos que podem justificar o perfil Gaussiano da linha excitônica, entre eles o forte acoplamento éxciton-fônons (que aumenta com a temperatura), perturbações inomogêneas e interfaces rugosas [Chemla 1984, Vazquez 1991]. É importante ressaltar que os espectros PR de Shanabrook e Glembocki são razoavelmente descritos por FLTD-2D [eq.(II.8) com $n = 3$], sendo que os valores de E_{cp} independem da forma de linha ser FLPD ou FLTD.

É possível justificar a utilização de FLTD em PQS e PQM se considerarmos que o único pré-requisito para a obtenção desta forma de linha é a possibilidade de aceleração dos portadores pelo campo elétrico [Cerdeira 1993]. Em um PQ, o deslocamento dos portadores ao longo da direção de confinamento corresponde a transições entre subbandas. Quando rugosidades na interface ou altas temperaturas tornam a separação em energia entre subbandas da mesma ordem de grandeza do alargamento devido ao tempo de vida (Γ), o campo elétrico (na direção de confinamento) pode misturar funções de onda de diferentes subbandas. Em termos clássicos isto corresponde a acelerar o portador ao longo da direção do campo elétrico [Cerdeira 1993], justificando, portanto, espectros descritos por FLTD. Outra situação na qual podemos prever espectros ER com FLTD é quando o "overlap" das funções de onda de portadores em diferentes poços quânticos é suficiente para que o tunelamento entre poços possa ser induzido pelo campo elétrico. O caso extremo é aquele de uma superrede, onde minibandas com dispersão ~ 50 meV são facilmente obtidas. Neste caso os estados eletrônicos são 3D com massas efetivas grandes na direção de crescimento, o que pode ser descrito por uma FLTD de um ponto crítico 2D.

Outra questão que deve ser discutida no caso de microestruturas semicondutoras é se o espectro ER pode ser entendido com base em derivadas de uma função dielétrica que é válida apenas

localmente. Esta aproximação deve falhar quando a separação em energia entre duas singularidades na densidade de estados for da mesma ordem de grandeza que outras energias envolvidas no problema, como por exemplo, a energia de ligação do éxciton, o alargamento Γ e a energia média ganha por uma partícula acelerada pelo campo elétrico ($\hbar\Omega$) [Cerdeira 1993, Glembocki 1987, Glembocki 1989]. A situação se complica ainda mais se considerarmos a dispersão e a mistura das subbandas no plano xy (perpendicular à direção de confinamento e ao campo elétrico). Cálculos teóricos para PQS mostram que estes efeitos se refletem em pequenas estruturas no espectro ER, que não podem ser entendidas utilizando o conceito de pontos críticos [Marques 1992].

Resumindo, podemos dizer que a questão da forma de linha do espectro ER de microestruturas semicondutoras é bastante complexa e contém vários pontos a serem elucidados. No entanto, as principais estruturas no espectro quase sempre podem ser descritas por FLTD-2D [eq.(II.8) com $n = 3$] ou FLPD Gaussiana. Os valores para a energia de ponto crítico obtidos nos dois casos são confiáveis.

II.2 Descrição e caracterização das amostras utilizadas

As amostras que utilizamos neste trabalho são superredes tensionadas de Ge/Si crescidas de forma comensurada (coerente). Isto significa que a diferença dos parâmetros de rede do Ge-bulk e do Si-bulk faz com que as camadas destes materiais estejam sujeitas a uma deformação biaxial [Osborn 1986, Van de Walle 1986]. Em outras palavras, a superrede tem um único parâmetro de rede no plano xy, a_{\parallel} , cujo valor caracteriza o perfil de deformação das camadas.

Nossas amostras podem ser subdivididas em três conjuntos, de acordo com o período, d , e o perfil de deformação das camadas:

- (i) Superredes de $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ crescidas sobre substrato de $\text{Ge}[001]$ e com camadas de Ge ($\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$) de $\sim 100\text{\AA}$ ($\sim 30\text{\AA}$). Uma vez que a espessura total destas superredes é menor que a espessura crítica para este sistema, esperamos que toda a deformação elástica esteja acomodada nas camadas da liga $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$;
- (ii) Superredes de Ge_nSi_m , onde n (m) é o número de monocamadas de Ge (Si) (uma monocamada $\sim 1.4\text{\AA}$), com $4 \leq n, m \leq 16$. Estas superredes são crescidas sobre substrato de $\text{Si}[001]$ e contêm uma camada "buffer" de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Esta camada tem uma concentração de Ge tal que o parâmetro de rede da liga (e , conseqüentemente, o da superrede Ge_nSi_m) distribua igualmente a deformação

Tabela II.1: Denominação e parâmetros estruturais nominais das superredes de Ge/Ge_xSi_{1-x} crescidas sobre substrato de $Ge[001]$: d_A (d_B) é a espessura das camadas de Ge (liga), n (m) é o correspondente número de monocamadas, x é a concentração de Ge na liga, $a_{||}$ é o parâmetro de rede no plano de crescimento e N é o número de repetições.

Amostra	$d_A(\text{Å})$	n	$d_B(\text{Å})$	m	x	$a_{ }(\text{Å})$	N
102/34	90	~ 64	30	~ 21	0.70	5.658	20
111/32	120	~ 85	30	~ 21	0.70	5.658	15

Tabela II.2: Denominação e parâmetros estruturais nominais das superredes de Ge_nSi_m com tensão simetrizada. Os parâmetros listados têm o mesmo significado que na Tabela II.1.

Amostra	$d_A(\text{Å})$	n	$d_B(\text{Å})$	m	$a_{ }(\text{Å})$	N
Ge_4Si_4	5.7	4	5.3	4	5.546	200
Ge_5Si_5	7.2	5	6.7	5	5.546	145
Ge_4Si_6	5.8	4	8.0	6	5.524	150
Ge_8Si_{12}	11.5	8	16.1	12	5.524	73
$Ge_{12}Si_{10}$	17.2	10	13.4	10	5.546	80
$Ge_{16}Si_{16}$	23.0	16	21.4	16	5.546	45

entre as camadas de Ge e Si [Kasper 1988];

(iii) Um poço quântico simples (PQS), um poço quântico duplo (PQ2) e um poço quântico sêxtuplo (PQ6) de Ge, crescidos sobre substrato de $Si[001]$. Nas três amostras o PQ contém 5 monocamadas de Ge e nos PQ2 e PQ6 as barreiras são constituídas de 5 monocamadas de Si. Em cada amostra a estrutura (PQS, PQ2 ou PQ6) foi repetida ~ 10 vezes, sendo que duas estruturas na mesma amostra estão separadas por ~ 300Å de Si. É importante ressaltar que, devido à grande compressão a que está sujeito o Ge neste tipo de amostra, seis poços quânticos é a maior "superrede" que se pode crescer sem que haja relaxação da deformação elástica [Hull 1991].

Utilizamos também uma amostra de $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ não deformada. A comparação dos espectros desta liga com aqueles das superredes de Ge/Si nos fornece informações qualitativas sobre a cristalinidade e o grau de interdifusão do Ge e do Si nas superredes. A denominação e os parâmetros nominais de todas as amostras estão mostrados nas Tabelas II.1, II.2 e II.3.

Tabela II.3: Denominação e parâmetros estruturais nominais das amostras PQS, PQ2 e PQ6 crescidas sobre substrato de Si{001}. Os parâmetros listados têm o mesmo significado que na Tabela II.1.

Amostra	$d_A(\text{Å})$	n	$d_B(\text{Å})$	m	$a_{\parallel}(\text{Å})$	N
PQS	7.3	5	0	0	5.431	1
PQ2	7.3	5	6.8	5	5.431	2
PQ6	7.3	5	6.8	5	5.431	6

O principal objetivo deste trabalho é o estudo de transições eletrônicas nas superredes descritas acima. Uma vez que os estados eletrônicos responsáveis por estas transições sofrem grandes alterações com os parâmetros estruturais da amostra, é imprescindível uma caracterização destes parâmetros. Estes estados eletrônicos são particularmente sensíveis com relação à espessura e ao perfil de deformação das camadas; por isso procuramos determinar estes parâmetros para todas as amostras. As técnicas experimentais que utilizamos na caracterização foram: espectroscopia Raman, difração de raios-X e a própria fotorreflectância.

II.2.1 Espectroscopia Raman

O espectro Raman de superredes tensionadas sofre alterações, quando comparado com o espectro de materiais bulk, que podem ser utilizadas para uma medida quantitativa da espessura das camadas e do perfil de deformações. A frequência dos fonos ópticos é alterada por efeitos de deformação e confinamento. Por outro lado, a superperiodicidade permite a observação de “fônons acústicos” que não são observados em materiais bulk. A seguir, descreveremos sucintamente estes efeitos.

Os fônons ópticos do centro da zona de Brillouin ($q = 0$) de cristais com estrutura do diamante são triplamente degenerados. Esta degenerescência é levantada com a aplicação de pressão não hidrostática sobre o cristal, sendo que o modo triplamente degenerado se desdobra em um singleto e um dubleto. Na configuração “backscattering” e com o cristal na direção [001], como é o caso das superredes deste trabalho, apenas o modo singleto é ativo. O deslocamento em frequência do modo singleto, em relação à frequência do tripleto na ausência de pressão hidrostática, permite uma medida quantitativa da pressão no material [Cerdeira 1984, Iikawa 1988a].

Uma análise da equação dinâmica dos modos de vibração na presença de tensão biaxial [Cerdeira 1972, Cerdeira 1984], como é o caso de nossas amostras (veja Apêndice A), nos dá o seguinte resultado para o deslocamento do modo singlete:

$$\delta\omega_s = (\omega_s - \omega_0) = \frac{2q - \alpha p}{2\omega_0} \epsilon = \beta \epsilon, \quad (\text{II.9})$$

onde ω_s e ω_0 são as frequências do modo singlete na presença de tensão biaxial e do modo tripleto (pressão nula), respectivamente; p e q são parâmetros fenomenológicos determinados experimentalmente [Cerdeira 1972]. Na eq.(II.9) α é uma combinação de constantes elásticas e ϵ é a variação percentual do parâmetro de rede do material deformado, no plano xy :

$$\epsilon = \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0}, \quad (\text{II.10})$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do material não deformado. Considerando que podemos medir deslocamentos de frequência $\delta\omega_s \sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$ e que, tipicamente, $\beta \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, a espectroscopia Raman nos permite medir $\epsilon \sim 0.1\%$.

O efeito de “confinamento” dos fônons ópticos pode ser entendido com um modelo bastante simples, no caso em que a relação de dispersão dos fônons $[\omega(\mathbf{q})]$ dos materiais que constituem a superrede não se superpõe em frequência. Nesta situação os fônons de um material não podem se propagar no outro e apenas as vibrações que satisfazem a condição de onda estacionária em cada camada podem existir. Esta condição corresponde à existência de fônons com vetor de onda:

$$q = \frac{\pi}{(n+1)a} l, \quad l = 1, 2, \dots, \quad (\text{II.11})$$

onde n (a) é o número de monocamadas (espaçamento entre monocamadas) do material em questão.³ A relação de dispersão $\omega(\mathbf{q})$ é uma função decrescente de \mathbf{q} , com uma fraca dependência perto do centro da zona de Brillouin. Portanto, a eq.(II.11) prevê que: (i) O efeito de confinamento só é significativo para camadas finas ($d \sim 30 \text{ \AA}$); (ii) A frequência do fônion óptico confinado é menor do que a do fônion com $\mathbf{q} = 0$. Em uma superrede cujos materiais satisfazem a condição de validade da eq.(II.11) a espessura de suas camadas pode ser medida com boa precisão utilizando a frequência do fônion óptico confinado [Jusserand 1989].

No entanto, devemos ressaltar que o sistema Ge/Si não se enquadra perfeitamente nas condições de validade da eq.(II.11). Os modos ópticos do Ge se sobrepõem aos modos acústicos

³Estritamente, a eq.(II.11) corresponde a impor a condição de que a massa dos átomos de uma das camadas é infinita.

do Si e, neste caso, os resultados da eq.(II.11) são apenas aproximados. Uma análise minuciosa do espectro de superredes finas de Ge/Si exige a utilização de modelos teóricos sofisticados [Alonso 1989] [Dharma-wardana 1990], cuja implementação ultrapassa o escopo deste trabalho. Assim, utilizamos o modelo simples descrito acima, na interpretação do espectro Raman de algumas amostras, apenas para verificar a compatibilidade dos parâmetros nominais com os resultados da eq.(II.11).

O efeito da superperiodicidade sobre os fônons acústicos em uma superrede pode ser entendido utilizando um modelo de dobramento da zona de Brillouin ("zone folding"). Em um material cúbico bulk com parâmetro de rede "a", a zona de Brillouin na direção [001] tem comprimento $2\pi/a$. Em uma superrede com período d, a zona de Brillouin na direção de crescimento será reduzida a uma minizona de Brillouin ($d \gg a$). Quando as relações de dispersão $\omega(\mathbf{q})$ dos materiais que constituem a superrede são análogas (como é o caso dos fônons acústicos), os fônons da superrede podem ser descritos rebatendo $\omega(\mathbf{q})$ sobre a minizona de Brillouin.⁴ Como consequência deste rebatimento há o aparecimento de novos ramos em $\mathbf{q} = 0$, que podem ser observados por espectroscopia Raman. Para frequências $\omega \leq 100\text{cm}^{-1}$ podemos assumir relações de dispersão lineares para os materiais bulk, e os "fônons acústicos" dobrados podem ser descritos por [Lockwood 1987]:

$$\omega = \omega_0 l \pm V_{sr} q, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.12})$$

$$\omega_0 = V_{sr} \frac{2\pi}{d} \quad (\text{II.13})$$

onde l é o índice de dobramento, q o vetor de onda do fônon e V_{sr} é a velocidade do som na superrede. No centro e na borda da minizona de Brillouin há o aparecimento de minigaps entre os ramos dobrados que não são descritos pela eq.(II.12) [Jusserand 1989, Lockwood 1987]. Porém, para fônons com vetor de onda fora desta região a eq.(II.12) fornece bons resultados para $\omega(\mathbf{q})$. Portanto, a dependência de $\omega(\mathbf{q})$ com d pode nos fornecer o período da superrede.

II.2.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X pode medir o período das superredes utilizando métodos de medida e análise relativamente simples. Analogamente à difração de raios-X por planos atômicos em materiais bulk, uma superrede difrata os raios-X devido ao superperíodo, d. Uma vez que $d \sim 100\text{\AA}$ os picos de

⁴Os fônons ópticos de uma superrede também podem ser entendidos utilizando o conceito de "zone folding". A condição de validade é que os fônons ópticos dos materiais que constituem a superrede tenham $\omega(\mathbf{q})$ análogas.

Tabela II.4: *Parâmetros estruturais relevantes das amostras de Ge/Ge_xSi_{1-x} crescidas sobre substrato de Ge. Nas duas amostras toda a deformação está acomodada nas camadas da liga.*

Amostra	d(Å)		d _A /d _B		x		N
	Nominal	Raios-X	Nominal	PR-Exp.	Nominal	PR-Exp.	
102/34	120	136 ± 2	3	3.0 ± 0.4	0.70	0.70 ± 0.03	15
111/32	150	143 ± 2	4	3.5 ± 0.4	0.70	0.70 ± 0.03	20

difração ocorrem a baixos ângulos ($2\theta \sim 2$ graus). Os resultados podem ser analisados utilizando a lei de Bragg, desde que a refração dos raios-X nas camadas da superrede seja levada em consideração. Isto pode ser feito introduzindo um termo de correção na lei de Bragg [Underwood 1981]:

$$m\lambda = 2d\left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta}\right) \sin \theta, \quad (\text{II.14})$$

onde $n = (1 - \delta)$ é o índice de refração médio da superrede, m é a ordem de difração e d é o período da superrede. O termo δ envolve constantes dos materiais que constituem a superrede. A eq.(II.14) fornece valores de d com precisão de $\sim 2 - 3\text{Å}$.

II.2.3 Resultados

As amostras de Ge/Ge_xSi_{1-x} (Tabela II.1) foram caracterizadas utilizando espectroscopia Raman para medir ϵ (deformação nas camadas), difração de raios-X (período das superredes) e a própria PR (razão da espessura das camadas, d_A/d_B , e concentração de Ge na liga, x). Os valores obtidos estão mostrados na Tabela II.4. Os espectros de difração de raios-X estão mostrados na Fig.II.4. Nas duas amostras (102/34 e 111/32) identificamos a segunda ordem de difração [$m = 2$ na eq.(II.14)]. Os valores obtidos para o período mostram que d difere de $\sim 5-10\%$ dos valores nominais.

Os espectros Raman na região dos fônons ópticos estão mostrados na Fig.II.4. A posição do fônon óptico do Ge ($\omega = 304.9 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$) indica que a diferença percentual entre o parâmetro de rede da superrede no plano xy ($a_{||}$) e o parâmetro de rede do Ge bulk é menor que 0.1%. Em termos práticos, isto significa que toda a deformação está acomodada nas camadas da liga. A razão d_A/d_B e a concentração de Ge na liga, x , foram determinadas variando o valor destes parâmetros no cálculo

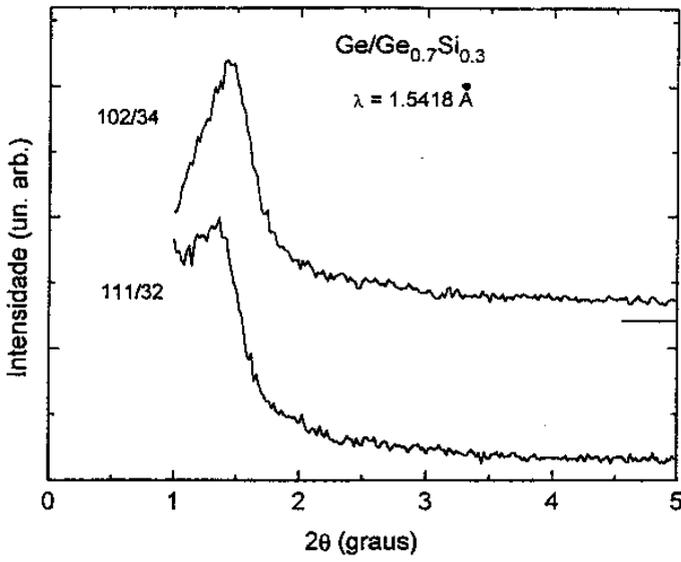


Figura II.4: Espectros de difração de raios-X das amostras 102/34 e 111/32.

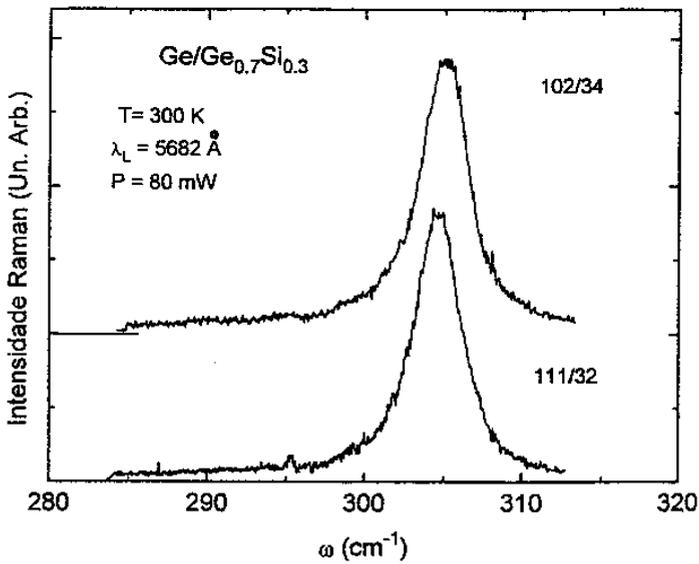


Figura II.5: Espectros Raman do fônon óptico do Ge nas amostras 102/34 e 111/32.

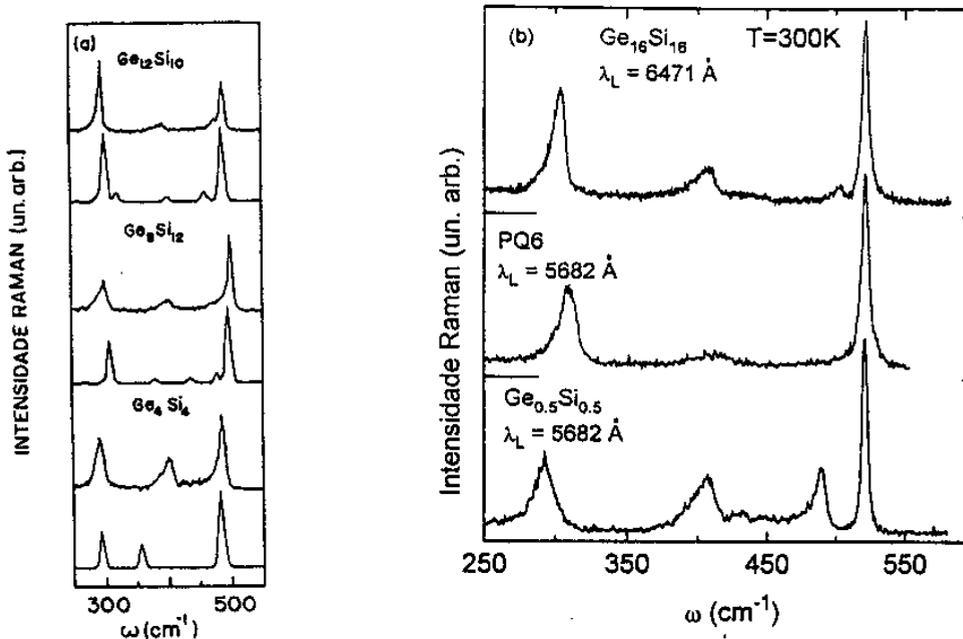


Figura II.6: (a) Espectros Raman experimentais (curvas superiores) e teóricos (curvas inferiores) para as amostras Ge_4Si_4 , Ge_8Si_{12} e $Ge_{12}Si_{10}$ na região dos fônons ópticos. Comprimento de onda do laser $\lambda_L = 4579 \text{ \AA}$. Adaptado de [Alonso 1989]. (b) Espectros Raman experimentais das amostras $Ge_{16}Si_{16}$, PQ6 e $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ na região dos fônons ópticos.

dos níveis eletrônicos da superrede e comparando estes resultados com os dados de PR. Apesar deste método introduzir dois parâmetros livres no nosso cálculo (d_A/d_B e x), ele é bastante preciso quando é possível identificar um grande número de transições eletrônicas cuja energia depende fortemente de d_A/d_B e x [Pan 1988]. No próximo capítulo analisamos estas transições e, nas duas superredes (102/34 e 111/32), identificamos oito transições eletrônicas com estas características. Isto faz com que possamos estabelecer os limites d_A/d_B e x mostrados na Tabela II.4.

As amostras de Ge/Si com tensão simetrizada (Tabela II.2) foram caracterizadas por espectroscopia Raman. As amostras Ge_4Si_4 , Ge_5Si_5 , Ge_8Si_{12} e $Ge_{12}Si_{10}$ foram estudadas por Alonso e colaboradores [Alonso 1989]. Estes autores calcularam o espectro Raman e fizeram uma comparação minuciosa com os dados experimentais para os fônons acústicos dobrados, os fônons ópticos confinados e deslocados pela tensão elástica e o fônons de interface. O espectro teórico foi baseado no formalismo tridimensional de Kanellis [Alonso 1989, Kanellis 1987] e na diagonalização da matriz dinâmica para uma supercélula contendo um período da superrede. As intensidades relativas dos diversos picos Raman foi calculada utilizando o modelo de polarizabilidade das ligações ("bond polarizability model") [Jusserand 1989]. A deformação de cada camada foi incluída *a posteriori*,

Tabela II.5: Parâmetros estruturais relevantes para as amostras Ge_nSi_m com tensão simetrizada; a coluna MET contém dados de microscopia eletrônica de transmissão e ϵ^{Ge} é a variação percentual do parâmetro de rede das camadas de Ge no plano xy [eq.(II.10)].

Amostra	Nominal	n+m	(n,m)	$10^2\epsilon^{Ge}$	N
	n,m	TEM	Raman	Raman	
Ge_4Si_4	4,4	8.6	4,4	-1.97	200
Ge_5Si_5	5,5	9.8	5,5	-1.97	145
Ge_4Si_6	4,6	—	4,6	-2.38	150
Ge_8Si_{12}	8,12	—	8,12	-2.38	73
$Ge_{12}Si_{10}$	10,10	22	12,10	-1.97	80
$Ge_{16}Si_{16}$	16,16	—	16,16	-1.97	45

deslocando o pico Raman dos fônons de acordo com a eq.(II.9). A Fig.II.6(a) mostra a comparação entre os espectros experimentais e teóricos para as amostras Ge_4Si_4 , Ge_8Si_{12} e $Ge_{12}Si_{10}$ na região dos fônons ópticos. Os picos Raman em $\omega \sim 300 \text{ cm}^{-1}$, $\omega \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, ao fônon óptico das camadas de Ge, ao fônon de interface (vibrações Ge-Si nas interfaces) e ao fônon óptico da camada de Si. A comparação dos dados experimentais e teóricos permitiu a estes autores determinar o período e o número de monocamadas de Ge e Si das superredes estudadas com precisão de uma monocamada, sendo que apenas a amostra $Ge_{12}Si_{10}$ (nominalmente $Ge_{10}Si_{10}$) mostrou desvios em relação aos parâmetros nominais. Para três destas amostras o valor de d determinado por espectroscopia Raman foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão. O perfil de tensão em cada camada, que resulta da comparação entre espectros teóricos e experimentais, é aquele nominal (tensão simetrizada). A Tabela II.5 mostra os resultados para todas as amostras com tensão simetrizada.

As amostras Ge_4Si_6 , $Ge_{16}Si_{16}$, PQ6, PQ2 e PQS também foram caracterizadas por espectroscopia Raman; porém, sem o auxílio do modelo teórico utilizado por Alonso e colaboradores. Portanto, ao analisar o espectro Raman destas amostras, utilizamos os modelos simples de confinamento dos fônons ópticos e dobramento dos ramos acústicos descritos na seção II.2.1. Uma vez que a descrição detalhada do espectro Raman exige a utilização de modelos bem mais complexos [Alonso 1989, Dharma-wardana 1990] utilizamos os modelos da seção II.2.1 apenas para verificar a

compatibilidade do espectro experimental com os valores nominais dos parâmetros estruturais. Na Fig.II.6(b) mostramos os espectros Raman da amostra $\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$, do PQ6 e da liga $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$.

O espectro da amostra $\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$ contém os picos correspondentes ao fônon óptico das camadas de Ge ($\omega \sim 300 \text{ cm}^{-1}$), ao fônon de interface ($\omega \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) e ao fônon das camadas de Si ($\omega \sim 500 \text{ cm}^{-1}$). O pico intenso em $\omega \sim 520 \text{ cm}^{-1}$ é o fônon óptico do substrato de Si e também está presente no espectro da liga (estas amostras são transparentes à luz no comprimento de onda utilizado nesta medida). O espectro da liga mostra os picos correspondentes às vibrações Ge-Ge, Ge-Si e Si-Si [Renucci 1971]. A comparação das formas e larguras de linha destes dois espectros indicam a presença de camadas de Ge e Si puro na amostra $\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$. A análise das posições em frequência dos picos Raman utilizando os modelos descritos na seção II.2.1 sugere que os parâmetros estruturais das amostras $\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$ e Ge_4Si_6 são aqueles nominais. Resultados análogos são obtidos para as amostras PQ6, PQ2, PQS e, portanto, ao analisarmos as transições eletrônicas destas amostras utilizaremos os parâmetros nominais listados na Tabela II.3.

II.3 Conclusões

A discussão sobre as técnicas de eletrorreflectância e fotorreflectância mostra que apesar da relativa facilidade com que são feitas as medidas experimentais, a interpretação dos espectros envolve questões não triviais como o mecanismo de modulação e a forma de linha. Apesar desta complexidade, uma análise cuidadosa dos espectros modulados e da situação física permite a obtenção de informação relevante acerca das transições eletrônicas do material estudado. Nos capítulos III e IV faremos a análise dos espectros de eletrorreflectância e fotorreflectância obtidos para as amostras de Ge/Si.

A caracterização destas amostras indica que elas têm boa qualidade cristalina e nos fornece os parâmetros estruturais essenciais para o estudo das transições eletrônicas. Estes parâmetros estão resumidos nas Tabelas II.3, II.4 e II.5 para os três conjuntos de amostras que dispomos.

Capítulo III

Transições Eletrônicas em Superredes de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}

A descrição dos estados eletrônicos em superredes de Ge/Si envolve várias questões não triviais como a posição relativa das bandas do Ge e do Si (“band offset”), o efeito das tensões sobre esta posição relativa e a possibilidade da utilização de modelos relativamente simples na descrição destes estados. Cálculos de primeiros princípios [Van de Walle 1986, Colombo 1991] prevêem um alinhamento praticamente constante entre as bandas de valência média do Ge e do Si em heteroestruturas comensuradas (com a banda de valência média do Ge ~ 0.54 eV acima daquela do Si), sendo este resultado independente do perfil de tensão nas camadas. Baseados nestes resultados Van de Walle e Martin sugeriram uma interpolação linear deste “band offset” para o caso de superredes compostas de camadas alternadas de Ge (ou Si) e ligas Ge_xSi_{1-x}.¹

Os resultados de Van de Walle e Martin [Van de Walle 1986] foram utilizados [People 1986] com sucesso para explicar o aumento da mobilidade em amostras de Si/Ge_xSi_{1-x} com dopagem modulada [People 1984, Abstreiter 1985]. Além disto, experimentos de fotoemissão de elétrons de caroço em heteroestruturas de Ge/Si [Schwartz 1989] confirmam os cálculos teóricos de Van de Walle *et al.* Porém, é importante ressaltar que os experimentos de mobilidade estabelecem apenas um valor

¹Esta interpolação depende da hipótese de que a componente hidrostática da tensão desloca somente a banda de condução do semiconductor. Apesar desta hipótese não ser estritamente verdadeira, cálculos teóricos prevêem que $\sim 80\%$ dos efeitos da componente hidrostática ocorrem na banda de condução [Van de Walle 1989a, Van de Walle 1987, Van de Walle 1989b].

mínimo para o “band offset” da banda de condução ou de valência, enquanto os experimentos de fotomissão têm uma incerteza inerentemente alta na determinação de “band offsets”, quando comparados com técnicas ópticas [Iikawa 1988b]. Portanto, a questão do “band offset” em heteroestruturas de Ge/Si ainda requer estudos experimentais.

A questão da utilização de modelos simples na descrição dos estados eletrônicos de superredes de Ge/Si requer um certo cuidado. Para superredes com camadas suficientemente grossas, os estados eletrônicos do topo da banda de valência e do mínimo absoluto da banda de condução do Ge (ou Si) e da liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ podem ser descritos utilizando modelos do tipo Krönig-Penney [Bastard 1989]. Porém, a utilização destes modelos para estados no centro da zona de Brillouin destas superredes é questionável. Estes modelos falham na descrição dos estados eletrônicos no ponto Γ de uma superrede quando há uma degenerescência com estados eletrônicos originários de outros vales da zona de Brillouin. Em materiais de gap indireto esta degenerescência sempre ocorrerá para alguma energia e , portanto, poderíamos prever a necessidade da utilização de modelos mais sofisticados [Smith 1990] para descrever os estados do ponto Γ na banda de condução em superredes de $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Até aqui restringimos a discussão aos estados responsáveis pelo gap indireto e por transições diretas no centro da zona de Brillouin. Em semicondutores bulk com a estrutura do diamante ou zinblenda, transições diretas da banda de valência para a banda de condução ao longo da direção [111] dão origem a estruturas no espectro óptico conhecidas como transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Para a maioria dos semicondutores, estas transições geram as estruturas mais intensas no espectro óptico, na região do visível (veja Fig.II.1). No entanto, existem poucos trabalhos experimentais que estudaram estas estruturas em superredes e poços quânticos [Schmid 1992, Garriga 1987, Cerdeira 1985b] [Tejedor 1985, Pearsall 1986, Mendez 1981], e não sabemos da existência de nenhum modelo teórico simples que descreva os efeitos da superperiodicidade sobre estas transições.

Na Fig.III.1 mostramos o espectro de fotoreflexância da amostra $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ (111/32) e o espectro do Ge bulk na região 0.8 - 2.7 eV. As estruturas no espectro do Ge bulk são facilmente identificadas com as transições E_0 , $E_0 + \Delta_0$, E_1 , $E_1 + \Delta_1$, as últimas ~ 4 vezes mais intensas que as primeiras. O espectro da superrede pode ser dividido em duas regiões:

- (i) Um conjunto de estruturas com energia maior que o gap E_0 e menor que a transição E_1 do Ge bulk;
- (ii) Duas estruturas correspondentes às transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ da superrede.

As estruturas (i) foram interpretadas [Rodrigues 1992] como transições diretas no centro

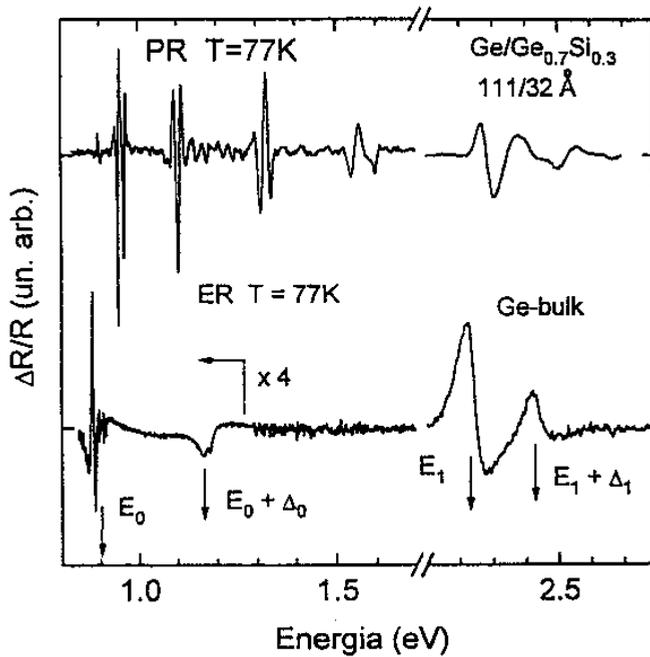


Figura III.1: Espectros de fotorefectância da superrede 111/32 ($\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$) e de eletroreflectância do Ge-bulk. Os dois espectros foram obtidos a $T = 77 \text{ K}$. As transições do Ge bulk estão indicadas.

da zona de Brillouin da superrede e serão analisadas na seção III.1. Na seção III.2 faremos uma breve descrição de trabalhos existentes na literatura que estudaram as transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ em superredes de materiais III-V e analisaremos estas transições nas superredes de $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$.

III.1 Transições tipo E_0 nas superredes $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$

Para as superredes $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ crescidas sobre $\text{Ge}(001)$, os cálculos de Van de Walle *et al.* [Van de Walle 1986] prevêem um alinhamento tipo II, com o mínimo da banda de condução do $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ abaixo daquele do Ge e o máximo da banda de valência do Ge acima daquele da liga. Portanto, podemos prever que a força de oscilador para as transições do máximo da banda de valência para o mínimo absoluto da banda de condução da superrede é muito pequena, uma vez que estas transições são indiretas no espaço real e no espaço k . Isto torna muito difícil a observação destas transições utilizando eletroreflectância (ER) ou fotorefectância (PR). Os mesmos cálculos prevêem um alinhamento tipo I para as transições no centro da zona de Brillouin. Uma vez que a diferença entre os gaps E_0 nos dois materiais é grande ($\sim 0.8 \text{ eV}$, considerando os efeitos de tensão na liga), podemos prever a existência de vários estados confinados na banda de condução. Neste caso, podemos

ter estados com energia de confinamento da mesma ordem de grandeza que o gap E_0 do Ge bulk, conseqüentemente, as não parabolicidades na estrutura de bandas do Ge e do $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ têm que ser consideradas no cálculo dos estados confinados [Nelson 1987, Yoo 1989, People 1990, Pan 1990, Cesar 1990]. Por outro lado, confinamento por estados do centro da zona de Brillouin pode não ser suficiente para descrever os estados no ponto Γ da superrede, pois os dois materiais têm gap indireto. Isto nos obrigaria a adotar modelos teóricos mais sofisticados [Smith 1990] na descrição destes estados do que os comumente utilizados, modelo de Krönig-Penney ou modelo de Bastard [Bastard 1981].

Existem trabalhos na literatura que relataram evidências de confinamento quântico em transições diretas em poços quânticos de $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ utilizando espalhamento Raman ressonante [Cerdeira 1985a] e eletroreflectância [Pearsall 1986]. Porém, as larguras de linha das ressonâncias da seção de choque Raman, intrinsecamente grandes, não permitem uma comparação precisa entre as energias de transição previstas e medidas. As amostras de $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ainda têm um problema adicional: devido ao fato que os portadores estão confinados nas camadas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, os autoestados têm sua largura de linha afetada pelo potencial randômico da liga e pela compressão a que estas camadas estão sujeitas. Assim, a comparação entre energias de transição previstas e medidas feitas por Pearsall *et al.* [Pearsall 1986] tem discrepâncias de até 50 meV.

Conhecemos apenas um trabalho na literatura que relata a observação de transições diretas no centro da zona de Brillouin, em superredes contendo camadas não tensionadas de Ge [Yin 1991]. Yin *et al.* observaram tais transições em amostras contendo superredes finas de Ge_nSi_m , separadas por camadas de Ge ($\sim 100\text{\AA}$). Estes autores interpretaram os espectros considerando que as estruturas têm origem em transições diretas nas camadas de Ge. No entanto, a comparação entre energias de transição calculadas e medidas, feita por Yin *et al.*, tem discrepâncias de até 110 meV. Acreditamos que esta diferença se deve ao fato de que estes autores não levaram em consideração os efeitos de não parabolicidade das bandas do Ge.

Uma vez feita esta breve introdução sobre transições no centro da zona de Brillouin em superredes de $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ e $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ passamos à análise dos nossos espectros.

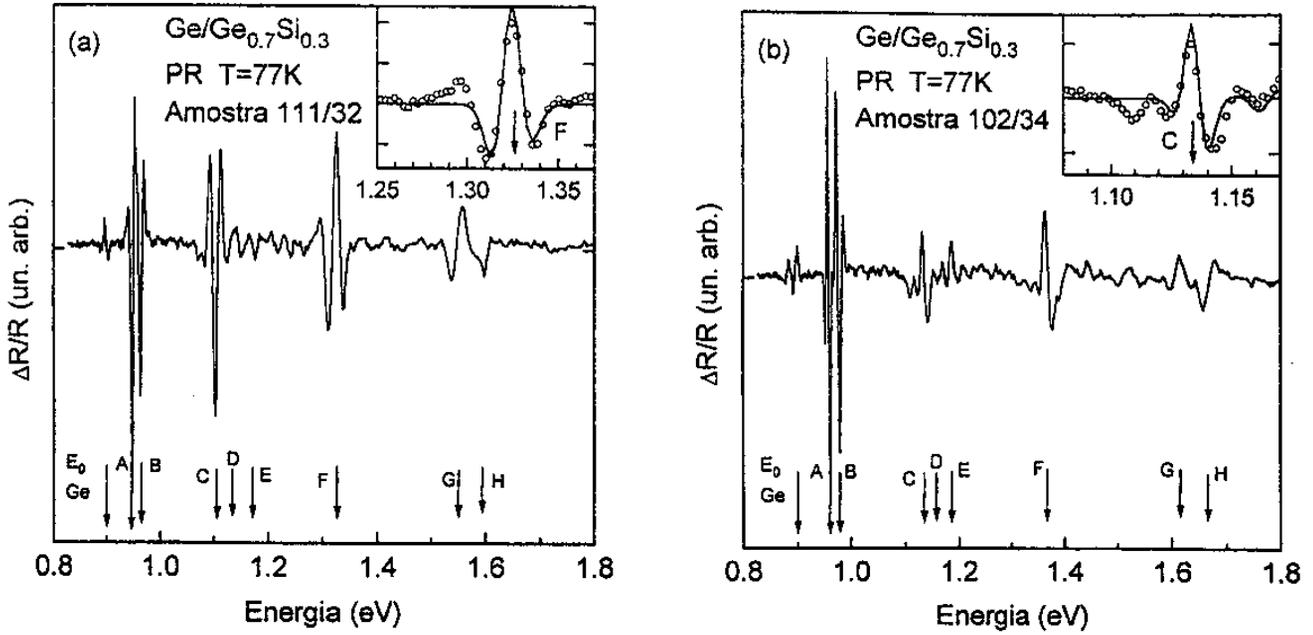


Figura III.2: Espectro de fotorefectância das superredes de $Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}$ na região das transições E_0 . (a) Amostra 111/32 (b) Amostra 102/34. As setas indicam as energias de transição obtidas por ajuste de curva. Os "insets" mostram este ajuste (linha contínua) para uma transição em cada amostra.

III.1.1 Efeitos da não parabolicidade das bandas do Ge e do $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ nos estados eletrônicos da superrede

A caracterização das amostras de Ge/Ge_xSi_{1-x} foi descrita na seção II.2; os parâmetros resultantes estão listados na Tabela II.4. A tensão biaxial presente nas camadas de $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ separa a transição E_0 destas camadas [Pollak 1968, Chandrasekhar 1977, Pollak 1990] em duas componentes, E_0^{lh} e E_0^{hh} . Estes valores foram calculados utilizando os dados da literatura para o gap E_0 da liga não tensionada [Kline 1968] e teoria de potencial de deformação (vide Apêndice A). O resultado do cálculo nos fornece: $E_0^{hh} = 1.734$ eV, $E_0^{lh} = 1.605$ eV. As transições eletrônicas foram estudadas por fotorefectância (PR), utilizando a montagem descrita na seção II.1 e com as amostras imersas em Nitrogênio líquido (77 K).

Os espectros PR das amostras 111/32 e 102/34 estão mostrados nas Figs. III.2(a) e (b), respectivamente. Os dois espectros têm uma estrutura em 0.900 eV que é o gap E_0 do Ge bulk do substrato. A mais altas energias, os dois espectros contêm várias estruturas, identificadas com letras A-H em ordem crescente de energia, na região 0.95-1.7 eV. A energia de transição para todas as estruturas nas Figs III.2(a) e (b) foram obtidas através de um programa de ajuste de curvas a

mínimos quadrados. Ajustamos o espectro com três tipos de forma de linha: terceira derivada de uma função Lorentziana [eq.(II.8) com $n = 3$], primeira derivada de uma função Lorentziana [eq.(II.8) com $n = 2$] e primeira derivada de uma função Gaussiana (PDFG). Nos dois espectros, exceto para a transição E_0 do Ge-substrato, o melhor ajuste foi obtido com PDFG. Porém, esta escolha da forma de linha não tem grande importância, uma vez que as energias de transição obtidas com as três formas citadas acima diferem entre si de 1-3 meV. Nas Figs III.2(a) e (b) as setas indicam as energias de transição, enquanto na Tabela III.1 estão listados estes valores e os erros estimados. O "inset" nas Figs III.2(a) e (b) mostram o ajuste obtido para a transição F (amostra 111/32) e C (amostra 102/34). Nas duas transições podemos identificar estruturas adicionais, que serão discutidas na seção III.1.2.

Nós identificaremos as estruturas A-H com transições diretas entre estados confinados da superrede, ou seja, autoestados construídos a partir de estados do ponto Γ do Ge bulk. Antes, porém, vejamos a possibilidade de que ocorram outras transições ópticas neste mesmo intervalo de energia:

(i) Podemos descartar as transições indiretas, uma vez que este tipo de transição é muito menos intensa e muito mais larga do que transições diretas [Cardona 1969, Aspnes 1980];

(ii) O período destas superredes é grande demais para que os efeitos de "zone folding" dos estados eletrônicos possam ser significativos;²

(iii) A relação de intensidades das transições E_0 e $E_0 + \Delta_0$ no Ge bulk (veja Fig. III.1 e III.2) sugere que nenhuma das estruturas A-H possa ser associada à transição $E_0 + \Delta_0$ do Ge do substrato ou das camadas.

(iv) As estruturas G e H são as únicas que podem ser associadas às transições E_0^{hh} e E_0^{lh} da liga. Porém, estas estruturas não coincidem em energia com os valores calculados de E_0^{hh} e E_0^{lh} e a separação em energia das linhas G-H (48 meV para as duas amostras) é muito menor que aquela calculada para as transições E_0^{hh} e E_0^{lh} (129 meV). Além disto, como a liga nas duas amostras tem a mesma composição e está sob a mesma tensão biaxial, as transições E_0^{hh} e E_0^{lh} para ambas devem estar na mesma energia. Isto não ocorre com as estruturas G e H (veja Tabela III.1). Estes argumentos mostram que é improvável que as estruturas G e H possam ser associadas às transições E_0^{hh} e E_0^{lh} da liga.

Tendo em vista os pontos (i)-(iv) enumerados acima, a única possibilidade para a interpretação das estruturas A-H é que elas sejam originárias de transições entre estados da superrede

²Espera-se que a intensidade de uma transição envolvendo estados eletrônicos dobrados ("folded") decresça com o inverso do quadrado do índice de dobramento. Em uma superrede com $d \sim 120\text{\AA}$ uma transição eletrônica envolvendo estados dobrados deve ser $10^2 - 10^3$ vezes menos intensa que uma transição direta entre estados confinados.

Tabela III.1: Energias de transição (ET) experimentais e teóricas (incluindo não-parabolicidade das bandas) para as amostras 111/32 e 102/34. A denominação das transições é a mesma que nas Figs. III.2, III.3 e III.4 (veja texto). O erro na determinação dos valores experimentais (em meV) está listado entre parênteses. Todos os valores são referentes a $T = 77\text{ K}$ e $\Delta E_{v,av} = 0.14\text{ eV}$ ($Q = 0.73\text{ eV}$), exceto aqueles especificados.

111/32			102/34		
ET(eV)		Origem	ET(eV)		Origem
Experimental	Teórico		Experimental	Teórico	
A 0.948 (2)	0.953	1H Γ	A 0.957 (2)	0.961	1H Γ
	0.957	1H π		0.964	1H π
B 0.963 (2)	0.962	1L Γ	B 0.978 (2)	0.970	1L Γ
	0.978	1L π		0.987	1L π
C 1.102 (3)	1.099	2H π	C 1.134 (2)	1.126	2H π
	1.111	2H Γ		1.137	2H Γ
D 1.136 (4)	1.136	2L π	D 1.162 (3)	1.164	2L π
E 1.176 (3)	1.177	2L Γ	E 1.187 (3)	1.206 ^a	2L Γ
F 1.324 (3)	1.308	3H Γ	F 1.365 (3)	1.358	3H Γ
	1.330	3H π		1.382	3H π
G 1.547 (4)	1.548	4H π	G 1.617 (5)	1.618	4H π
H 1.595 (8)	1.595	4H Γ	H 1.665 (4)	1.670 ^b	4H Γ

(a) Calculado com $\Delta E_{v,av} = 0.155\text{ eV}$ ($Q = 0.70$); este é o maior valor de Q para o qual esta transição existe.

(b) Calculado com $\Delta E_{v,av} = 0.125\text{ eV}$ $Q = 0.76$; este é o menor valor de Q para o qual esta transição existe.

parcialmente confinados nos poços quânticos de Ge.

Se nossas superredes fossem compostas de materiais de gap direto, a identificação de cada uma das estruturas A-H seria relativamente simples. Estas linhas corresponderiam a transições entre buracos pesados ou leves e estados confinados na banda de condução, todos eles derivados de estados do centro da zona de Brillouin dos materiais bulk. No nosso caso isto pode não ser verdadeiro, uma vez que tanto o Ge quanto o $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ têm o mínimo absoluto da banda de condução distante do centro da zona de Brillouin. Inicialmente, tentaremos tratar o problema ignorando as complicações que possam existir devido ao gap indireto dos materiais. Este tratamento consiste em considerar cada uma das bandas, no centro da zona de Brillouin do Ge e da liga, independente das outras bandas e calcular os autoestados da superrede utilizando um modelo tipo Krönig-Penney [Smith 1990]. Nós utilizamos o modelo de Bastard [Bastard 1981] com massas efetivas constantes para elétrons e buracos (leve e pesado) nos dois materiais. A deformação biaxial presente nas camadas de $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ faz com que a construção do perfil de potencial ao qual estão sujeitos elétrons e buracos não seja tão óbvia quanto no caso de superredes não tensionadas. Em particular, o potencial de confinamento para buracos leves e pesados não é o mesmo em uma superrede tensionada. A forma como construímos estes potenciais está explicada no Apêndice A. Nas Figs III.3(a) e III.4(a) mostramos as energias das subbandas em função da descontinuidade da banda de valência média nas duas camadas:

$$\Delta E_{v,av} = E_{v,av}^{\text{Ge}} - E_{v,av}^{\text{liga}}, \quad (\text{III.1})$$

onde $E_{v,av}^i$ é a banda de valência média da camada i . $\Delta E_{v,av}$ está relacionado linearmente com a descontinuidade percentual (“band offset”) da banda de condução:

$$Q = \frac{\Delta E_c^\Gamma}{\Delta E_0^{hh}} \quad (\text{III.2})$$

onde ΔE_c^Γ é a descontinuidade na banda de condução e ΔE_0^{hh} é a diferença nos gaps de buraco pesado. Nas Figs III.3(a) e III.4(a) linhas pontilhadas correspondem às energias de transição experimentais [veja Figs. III.3(b) e III.4(b) e Tabela III.1], linhas contínuas são as energias calculadas das transições permitidas por paridade ($\Delta n = 0$),³ no centro da minizona de Brillouin da superrede (ponto Γ), enquanto que as linhas tracejadas são as energias calculadas para as transições permitidas por paridade na borda da minizona de Brillouin (ponto π). As transições calculadas estão designadas

³Estritamente, a regra de seleção $\Delta n = 0$ é válida apenas para um poço quântico infinito. Para um poço finito, esta regra se torna $\Delta n = 2, 4, 6, \dots$. Porém, as transições com $\Delta n \neq 0$ são muito menos intensas que aquelas com $\Delta n = 0$. Além disto, as energias calculadas para as transições com $\Delta n \neq 0$ não coincidem com nenhuma das estruturas A-H.

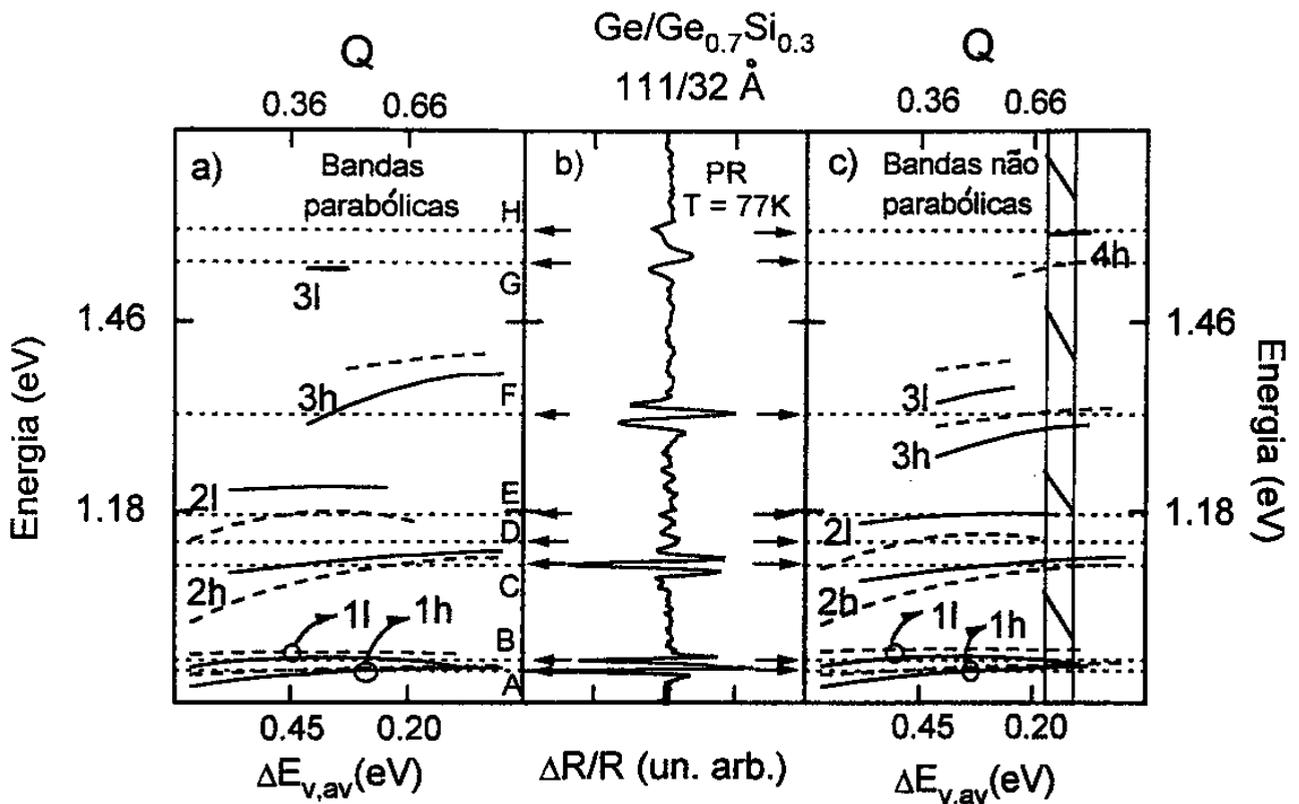


Figura III.3: (b) Espectro de fotorelectância para a amostra 111/32. As setas indicam as energias de transição (ET) determinadas através do ajuste de curvas. (a) e (c) ET calculadas em função da descontinuidade da banda de valência média, $\Delta E_{v,av}$. Linhas contínuas (tracejadas) correspondem a transições permitidas por paridade no centro (borda) da minizona de Brillouin. (a) ET calculadas sem incluir os efeitos de não parabolicidade. (c) ET calculadas incluindo efeitos de não parabolicidade. A área hachurada corresponde ao valor determinado de $\Delta E_{v,av}$.

por nH (nL) onde n é o índice da subbanda e $H(L)$ o tipo de buraco envolvido na transição (pesado ou leve). As Figs III.3(b) e III.4(b) reproduzem os espectros PR das amostras 111/32 e 102/34.

Podemos ver nas Figs III.3(a) e III.4(a) que, enquanto as estruturas a baixas energias podem ser explicadas utilizando esta formulação da aproximação da função envelope, o mesmo não ocorre para as estruturas com energias maiores. Por exemplo, para a amostra 111/32, uma tentativa de identificar a estrutura G com a transição $3L\Gamma$ não é consistente, uma vez que a intensidade das transições decresce com o índice da subbanda e esta identificação requer que a transição $2L\pi$ (nesta tentativa, identificada como a linha E) tenha menos que a metade da intensidade da transição $3L\Gamma$. Além disto, nesta tentativa as linhas D e H ficariam sem uma designação. A situação para a amostra

102/34 não é diferente; podemos ver na Fig. III.4(a) que nenhum valor de $\Delta E_{v,av}$ pode explicar as linhas experimentais em termos das transições calculadas. Esta inconsistência poderia ser interpretada como a inadequação do modelo de Bastard ao sistema Ge/Ge_xSi_{1-x}. Porém, as bandas de buraco leve e de condução nas vizinhanças do ponto Γ em um semiconductor bulk não são parabólicas, ou seja, a massa do elétron (buraco leve) aumenta para energias maiores (menores) que o mínimo local (máximo absoluto) no centro da zona de Brillouin. Por outro lado, os espectros PR contêm estruturas com energia de até ~ 1.6 eV que, como foi discutido acima, estão associadas a transições diretas entre estados confinados da superrede. Este valor de energia é quase o dobro do gap direto do Ge bulk e, portanto, podemos prever fortes efeitos das não parabolicidades nesta região espectral. Os efeitos destas não parabolicidades foram calculados tanto para poços quânticos não tensionados [Nelson 1987, Yoo 1989] quanto tensionados [People 1990] e foram utilizados na explicação de medidas de absorção em poços quânticos múltiplos de GaAs/AlAs [Pan 1990] e CdTe/Hg_xCd_{1-x}Te [Cesar 1990]. Portanto, é possível que as discrepâncias mostradas nas Figs III.3(a) e III.4(a) estejam associadas a efeitos de não parabolicidade ao invés de efeitos da mistura de estados distantes do centro da zona de Brillouin.

Para incluir os efeitos da não parabolicidade nós recalculamos as energias das subbandas usando o modelo de Bastard, com as massas efetivas de elétrons e buracos leves do Ge e do Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} dependentes da energia (veja discussão no Apêndice A). Utilizamos a dependência da massa efetiva com a energia prevista no modelo de Kane [Kane 1966]:

$$\frac{m_0}{m_e^*(\lambda)} = \frac{2m_0P^2}{3} \left(\frac{2}{\lambda + E_0} + \frac{1}{\lambda + E_0 + \Delta_0} \right), \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{m_0}{m_{lh}^*(\lambda)} = \frac{2m_0P^2}{3} \left(\frac{2}{\lambda + E_0} + \frac{\lambda}{(\lambda + E_0)(\lambda - \Delta_0)} \right). \quad (\text{III.4})$$

Na eq.(III.3), $m_e^*(\lambda)$ é a massa do elétron com autoenergia λ acima do fundo da banda de condução em Γ , m_0 é a massa do elétron livre, E_0 (Δ_0) é o gap direto em Γ e P é o elemento de matriz interbanda do operador velocidade. Definições análogas valem para a eq.(III.4), sendo que o termo do elétron livre foi desconsiderado nas duas equações. Neste modelo a massa do buraco pesado independe da energia e, portanto, nós mantivemos esta massa constante em nossos cálculos. É importante ressaltar que a dependência das massas efetivas com a energia nas eqs.(III.3) e (III.4) é a mesma do modelo de Bastard de três bandas [Bastard 1986]. Outro ponto a ser notado é que a presença de tensão no material altera as não parabolicidades das bandas [People 1990]. Porém, os poços quânticos de Ge em nossas amostras não estão tensionados, enquanto as não parabolicidades nas barreiras (Ge_{0.7}Si_{0.3}

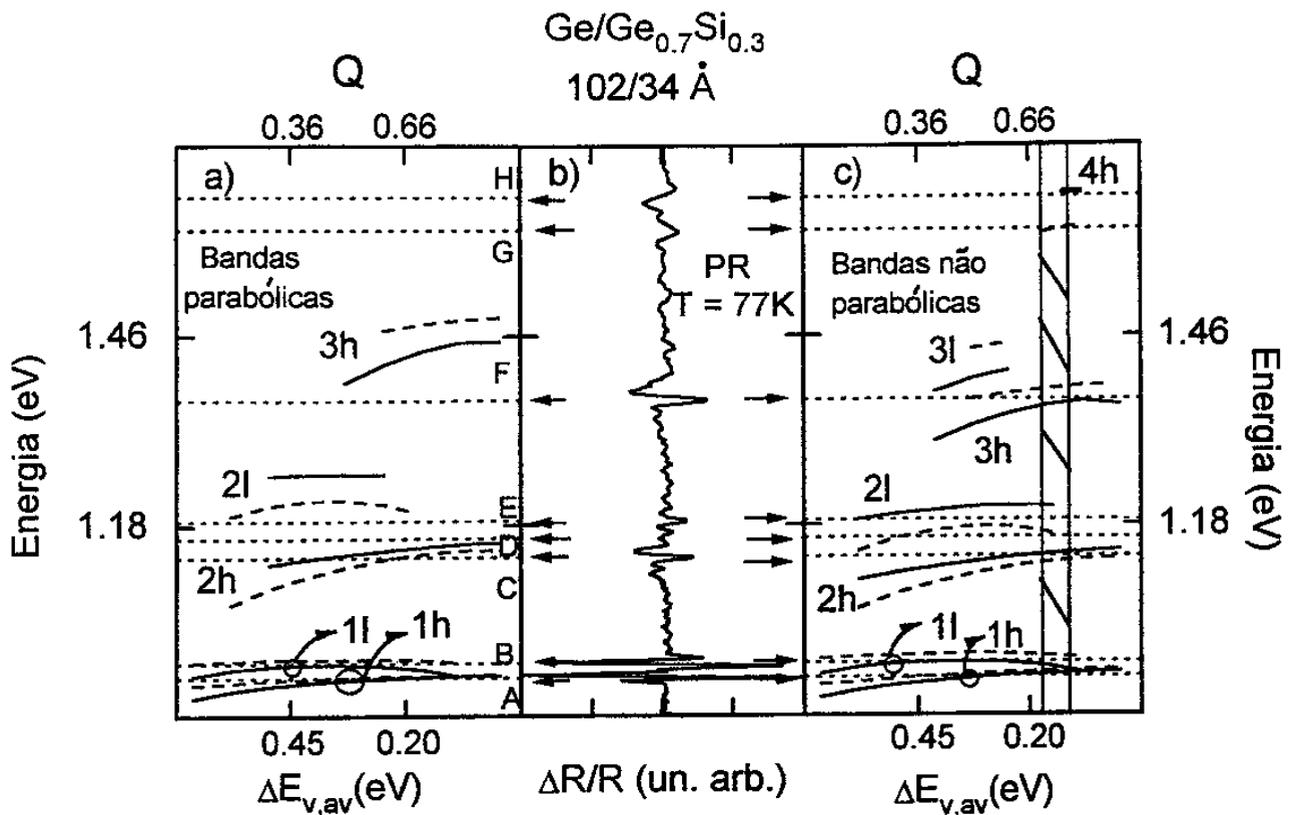


Figura III.4: (b) Espectro de fotorelectância para a amostra 102/34. As setas indicam as energias de transição (ET) determinadas através do ajuste de curvas. (a) e (c) ET calculadas em função da descontinuidade da banda de valência média, $\Delta E_{v,av}$. Linhas contínuas (tracejadas) correspondem a transições permitidas por paridade no centro (borda) da minizona de Brillouin. (a) ET calculadas sem incluir os efeitos de não parabolicidade. (c) ET calculadas incluindo efeitos de não parabolicidade. A área hachurada corresponde ao valor determinado de $\Delta E_{v,av}$.

tensionado) tem pequenos efeitos no nosso cálculo das energias de transição. Portanto, podemos usar as eqs. (III.3) e (III.4) para calcular $m^*(\lambda)$ sem introduzir erros consideráveis nas energias de transição (veja Apêndice A).

As Figs. III.3(c) e III.4(c) mostram os resultados destes cálculos para as amostras 111/32 e 102/34, respectivamente. A notação destas figuras é a mesma que a das Figs. III.3(a) e III.4(a). As energias de transição calculadas para $\Delta E_{v,av} = 0.14\text{eV}$ estão listadas na Tabela III.1, onde o índice Γ (π) identifica as transições no centro (borda) da minizona de Brillouin. O principal resultado é que esta descrição simples dos estados da banda de condução da superrede pode explicar todas as

estruturas no espectro PR, desde que $\Delta E_{v,av} = 0.14 \pm 0.03 eV$ ($Q = 0.73 \pm 0.03$).⁴ Em termos práticos, isto significa que os nossos espectros podem ser interpretados consistentemente usando o modelo de Bastard, sem a necessidade de invocar mistura de estados dos materiais bulk longe do centro da zona de Brillouin. Nesta interpretação existe apenas um valor possível para a descontinuidade da banda de valência média: $\Delta E_{v,av} = 0.14 \pm 0.03 eV$. Com este valor de $\Delta E_{v,av}$ todas as linha experimentais são explicadas consistentemente. Valores menores de $\Delta E_{v,av}$ não prevêem a transição 4H Γ , enquanto para valores maiores as transições 2L não existem. Este valor concorda com aqueles interpolados do cálculo *ab initio* usando o método pseudopotencial [Van de Walle 1986, Colombo 1991] e com aqueles obtidos das medidas de fotoemissão de elétrons de caroço [Schwartz 1989].

Concluindo, podemos dizer que os espectros de fotorelectância das amostras de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}, na região das transições tipo E₀, podem ser coerentemente interpretados usando a formulação mais simples da aproximação da função envelope, desde que as não parabolicidades das bandas do Ge e do Ge_{0.7}Si_{0.3} sejam levadas em consideração. Isto significa que, *para a descrição dos estados eletrônicos da superrede perto do centro da zona de Brillouin, não precisamos invocar estados distantes do ponto Γ nos materiais bulk*. Em outras palavras, o potencial periódico imposto pela superrede não mistura apreciavelmente os estados provenientes dos pontos L, X e Γ no material bulk [Rodrigues 1992].

III.1.2 Influência da dispersão das minibandas no espectro de fotorelectância

Como foi discutido na seção II.1.2, a resolução experimental de pontos críticos próximos em energia e originários do mesmo par de subbandas é questionável. Nas Figs. III.3(c) e III.4(c) podemos notar o aparecimento de estruturas distintas no espectro, associadas a singularidades de Van Hove no centro (Γ) e na borda (π) da minizona de Brillouin (pontos críticos na densidade conjunta de estados). Glembocki e Shanabrook [Glembocki 1989] argumentam que não deve ser possível a resolução destas estruturas devido à mistura que a interação elétron-buraco causa nestes pontos críticos. Porém, o argumento destes autores só se aplica quando a separação dos pontos críticos Γ e π é da mesma ordem de grandeza que a energia de ligação do éxciton. Do ponto de vista

⁴Uma comparação das Figs. III.3(a) e III.3(c) mostra que a correção na massa efetiva (não parabolicidade) só é importante para transições com $n > 1$, aquelas com $n = 1$ praticamente não são afetadas pelas não parabolicidades. A mesma conclusão pode ser obtida comparando as Figs. III.4(a) e III.4(c).

experimental, existem relatos de espectros PR que contêm evidências da resolução destes pontos críticos em superredes de materiais III-V [Vazquez 1991, Shen 1987].

Nossos espectros mostram um aparecimento quase que contínuo do dubleto Γ - π , a separação entre eles aumentando com o índice da subbanda. Isto é razoável, uma vez que a dispersão da minibanda aumenta com a energia de confinamento. Para transições de buracos pesados, apenas o dubleto correspondente à $n = 4$ (linhas G e H nas Figs. III.3 e III.4) tem duas linhas distintas que podem ser associadas às singularidades de Van Hove nos pontos π (linha G) e Γ (linha H). A separação destas linhas é de 48 meV, muito maior que a energia de ligação dos éxcitons e , portanto, invalidando as objeções do argumento de Glembocki e Shanabrook [Glembocki 1989]. As transições $2L\Gamma$ e $2L\pi$ têm características análogas, com uma separação de 25 meV. Para subbandas com menor dispersão (menor índice n), não é possível distinguir de forma tão clara a contribuição devido aos dois pontos críticos. Além dos dubletos 4H e 2L, nossos cálculos prevêm mais quatro dubletos (1H, 2H, 3H e 1L). Para cada um destes dubletos o espectro PR contém apenas uma linha (Figs. III.3 e III.4). Porém, estas linhas estão localizadas aproximadamente na energia média do dubleto correspondente. Além disto, algumas destas linhas têm estruturas satélites que podem ser atribuídas à existência de dois pontos críticos na minizona de Brillouin (Γ e π). Os "insets" das Figs. III.2(a) e (b) mostram estas estruturas satélites para duas linhas do espectro PR. Na Fig. III.5 mostramos o ajuste de curvas para as transições 1H, 3H e 4H da amostra 111/32. Podemos notar que, enquanto o ajuste da transição 1H é muito bom (separação $\Gamma - \pi \sim 4$ meV), a curva teórica ajustada à transição 3H não é capaz de reproduzir as pequenas estruturas presentes no espectro experimental. Para as transições 4H, apesar do dubleto Γ - π estar resolvido, podemos ver que o ajuste de curvas também não é perfeito.

Esta discussão sugere que o espectro experimental só pode ser entendido em termos de singularidades de Van Hove isoladas nos pontos Γ e π da minizona de Brillouin quando a separação em energia destes pontos críticos é muito maior que a energia de ligação dos éxcitons. Quando esta condição não é satisfeita a situação é mais complexa. Neste caso, os efeitos da dispersão da minizona não se manifestam através do aparecimento de duas estruturas distintas no espectro PR. Cálculos recentes indicam que não é só a dispersão das minibandas ao longo da direção de crescimento (z) que é importante; a dispersão ao longo do plano xy altera o número e a intensidade relativa das estruturas no espectro PR [Smith 1990, Schulman 1985, Chang 1985, Marques 1992]. Esta dispersão no plano pode causar o aparecimento de linhas satélites em energias diferentes das transições Γ ou π e alterar a relação de intensidades das estruturas que podem ser associadas às transições Γ e π .

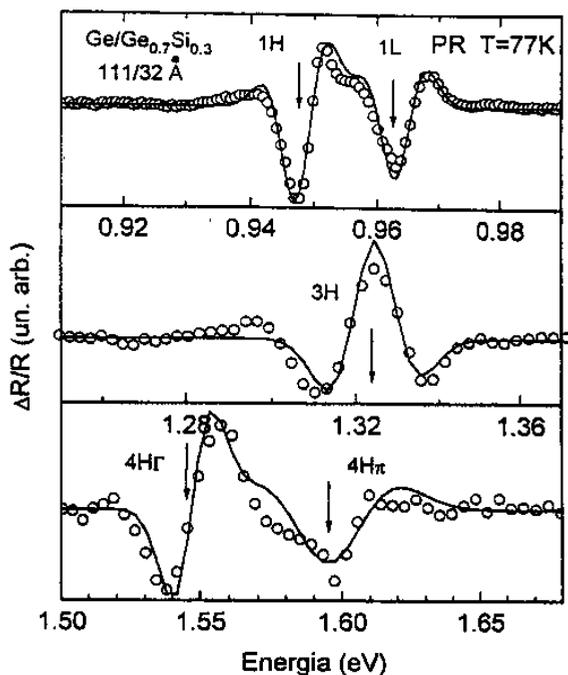


Figura III.5: Ajuste de curvas (linhas contínuas) para as transições 1H, 1L, 3H e 4H da amostra 111/32. Note o aparecimento de estruturas satélites na transição 3H e a resolução do dupletto Γ - π na 4H.

Em suma, apesar das complicações discutidas acima, acreditamos que *nossos espectros mostram uma sequência de estruturas nas quais os efeitos da dispersão das minibandas ao longo da direção de crescimento são visíveis* [Rodrigues 1992].

III.2 Transições tipo E_1

Na introdução deste capítulo mencionamos que, em semicondutores bulk com a estrutura do diamante ou zinblenda, transições diretas entre estados ao longo da direção [111] (linha Λ) dão origem a estruturas intensas no espectro óptico, conhecidas como E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Cálculos de estrutura de bandas [Saravia 1968] indicam que estas transições diretas podem ser subdivididas em dois grupos e, portanto, associadas a dois pontos críticos. O primeiro é um ponto crítico tipo M_1 e é causado por transições que se estendem por uma região grande da zona de Brillouin ao longo da linha Λ (bandas quase paralelas). O segundo (tipo M_0) tem sua origem em transições na borda da zona de Brillouin (ponto L). Na Fig. III.6 mostramos a estrutura de bandas do Ge bulk e a localização destas transições. Apesar da existência destes dois pontos críticos há poucas evidências da resolução experimental de duas transições tipo E_1 em materiais bulk [Cardona 1969, Potter 1966]. Esta dificuldade está

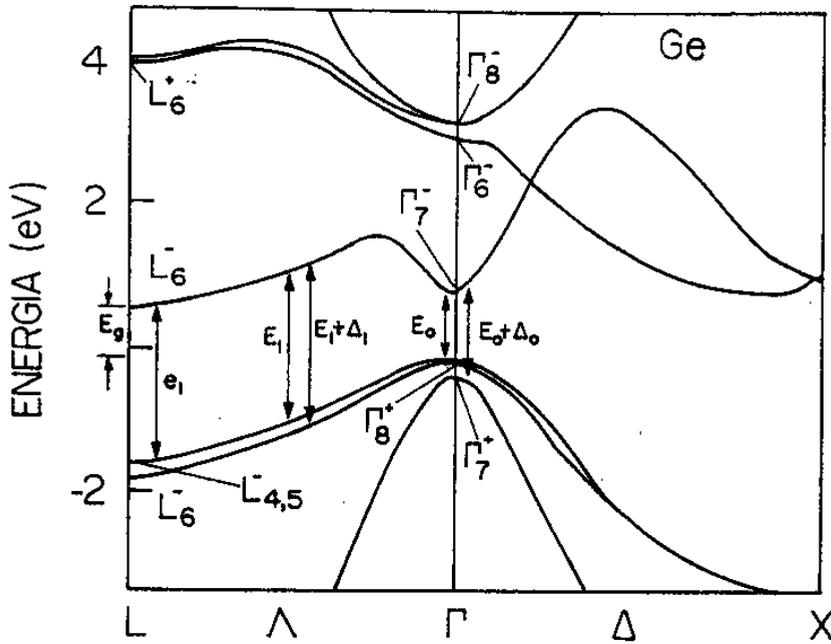


Figura III.6: Estrutura de bandas do Ge bulk indicando as possíveis transições diretas responsáveis pelas estruturas E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Estão indicadas também as transições E_0 , $E_0 + \Delta_0$ e o gap fundamental. Adaptado de [Chelikowsky 1976].

relacionada à pequena separação em energia e à intensidade relativa das estruturas no espectro geradas por estes pontos críticos. Uma vez que o ponto M_1 tem sua origem em transições de uma região extensa da zona de Brillouin (bandas paralelas), o número de estados eletrônicos envolvidos (densidade conjunta de estados) é muito maior que aqueles associados ao ponto M_0 . Desta forma, a contribuição do ponto M_1 à estrutura E_1 é muito maior que aquela proveniente do ponto M_0 . Estas características fazem com que o espectro de eletroreflectância da estrutura E_1 em materiais bulk contenha apenas uma linha, cuja forma é aproximadamente aquela de um ponto crítico bidimensional [Aspnes 1970d].

Em superredes e poços quânticos, existem poucos trabalhos que estudaram as transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ [Schmid 1992, Garriga 1987, Cerdeira 1985b] [Tejedor 1985, Pearsall 1986, Mendez 1981]. Pearsall e colaboradores [Pearsall 1986] estudaram estas transições em poços quânticos de $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ utilizando eletroreflectância e não encontraram nenhum deslocamento das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ dos poços de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Porém, nestas amostras, o fato do poço quântico ser uma liga tensionada ($\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$) e a proximidade em energia entre as transições tipo E_0 e tipo E_1 dificultam bastante a medida de pequenos deslocamentos das transições E_1 . Por outro lado, em superredes de materiais III-V existem trabalhos experimentais que observaram o deslocamento destas transições

[Garriga 1987, Cerdeira 1985b, Mendez 1981]. Na secção III.2.1 descrevemos os resultados de dois destes trabalhos e na secção III.2.2 relatamos os nossos resultados para as amostras de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}.

III.2.1 Transições tipo E₁ em superredes de materiais III-V

Garriga e colaboradores [Garriga 1987] utilizaram elipsometria para estudar as transições ópticas em superredes de GaAs/AlAs, crescidas sobre GaAs(001), com períodos, d , variando de 6 Å a 90 Å. Em todas as amostras usadas por estes autores as camadas de GaAs e AlAs têm a mesma espessura. Os resultados para as transições E₁, E₁ + Δ₁ estão mostrados na Fig. III.7(a), onde os círculos representam as energias de transição experimentais e as linhas contínuas têm apenas o objetivo de facilitar a visão dos dados. A energia da transição E₁ + Δ₁ aumenta com o decréscimo do período da superrede, d . O comportamento da transição E₁ é um pouco mais complexo e sua dependência com o período pode ser dividida em duas regiões. Para períodos $50\text{Å} \leq d \leq 90\text{Å}$, a transição E₁ da superrede está levemente deslocada para altas energias [veja Fig.III.7(a)], em relação à mesma transição no GaAs bulk. Para períodos $d \leq 50\text{Å}$ Garriga *et al.* observaram a separação da transição E₁ em duas componentes: uma componente fraca, cuja energia praticamente não depende de d , e uma componente intensa, cuja energia aumenta com o decréscimo do período. Estes autores atribuem o deslocamento da componente intensa ao confinamento dos estados eletrônicos, responsáveis por estas transições, nos poços quânticos de GaAs (E₁ do GaAs = 2.92 eV; E₁ do AlAs = 3.90 eV; T = 300 K). Devemos ressaltar que, apesar do comportamento desta componente ser consistente com efeitos de confinamento quântico, não sabemos da existência de resultados teóricos ou experimentais que confirmem o confinamento das funções de onda de elétrons e buracos às camadas de GaAs.

Garriga *et al.* atribuem a separação da transição E₁ em duas componentes a efeitos de repulsão entre as bandas rebatidas ("folded") devido ao potencial da superrede. Na Fig.III.7(b) mostramos a estrutura de bandas calculada por estes autores para a superrede com uma monocamada de GaAs e uma de AlAs [(GaAs)₁(AlAs)₁]. As transições responsáveis pelas duas componentes E₁ são representadas por setas nesta figura. A zona de Brillouin desta superrede é tetragonal, sendo que o ponto L do material bulk é rebatido na borda desta zona (ponto R). Neste ponto há uma forte repulsão entre as duas primeiras bandas de condução [Garriga 1987], de forma que o ponto crítico em R fica a mais baixas energias (~ 0.3 eV) que aquele ao longo da direção Γ-R. Além disto, esta

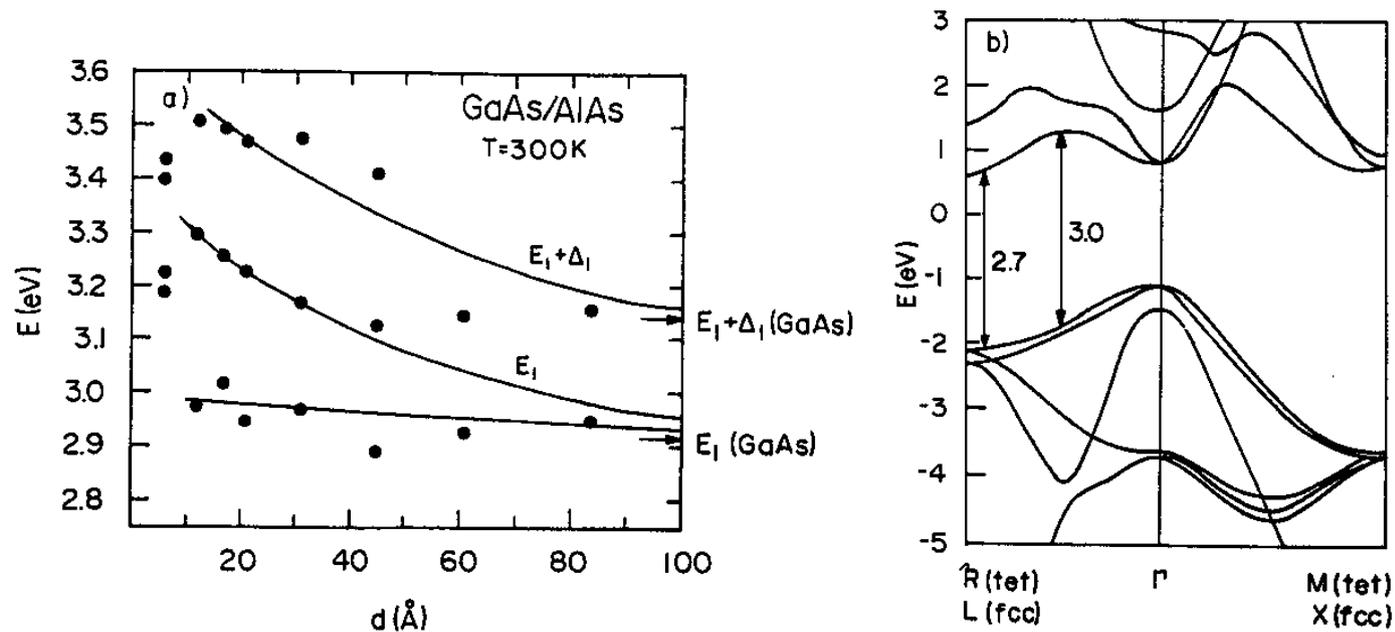


Figura III.7: (a) Energias de transição das estruturas tipo E_1 , $E_1 + \Delta_1$ em superredes de GaAs/AlAs em função do período, d . Amostras com camadas de GaAs e AlAs de mesma espessura. (b) Estrutura de bandas calculada pelo método "linear muffin-tin orbitals" para a superrede $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$. Adaptado de [Garriga 1987].

repulsão diminui a região na qual as bandas de valência e condução são paralelas, reduzindo, portanto, a intensidade relativa da estrutura associada às transições ao longo da linha Γ -R. A combinação destes efeitos faz com que o espectro óptico contenha duas estruturas tipo E_1 : uma, mais fraca, associada ao ponto R e outra, mais intensa, associada ao ponto crítico ao longo da linha Γ -R. Note que, diferentemente do material bulk, estes dois pontos críticos estão bem separados em energia e, devido à diminuição do paralelismo das bandas de valência e condução, geram estruturas com intensidades comparáveis. No caso de uma superrede $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$, com n genérico, não é verdade que o ponto L é rebatido na borda da zona de Brillouin da superrede. No entanto, cálculos teóricos para $n = 2$ e $n = 3$ prevêm o aparecimento de dois pontos críticos (um na borda da zona de Brillouin e outro ao longo da direção Γ -R) com características semelhantes àqueles da superrede $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ [Alouani 1988].

Utilizando espalhamento Raman ressonante, Cerdeira e colaboradores [Cerdeira 1985b] estudaram as transições E_1 em superredes de InSb/ $\text{Al}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Sb}$, com camadas de InSb(d_A) e AlInSb(d_B) variando de $40\text{Å} \leq d_A, d_B \leq 300\text{Å}$ (E_1 InSb = 1.95 eV; E_1 AlSb = 2.86 eV; $T = 77\text{K}$ [Madelung 1982]). As superredes foram crescidas sobre uma camada "buffer" de $\text{Al}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Sb}$ e, portanto, as camadas de InSb estão tensionadas. Em todas as amostras utilizadas a espessura das camadas de InSb e AlInSb

são iguais. A técnica de Raman ressonante é particularmente interessante no estudo de estados eletrônicos em poços quânticos e superredes pois ela explora a modulação produzida nestes estados pelas vibrações da rede de cada uma das camadas [Zucker 1984, Cardona 1982]. Assim, o estudo das ressonâncias na seção de choque Raman dos fônons das diferentes camadas pode determinar se os estados eletrônicos, responsáveis por estas ressonâncias, estão confinados ou não em uma das camadas. A Fig.III.8(a) mostra a seção de choque Raman, na região espectral das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$, para amostras de InSb/AlInSb com diferentes valores de d_A . Nesta região espectral Cerdeira e colaboradores observaram dois picos na seção de choque Raman dos fônons LO do InSb e nenhuma ressonância para os fônons LO do AlInSb. Este resultado indica a presença de duas transições tipo E_1 nas amostras de InSb/AlInSb⁵ e que os estados eletrônicos responsáveis por estas transições estão confinados nas camadas de InSb. A dependência destas duas ressonâncias, $E_R(1)$ e $E_R(2)$, com a espessura das camadas está mostrada na Fig. III.8(b), onde círculos correspondem à posição em energia das ressonâncias (descontados os efeitos da tensão nos estados eletrônicos do InSb) e as linhas contínuas são retas. Note que o eixo das abscissas é proporcional a d_A^{-2} e, portanto, $E_R(1)$ e $E_R(2)$ têm aproximadamente a dependência de uma transição entre níveis de um poço quântico infinito. Com o aumento de d_A , $E_R(1)$ tende para a ressonância E_1 , $E_1 + \Delta_1$ do InSb bulk, enquanto o pico $E_R(2)$ desaparece para $d_A \geq 300\text{Å}$. Além disto, $E_R(2)$ só é observado em baixas temperaturas ($T \leq 150\text{K}$).

Estes resultados foram interpretados por Cerdeira *et al.* identificando $E_R(1)$ com a ressonância observada no InSb bulk, porém modificada por efeitos de confinamento dos estados eletrônicos. Note que, diferentemente dos experimentos de Garriga *et al.*, aqui existem evidências experimentais do confinamento destes estados nas camadas de InSb. Quanto à ressonância $E_R(2)$, estes autores sugerem que ela pode ser associada ao segundo ponto crítico (borda da zona de Brillouin, ponto L) que contribui para a estrutura E_1 no espectro óptico de materiais bulk. Nesta interpretação a força de oscilador da transição associada a este segundo ponto crítico é pequena, de forma que a ressonância $E_R(2)$ só pode ser observada em condições de forte interação excitônica, quando elétrons e buracos estão confinados (baixas temperaturas e camadas finas de InSb) [Cerdeira 1985b]. Outro fator que pode contribuir para a observação de $E_R(2)$ é a diminuição do paralelismo entre as bandas de valência e condução, ou seja, a redução do número de estados eletrônicos envolvidos na ressonância $E_R(1)$. Analogamente ao que ocorre nas amostras de GaAs/AlAs, este efeito reduz a diferença de

⁵Em semicondutores bulk, a seção de choque Raman nas vizinhanças das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ contém apenas uma ressonância, cujo máximo está localizado entre as energias destas transições [Cardona 1982].

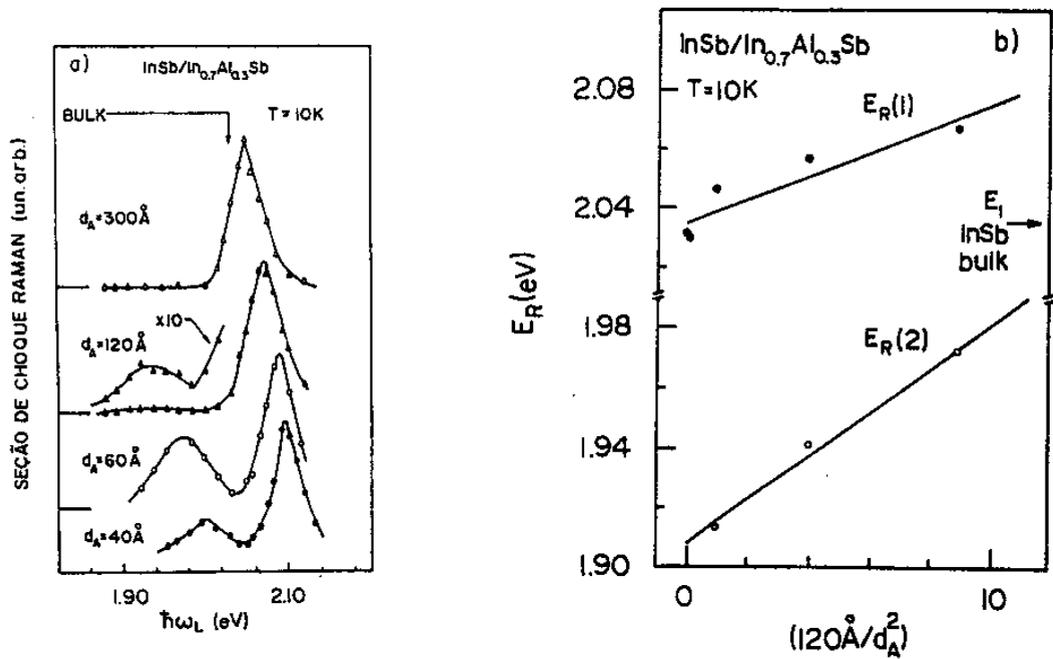


Figura III.8: (a) Seção de choque Raman de superredes de InSb/AlInSb com camadas de espessura d_A , em função da energia dos fons incidentes, $\hbar\omega_L$. (b) Posição em energia das ressonâncias $E_R(1)$ e $E_R(2)$ (descontados os efeitos de tensão nos estados eletrônicos do InSb) mostradas em (a) versus d_A^{-2} . Adaptado de [Cerdeira 1985b].

intensidades entre as estruturas ao longo da linha Γ -L e a do ponto L, cooperando para a observação de $E_R(2)$.

Os resultados descritos acima mostram que, em superredes de materiais III-V, os estados eletrônicos responsáveis pela estrutura E_1 sofrem efeitos de confinamento quântico quando a espessura das camadas é menor que $\sim 100\text{Å}$. Além disto, a transição E_1 se separa em duas componentes, sendo que não é clara a origem desta separação. Nas amostras de GaAs/AlAs ela parece estar associada a efeitos de repulsão entre as bandas rebatidas ("zone folded"), enquanto nas amostras de InSb/AlInSb as duas transições eletrônicas tipo E_1 foram associadas por Cerdeira *et al.* a diferentes pontos críticos ao longo da direção [111], na zona de Brillouin do material bulk. No entanto, apesar do comportamento da transição E_1 a baixas energias ser diferente nestes dois tipos de superrede, não podemos descartar a possibilidade de que nos dois casos a separação da transição em E_1 se deva a efeitos de rebatimento das bandas eletrônicas.

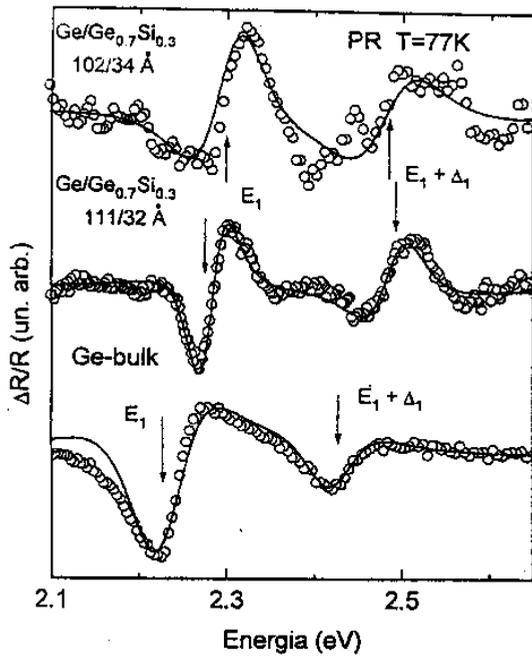


Figura III.9: Espectros de fotorelectância (amostras 102/34 e 111/32) e electroreflectância (Ge bulk) na região das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Círculos vazios são dados experimentais. As setas indicam as energias de transição obtidas no processo de ajuste de curvas (linhas contínuas).

III.2.2 Transições tipo E_1 nas superredes de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}

Uma vez que a transição E_1 do Ge bulk tem energia menor que aquela do Ge_{0.7}Si_{0.3} bulk podemos prever efeitos de confinamento nestas transições, nas amostras de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}. A tensão biaxial presente nas camadas de Ge_{0.7}Si_{0.3} altera a energia das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ da liga. Analogamente ao caso dos gaps E_0 , os valores das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ na liga tensionada foram calculados utilizando dados da literatura para o Ge_{0.7}Si_{0.3} não tensionado [Humlíček 1989] e teoria de potencial de deformação [Pollak 1968, Chandrasekhar 1977, Pollak 1990] (veja Apêndice A).

As transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ nas amostras de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} foram estudadas utilizando fotorelectância (PR) a 77 K. Fizemos também medidas de electroreflectância (ER) no regime de baixos campos elétricos em uma amostra de Ge bulk. Estes espectros estão mostrados na Fig.III.9, onde círculos vazios correspondem aos dados experimentais e as linhas contínuas são ajustes de curvas utilizando forma de linha de terceira derivada para um ponto crítico bidimensional [eq.(II.8) com $n = 3$]. Considerando que a principal contribuição para as estruturas E_1 , $E_1 + \Delta_1$ vem de transições diretas ao longo da linha Λ , esta é a forma de linha adequada. As energias de transição obtidas estão indicadas por setas na Fig.III.9 e listadas na Tabela III.2. Esta Tabela mostra também os valores

Tabela III.2: Energias das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ das superredes de $Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}$ e do Ge bulk obtidas a partir do ajuste de curvas nos espectros da Fig.III.9. $T = 77K$. Também estão listados os valores calculados destas transições para a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ tensionada.

Amostra	Energia da transição (eV)	
	E_1	$E_1 + \Delta_1$
102/34	2.300	2.480
111/32	2.280	2.490
Ge bulk	2.228	2.420
$Ge_{0.7}Si_{0.3}$	2.524	2.728

calculados das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ da liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ tensionada (veja seção II.2 e Apêndice A).

O espectro do Ge bulk mostra as estruturas E_1 , $E_1 + \Delta_1$ com a forma de linha característica de um espectro ER a baixos campos elétricos. Os espectros das amostras 102/34 e 111/32 mostram apenas duas estruturas com energia superior às transições do Ge bulk. Para identificarmos a origem destas estruturas devemos lembrar que, nas nossas superredes, as camadas de Ge têm aproximadamente 3 vezes a espessura das camadas de $Ge_{0.7}Si_{0.3}$. Assim, é razoável supor que a intensidade das estruturas provenientes das camadas de Ge é bem maior que aquelas provenientes das camadas de liga. Esta hipótese é confirmada pela não observação das transições E_0 da liga (veja seção III.1.1). Além disto, a energia das transições observadas experimentalmente (Fig. III.9 e Tabela III.2) não coincide com o valor calculado para as transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ da liga tensionada. Portanto, interpretaremos estas estruturas nos espectros das superredes como as transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ das camadas de Ge.

Existem dois prováveis efeitos para explicar o deslocamento destas estruturas para altas energias, em comparação com as transições do Ge bulk: efeitos de tensão nas camadas de Ge e efeitos de confinamentos dos estados eletrônicos. Na seção II.2 mostramos que a diferença percentual entre o parâmetro de rede da superrede no plano xy ($a_{||}$) e o parâmetro de rede do Ge bulk é menor que 0.1%. Esta tensão corresponde a um deslocamento da transição E_1 do Ge de 6 meV, uma ordem de grandeza menor que os deslocamentos observados experimentalmente. Portanto, podemos desconsiderar os efeitos de tensão para explicar o deslocamento das transições E_1 nas superredes de $Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}$.

Numa tentativa de interpretar quantitativamente os deslocamentos experimentais, utilizamos um modelo tipo Krönig-Penney para estimar os efeitos de confinamento nas transições E_1 . Este modelo consiste em calcular as energias de uma partícula de massa μ_{001} em um poço quadrado finito ou em uma superrede, onde a altura do poço é a diferença em energia das transições E_1 no Ge bulk e no $\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$ tensionado, e μ_{001} é a massa reduzida na direção [001] (direção de confinamento) dos elétrons e buracos responsáveis pela transição E_1 . Neste modelo utilizamos as mesmas condições de contorno para as funções de onda da partícula com massa μ_{001} que aquelas utilizadas no modelo de Bastard [Bastard 1981], ou seja, as funções de onda e suas derivadas, pesadas pelas massas reduzidas do Ge e da liga, são contínuas nas interfaces. É importante frisar que a utilização deste modelo para calcular os efeitos de confinamento na transição E_1 é questionável. Como mencionamos anteriormente, a estrutura E_1 contém contribuições de transições eletrônicas de uma grande região (Δk) da zona de Brillouin ao longo da linha Λ . O modelo de confinamento descrito acima pressupõe que a partícula de massa μ , num dado ponto (k_0) da zona de Brillouin, está sujeita a um perfil de potencial tipo poço quadrado finito, ou seja, que só existem estados permitidos para a partícula com momento k_0 nas camadas de Ge (poço quântico). No entanto, na região de barreira deste potencial para o ponto k_0 , existem estados permitidos para a partícula com momento $k_0 + \Delta k$. Uma vez que tanto a transição em k_0 como aquela em $k_0 + \Delta k$ contribuem *igualmente* para a estrutura E_1 , este modelo de confinamento não traduz fielmente a situação física das partículas ao longo da linha Λ , responsáveis pela estrutura E_1 . Portanto, utilizaremos este modelo com o espírito de fazer uma estimativa dos efeitos de confinamento nas transições E_1 .

A massa reduzida interbanda na linha Λ para a direção [001] pode ser calculada utilizando:

$$\mu_{001} = \frac{\mu_{\perp}}{\sin^2 \theta}, \quad (\text{III.5})$$

onde μ_{\perp} é a massa reduzida interbanda na direção perpendicular⁶ a [111] e θ é o ângulo entre as direções [001] e [111]. Utilizando os valores de μ_{\perp} medidos para o Ge e o Si [Aspnes 1975] e fazendo uma interpolação linear para a liga obtemos $\mu_{001}^{\text{Ge}} = 0.068$, $\mu_{001}^{\text{liga}} = 0.083$. A altura do poço quântico utilizado no cálculo foi de 296 meV (diferença entre a energia da transição E_1 calculada para o $\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$ e o valor medido para o Ge bulk).

Na Tabela III.3 listamos as energias de confinamento calculadas por este modelo para o caso de um poço quântico e uma superrede. Esta Tabela contém também os valores calculados

⁶A massa reduzida interbanda (μ) ao longo da linha Λ é infinita na direção [111] (bandas paralelas). Na direção perpendicular a [111] ela pode ser medida utilizando eletroreflectância no regime de campos intermediários.

Tabela III.3: Energia de confinamento calculadas para a transição E_1 das superredes Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} utilizando o modelo descrito no texto para um poço infinito (PI), poço finito (PF) ou superrede (SR). A coluna Desloc. lista o deslocamento experimental das transições E_1 em relação ao Ge bulk.

Amostra	Energia de confinamento (meV)			Desloc. (meV)
	PI	PF	SR	
102/34	53	31	29	72±15
111/32	45	27	26	52±10

utilizando um poço quântico infinito e os deslocamentos experimentais da transição E_1 nas amostras 102/34 e 111/32. Podemos notar que o modelo descrito acima subestima as energias de confinamento, sendo que os valores obtidos utilizando o poço infinito são os que mostram uma melhor concordância com os dados experimentais. A pequena diferença em energia entre as transições E_1 do Ge e do Ge_{0.7}Si_{0.3} sugere que, caso o conceito de poço quântico se aplique à transição E_1 , o cálculo com um poço finito dê resultados bem melhores que o de um poço infinito. No entanto, os resultados mostrados na Tabela III.3 indicam exatamente o contrário, ou seja, os valores calculados com o poço infinito são os que mais se aproximam dos dados experimentais. Esta discrepância nos faz suspeitar que, caso os deslocamentos experimentais observados para a transição E_1 possam ser entendidos em termos de efeitos de confinamento, é necessário utilizar modelos teóricos mais sofisticados na descrição destes efeitos.

Enfim, podemos dizer que os espectros PR das superredes Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} mostram deslocamentos da estrutura E_1 para altas energias. Não temos evidências suficientes para afirmar que estes deslocamentos podem ser associados a efeitos de confinamento. No entanto, caso isto seja verdadeiro, nossos resultados indicam que um modelo tipo “poços quânticos” prevê apenas qualitativamente os efeitos de confinamento nos estados eletrônicos ao longo da direção [111].

III.3 Conclusões

O estudo das transições diretas tipo E_0 nas superredes Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} nos permitiu concluir que os estados eletrônicos próximos do centro da banda de condução destas superredes podem ser

construídos a partir de estados Γ do Ge e do $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$. Além disto, a análise minuciosa dos espectros nos permitiu determinar a descontinuidade da banda de valência média no sistema $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$.

As transições tipo E_1 nestas superredes estão deslocadas em energia, sugerindo que os estados eletrônicos responsáveis por esta transição sofrem efeitos de confinamento. No entanto, a descrição quantitativa destes efeitos parece exigir modelos teóricos mais complexos que aqueles válidos para as transições tipo E_0 .

Capítulo IV

Transições Eletrônicas em Superredes de Ge_nSi_m e Poços Quânticos de Ge

No capítulo anterior mostramos que as transições diretas no centro da zona de Brillouin das superredes $\text{Ge}/\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$ podem ser descritas utilizando uma formulação simples da aproximação da função envelope, enquanto a transição E_1 pode ser entendida apenas qualitativamente usando um modelo tipo Krönig-Penney. Neste capítulo estudaremos as transições tipo E_0 e E_1 em superredes Ge_nSi_m , onde n (m) é o número de monocamadas de Ge (Si), e em “poços quânticos” de Ge crescidos sobre $\text{Si}(001)$. Como veremos, o espectro de eletroreflectância destas amostras é dominado pelas estruturas tipo E_1 que, por envolverem transições ao longo de uma direção da zona de Brillouin, são bem mais complexas que as transições E_0 .

O entendimento das transições eletrônicas envolve necessariamente a questão da estrutura de bandas e os métodos utilizados para calculá-la. Como foi mencionado na Introdução, estes métodos de cálculo podem ser divididos em duas categorias: métodos de primeiros princípios e métodos empíricos. Os primeiros, também conhecidos como métodos *ab initio*, em geral calculam a estrutura de bandas a partir de potenciais atômicos, sem fazer nenhum tipo de ajuste com parâmetros do cristal (gaps de energia, massas efetivas, etc.) determinados experimentalmente. Quando aplicados a superredes, estes métodos de cálculo correspondem a tratar a própria superrede como um novo material, cuja estrutura de bandas é determinada pelos átomos que a constituem. Este métodos são bastante complexos e têm um elevado custo computacional. Eles têm sido utilizados principalmente no estudo de propriedades de interface como descasamento de bandas [Van de Walle 1986], condições

de estabilidade [Bernard 1991] e no cálculo da estrutura de bandas de superredes com períodos de algumas monocamadas [Schmid 1991, Hybertsen 1987, Ciraci 1988, Froyen 1988].

Para calcular os estados eletrônicos de superredes, os métodos empíricos usualmente assumem que a estrutura de bandas dos materiais que a constituem é conhecida e tratam a superperiodicidade como uma perturbação [Smith 1990]. Ou seja, o Hamiltoniano da superrede é escrito como:

$$H = H_0 + V \quad (\text{IV.1})$$

onde H_0 tem a simetria dos materiais que constituem a superrede e a perturbação V reduz a simetria do problema àquela da superrede.¹ Dentro desta aproximação, os principais efeitos gerados pela perturbação V são o confinamento quântico, o rebatimento das bandas (“zone folding”) e a consequente repulsão entre bandas rebatidas. Os efeitos de confinamento são importantes para os estados eletrônicos cujo comprimento de coerência é da mesma ordem de grandeza ou menor que a espessura das camadas da superrede. Estes estados serão modificados significativamente pela potencial da superrede, V . Efeitos de rebatimento das bandas eletrônicas só serão significativos para superredes com período pequeno, da ordem de algumas monocamadas.

A complexidade com que a aproximação descrita pela eq.(IV.1) é tratada, varia de acordo com o método empírico utilizado. Por exemplo, o método de ligações fortes desenvolvido por Schulman e Chang [Schulman 1985, Chang 1985] trata superredes tensionadas incluindo a interação spin-órbita e, em princípio, calcula a estrutura de bandas em toda a zona de Brillouin da superrede.

Os métodos empíricos mais usados são aqueles que utilizam a teoria $k.p$ para descrever os estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução dos materiais que constituem a superrede. O modelo de três bandas de Bastard [Bastard 1986] é um caso particular destes métodos que utilizam a teoria $k.p$. As principais vantagens destes métodos são a facilidade na implementação e na interpretação física dos resultados. Por outro lado, eles tratam apenas estados da superrede que podem ser construídos a partir de estados dos materiais bulk vizinhos de um ponto específico da zona de Brillouin. Esta restrição tem pouca importância no tratamento de estados no centro da zona de Brillouin (responsáveis por transições tipo E_0) em superredes formadas por materiais de gap direto. Nestes casos, a escolha da perturbação V na eq.(IV.1) é quase que imediata, restando como único parâmetro não conhecido o descasamento de bandas (veja Apêndice A). Como foi mostrado no

¹Por exemplo, H_0 na eq.(IV.1) pode ser o Hamiltoniano do cristal virtual que resultaria se os átomos da superrede tivessem posições aleatórias. Neste caso, a perturbação (V) é a diferença entre o Hamiltoniano do cristal virtual e aquele dos materiais que constituem a superrede.

capítulo III, mesmo em superredes de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} com períodos $d \sim 120\text{Å}$ o modelo de três bandas de Bastard descreve as transições tipo E₀. No entanto, a construção de um potencial de perturbação (V) que possa descrever os estados eletrônicos responsáveis pelas transições E₁ é bem menos óbvia. Como veremos neste capítulo, as transições E₁ nas superredes Ge_nSi_m e “poços quânticos” de Ge podem ser entendidas qualitativamente utilizando a aproximação descrita pela eq.(IV.1), ou seja, aproximando a superrede por um material bulk mais uma perturbação periódica. Nossos espectros mostram uma estrutura E₁ em um “poço quântico” simples de Ge, duas estruturas em um “poço duplo” e um multipletto tipo E₁ nas superredes Ge_nSi_m. Porém, uma descrição quantitativa destas transições parece exigir modelos mais sofisticados do que aqueles utilizados para as transições E₀. Esta sofisticação pode estar relacionada tanto com a construção do potencial de perturbação (V) quanto com uma melhor descrição da estrutura de bandas dos materiais que constituem a superrede.

IV.1 Transições tipo E₁ e tipo E₀ em superredes Ge_nSi_m com tensão simetrizada

A caracterização das amostras Ge_nSi_m com tensão simetrizada foi descrita na seção II.2 e os parâmetros estruturais relevantes estão listados na Tabela II.5. Os efeitos da tensão biaxial sobre as transições E₀ e E₁ foram calculados utilizando teoria de potencial de deformação [Pollak 1968, Chandrasekhar 1977, Pollak 1990], da mesma forma que para as amostras Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} (vide Apêndice A). As transições eletrônicas foram estudadas [Rodrigues 1993] por eletrorreflectância (ER) utilizando a montagem descrita na seção II.1, com voltagem de modulação ~ 10 V pico a pico e as amostras imersas em Nitrogênio líquido (77K).

A Fig.IV.1 mostra os espectros ER para as superredes Ge_nSi_m e uma liga grossa Ge_{0.5}Si_{0.5} não tensionada, na região espectral $\hbar\omega \sim 0.8-3.5$ eV. O espectro da liga é qualitativamente diferente daqueles das superredes. A única estrutura comum a todos os espectros é uma linha pouca intensa localizada em $\hbar\omega \sim 3.2$ eV. Esta estrutura não se desloca nem se separa em função do período das superredes, só não aparecendo claramente nas amostras em que picos mais intensos se superpõe a ela (veja espectros das amostras Ge₁₂Si₁₀ e Ge₁₆Si₁₆). A sua posição corresponde à transição E'₀ da liga Ge_{0.5}Si_{0.5}. Devido à proximidade em energia das transições E'₀ no Ge e no Si bulk (3.00 eV e 3.36 eV, respectivamente) é razoável supor que esta mesma transição nas superredes se localize nesta

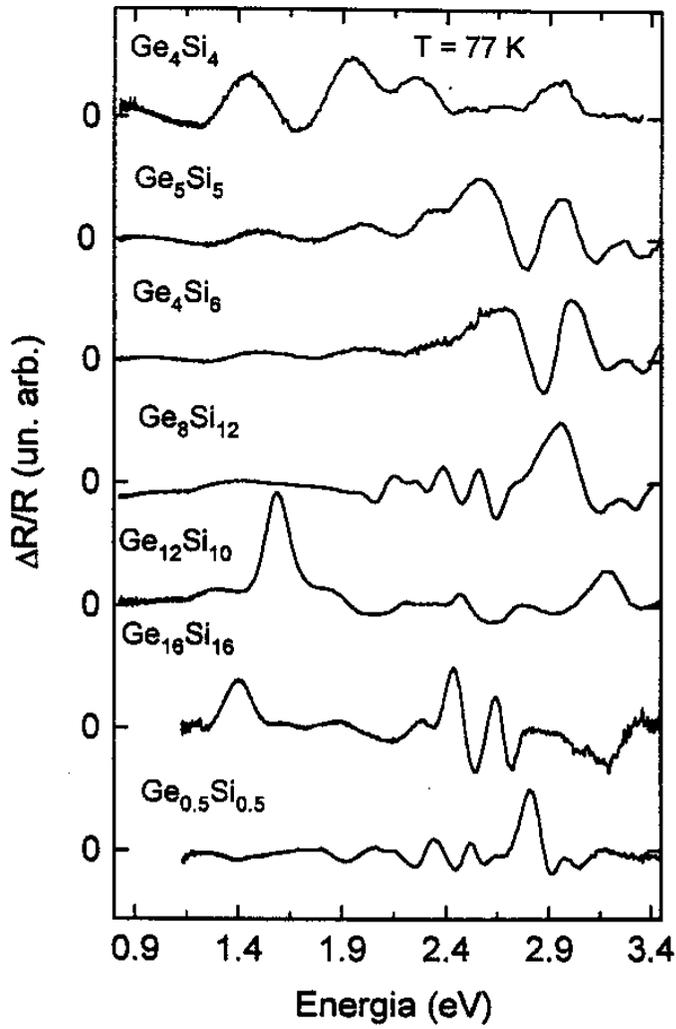


Figura IV.1: Espectros de eletrorreflectância para as superredes Ge_nSi_m com tensão simetrizada e uma liga $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$

região espectral. Portanto, designamos a estrutura em $\hbar\omega \sim 3.2$ eV no espectro como a transição E'_0 das superredes. Esta designação foi feita anteriormente na interpretação de espectros de elipsometria [Schmid 1992], onde a mesma estrutura está presente.

Os espectros das superredes com $n + m \leq 10$ são análogos. Além da transição E'_0 em $\hbar\omega \sim 3.2$ eV, eles contêm uma estrutura intensa e larga em ~ 2.8 eV e um conjunto de oscilações na região espectral 0.9-2.1 eV. Estas oscilações também estão presentes em espectros de elipsometria [Schmid 1992] e são produzidas por interferências devido a reflexões múltiplas na interface superrede/substrato. Estas interferências ocorrem porque a primeira absorção forte destas superredes está localizada em $\hbar\omega \sim 2.2$ eV [Schmid 1991], o que significa que estas superredes são praticamente transparentes para fótons com energia menor do que esta absorção. Nós utilizamos estas oscilações para estimar a posição da primeira absorção forte (E_{abs}) nestas amostras, assumindo que a densidade de estados tem uma dependência com a energia tipo raiz quadrada. A Fig. IV.2 ilustra o procedimento utilizado. Nas Fig. IV.2 (a), (b) e (c) mostramos o espectro ER, o espectro da refletividade não modulada (R) e a primeira derivada (numérica) de R em relação à energia ($\frac{dR}{dE}$), respectivamente, para a amostra Ge_5Si_5 . A Fig. IV.2(b) mostra claramente oscilações na refletividade para $\hbar\omega \leq 2.3$ eV. Para estimarmos E_{abs} obtemos primeiro o coeficiente de absorção em função da energia, $\alpha_a(E)$, a partir dos máximos e mínimos de $\frac{dR}{dE}$ [Fig.IV.2(c)], usando a expressão:

$$\alpha_a \propto \ln[I_m(E)], \quad (IV.2)$$

onde $I_m(E)$ é a intensidade (em relação ao zero) do máximo ou mínimo localizado em $\hbar\omega = E$. Os valores de $\alpha_a(E)$ são então ajustados à expressão [Bassani 1975] para o coeficiente de absorção associado a uma densidade conjunta de estados tipo raiz quadrada (ponto crítico tridimensional tipo M_0), com o valor de E_{abs} como parâmetro ajustável. O "inset" da Fig.IV.2 mostra este ajuste para a amostra Ge_5Si_5 . Os valores obtidos de E_{abs} para as amostras com $n + m \leq 10$ estão listados na Tabela IV.1

Os espectros das amostras com $n + m \geq 20$ não apresentam efeitos de interferência, mas duas amostras ($Ge_{12}Si_{10}$ e $Ge_{16}Si_{16}$) têm uma estrutura larga localizada em $\hbar\omega \sim 1.4-1.5$ eV. Estruturas com uma forma análoga a estas já foram observadas em espectros de fotorreflectância de superredes tensionadas de InGaAs/GaAs e identificadas como estados relacionados a impurezas ou defeitos [Vazquez 1991]. Tendo em vista a relativamente grande densidade de deslocamentos presentes em amostras de Ge_nSi_m (tipicamente 10^9 cm⁻² [Schmid 1992]) associamos o pico largo em 1.4-1.5 eV com estados de impurezas ou defeitos.

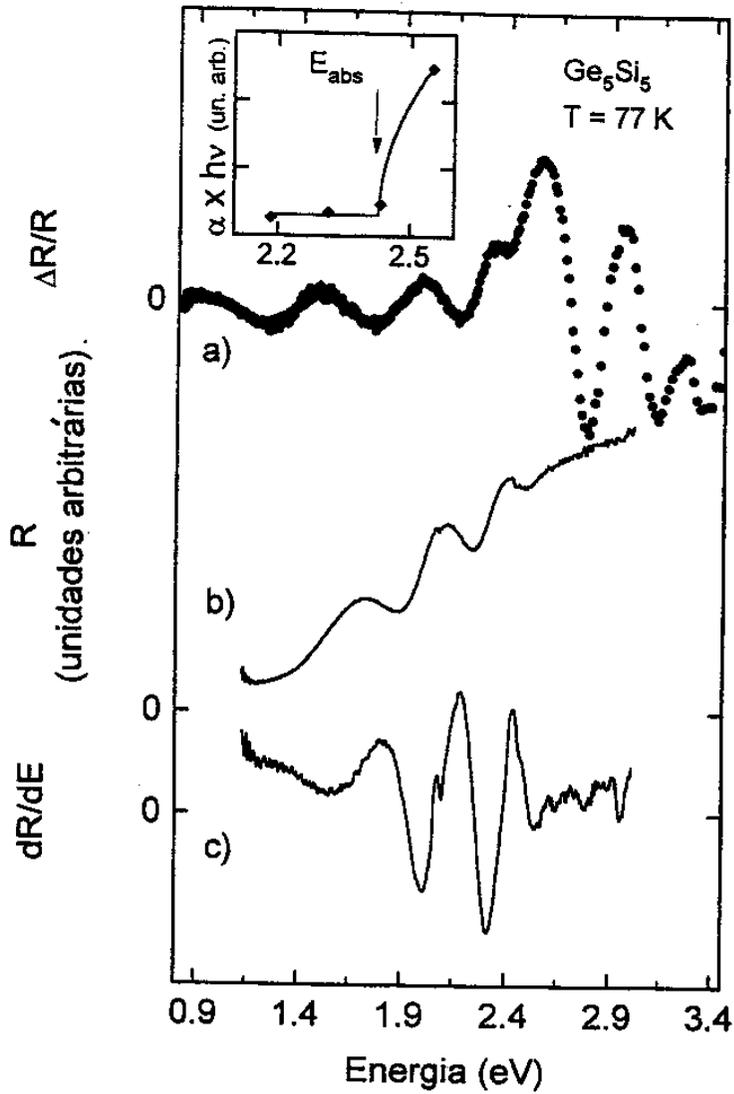


Figura IV.2: (a) Espectro de eletroreflectância e (b) refletividade para a amostra Ge₅Si₅. (c) Derivada numérica em relação à energia do espectro de refletividade. O "inset" ilustra o procedimento utilizado na estimativa de E_{obs} (veja o texto).

Uma vez entendidas as oscilações devido à interferência, as estruturas restantes nos espectros ER são interpretadas como transições diretas nas superredes de Ge_nSi_m [Rodrigues 1993]. Para entender o espectro das amostras com $n + m \leq 10$ baseamo-nos na estrutura de bandas calculada por Schmid *et al.* [Schmid 1991], utilizando o método “linear muffin-tin orbitals” (LMTO). A Fig.IV.3 mostra esta estrutura de bandas para uma superrede Ge_5Si_5 com tensão simetrizada, onde as transições associadas ao gap fundamental (E_g), a transição E_0 e as transições tipo E_1 estão marcadas por setas. Podemos notar que a estrutura de bandas desta superrede é bastante complexa. Além do gap fundamental² em $\hbar\omega \sim 1.0$ eV e da transição E_0 (~ 2.25 eV) há o aparecimento de vários pontos críticos ao longo da direção Γ -N (correspondente à direção [111] no material bulk), que geram um conjunto de estruturas tipo E_1 (~ 2.3 -3.1 eV). Os pontos críticos tipo E_1 são originários do rebatimento (“folding”) e da separação pela tensão das bandas do material bulk, causando uma diminuição do paralelismo entre as bandas responsáveis pela estrutura E_1 . O número de pontos críticos e o paralelismo imperfeito fazem com que o espectro óptico seja composto de várias estruturas, próximas entre si, cada uma delas mais larga que a transição E_1 do Ge bulk. O resultado é um espectro ER com uma estrutura muito larga.

Portanto, para interpretar a estrutura larga presente nos espectros ER das amostras Ge_4Si_4 , Ge_5Si_5 e Ge_4Si_6 , nós tentamos reproduzir esta estrutura com um número de linhas igual ao número de pontos críticos previstos pelo cálculo de Schmid *et al.* A forma de linha utilizada foi tipo terceira derivada [FLTD, eq.(II.8) com $n = 3.0$]. O espectro superior na Fig.IV.4 mostra este ajuste para a amostra Ge_5Si_5 , onde a linha contínua é o melhor ajuste aos dados experimentais (círculos). Abaixo do espectro experimental mostramos separadamente as FLTD que compõem o melhor ajuste. As setas superiores indicam a posição dos pontos críticos calculados pelo método LMTO [Schmid 1991] (veja Fig.IV.3) e aquelas inferiores, designadas por letras A-G, indicam os resultados do ajuste de curvas. Também está indicada a posição da transição E_0 (E_0 , EF) prevista pelo modelo de três bandas de Bastard [Bastard 1986] (veja seção III.1.1 e Apêndice A). A Tabela IV.1 lista os parâmetros relevantes do ajuste de curvas e as energias de ponto crítico calculadas para as amostras com $n + m \leq 10$. O resultado mais importante desta interpretação é a compatibilidade dos espectros ER das amostras com $n + m \leq 10$, com a presença de um multipletto tipo E_1 (E_1^a , E_1^b ,

²Os cálculos de Schmid *et al.* [Schmid 1992] prevêem que a transição associada ao gap fundamental ocorre entre estados rebatidos (“folded”) e tem uma força de oscilador 100 vezes menor que a transição E_0 . Dois fatores colaboram para esta baixa intensidade: o índice de rebatimento (“folding”) e a simetria (Δ_1) das funções de onda da banda de condução rebatida para o ponto Γ .

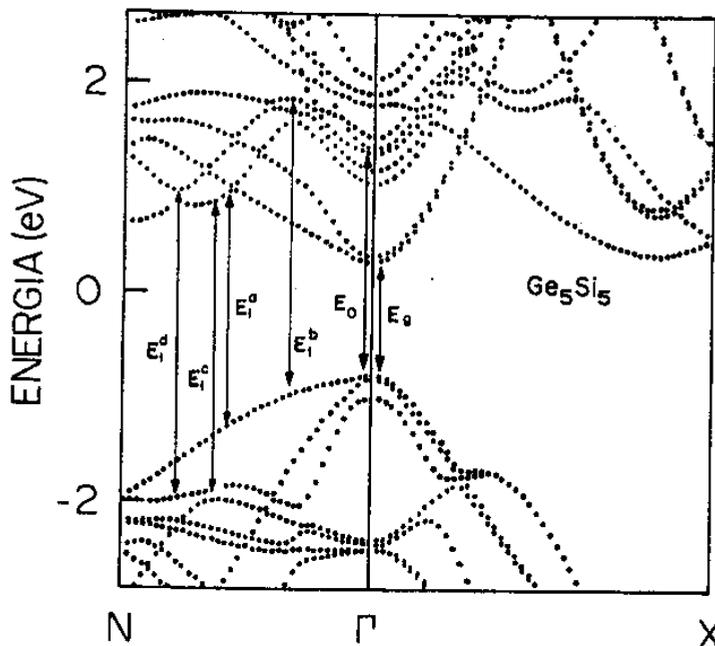


Figura IV.3: Estrutura de bandas para a superrede Ge_5Si_5 calculada pelo método "linear muffin-tin orbitals". O gap fundamental (E_g) e as transições eletrônicas tipo E_0 e tipo E_1 estão representadas por setas. Adaptado de [Schmid 1991].

E_1^c e E_1^d), gerando uma estrutura muito larga no espectro experimental (veja espectro superior da Fig.IV.4). Esta estrutura ainda se alarga pelos efeitos da tensão biaxial e pelo fato que a transição E_0 se localiza no mesmo intervalo de energia que o multipletto E_1 . Isto explica porque o alargamento de linha (Γ_j na Tabela IV.1) dos nossos ajustes é bem maior que aqueles do Ge ou Si bulk. Os resultados da Tabela IV.1 mostram uma boa concordância entre as energias de transição resultantes do processo de ajuste de curvas e aquelas previstas teoricamente, bem como com experimentos de elipsometria feitos em amostras similares às nossas [Schmid 1992]. Quanto aos valores da borda de absorção (E_{abs}), inferidos a partir do padrão de interferência, podemos notar que eles se encontram entre a primeira transição tipo E_1 e a transição E_0 . Este fato possivelmente está relacionado à variação da intensidade relativa destas transições com n e m , bem como com a imprecisão intrínseca ao método utilizado na determinação de E_{abs} . Desta forma, apesar da energia da transição E_1^a ser menor que aquela da transição E_0 para as três amostras, não podemos associar univocamente E_{abs} a nenhuma das duas transições.

Ao analisarmos [Rodrigues 1993] os espectros das amostras com $n + m \geq 20$ ($\text{Ge}_8\text{Si}_{12}$, $\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$ e $\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$) não podemos contar com um cálculo de estrutura de bandas. Porém, interpretamos os espectros utilizando um esquema similar àquele adotado para as amostras com $n + m \leq 10$.

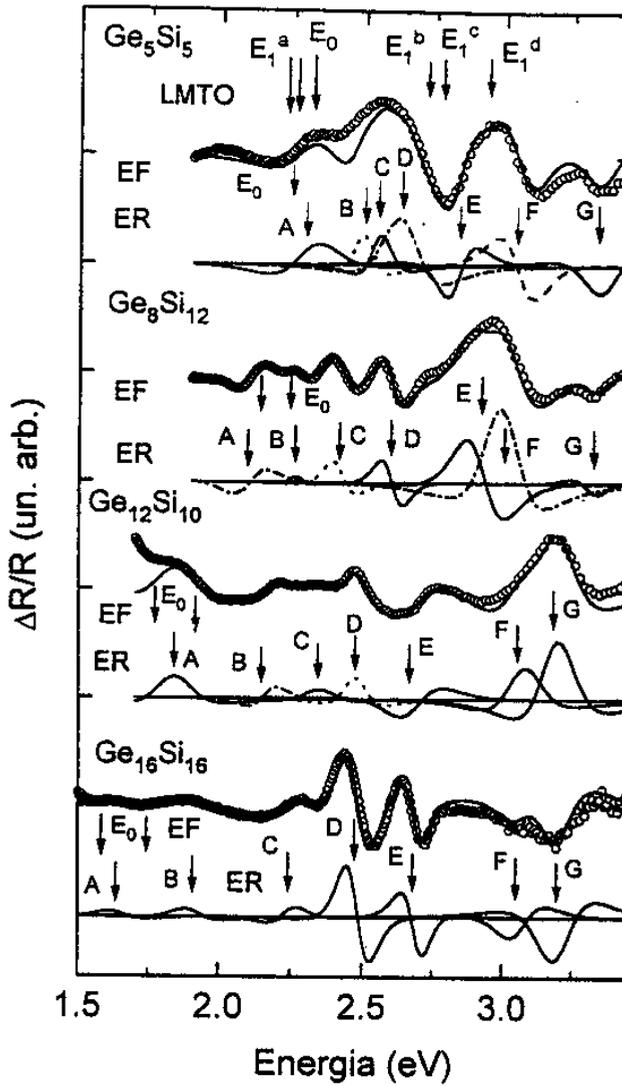


Figura IV.4: Ajuste de curvas (linhas contínuas) para os espectros de eletrorreflectância das amostras Ge_5Si_5 , $\text{Ge}_8\text{Si}_{12}$, $\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$ e $\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$. As setas indicam as energias de ponto crítico calculadas pelo método LMTO e obtidas pelo processo de ajuste (ER). Também estão indicadas por setas o cálculo da transição E_0 usando o modelo de três bandas de Bastard (EF).

Tabela IV.1: Amplitude (C_j), largura de linha (Γ_j) e energia de transição (E_j) obtidas pelo processo de ajuste dos espectros ER. Estão listados também a designação feita à cada estrutura e as energias de ponto crítico obtidas pelo método LMTO [Schmid 1991], bem como os valores de E_0 calculados utilizando o modelo de Bastard (EF). A coluna E_{abs} corresponde aos valores obtidos para a primeira absorção utilizando o padrão de interferência.

Amostra	Experimental			$E_{abs}(eV)$	Designação	Teórico	
	$C_j(\text{un. arb.})$	ER (77K) $\Gamma_j(eV)$	$E_j(eV)$			LMTC $E_j(eV)$	EF $E_0(eV)$
Ge_4Si_4	0.49	0.10	2.31	2.30	E_1^a	2.31	2.31
	0.59	0.12	2.42		E_0	2.35	
	0.59	0.15	2.58		E_1^b	2.48	
	0.69	0.14	2.80		E_1^c	2.68	
	1.00	0.16	3.03		E_1^d	3.01	
				E_1^e, E_0'	3.26		
Ge_5Si_5	0.50	0.20	2.30 A	2.43	E_1^a	2.23	2.25
	0.69	0.10	2.50 B		$E_0(hh)$	2.25	
	0.69	0.10	2.55 C		$E_0(lh)$	2.31	
	1.13	0.17	2.64 D		E_1^b	2.72	
	0.81	0.12	2.82 E		E_1^c	2.79	
	1.00	0.15	3.05 F		E_1^d	2.93	
	0.64	0.16	3.36 G		E_0'		
Ge_4Si_6	0.27	0.20	2.30	2.59	E_1^a	2.30	2.56
	1.13	0.10	2.60		$E_0(hh)$	2.55	
	0.93	0.10	2.66		$E_0(lh)$	2.60	
	1.43	0.17	2.73		E_1^b	2.75	
	1.20	0.12	2.94		E_1^c	3.00	
	1.00	0.15	3.07		E_1^d	3.11	
	0.53	0.14	3.37		E_0'		

Este esquema consiste na identificação das estruturas no espectro com as transições E_0 (calculadas usando o modelo de três bandas de Bastard) e um multipletto tipo E_1 . Os ajustes de curva utilizando FLTD [eq.(II.8) com $n = 3$] estão mostrados nos três espectros inferiores da Fig. IV.4. Os parâmetros deste ajuste, a designação de cada estrutura e a previsão do modelo de Bastard para a transição E_0 estão listados na Tabela IV.2. As principais mudanças no espectro, quando passamos da amostra Ge_5Si_5 para a Ge_8Si_{12} são a resolução experimental de parte do multipletto E_1 e o deslocamento das transições E_0 para baixas energias. Em particular, as transições E_1^a , E_1^b estão resolvidas nos três espectros inferiores da Fig. IV.4. Além disto, há o aparecimento de uma estrutura satélite (E_1^c , linha B no espectro da Ge_8Si_{12} e linha C nos espectros da $Ge_{12}Si_{10}$ e $Ge_{16}Si_{16}$), logo abaixo da transição E_1^c . Esta estrutura satélite se torna mais clara com o aumento do período, à medida que as transições E_0 se deslocam para baixas energias. A Fig. IV.5(a) mostra as energias de transição (obtidas pelo ajuste de curvas) para o multipletto E_1 das amostras de Ge_nSi_m em função do número de monocamadas de Ge (n). As setas à direita da figura marcam as posições das transições relevantes do Ge e do Si-bulk, corrigidas pela tensão [Pollak 1968]. As linhas contínuas têm o intuito de facilitar a visualização dos dados experimentais. Esta figura sugere que, à medida que o período aumenta, as estruturas mais intensas do multipletto E_1 podem ser entendidas em termos de transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ tipo Ge (E_1^a , E_1^b) e tipo Si (E_1^c , E_1^d). É interessante observar que, apesar das transições E_1^a e E_1^b terem energia maior que o E_1 do Ge, o seu comportamento em função de n não pode ser explicado em termos de confinamento quântico. Se este fosse o caso, deveríamos observar um decréscimo na energia das transições E_1^a e E_1^b ao passarmos de $n = 8$ para $n = 16$. Estas estruturas parecem se comportar como originárias de transições entre estados eletrônicos compostos de funções de onda tipo Ge e tipo Si, que se tornam cada vez mais tipo Ge à medida que o período aumenta. Note que, qualitativamente, tanto a formação de um multipletto tipo E_1 quanto o comportamento deste multipletto em função da espessura das camadas podem ser entendidos tratando a superrede como um "material bulk" perturbado por um potencial periódico [veja eq.(IV.1)]. O rebatimento das bandas causado por este potencial explica a formação do multipletto tipo E_1 . Por outro lado, à medida que a espessura das camadas aumenta este potencial acopla cada vez menos estados originários do Ge e do Si bulk. Desta forma, o espectro de amostras com camadas relativamente grossas pode ser decomposto em transições tipo Ge e tipo Si.

A estrutura E_1^c só aparece no espectro das amostra com $n + m \geq 20$ (amostras nas quais os dubletos E_1 tipo Ge e tipo Si estão claramente separados) e tem características que lembram a componente a baixas energias das transições E_1 em superredes de GaAs/AlAs [veja seção III.2.1].

Tabela IV.2: Parâmetros relevantes obtidos pelo processo de ajuste dos espectros ER. A designação feita a cada estrutura e o valor calculado (EF) para a transição E_0 estão listados nas duas últimas colunas.

Amostra	Experimental ER (77K)			Designação	Teórico EF E_0 (eV)
	C_j (un.arb.)	Γ_j (eV)	E_j (eV)		
$\text{Ge}_8\text{Si}_{12}$	0.22	0.13	2.10 A	E_0 (hh)	2.14 (hh)
	0.08	0.06	2.27 B	E_1^a, E_0 (lh)	2.25 (lh)
	0.30	0.10	2.41 C	E_1^a	
	0.41	0.09	2.60 D	E_1^b	
	0.71	0.16	2.92 E	E_1^c	
	1.00	0.17	3.00 F	E_1^d	
	0.14	0.10	3.32 G	E_0'	
$\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$	0.36	0.18	1.84 A	E_0 (hh)	1.78 (hh)
	0.23	0.12	2.16 B	E_0 (lh)	1.92 (lh)
	0.16	0.15	2.35 C	E_1^a	
	0.36	0.11	2.48 D	E_1^a	
	0.34	0.18	2.68 E	E_1^b	
	0.55	0.17	3.07 F	E_1^c	
	1.00	0.17	3.19 G	E_1^d, E_0'	
$\text{Ge}_{16}\text{Si}_{16}$	0.13	0.15	1.64 A	E_0 (hh)	1.59 (hh)
	0.19	0.15	1.91 B	E_0 (lh)	1.75 (lh)
	0.25	0.12	2.24 C	E_1^a	
	1.50	0.10	2.48 D	E_1^a	
	1.00	0.09	2.69 E	E_1^b	
	0.50	0.15	3.06 F	E_1^c	
	1.00	0.17	3.20 G	E_1^d, E_0'	
$\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.5}$	0.30	0.09	2.30	Imp.	
	0.33	0.07	2.48	E_0	
	0.14	0.08	2.59	$E_0 + \Delta_0$	
	1.00	0.15	2.83	E_1	
	0.27	0.13	2.99	$E_1 + \Delta_1$	
	0.14	0.15	3.25	E_0'	

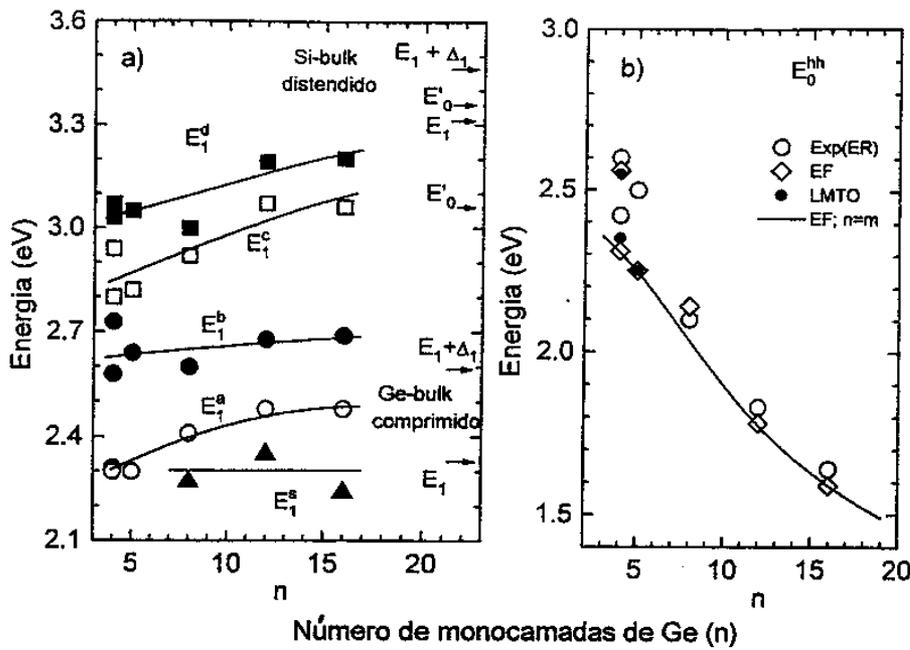


Figura IV.5: (a) Dependência das energias de transição do multipletto E_1 com o número de monocamadas de Ge (n). As setas à direita indicam transições do Ge e do Si bulk, corrigidas pela tensão elástica. As linhas contínuas têm o intuito de facilitar a visão dos dados. (b) Energia da transição E_0 para buracos pesados em função do número de monocamadas de Ge (n). Círculos vazios são valores obtidos dos espectros de eletrreflectância enquanto losangos, círculos cheios e a linha contínua são valores teóricos

Esta estrutura (E_1^a) aparece a menores energias que a transição E_1 tipo Ge (E_1^a) com intensidade bem menor que E_1^a . Além disto, a energia da transição E_1^a não parece ter nenhuma dependência com o período das superredes. Baseados nestes fatos, e na similaridade da estrutura de bandas de semicondutores bulk III-V e IV ao longo da direção [111], nós consideramos que a estrutura E_1^a , presente nos espectros de amostras com $n + m \geq 20$, está associada com um segundo ponto crítico tipo E_1 , ao longo da linha Γ -N nas superredes Ge_nSi_m .

Por fim, analisemos as transições E_0 . Estruturas que podem ser atribuídas a estas transições só são claras nas amostras com $n + m \geq 20$. Ainda que possam ser identificadas, na maioria dos casos estas estruturas são bem mais fracas que aquelas do multipletto E_1 (veja Fig.IV.4 e Tabela IV.2). Para as amostras com $n + m \leq 10$ as transições E_0 estão misturadas com o multipletto E_1 e com o padrão de interferência. Como foi discutido anteriormente, a borda de absorção (E_{abs}), obtida a partir deste padrão de interferência, não pode ser associada univocamente às transições E_0 . Porém, podemos estimar a energia destas transições para as amostras com $n + m \leq 10$ a partir dos valores que resultam do processo de ajuste de curvas (veja Tabela IV.1). Na Fig. IV.4(b) mostramos

as energias da transição E_0 para buracos pesados (E_0^{hh}) em função do número de monocamadas de Ge(n). A linha contínua nesta figura corresponde aos valores calculados usando o modelo de três bandas de Bastard para $n = m$, losangos são os mesmos cálculos para os valores de n e m das nossas amostras (veja Apêndice A), círculos cheios são os valores calculados pelo método LMTO [Schmid 1991] e círculos vazios os valores estimados pelos nossos espectros ER. Esta figura sugere que, *apesar da pequena espessura das camadas e do gap indireto do Ge e do Si, as transições E_0 nas superredes Ge_nSi_m podem ser entendidas em termos de confinamento dos estados do centro da zona de Brillouin do Ge bulk.*

Concluindo, podemos dizer que os espectros de eletrorreflectância das amostras de Ge_nSi_m com tensão simetrizada são consistentes com a formação de um multipletto tipo E_1 . Para as amostras com $n + m \leq 10$ a proximidade entre os pontos críticos tipo E_1 faz com o espectro ER seja composto de uma estrutura muito larga. Para as amostras com $n + m \geq 20$ o multipletto E_1 se separa e os espectros ER podem ser entendidos em termos de transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ tipo Ge e tipo Si. Além disto, há o aparecimento de uma estrutura satélite a baixas energias, cuja origem pode estar relacionada a um segundo ponto crítico tipo E_1 .

Diferentemente das estruturas E_1 , as transições E_0 podem ser bem descritas utilizando um modelo relativamente simples de confinamento quântico.

IV.2 Transições tipo E_1 em poços quânticos de Ge

Na seção anterior mostramos que a estrutura E_1 em superredes Ge_nSi_m é composta de um multipletto. Nas amostras com $n, m \sim 5$ a origem deste multipletto está associada ao aparecimento de vários pontos críticos tipo E_1 que, por sua vez, são causados pelo rebatimento ("folding") das bandas eletrônicas devido à superperiodicidade. Por outro lado, em um poço quântico simples, não esperamos observar os efeitos de rebatimento. Este fato nos motivou a estudar a estrutura E_1 em poços quânticos de Ge crescidos sobre Si(001).

A caracterização dos poços quânticos simples (PQS), duplo (PQ2) e sêxtuplo (PQ6) foi descrita na seção II.2 e os parâmetros estruturais que utilizaremos estão mostrados na Tabela II.3. Os efeitos da tensão presente nas camadas de Ge foram calculados da mesma forma que para as amostras Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} e Ge_nSi_m (veja Apêndice A). As transições eletrônicas foram estudadas por eletrorreflectância (ER) com voltagem de modulação de ~ 3 V pico a pico e as amostras imersas em

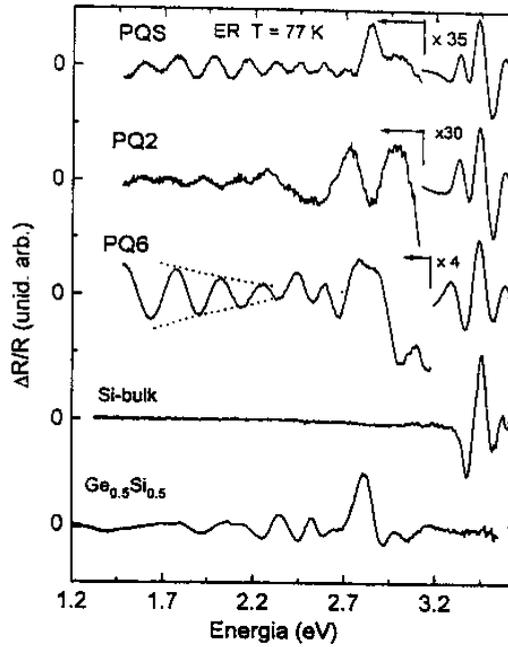


Figura IV.6: Espectros de eletrorreflectância para os poços quânticos de Ge crescidos sobre Si(001), Si bulk e uma amostra de liga $Ge_{0.5}Si_{0.5}$. A linha pontilhada no espectro da amostra PQ6 tem o intuito de facilitar a visão do padrão de interferência.

Nitrogênio líquido (77K).

A Fig.IV.6 mostra os espectros do PQS, PQ2 e PQ6 de Ge, bem como aqueles de uma amostra de Si bulk e uma liga grossa de $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ não tensionada. Os espectros dos PQ's podem ser divididos em três regiões. Para $\hbar\omega \sim 3.2-3.4$ eV temos uma estrutura muito intensa, que pode ser facilmente identificada com o complexo E_1 do Si bulk [Daunois 1978], proveniente das camadas de Si que separam os poços quânticos. Na região $\hbar\omega \leq 2.4$ eV podemos notar o aparecimento de um padrão de interferência análogo àquele presente nos espectros das superredes Ge_nSi_m com tensão simetrizada. Estas interferências foram analisadas da mesma forma que nas superredes e os valores estimados da borda de absorção para as amostras PQS, PQ2 e PQ6 estão listados na Tabela IV.3. Finalmente, para a região $\hbar\omega \sim 2.4-3.1$ eV os espectros dos PQ's contêm estruturas que serão identificadas como estruturas tipo E_1 .

A Fig.IV.7 mostra o ajuste de curvas na região $\hbar\omega \sim 2.4-3.1$ eV, utilizando forma de linha de terceira derivada [FLTD, eq.(II.8) com $n = 3$], para os PQ's. Nesta figura os círculos correspondem aos dados experimentais e as linhas contínuas às curvas que melhor ajustam estes dados. Abaixo de cada espectro mostramos as FLTD individualmente, designadas por letras A-D, sendo que as setas indicam as energias de ponto crítico resultantes do processo de ajuste. Também estão indicadas por

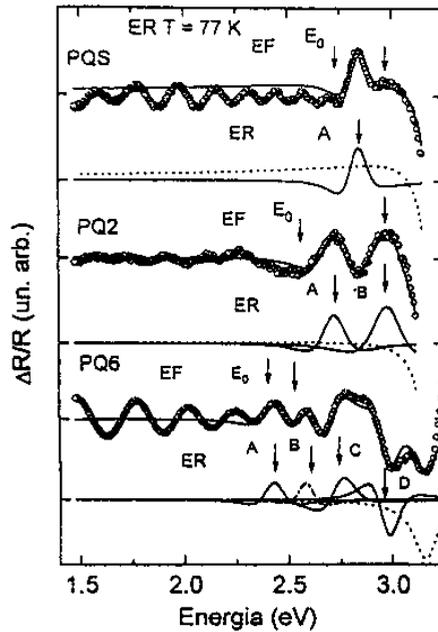


Figura IV.7: Ajuste de curvas (linhas contínuas) para os espectros de eletroreflectância das amostras PQS, PQ2 e PQ6. As setas indicam as energias de transição obtidas pelo ajuste de curvas (ER) e aquelas calculadas para as transições E_0 utilizando o modelo de Bastard (EF). As linhas pontilhadas correspondem ao ajuste da parte de baixas energias do complexo E_1 do Silício.

setas (EF) os valores da transição E_0 previstos pelo modelo de três bandas de Bastard [Bastard 1986]. A Tabela IV.3 lista os parâmetros relevantes do processo de ajuste, os valores de E_{abs} e os valores calculados para as transições E_0 .

Além do padrão de interferência, que se estende até $\hbar\omega \sim 2.7$ eV, o espectro do PQS mostra apenas uma estrutura localizada em 2.83 eV (pico A na Fig.IV.7). O espectro do Si bulk não contém nenhuma linha nesta região espectral [Daunois 1978] e, portanto, esta estrutura é proveniente das camadas de Ge. Uma vez que não esperamos observar efeitos de rebatimento no PQS restam duas possibilidades para a origem da estrutura A: que ela seja gerada pela transição E_0 ou pela transição E_1 nas camadas de Ge. Como mostramos na seção IV.1, o modelo de Bastard parece descrever quantitativamente as transições E_0 em superredes de Ge_nSi_m com $n, m \geq 4$. Os valores previstos por este modelo concordam com nossos dados experimentais para as amostras de Ge_nSi_m e com os valores calculados pelo método LMTO [veja Fig.IV.5(b)]. A previsão do modelo de Bastard para a transição E_0^{hh} (E_0^{lh}) do PQS é 2.72 eV (2.97 eV) enquanto o pico A está localizado em 2.83 eV. Por outro lado, tanto no Ge bulk quanto nas amostras Ge_nSi_m , as transições E_1 são bem mais intensas (~ 4 vezes) que as transições E_0 (veja Figs. III.1 e IV.4). Estes argumentos sugerem que a estrutura

A no espectro do PQS pode ser associada à transição E_1 das camadas de Ge. Nesta interpretação a transição E_0^{hh} pode estar associada à E_{obs} ou estar encoberta pelo padrão de interferência, enquanto a transição E_0^{lh} provavelmente está superposta à parte de baixa energia do complexo E_1 do Si bulk (veja Tabela IV.3). O pico A (identificado com a transição E_1) está deslocado 490 meV para altas energias, em relação ao valor calculado para a transição E_1 do Ge bulk comprimido. Qualitativamente, este deslocamento pode ser explicado invocando efeitos de confinamento. No entanto, como no caso da transição E_1 nas superredes Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}, a estimativa destes efeitos de confinamento através de um modelo tipo Krönig-Penney mostra uma péssima concordância com os dados experimentais.

O espectro do PQ2 mostra duas estruturas (picos A e B na Fig.IV.7) de intensidades relativas análogas, na região espectral $\hbar\omega \sim 2.6-3.0$ eV. Utilizando argumentos análogos àqueles para o PQS, associamos as estruturas A e B a transições tipo E_1 no PQ2.³ Como foi mencionado na seção III.2, não conhecemos um modelo simples que possa descrever quantitativamente as transições E_1 , mesmo em amostras com camadas de espessura $\sim 100\text{\AA}$. Nas superredes de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} um modelo tipo "poço quântico" prevê apenas qualitativamente o comportamento destas transições. Para tentarmos entender *qualitativamente* a separação da estrutura E_1 ao passarmos do PQS para o PQ2 utilizaremos o conceito de poço quântico duplo e estados ligantes e antiligantes. À medida que dois poços quânticos se aproximam, os estados ligados destes poços (inicialmente degenerados) se separam em dois: um simétrico e outro antissimétrico. O primeiro tem energia menor que o segundo, sendo que os dois correspondem aos estados ligante e antiligante de uma molécula diatômica. Esta descrição se aplica a estados eletrônicos que são bem descritos por um poço quântico (por exemplo, os estados responsáveis pelas transições E_0 em amostras de GaAs/AlGaAs). Este não é o caso das transições E_1 , que são descritas apenas qualitativamente por um modelo tipo poço quântico. No entanto, o conceito de poço quântico duplo explica *qualitativamente* a separação da transição E_1 no PQS (pico A localizado em 2.83 eV, Fig.IV.7) em duas estruturas no espectro do PQ2 (picos A e B, localizados em 2.72 e 2.98, respectivamente). Nesta interpretação o pico A do PQ2 corresponde à transição entre estados simétricos (E_1^-) e o pico B àquela entre estados antissimétricos (E_1^+). É importante frisar que não temos evidências experimentais ou teóricas de que a estrutura A (B) seja uma transição entre estados simétricos (antissimétricos). De fato, uma vez que sabemos que o

³Note que o valor calculado para a transição E_0^{lh} coincide com a energia determinada experimentalmente para o pico B do espectro que, portanto, pode ser composto por duas estruturas: uma tipo E_1 e a transição E_0^{lh} . No entanto, a maior intensidade das estruturas E_1 , observada nas amostras Ge_nSi_m, sugere que a componente E_1 do pico B predomina sobre a E_0^{lh} .

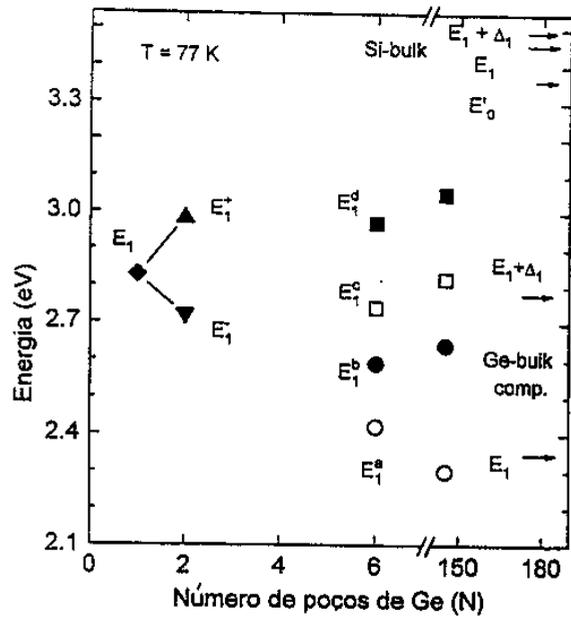


Figura IV.8: (a) Dependência das energias das transições tipo E_1 com o número de poços quânticos de Ge (N). As setas à direita indicam transições do Ge bulk comprimido e do Si bulk não tensionado. As linhas contínuas têm o intuito de facilitar a visão dos dados.

modelo de poço quântico não descreve quantitativamente as transições E_1 , é possível que os estados eletrônicos, ao longo da direção [111], em uma amostra como a PQ2 nem mesmo formem estados simétricos e antissimétricos. Apesar destas incertezas, a comparação dos espectros ER das amostras PQS e PQ2 sugere que separação da transição E_1 pode ser entendida *qualitativamente* utilizando o conceito de poço quântico duplo.

Finalmente, o espectro do PQ6 é qualitativamente diferente daqueles do PQS e PQ2, com o aparecimento de quatro estruturas (picos A, B, C e D na Fig.IV.7) na região espectral $\hbar\omega \sim 2.4-3.0$ eV. A presença deste número de estruturas sugere que o espectro do PQ6 se aproxima daquele de uma superrede Ge_5Si_5 . Esta superrede com tensão simetrizada tem quatro pontos críticos tipo E_1 (veja seção IV.1). Além disto, é razoável supor que o perfil de tensão não altere o número de pontos críticos, afetando apenas a energia destes pontos. Desta forma, identificamos as estruturas A, B, C e D no espectro do PQ6 com as transições E_1^a , E_1^b , E_1^c e E_1^d , previstas pelo cálculo LMTO para a superrede Ge_5Si_5 com tensão simetrizada [Schmid 1991] (veja Fig.IV.3).⁴

⁴Como no caso do PQ2, é possível que os picos A e B sejam compostos de transições tipo E_1 mais as transições E_0^a e E_0^b , respectivamente. [veja Tabela IV.3 e Fig.(IV.7)]. No entanto, a comparação da intensidade destes picos com aquelas dos picos C e D sugere que as transições tipo E_1 são predominantes em todas as quatro estruturas observadas no espectro.

Tabela IV.3: Parâmetros relevantes obtidos pelo processo de ajuste dos espectros ER das amostras PQS, PQ2 e PQ6. A designação feita a cada estrutura e o valor calculado (EF) para a transição E_0^{hh} estão listados nas duas últimas colunas.

Amostra	Experimental			Designação	Teórico
	$C_j(\text{un. arb.})$	$\Gamma_j(\text{eV})$	$E_j(\text{eV})$		EF
			$E_{\text{abs}}(\text{eV})$		$E_0(\text{eV})$
PQS					2.65
	1.00	0.11	2.83 A	E_1	2.72 (hh)
					2.97 (lh)
PQ2					2.30
	0.77	0.17	2.72 A	E_1^+	2.56 hh
	1.00	0.18	2.98 B	E_1^-, E_0^{lh}	2.96 lh
PQ6					2.31
	0.46	0.12	2.43 A	E_1^a, E_0^{hh}	2.41 (hh)
	0.46	0.10	2.59 B	E_1^b, E_0^{lh}	2.54 (lh)
	0.62	0.15	2.74 C	E_1^c	
	1.00	0.12	2.97 D	E_1^d	

Na Fig.IV.8 mostramos as transições tipo E_1 para as amostras PQS, PQ2, PQ6 e Ge_5Si_5 com tensão simetrizada, em função do número de poços de Ge (N). As setas à direita da figura indicam a posição das transições eletrônicas no Ge bulk comprimido e no Si bulk não tensionado. Esta figura sugere que as transições E_1 nos “poços quânticos” de Ge podem ser entendidas *qualitativamente* considerando estas amostras como um “material bulk” mais um potencial de perturbação [veja eq.(IV.1)]. Para o PQS este potencial de perturbação não é periódico e o deslocamento da única estrutura E_1 presente no espectro, em relação àquela do Ge bulk, pode ser entendida qualitativamente em termos de efeitos de confinamento. Analogamente, o desdobramento da estrutura E_1 no espectro do PQ2 pode ser entendido utilizando o conceito de poço quântico duplo. Para a amostra PQ6, apesar do potencial de perturbação não ser verdadeiramente periódico, o espectro parece ser dominado por efeitos de rebatimento das bandas eletrônicas. Há o aparecimento de várias estruturas, cujas energias mostram um acordo razoável com aquelas para uma verdadeira superrede Ge_5Si_5 .

Enfim, podemos dizer que o estudo das transições tipo E_1 em “poços quânticos” de Ge crescidos sobre Si(001) confirmam a complexidade destas transições. As estruturas nos espectros do PQS, PQ2 e PQ6 podem ser entendidas *qualitativamente* tratando estas amostras como um “material bulk” mais um potencial de perturbação. Como no caso das amostras $Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}$, uma tentativa de utilizar um modelo tipo Krönig-Penney para descrever quantitativamente estas transições mostra uma péssima concordância com os dados experimentais.

IV.3 Conclusões

Os espectros de eletrorreflectância das superredes Ge_nSi_m com tensão simetrizada e poços quânticos de Ge crescidos sobre substrato de Si(001) são dominados por transições tipo E_1 . Para superredes com $n + m \leq 10$ os espectros ER são consistentes com a formação de um multipletto E_1 , resultado previsto teoricamente [Schmid 1991]. Para superredes com $n + m \geq 20$ este multipletto se separa e os espectros ER podem ser entendidos em termos de transições tipo Ge e tipo Si. Por outro lado, nos poços quânticos simples, duplo e sêxtuplo de Ge observamos o aparecimento de uma, duas e quatro estruturas tipo E_1 , respectivamente. Esta descrição sucinta mostra a complexidade das transições E_1 . No entanto, ao menos *qualitativamente*, estas estruturas podem ser entendidas, tanto nas superredes Ge_nSi_m quanto nos poços quânticos de Ge, tratando estas amostras como um “material bulk” mais um potencial de perturbação. Este não é um resultado *a priori* óbvio, uma vez

que as amostras estudadas têm camadas com espessura ~ 5 monocamadas, o que poderia sugerir que elas deveriam ser tratadas como um “novo material”.⁵ Por outro lado, a descrição quantitativa das transições E_1 parece exigir modelos mais sofisticados na construção do potencial de perturbação e/ou na descrição da estrutura de bandas dos materiais que constituem a superrede. O desenvolvimento destes modelos possibilitaria um melhor entendimento destas transições particularmente em superredes com $n + m \geq 10$, onde o custo computacional de cálculos teóricos *ab initio* se torna proibitivo.

Por sua vez, as transições E_0 são bem menos complexas. Nas superredes Ge_nSi_m elas parecem ser bem descritas por uma formulação simples da aproximação da função envelope (modelo de três bandas de Bastard), apesar da pequena espessura das camadas e dos dois materiais (Ge e Si) terem o gap fundamental indireto.

⁵Os cálculos de estrutura de bandas *ab initio* de Hybertsen e Schlüter [Hybertsen 1987] sugerem que mesmo em superredes de Ge/Si com tensão não simetrizada e períodos de ~ 8 monocamadas, os estados eletrônicos podem ser descritos utilizando métodos empíricos, ou seja, tratando a superrede como um “material bulk” mais um potencial de perturbação.

Capítulo V

Conclusões

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático das transições tipo E_0 e tipo E_1 em heteroestruturas de Ge/Si com diferentes espessuras de camadas, perfis de tensão e número de camadas de cada material. Estas transições foram estudadas por eletrorreflectância (ER) e fotorreflectância (PR) a $T = 77K$.

A análise dos espectros PR para superredes de Ge/ $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ com períodos $d \sim 140\text{\AA}$ mostra que as transições tipo E_0 destas amostras podem ser interpretadas consistentemente usando uma formulação simples da aproximação da função envelope (modelo de três bandas de Bastard), desde que as não parabolicidades das bandas do Ge bulk e da liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ sejam levadas em consideração. Em termos práticos, isto significa que, apesar dos dois materiais que constituem a superrede terem o mínimo absoluto da banda de condução distante do centro da zona de Brillouin, as transições eletrônicas no ponto Γ da superrede são bem descritas sem a necessidade de invocar estados dos pontos L e X do Ge e do $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ [Rodrigues 1992]. Esta interpretação dos espectros nos permitiu determinar experimentalmente o parâmetro de descasamento de bandas (“band offset”) para este sistema [Rodrigues 1992], cujo valor mostra um bom acordo com aqueles calculados. O estudo das transições E_0 em superredes de Ge_nSi_m ($10\text{\AA} \leq d \leq 45\text{\AA}$) com tensão simetrizada mostrou que esta formulação simples da aproximação da função envelope parece se aplicar num amplo intervalo de espessuras das camadas. Ainda que contendo discrepâncias de até 0.1 eV, esta aproximação parece prever a energia das transições E_0 em amostras com período $d > 8$ monocamadas.

As transições E_1 , por sua vez, são bastante mais complexas. Nas amostras com períodos $d \sim 140\text{\AA}$ estas transições estão deslocadas para altas energias, em relação àquelas do Ge bulk, sug-

erindo que os estados eletrônicos da superrede, responsáveis pelas transições tipo E_1 , sofrem efeitos de confinamento quântico. Em superredes Ge_nSi_m as transições tipo E_1 formam um multipletto. Nossos dados sugerem que, à medida que o período aumenta, este multipletto pode ser entendido em termos de transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ tipo Ge e tipo Si [Rodrigues 1993]. Por outro lado, em “poços quânticos” de Ge, o número de estruturas tipo E_1 presente nos espectros aumenta com o número de camadas (“poços”) de Ge, sendo que em um poço quântico sêxtuplo observamos estruturas análogas àquelas de uma verdadeira superrede. Atualmente não contamos com um modelo teórico que possa descrever quantitativamente os dados referentes às transições tipo E_1 para todas as amostras estudadas neste trabalho. No entanto, nossos resultados sugerem que, apesar destas transições envolverem estados eletrônicos em uma região grande da zona de Brillouin, elas podem ser entendidas *qualitativamente* considerando a superrede como um “material bulk” perturbado por um potencial periódico. Este não é um resultado *a priori* óbvio, particularmente devido à pequena espessura das camadas e ao grande volume da zona de Brillouin envolvido nas transições tipo E_1 .

Obviamente, o entendimento das transições eletrônicas no sistema Ge/Si ainda requer esforços tanto experimental quanto teórico. O estudo das transições E_0 em superredes com períodos $d \geq 100\text{\AA}$ e em um intervalo de valores de d maior do aquele feito neste trabalho poderia elucidar questões como o papel desempenhado pela dispersão das minibandas [tanto ao longo da direção de crescimento (z) quanto no plano xy] e pelo acoplamento Γ -L e Γ -X na presença das pequenas estruturas nos espectros de modulação e/ou na intensidade relativa das estruturas mais intensas destes espectros. Um estudo como este exigiria um modelo teórico que levasse em consideração o acoplamento de estados originários de diferentes pontos da zona de Brillouin dos materiais que constituem a superrede.

Por sua vez, um entendimento quantitativo das transições tipo E_1 exige a implementação de um modelo teórico empírico que seja capaz de calcular a estrutura de bandas da superrede em toda a zona de Brillouin. Os resultados que apresentamos neste trabalho sugerem que as transições tipo E_1 podem ser descritas por um modelo como este. Tal modelo possibilitaria a comparação de dados experimentais com resultados teóricos para superredes com períodos $d \geq 15\text{\AA}$, para as quais o custo computacional de cálculos *ab initio* é proibitivo. Acreditamos que um estudo deste tipo pode cooperar para uma melhor compreensão dos estados eletrônicos nas heteroestruturas de Ge/Si.

Apêndice A

Efeitos de Tensão em Semicondutores e o Modelo de Bastard

Devido à grande diferença entre os parâmetros de rede do Ge e do Si bulk ($\sim 4\%$), as camadas destes materiais em uma superrede de Ge/Si estão sujeitas a grandes tensões que, por sua vez, alteram a estrutura de bandas do material. Uma vez que estamos interessados no estudo das transições eletrônicas, tais alterações têm que ser levadas em consideração. Existem evidências teóricas [Van de Walle 1986, Ma 1991] que a deformação causada por esta diferença de parâmetros de rede pode ser tratada utilizando teoria de elasticidade. Assim, na primeira parte deste Apêndice descrevemos sucintamente como as tensões elásticas alteram a estrutura de bandas de um semicondutor com a estrutura do diamante (caso do Ge e Si bulk).

Na segunda parte do Apêndice fazemos uma breve descrição da aproximação da função envelope aplicada ao cálculo dos níveis eletrônicos em heteroestruturas [Bastard 1989], com ênfase no modelo de três bandas de Bastard [Bastard 1986]. Este foi o modelo que utilizamos para calcular as energias das transições E_0 nas amostras de Ge/Si.

Efeitos da tensão elástica sobre os estados eletrônicos

Para um cristal com simetria cúbica, no regime linear, o tensor de deformação (ϵ_{ij}) está relacionado com o tensor de tensões (X_{ij}) pela transformação:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{xy} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{xx} \\ X_{yy} \\ X_{zz} \\ X_{xy} \\ X_{yz} \\ X_{zx} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

onde X_{ij} é a força por unidade de área aplicada na direção i , no plano cuja normal é dada por j . S_{ij} são constantes de deformação elástica [Kittel 1962].

As superredes deste trabalho são crescidas de forma comensuradas sobre substratos com orientação (001). Nestas condições, a tensão é biaxial e as únicas componentes não nulas do tensor de tensões são $X_{xx} = X_{yy} = X$. Portanto, o tensor de deformações de cada uma das camadas é descrito por:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon_{yy} = \epsilon = (S_{11} + S_{12})X \\ \epsilon_{zz} &= 2S_{12}X = -\alpha\epsilon, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde:

$$\alpha = -\frac{2S_{12}}{S_{11} + S_{12}} \quad (\text{A.3})$$

A deformação das camadas é causada pela compressão ou tensão do material de forma que seu parâmetro de rede no plano de crescimento seja o mesmo que aquele da superrede (a_{\parallel}). Assim, a deformação de cada uma das camadas é descrita por:

$$\epsilon = \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0}, \quad (\text{A.4})$$

onde a_0 é o parâmetro de rede, na ausência de tensão, do material na camada considerada. O tensor de deformação, cujas componentes são dadas pela eq.(A.2), pode ser decomposto em uma componente hidrostática e outra uniaxial. Uma vez descrita a forma geral do perfil de tensões nas amostras de Ge/Si, vejamos como os estados eletrônicos são influenciados por estas tensões.

Na ausência de tensões, e sem considerar a interação spin-órbita, a banda de valência em $k = 0$ de materiais com estrutura do diamante tem uma degenerescência sêxtupla. Estes estados são originários de orbitais p dos átomos do semiconductor. A interação spin-órbita levanta esta degenerescência, criando um quadrupletto e um dubleto. Na base de autovetores do momento angular total e sua componente na direção z , $|j, m_j\rangle$, o quadrupletto corresponde a estados com $j = 3/2$, $m_j = \pm 3/2$ (buracos pesados) e $m_j = \pm 1/2$ (buracos leves), enquanto os estados do dubleto têm $j = 1/2$, $m_j = \pm 1/2$ (buracos "split-off"). A aplicação de uma tensão hidrostática desloca o centro de gravidade do multipletto da banda de valência, bem como o topo da banda de condução. Na maioria dos semicondutores, estes deslocamentos se dão de forma que uma pressão hidrostática compressiva aumenta o gap em $k = 0$. A aplicação de uma tensão uniaxial altera a simetria do cristal e faz com que a degenerescência do quadrupletto no topo da banda de valência seja levantada, criando dois dubletos. Além disto, uma tensão uniaxial acopla os estados $|3/2, \pm 1/2\rangle$ (buracos leves) e $|1/2, \pm 1/2\rangle$ (buracos split-off) [Pollak 1968, Pollak 1990]. Uma vez que nem a tensão nem a interação spin-órbita quebram a degenerescência de Kramers, podemos calcular os efeitos da tensão no subespaço formado pelos estados com m_j positivo.

A tensão acopla os estados com $m_j = 1/2$ e, portanto, para calcularmos a posição das bandas eletrônicas na presença da tensão biaxial diagonalizaremos simultaneamente os Hamiltonianos da interação spin-órbita (\mathcal{H}_{so}) e da tensão (\mathcal{H}_e) no multipletto formado pelas três bandas de valência $|3/2, +1/2\rangle$, $|3/2, -1/2\rangle$, $|1/2, +1/2\rangle$ e pela banda de condução $|1/2, +1/2\rangle$ (estados s). Ou seja, o Hamiltoniano para a banda i é dado por:

$$\mathcal{H}^{(i)} = \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_e^{(i)}, \quad (\text{A.5})$$

onde:

$$\mathcal{H}_e^{(i)} = -\mathcal{A}^{(i)}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - 3b \left[\left(L_x^2 - \frac{1}{3} \mathbf{L}^2 \right) \varepsilon_{xx} + p.c. \right]. \quad (\text{A.6})$$

Na eq.(A.6) $\mathcal{A}^{(i)}$ é o potencial de deformação hidrostático (absoluto) da banda i , ε_{ij} são as componentes do tensor de deformações, \mathbf{L} é o momento angular orbital, p.c. significa permutações cíclicas nas coordenadas x, y, z , e b é o potencial de deformação uniaxial para tensões com simetria tetragonal.

Definindo a origem do eixo de energias na posição da banda de valência média e diagonalizando o Hamiltoniano da eq.(A.5) na base $|j, m_j\rangle$ encontramos o seguinte resultado para a energia das bandas de condução (E_c), de buracos pesados (E_v^{hh}), leves (E_v^{lh}) e split-off (E_v^{so}):

$$E_c = E_0 + \frac{1}{3} \Delta_0 + \delta E_H^c$$

$$\begin{aligned}
E_v^{hh} &= \frac{1}{3}\Delta_0 + \delta E_H^v + \eta \\
E_v^{lh} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \delta E_H^v - \frac{1}{2}\eta + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 - 2\eta\Delta_0 + 9\eta^2} \\
E_v^{so} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \delta E_H^v - \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 - 2\eta\Delta_0 + 9\eta^2},
\end{aligned} \tag{A.7}$$

onde E_0 (Δ_0) é o gap (separação spin-órbita) em $k = 0$. O termo δE_H^c (δE_H^v) é o deslocamento absoluto da banda de condução (banda de valência média) quando o material está sujeito a uma pressão hidrostática. No caso de uma deformação biaxial ele é dado por:

$$\delta E_H^{(c,v)} = \mathcal{A}^{(c,v)}(2 - \alpha)\epsilon, \tag{A.8}$$

onde $(2 - \alpha)\epsilon$ é a componente hidrostática do tensor de deformações e \mathcal{A}^c (\mathcal{A}^v) é o potencial de deformação absoluto da banda de condução (valência). Na eq.(A.7) η é o termo linear da separação das bandas de buracos leve e pesado:

$$\eta = b(1 + \alpha)\epsilon, \tag{A.9}$$

onde $(1 + \alpha)\epsilon$ é a componente uniaxial do tensor de deformações.

As energias para as transições da banda de condução para a banda de buracos pesados (E_0^{hh}), leves (E_0^{lh}) e split-off (E_0^{so}) são dadas por:

$$\begin{aligned}
E_0^{hh}(\epsilon) &= E_c - E_v^{hh} = E_0 + \delta E_H - \eta \\
E_0^{lh}(\epsilon) &= E_c - E_v^{lh} = E_0 + \frac{1}{2}\Delta_0 + \delta E_H + \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 - 2\eta\Delta_0 + 9\eta^2} \\
E_0^{so}(\epsilon) &= E_c - E_v^{so} = E_0 + \frac{1}{2}\Delta_0 + \delta E_H + \frac{1}{2}\eta + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 - 2\eta\Delta_0 + 9\eta^2},
\end{aligned} \tag{A.10}$$

onde

$$\delta E_H = \delta E_H^c - \delta E_H^v = (\mathcal{A}^c - \mathcal{A}^v)(2 - \alpha)\epsilon = \mathcal{A}(2 - \alpha)\epsilon, \tag{A.11}$$

é a variação relativa das bandas de condução e de valência média. Na Tabela A.1 listamos o parâmetro de rede, os potenciais de deformação e a combinação de constantes elásticas (α) para o Ge, Si e a liga $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$. Na Tabela A.2 estão listados os valores de E_0^{hh} , E_0^{lh} e E_0^{so} , incluindo apenas os efeitos da deformação biaxial, para as amostras utilizadas neste trabalho.

As transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ podem ser analisadas descrevendo os estados eletrônicos responsáveis pelas mesmas como uma combinação linear daqueles no centro da zona de Brillouin [Pollak 1968, Cardona 1966] e utilizando o mesmo procedimento descrito acima para as transições

Tabela A.1: *Parâmetro de rede de equilíbrio (a_0), combinação de constantes elásticas (α) e potenciais de deformação (\mathcal{A} , b , \mathcal{A}_1) para o Ge, Si e a liga $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$. Exceto aqueles especificados, todos os valores listados são experimentais.*

	Ge	Si	$\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$
$a_0(\text{Å})$	5.658 ^(a)	5.431 ^(a)	5.590 ^(b)
α	0.75 ^(a)	0.77 ^(a)	0.76 ^(b)
$\mathcal{A}(\text{eV})$	-9.4 ^(c)	-12.9 ^(d)	-10.7 ^(e)
$b(\text{eV})$	-2.86 ^(c)	-2.1 ^(f)	-2.51 ^(b)
$\mathcal{A}_1(\text{eV})$	-4.7 ^(c)	-5.3 ^(d)	-4.9 ^(e)

(a) [Madelung 1982].

(b) Interpolação linear entre os valores experimentais do Ge e do Si.

(c) [Chandrasekhar 1977].

(d) Valor teórico, [Schmid 1990c].

(e) Interpolação linear entre o valor experimental para o Ge e o valor calculado para liga $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ [Schmid 1990c].

(f) [Laude 1971].

Tabela A.2: Energia das transições E_0^{hh} , E_0^{lh} e E_0^{so} para o Ge, Si e a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ sob uma deformação biaxial determinada por ε . Exceto aqueles especificados, todos os valores foram calculados utilizando as eqs.(A.10) e $T = 77 K$. Na última coluna estão listadas as amostras cujas camadas estão deformadas por ε .

	$10^2\varepsilon$	E_0^{hh} (eV)	E_0^{lh} (eV)	E_0^{so} (eV)	Amostra
Ge	0	0.900 ^(a)	0.900 ^(a)	1.196 ^(b)	102/34, 111/32
	-1.97	1.025	1.148	1.484	Ge_4Si_4 , Ge_5Si_5 , $Ge_{12}Si_{10}$, $Ge_{16}Si_{16}$
	-2.38	1.052	1.186	1.563	Ge_4Si_6 , Ge_8Si_{12}
	-4.01	1.164	1.326	1.602	PQS, PQ2, PQ6
Si	0	4.185 ^(c)	4.185 ^(c)	4.229 ^(c)	PQS, PQ2, PQ6
	1.70	3.979	3.802	4.010	Ge_4Si_6 , Ge_8Si_{12}
	2.12	3.927	3.704	3.958	Ge_4Si_4 , Ge_5Si_5 , $Ge_{12}Si_{10}$, $Ge_{16}Si_{16}$
$Ge_{0.7}Si_{0.3}$	0	1.842 ^(d)	1.842 ^(d)	2.042 ^(d)	—
	1.2	1.734	1.605	1.901	102/34, 111/32

a) Valor experimental obtido por ER; $T = 77K$.

b) Valor experimental [Madelung 1982].

c) Valor experimental obtido por ER [Aspnes 1972b].

d) Os valores de E_0 e Δ_0 para a liga na ausência de tensão foram obtidos de [Kline 1968]. Os dados de Kline *et al.* foram obtidos a 300 K. Nós somamos 92 meV (aumento do gap E_0 do Ge bulk entre $T = 300K$ e $T = 77K$) ao valor medido para levar em consideração a dependência de E_0 com a temperatura. O valor usado para a separação spin-órbita (Δ_0) é aquele a $T = 300K$.

E_0 . O resultado para a energia das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ em função da deformação ε é dado por:

$$\begin{aligned} E_1(\varepsilon) &= E_1 + \frac{1}{2}\Delta_1 + \delta E_H(\Lambda) - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_1^2 + 4\eta^2} \\ (E_1 + \Delta_1)(\varepsilon) &= E_1 + \frac{1}{2}\Delta_1 + \delta E_H(\Lambda) + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_1^2 + 4\eta^2}, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

onde E_1 (Δ_1) é a energia da transição (separação spin-órbita ao longo da direção [111]) na ausência de deformação. Como no caso das transições E_0 , $\delta E_H(\Lambda)$ é o deslocamento devido à componente hidrostática da deformação:

$$\delta E_H(\Lambda) = \mathcal{A}_1(2 - \alpha)\varepsilon, \quad (\text{A.13})$$

onde \mathcal{A}_1 é o potencial de deformação hidrostático ao longo da direção [111]; α e ε têm o mesmo significado que para as transições E_0 . Na eq.(A.12) o termo η descreve a separação adicional devido à componente uniaxial da deformação e é dado pela eq.(A.9). Os valores de \mathcal{A}_1 para o Ge, Si e o $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ estão listados na Tabela A.1 enquanto os valores das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$, incluindo apenas os efeitos da tensão biaxial, para nossas amostras estão listados na Tabela A.3.

A aproximação da função envelope e o modelo de Bastard

A aproximação da função envelope (AFE) é o modelo teórico mais utilizado na descrição dos estados eletrônicos em poços quânticos e superredes [Smith 1990]. Ela utiliza o modelo de Kane [Kane 1966] para descrever a estrutura de bandas dos materiais que compõem a superrede e a aproximação da massa efetiva [Luttinger 1956] para tratar o potencial periódico imposto aos elétrons.

Essencialmente, o modelo de Kane descreve os estados eletrônicos em torno de um ponto \mathbf{k}_0 através da diagonalização exata do Hamiltoniano $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ em um conjunto finito e pequeno de estados, sendo que a interação entre este conjunto e os autoestados restantes é tratada como perturbação. Por exemplo, para tratar os estados em torno de $\mathbf{k} = 0$ em semicondutores IV e III-V usualmente se diagonaliza exatamente o Hamiltoniano $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ no subespaço formado pelas bandas de elétron, buracos pesado, leve e split-off, ou seja, em um subespaço de dimensão 8.

A hipótese essencial da AFE é que em cada camada da superrede a autofunção do elétron (buraco) pode ser escrita como uma combinação das partes periódicas das funções de Bloch das bandas que serão diagonalizadas exatamente. Ou seja, a autofunção da partícula na superrede pode ser escrita como:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} f_{\mathbf{n}}^{(A,B)}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{n},\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.14})$$

Tabela A.3: Energia das transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ para o Ge, Si e a liga $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ sob uma deformação biaxial determinada por ϵ . Exceto aqueles especificados, todos os valores foram calculados utilizando as eqs.(A.12) e $T = 77K$. Na última coluna estão listadas as amostras cujas camadas estão deformadas por ϵ .

	$10^2\epsilon$	E_1 (eV)	$E_1 + \Delta_1$ (eV)	Amostra
Ge	0	2.228 ^(a)	2.420 ^(a)	102/34, 111/32
	-1.97	2.306	2.576	Ge_4Si_4 , Ge_5Si_5 , $Ge_{12}Si_{10}$, $Ge_{16}Si_{16}$
	-2.38	2.314	2.615	Ge_4Si_6 , Ge_8Si_{12}
	-4.01	2.340	2.781	PQS, PQ2, PQ6
Si	0	3.495 ^(b)	3.524 ^(b)	PQS, PQ2, PQ6
	1.70	3.334	3.464	Ge_4Si_6 , Ge_8Si_{12}
	2.12	3.291	3.451	Ge_4Si_4 , Ge_5Si_5 , $Ge_{12}Si_{10}$, $Ge_{16}Si_{16}$
$Ge_{0.7}Si_{0.3}$	0	2.611 ^(c)	2.783 ^(c)	-
	1.2	2.524	2.728	102/34, 111/32

(a) Valor experimental obtido por ER; $T = 77K$.

(b) Valor experimental [Madelung 1982].

(c) Os valores de E_1 e Δ_1 para a liga na ausência de tensão foram obtidos de [Humlíček 1989]. Os dados de Humlíček *et al.* foram obtidos a 300 K. Nós somamos 143 meV (aumento do gap E_1 do Ge bulk entre $T = 300K$ e $T = 77K$) ao valor medido para levar em consideração a dependência de E_1 com a temperatura. O valor usado para a separação spin-órbita (Δ_1) é aquele a $T = 300K$).

sendo que os coeficientes $f_n^{(A,B)}(\mathbf{r})$ são funções que variam lentamente na escala atômica. Na eq.(A.14) A (B) designa a camada de poço (barreira) e, em geral, assume-se que $u_{n,\mathbf{k}_0}^A(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}_0}^B(\mathbf{r})$.¹ Deve-se notar que, uma vez que a soma na eq.(A.14) é finita, está implícito que a autofunção de um elétron em uma superrede pode ser construída com vetores $\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_B$ próximos de \mathbf{k}_0 . Ou seja, se para construirmos um autoestado da superrede necessitarmos de vetores \mathbf{k}_A (\mathbf{k}_B) cuja autoenergia no material bulk não é bem descrita pelo modelo de Kane, este autoestado da superrede não será bem descrito pela AFE.

Para encontrarmos as autoenergias (λ) da superrede na AFE devemos diagonalizar a matriz $\langle f_n^{(A,B)} u_{n,\mathbf{k}_0} | \mathcal{H} | f_n^{(A,B)} u_{n,\mathbf{k}_0} \rangle$, onde \mathcal{H} contém o potencial periódico da superrede. Vejamos o caso de semicondutores com a estrutura do diamante ou zinblenda, no ponto $\mathbf{k}_0 = 0$. Supondo z a direção de crescimento da superrede e que diagonalizaremos exatamente as bandas de elétrons, buracos pesado, leve e split-off, o problema se reduz a resolver o sistema de equações [Bastard 1989]:

$$\mathbf{D} \left(z, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \chi(z) = \lambda \chi(z), \quad (\text{A.15})$$

onde \mathbf{D} é uma matriz 8x8 e χ é um vetor coluna 8x1, sendo $\chi_n(z)$ a parte de $f_n(\mathbf{r})$ que depende de z . Além disto, $\chi(z)$ deve satisfazer as condições de contorno:

$$\mathbf{A}^{(A)} \chi^{(A)}(z = z_0) = \mathbf{A}^{(B)} \chi^{(B)}(z = z_0) \quad (\text{A.16})$$

onde \mathbf{A} é uma matriz 8x8 e z_0 é a interface A-B. É importante ressaltar que \mathbf{D} depende somente das massas efetivas nos materiais A, B e do parâmetro de alinhamento das bandas ("band offset") na interface A-B. As eqs.(A.15) e (A.16) não têm solução analítica para as autoenergias λ e, usualmente, são resolvidas numericamente.

O modelo de três bandas de Bastard [Bastard 1986] é uma simplificação das eqs.(A.15) e (A.16) que permite obter λ através de uma equação de autovalores escalar. Esta simplificação corresponde a desprezar a interação entre as bandas que serão diagonalizadas exatamente e as outras bandas do semicondutor e se restringir ao cálculo de λ para $k_{\perp} = (k_x, k_y) = 0$. Com estas condições a banda de buracos pesados se desacopla das outras e as eqs.(A.15) se reduzem a:

$$\left(p_z \frac{1}{2m^*(\lambda, z)} p_z + V(z) \right) \chi(z) = \lambda \chi(z) \quad (\text{A.17})$$

¹A hipótese $u_{n,\mathbf{k}_0}^A(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}_0}^B(\mathbf{r})$ pode ser relaxada. Veja, por exemplo, o modelo de função envelope desenvolvido por Smith e Mailhiot [Smith 1986, Mailhiot 1986], no qual as diferenças nas funções de onda no ponto Γ dos materiais que constituem a superrede são levadas em consideração explicitamente.

onde $m^*(\lambda, z)$ é a massa efetiva (dependente da energia) da partícula cujo autoestado estamos calculando, p_z é a componente z do operador momento, $V(z)$ é o potencial periódico imposto pela superrede e $\chi(z)$ é a função envelope da partícula, que deve satisfazer:

$$\chi(z) = \frac{1}{m^*(\lambda, z)} \frac{\partial}{\partial z} \chi(z) \quad (\text{A.18})$$

contínuas na interface A-B. A solução da eq.(A.17) com as condições de contorno A.18 resulta na relação de dispersão da superrede na direção z , $\lambda(q)$:

$$\cos(qd) = \cos(k_A d_A) \cosh(k_B d_B) - \frac{1}{2} \left(\xi - \frac{1}{\xi} \right) \sin(k_A d_A) \sinh(k_B d_B), \quad (\text{A.19})$$

onde

$$\xi = \frac{k_A}{m_A^*(\lambda)} \frac{m_B^*(\lambda)}{k_B}. \quad (\text{A.20})$$

Na eq.(A.19) d_A (d_B) é a espessura do material A (B) e d é o período da superrede, $d = d_A + d_B$. Os vetores k_A (k_B) são dados por:

$$\begin{aligned} k_A^2 &= \frac{2m_A^*(\lambda)\lambda}{\hbar^2} \\ k_B^2 &= \frac{2m_B^*(\lambda)(V - \lambda)}{\hbar^2}, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

onde V é a altura do potencial que está sujeita a partícula m^* . Nesta aproximação, as massas efetivas no material A são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{m_0}{m_c^*(\lambda)} &= \frac{2m_0 P^2}{3} \left(\frac{2}{\lambda + E_0^A} + \frac{1}{\lambda + E_0^A + \Delta_0^A} \right) \\ \frac{m_0}{m_{ih}^*(\lambda)} &= \frac{2m_0 P^2}{3} \left(\frac{2}{\lambda + E_0^A} + \frac{\lambda}{(\lambda + E_0^A)(\lambda - \Delta_0^A)} \right) \\ \frac{m_0}{m_{so}^*(\lambda)} &= \frac{2m_0 P^2}{3} \left(\frac{1}{\lambda + E_0^A + \Delta_0^A} + \frac{2\lambda}{(\lambda + E_0^A + \Delta_0^A)(\lambda + \Delta_0^A)} \right) \\ m_{hh}^*(\lambda) &= m_{hh}^*(0) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

onde m_0 é a massa do elétron livre, E_0^A (Δ_0^A) é o gap (separação spin-órbita) do material A no ponto Γ ; P é o elemento de matriz interbanda do operador velocidade. Equações análogas à A.22 descrevem as massas efetivas no material B.

Para calcularmos as energias das transições tipo E_0 nas amostras de Ge/Si, nós utilizamos as eqs. (A.19)-(A.22), sendo que os potenciais $V(z)$ foram construídos levando em consideração a alteração nos gaps E_0^{hh} , E_0^{ih} e E_0^{so} causados pela tensão biaxial [veja eq.(A.10)]. Dois pontos deste

procedimento merecem uma justificativa. O primeiro deles diz respeito à utilização do modelo de três bandas de Bastard em superredes tensionadas. Marzin *et al.* [Marzin 1990] sugerem que este modelo pode ser utilizado em amostras tensionadas desde que as condições de contorno eq.(A.18) sejam substituídas pela continuidade na interface das funções:

$$(1 + \varepsilon_u)\chi(z) = (1 - \varepsilon_u)\frac{1}{m^*(\lambda, z)}\frac{\partial}{\partial z}\chi(z), \quad (\text{A.23})$$

onde $\varepsilon_u = (1 + \alpha)\varepsilon$ é a componente uniaxial da deformação. No entanto, a principal modificação no modelo de três bandas adaptado a superredes tensionadas ocorre nas massas efetivas, cujo valor em $k = 0$ e a dependência com a energia (não parabolicidades) passam a ser aqueles de um material bulk tensionado [Marzin 1990]. Esta correção nas massas efetivas e nas não parabolicidades afeta principalmente os estados acoplados pela tensão; em nosso caso as bandas de buracos leve e split-off. Nas amostras Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3}, o Ge é o material no qual os elétrons e buracos estão confinados e, portanto, o material cujas não parabolicidades são mais importantes. Porém, as camadas de Ge nestas amostras não estão deformadas, o que justifica a utilização das massas efetivas do Ge bulk e das eqs. (A.22) para descrever as não parabolicidades. Por outro lado, nas amostras de Ge_nSi_m e “poços quânticos” de Ge crescidos sobre Si(001) as camadas de Ge estão comprimidas. Estritamente, isto nos obrigaria a utilizar a massa $m_{lh}^*(\varepsilon)$ e as não parabolicidades do Ge bulk tensionado. No entanto o potencial de confinamento para elétrons nestas amostras é ~ 4 vezes maior que aqueles para buracos leves. Desta forma, a maior parte da energia de confinamento é originária dos elétrons que, como frisamos anteriormente, têm sua massa efetiva pouco afetada pela tensão. Assim, os erros introduzidos pela utilização de m_{lh}^* do Ge bulk não tensionado podem ser desprezados. Para justificar a utilização das não parabolicidades do Ge bulk, ao invés daquelas do Ge tensionado, devemos lembrar que nas amostras Ge_nSi_m identificamos apenas a transição entre o primeiro nível confinado de elétrons e buracos (leves e pesados). O estudo da influência das não parabolicidades sobre os níveis eletrônicos em poços quânticos de GaAs/AlAs [Nelson 1987, Yoo 1989] indica que a energia do primeiro nível confinado não é alterada pelas não parabolicidades do GaAs bulk, independentemente da espessura das camadas de GaAs. Estes resultados são confirmados pelos nossos dados nas amostras de Ge/Ge_{0.7}Si_{0.3} (veja seção III.1) e cálculos feitos para heteroestruturas com camadas finas de Ge/Si.² Portanto, uma vez que nossos espectros mostram apenas a transição

²Este resultado pode ser entendido intuitivamente pelo seguinte argumento: quando a energia de confinamento λ do primeiro nível é grande, situação na qual as não parabolicidades do material que constitui o poço quântico alteram λ consideravelmente, a probabilidade de encontrar o elétron no poço quântico é pequena. Além disto, para

entre o primeiro nível confinado, os erros cometidos ao ignorar a influência da tensão sobre as não parabolicidades do Ge nas amostras Ge_nSi_m e “poços quânticos” de Ge são pequenos.

O segundo ponto que merece justificativa no procedimento que adotamos diz respeito à construção do potencial $V(z)$ para as amostras Ge_nSi_m e “poços quânticos” de Ge. Como foi mostrado no capítulo II, o estudo das transições tipo E_0 nas amostras $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ nos permitiu determinar o descasamento da banda de valência média para este sistema ($\Delta E_{v,av}^{x=0.7}$). No entanto, para as amostras de Ge_nSi_m e PQ's de Ge, o fraco sinal das transições tipo E_0 e a identificação de apenas uma destas transições não permite uma determinação de $\Delta E_{v,av}^{x=0.0}$. Portanto, para construirmos o potencial $V(z)$ para estas amostras seguimos a sugestão de Van de Walle e Martin [Van de Walle 1986] e consideramos que $\Delta E_{v,av}^x$ varia linearmente entre $x = 0$ e $x = 1$. Esta forma de obter $\Delta E_{v,av}^{x=0.0}$ implica, porém, em supor que a componente hidrostática da tensão altera igualmente a posição absoluta da banda de valência média no Ge, Si e no $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$. Em outras palavras, isto corresponde a assumir que o potencial de deformação da banda de valência \mathcal{A}^v [veja eq.(A.7)] é o mesmo nestes três materiais ou, alternativamente, considerar que a componente hidrostática da tensão altera somente a posição da banda de condução. Esta hipótese pode ser justificada pelos valores calculados de \mathcal{A}^c e \mathcal{A}^v [Van de Walle 1987, Van de Walle 1989a] que indicam que $\mathcal{A}^c \simeq 4\mathcal{A}^v$. Além disto, a diferença do gap E_0 no Ge e Si bulk é de ~ 3 eV, fazendo com que o possível erro introduzido na energia de confinamento pela diferença de \mathcal{A}^v nos dois materiais seja desprezível. Em suma, para construirmos o potencial $V(z)$ para as amostras Ge_nSi_m e PQ's de Ge nós calculamos $\Delta E_{v,av}^{x=0.0}$ a partir de $\Delta E_{v,av}^{x=0.7}$ supondo uma variação linear com x e colocamos toda a variação do gap E_0 devido a componente hidrostática da tensão na banda de condução. Este procedimento corresponde a substituir as eqs.(A.7) por:

$$\begin{aligned}
 E_c &= E_0 + \frac{1}{3}\Delta_0 + \delta E_H; \quad \delta E_H = (\mathcal{A}^c - \mathcal{A}^v)(2 - \alpha)\varepsilon = \mathcal{A}(2 - \alpha)\varepsilon \\
 E_v^{hh} &= \frac{1}{3}\Delta_0 + \eta \\
 E_v^{lh} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 - \frac{1}{2}\eta + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 - 2\eta\Delta_0 + 9\eta^2} \\
 E_v^{so} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 - \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 - 2\eta\Delta_0 + 9\eta^2},
 \end{aligned} \tag{A.24}$$

e está ilustrado na Fig. A.1 para a amostra Ge_4Si_4 .

grandes valores de Λ as não parabolicidades na barreira são pequenas. Estes dois fatores fazem com que o primeiro nível confinado praticamente não seja afetado pela inclusão das não parabolicidades dos materiais que constituem a heteroestrutura.

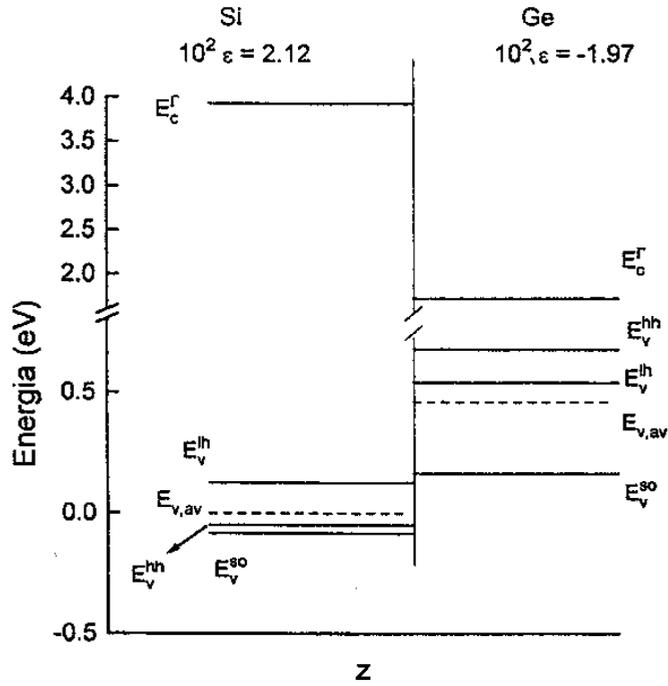


Figura A.1: Posição relativa das bandas de valência e condução do Ge e do Si sob uma deformação ϵ . Este é o perfil de potencial no ponto Γ para a amostra Ge_4Si_4 .

Referências

- [Abstreiter 1985] G. Abstreiter, H. Brugger and T. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2441 (1985).
- [Alonso 1989] M.I. Alonso, F. Cerdeira, D. Nilas, M. Cardona, E. Kasper, H. Kibbel, *J. Appl. Phys.* **66**, 5645 (1989).
- [Alouani 1988] M. Alouani, S. Gopalan, M. Garriga, N.E. Christensen, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1643 (1988).
- [Asami 1990] K. Asami, K. Miki, K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Gonda, *Jap. Journal of App. Phys.* **29**, L 381 (1990).
- [Asami 1992] K. Asami, K. Miki, K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Gonda, *Journal of Electronic Materials* **21**, 223 (1992).
- [Aspnes 1968] D.E. Aspnes, P. Handler, D. F. Bloossey, *Phys. Rev.* **166**, 921 (1968).
- [Aspnes 1970a] D.E. Aspnes, *Solid State Commun.* **8**, 267 (1970).
- [Aspnes 1970b] D.E. Aspnes, J. E. Rowe, *Solid State Commun.* **8**, 1145 (1970).
- [Aspnes 1970c] D.E. Aspnes, A. Frova, *Phys. Rev.* **B2**, 1037 (1970).
- [Aspnes 1970d] D.E. Aspnes e J.E. Rowe, em *Proceedings of The 10th International Conference on the Physics of Semiconductors*, eds. S.P. Keller, J.C. Hensel, F. Stern, (USAEC, Oak Ridge, 1970), p. 422.
- [Aspnes 1972a] D.E. Aspnes e J. E. Rowe, *Phys. Rev.* **B5**, 4022 (1972).
- [Aspnes 1972b] D.E. Aspnes e A.A. Studna, *Solid State Comm.* **11**, 1375 (1972).q
- [Aspnes 1973] D.E. Aspnes, *Surf. Sci.* **37**, 418 (1973).

- [Aspnes 1975] D.E. Aspnes, Phys. Rev. **B12**, 2297 (1975).
- [Aspnes 1980] D.E. Aspnes em *Handbook on Semiconductors*, ed. T. S. Moss (North Holland, Amsterdam 1980) p. 109.
- [Bassani 1975] F. Bassani, G.P. Parravicini e R. A. Ballinger, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon Press, New York, 1975).
- [Bastard 1981] G. Bastard, Phys. Rev. **B24**, 5693 (1981).
- [Bastard 1986] G. Bastard e J.A. Brum, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1625 (1986).
- [Bastard 1989] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, France 1989).
- [Bernard 1991] J.E. Bernard e A. Zunger, Phys. Rev. **B44**, 1663 (1991).
- [Bevk 1986] J. Bevk, J.P. Mannaerts, L.C. Feldman, B.A. Davidson, A. Ourmazd, App. Phys. Lett. **49**, 286 (1986).
- [Cardona 1966] M. Cardona e F.H. Pollak, Phys. Rev. **142**, 530 (1966).
- [Cardona 1969] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Solid State Physics Suppl. 11, eds. Seitz e Turnbull (Academic Press, New York 1969).
- [Cardona 1982] M. Cardona, em *Light Scattering in Solids II*, Topics in Applied Physics vol. 50, eds. M. Cardona e G. Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p. 19.
- [Cerdeira 1969] F. Cerdeira e M. Cardona, Solid State Commun. **7**, 879 (1969).
- [Cerdeira 1972] F. Cerdeira, J.C. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona, Phys. Rev. **B5**, 580 (1972).
- [Cerdeira 1984] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J.C. Bean, B. Blatogg, B.A. Wilson, Appl. Phys. Lett. **45**, 1138 (1984).
- [Cerdeira 1985a] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J. C. Bean, Phys. Rev. **B31**, 1202 (1985).
- [Cerdeira 1985b] F. Cerdeira, A. Pinczuk, T. H. Chiu, and W. T. Tsang, Phys. Rev. **B32**, 1390 (1985).

- Cerdeira 1989] F. Cerdeira, M. I. Alonso, D. Niles, M. Garriga, M. Cardona, E. Kasper, H. Kibbel, Phys. Rev. **B40**, 1361 (1989).
- Cerdeira 1990] F. Cerdeira, C. Vazquez-Lopez, E. Ribeiro, P. A. M. Rodrigues, V. Lemos, M. A. Sacilotti A. P. Roth, Phys. Rev. **B42**, 9480 (1990).
- Cerdeira 1993] F. Cerdeira, Brazilian Journal of Physics, **23**, 1 (1993).
- Cesar 1990] C. L. Cesar, M. N. Islam, R. D. Feldman, R. F. Austin, D. S. Chemla, L. C. West, A. E. DiGiovanni, Appl. Phys. Lett. **56**, 283 (1990).
- Chandrasekhar 1977] M. Chandrasekhar e F.H. Pollak, Phys. Rev. **B15**, 2127 (1977).
- Chang 1985] Y.C. Chang, J.N. Schulman, Phys. Rev. **B31**, 2069 (1985).
- Chelikowsky 1976] R. Chelikowsky e M.L. Cohen, Phys. Rev. **B14**, 556 (1976).
- Chemla 1983] D. S. Chemla, T. C. Damen, D. A. B. Miller, A. C. Gossard, W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **42**, 864 (1983).
- Chemla 1984] D. S. Chemla, D.A.B. Miller, P.W. Smith, A.C. Gossard, W. Wiegmann, IEEE J. Quantum Electron. **20**, 265 (1984).
- Ciraci 1988] S. Ciraci e I.P. Batra, Phys. Rev. **B38**, 1835 (1988).
- Colombo 1991] L. Colombo, R. Resta, S. Baroni, Phys. Rev. **B44**, 5572 (1991).
- Dafesh 1990] P.A. Dafesh, V. Arbet, K.L. Wang, App. Phys. Lett. **56**, 1498 (1990).
- Dafesh 1992] P.A. Dafesh e K.L. Wang, Phys. Rev. **B45**, 1712 (1992).
- Daunois 1978] A. Daunois e D.E. Aspnes, Phys. Rev. **B18**, 1824 (1978).
- Dharma-wardana 1990] M.W.C. Dharma-wardana, G.C. Aers, D.J. Lockwood, J.M. Baribeau, Phys. Rev. **B41**, 5319 (1990).
- Dow 1976] J. D. Dow em *Optical Properties of Solids: New developments*, ed. B. O. Seraphin (North Holland, Amsterdam 1976) p. 33.

- [Duggan 1987] G. Duggan, em *Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Device Applications*, eds. F. Capasso e G. Margaritondo, (North Holland, Amsterdam, 1987).
- [Eberl 1991] K. Eberl, W. Wegscheider, G. Abstreiter, J. Crystal Growth **111**, 882 (1991).
- [Enderlein 1969] R. Enderlein, R. Keiper, W. Tausenfreund, Phys. Stat. Sol. **33**, 69 (1969).
- [Froyen 1987] S. Froyen, D.M. Wood, A. Zunger, Phys. Rev. **B36**, 4547 (1987).
- [Froyen 1988] S. Froyen, D.M. Wood, A. Zunger, Phys. Rev. **B37**, 6893 (1988).
- [Garriga 1987] M. Garriga, M. Cardona, N. E. Christensen, P. Lautenschlager, T. Isu, K. Ploog, Phys. Rev. **B36**, 3254 (1987).
- [Glembocki 1987] O. J. Glembocki e B. V. Shanabrook, Superlattices and Microstructures **3**, 235 (1987).
- [Glembocki 1989] O. J. Glembocki e B. V. Shanabrook, Superlattices and Microstructures **5**, 603 (1989).
- [Gnutzmann 1974] U. Gnutzmann e K. Clausecker, Appl. Phys. **3**, 9 (1974).
- [Hull 1991] R. Hull e J. C. Bean em *Semiconductors and Semimetals*, Vol 33, ed. T. P. Pearsall (Academic Press, New York, 1991) p.1.
- [Humlíček 1989] J. Humlíček, M. Garriga, M. I. Alonso, and M. Cardona, J. Appl. Phys. **65**, 2827 (1989).
- [Hybertsen 1987] M.S. Hybertsen e M. Schlüter, Phys. Rev. **B36**, 9683 (1987).
- [Hybertsen 1988] M.S. Hybertsen, M. Schlüter, R. People, S.A. Jackson, D.V. Lang, T.P. Pearsall, J.C. Bean, J.M. Vandenberg, J. Bevk, Phys. Rev. **B37**, 10195 (1988).
- [Iikawa 1988a] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, P. Motisuke, A.P. Roth, R.A. Masut, Solid State Commun. **68**, 211 (1988).
- [Iikawa 1988b] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, P. Motisuke, M. A. Sacilotti, A. P. Roth, R. A. Masut, Phys. Rev. **B38**, 8473 (1988) e referências citadas.

- [Jaros 1990] M. Jaros, em *Semiconductors and Semimetals*, Vol 32, ed. T. P. Pearsall (Academic Press, New York, 1990) , p. 175.
- [Jusserand 1989] B. Jusserand e M. Cardona, em *Light Scattering in Solids V*, Topics in Applied Physics vol. 66, eds. M. Cardona e G. Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1989) p. 49.
- [Kane 1966] E. O. Kane em *Semiconductors and Semimetals*, vol 1, ed. R. K. Williardson e A. C. Beer (Academic Press, New York 1966) p. 75.
- [Kanellis 1987] G. Kanellis, Phys. Rev. **B35**, 746 (1987).
- [Kasper 1988] E. Kasper, H. Kibbel, H. Jorke, H. Brugger, E. Friess, G. Abstreiter, Phys. Rev. **B38**, 3599 (1988).
- [Kasper 1991] E. Kasper e F. Schäffer, em *Semiconductors and Semimetals*, Vol 33, ed. T. P. Pearsall (Academic Press, New York, 1991) , p. 223.
- [Kittel 1962] C. Kittel *Introduction to Solid State Physics* (John Willey & Sons, New York, 1962).
- [Kline 1968] J.S. Kline, F.H. Pollak, M. Cardona, Helv. Phys. Acta **41**, 968 (1968).
- [Laude 1971] L.D. Laude, F.H. Pollak, M. Cardona, Phys. Rev. **B3**, 2623 (1971).
- [Lockwood 1987] D.J. Lockwood, M.W.C Dharma-wardana, J.M. Baribeau, D.C. Houghton, Phys. Rev. **B35**, 2243 (1987).
- [Luttinger 1956] J.M. Luttinger, Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).
- [Ma 1991] Q.M. Ma e K.L. Wang, Appl. Phys. Lett. **58**, 1184 (1991).
- [Madelung 1982] *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, ed. O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol 17, Pt. a (Springer, New York, 1982).
- [Mailhiot 1986] C. Mailhiot e D.L. Smith, Phys. Rev. **B33**, 8360 (1986).
- [Marques 1992] G.E.Marques, A.M.Cohen, P.A.M.Rodrigues, F.Iikawa, P.Motisuke, F.Cerdeira, *Proceedings of the 19th International Conference on the Physics of Semiconductors*, no prelo.

- [Marzin 1990] J.Y. Marzin, J.M. Gérard, P. Voison, J.A. Brum, em *Semiconductors and Semimetals*, Vol 32, ed. T. P. Pearsall (Academic Press, New York, 1990) p.56.
- [Menczigar 1993] U. Menczigar, G. Abstreiter, J. Olajos, H. Grimmeiss, H. Kibbel, H. Presting, E. Kasper, *Phys. Rev.* **B47**, 4099 (1993).
- [Mendez 1981] E.E. Mendez, L.L. Chang, G. Landgren, R. Ludeke, L. Esaki, F.H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1230 (1981).
- [Mendez 1989] E. E. Mendez e F. Agulló-Rueda, *J. Lumin.* **44**, 223 (1989).
- [Miller 1982] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilemberger, P. W. Smith, A. C. Gossard, W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 679 (1982).
- [Miller 1985] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Woud, C. A. Burrus, *Phys. Rev.* **B32**, 1043 (1985).
- [Nelson 1987] D. F. Nelson, R. C. Miller and D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **B35**, 7770 (1987).
- [Osbourn 1986] G.C. Osbourn, *IEEE J. Quant. Electron.* **QE 22**, 1677 (1986).
- [Pan 1988] H. Pan, H. Shen, Z. Hang, F.H. Pollak, T.F. Kuech, J.C. Lee, T.E. Schlesinger, M.A. Shahid, *Superlatt. Microstruct.* **4**, 609 (1988).
- [Pan 1990] J. L. Pan, L. C. West, S. J. Walker, R. J. Malik, J. F. Walker, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 366 (1990).
- [Parayanthal 1986] P. Parayanthal, H. Shen, F. H. Pollak, O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook, W. T. Beard, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1261 (1986).
- [Pearsall 1986] T. P. Pearsall, F. H. Pollak, J. C. Bean, R. Hull, *Phys. Rev.* **B33**, 6821 (1986).
- [Pearsall 1987] T.P. Pearsall, J. Bevk, L. C. Feldman, J. M. Bonar, J. P. Mannaerts, A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 729 (1987).
- [Pearsall 1989a] T. P. Pearsall, *CRC Crit. Rev. Sol. St. Mat. Sci.* **15**, 551 (1989).
- [Pearsall 1989b] T.P. Pearsall, J.M. Vandenberg, R. Hull, J. M. Bonar, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2104 (1989).

- [Pearsall 1989c] T.P. Pearsall, J. Bevk, J.C. Bean, J. Bonar, J. P. Mannaerts, A. Ourmazd, Phys. Rev. **B39**, 3741 (1989).
- [People 1984] R. People, J. C. Bean, D. V. Lang, A. M. Sergent, H. L. Stormer, K. W. Wecht, R. T. Lynch, K. Baldwin, Appl. Phys. Lett. **45**, 1231 (1984).
- [People 1986] R. People e J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **48**, 538 (1986).
- [People 1987] R. People e S.A. Jackson, Phys. Rev. **B36**, 1310 (1987).
- [People 1990] R. People e S. K. Spitz, Phys. Rev. **B41**, 8431 (1990).
- [Pollak 1968] F. H. Pollak e M. Cardona, Phys. Rev. **172**, 816 (1968).
- [Pollak 1989] F. H. Pollak, Superlattices and Microstructures **6**, 203 (1989).
- [Pollak 1990] F. H. Pollak em *Semiconductors and Semimetals*, Vol 32, ed. T. P. Pearsall (Academic Press, New York, 1990) p.17.
- [Pollak 1991] F. H. Pollak, Superlattices and Microstructures **10**, 333 (1991).
- [Potter 1966] R.F. Potter, Phys. Rev. **150**, 562 (1966).
- [Ribeiro 1992] E. Ribeiro, F. Cerdeira, A.P. Roth, Phys. Rev. **B46**, 12542 (1992).
- [Renucci 1971] M.A. Renucci, J.B. Renucci, M. Cardona, *Proceedings of the Second International Conference on Light Scattering on Solids*, ed. M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1971). p.326.
- [Rodrigues 1992] P. A. M. Rodrigues, F. Cerdeira e J. C. Bean, Phys. Rev. **B46**, 15263 (1992).
- [Rodrigues 1993] P. A. M. Rodrigues, F. Cerdeira, M. Cardona, E. Kasper, H. Kibbel, Solid State Comm. **86**, 637 (1993).
- [Rowe 1970] J.E. Rowe e D. Aspnes, Phys. Rev. Lett. **25**, 162 (1970).
- [Saravia 1968] L.R. Saravia e D. Brust, Phys. Rev. **176**, 915 (1968).
- [Satpathy 1988] S. Satpathy, R.M. Martin, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. **B38**, 13237 (1988).
- [Schmid 1990a] U. Schmid, F. Lukeš, N. E. Christensen, M. Alouani, M. Cardona, E. Kasper, H. Kibbel, H. Presting, Phys. Rev. Lett. **65**, 1933 (1990).

- [Schmid 1990b] U. Schmid, N. E. Christensen, M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **65**, 2610 (1990).
- [Schmid 1990c] U. Schmid, N. E. Christensen, M. Cardona, Solid State Comm. **75**, 39 (1990).
- [Schmid 1991] U. Schmid, N. E. Christensen, M. Alouani, M. Cardona, Phys. Rev. **B43**, 14597 (1991).
- [Schmid 1992] U. Schmid, J. Humlíček, F. Lukeš, M. Cardona, H. Presting, H. Kibbel, E. Kasper, K. Eberl, W. Wegscheider, G. Abstreiter, Phys. Rev. **B45**, 6793 (1992).
- [Schulman 1985] J.N. Schulman, Y.C. Chang, Phys. Rev. **B31**, 2056 (1985).
- [Schwartz 1989] G. P. Schwartz, M. S. Hybertsen, J. Bevk, R. G. Nuzzo, J. P. Mannaerts, G. J. Gualtieri, Phys. Rev. **B39**, 1235 (1989).
- [Seraphin 1972] B. O. Seraphin em *Optical Properties of Solids*, ed. Abeles (North Holland, Amsterdam 1972).
- [Schneider 1992] H. Schneider, A. Fischer, K. Ploog, Phys. Rev. **B45**, 6329 (1992).
- [Shanabrook 1987] B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki, T. Beard, Phys. Rev. **B5**, 2540 (1987).
- [Shen 1986] H. Shen, P. Parayanthal, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, T. J. Drummond, J. N. Schulman, Appl. Phys. Lett. **48**, 653 (1986).
- [Shen 1987] H. Shen, S. H. Pan, F. H. Pollak, M. Dutta, T. R. AuCoin, Phys. Rev. **B36**, 9384 (1987).
- [Smith 1986] D.L. Smith e C. Mailhot, Phys. Rev. **B33**, 8345 (1986).
- [Smith 1990] D. L. Smith e C. Mailhot, Rev. Mod. Phys. **62**, 173 (1990).
- [Tejedor 1985] C. Tejedor, M.J. Calleja, F. Meseguer, E.E. Mendez, C.A. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. **B32**, 5303 (1985).
- [Theis 1988] W.M. Theis, G.D. Sanders, C.E. Leak, K.K. Bajaj, H. Morkoç, Phys. Rev. **B37**, 3042 (1988).
- [Underwood 1981] J.H. Underwood e T.W. Barbee, Jr, AIP Conference Proceedings *n*^o 75, 1981, p. 170.

- [Vazquez 1991] C. Vazquez-Lopez, E. Ribeiro, F. Cerdeira, P. Motisuke, M. A. Sacilotti, A. P. Roth, J. Appl. Phys. **69**, 7836 (1991) e referências citadas.
- [Van de Walle 1986] C. G. Van de Walle e R. M. Martin, Phys. Rev. **B34**, 5621 (1986).
- [Van de Walle 1987] C. G. Van de Walle e R. M. Martin, Phys. Rev. **B35**, 8154 (1987).
- [Van de Walle 1989a] C. G. Van de Walle e R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **62**, 2028 (1989).
- [Van de Walle 1989b] C. G. Van de Walle e R. M. Martin, Phys. Rev. **B39**, 1871 (1989).
- [Weinstein 1970] F. C. Weinstein, J. D. Dow, B. Y. Lao, Phys. Rev. **B4**, 1037 (1970).
- [Williardson 1972] *Semiconductors and Semimetals*, vol. 9, eds. R. K. Williardson and A. C. Beer (Academic Press, New York 1972). Este volume contém vários artigos de revisão sobre o tema.
- [Yin 1991] Y. Yin, D. Yan, F. H. Pollak, M. S. Hybertsen, J. M. Vandenberg, J. C. Bean, Phys. Rev. **B44**, 5955 (1991).
- [Yoo 1989] K. H. Yoo, L. R. Ram-Mohan and F. D. Nelson, Phys. Rev. **B39**, 12808 (1989).
- [Zachai 1990a] R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter, E. Kasper, H. Kibbel, Phys. Rev. Lett. **64**, 1055 (1990).
- [Zachai 1990b] R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter, E. Kasper, H. Kibbel, Phys. Rev. Lett. **64**, 2611 (1990).
- [Zucker 1984] J.E. Zucker, A. Pinczuk, D. Chernla, A. Gossard, W. Wiegmann, Phys. Rev. **B29**, 7065 (1984).