

Raman Ressonante em Superredes de
 $In_{0,22}Ga_{0,78}As/GaAs$ Tensionadas

Carlos Kazuo Inoki

Orientado pela Profa. Dra. Vólia L. Crivelenti

TESE APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
COMO PARTE DOS REQUISITOS À OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE
MESTRE EM FÍSICA.

UNICAMP, 1994

Este exemplar corresponde a versão final da tese de
Mestrado defendida pelo Sr. Carlos Kazuo Inoki
e aprovada pela banca examinadora,
24/02/97



Mamute

UNIDADE IFGW
 N.º CHAMADA:
 T/Unicamp
 In7r
 V. Ex.
 TOMBO B3/30520
 PROC. 281/97
 C ☐ D ☒
 PREÇO R. 11.00
 DATA 23/05/97
 N.º CPDC M. 000.97689-8

IF/3069

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

In7r

Inoki, Carlos Kazuo

Raman ressonante em superredes de
 $\text{In}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}/\text{GaAs}$ tensionados / Carlos
 Kazuo Inoki. -- Campinas, SP : s.n. , 1994.

Orientadora: Vólia L. Crivelenti.
 Dissertação (mestrado) - Universidade
 Estadual de Campinas, Instituto de Física
 "Gleb Wataghin".

1. Raman ressonante, Efeito de. 2. Superestrutura como material. I. Crivelenti, Vólia Lemos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Agradecimentos

Nestes anos muitas pessoas me ajudaram no trabalho de pesquisa, nos cursos de pós-graduação e nas horas de desespero. Agora chegou a hora de passar a limpo. Espero não esquecer de nenhum nome, e por favor me perdoem caso o nome de alguém fique fora desta pequena homenagem.

A Profa. Dr. Vólia L. Crivelenti pela dedicação na orientação, pela valiosa ajuda na redação da tese e pela amizade meus mais sinceros agradecimentos.

Aos companheiros de laboratório Edilson, Evaldo, Pedro, Flávio, César, Paulo de Tarso, Marcos, Rudson e Waldênio por terem tornado o trabalhar mais agradável.

Aos colegas da pós-graduação. Mané, Bajay, Marcão, Cássius, Fausto, Sandra e Critovão, pelo companheirismo nestes anos de pós-graduação. Apenas posso prometer que não esquecerei deles nos anos que virão.

Ao Prof. Dr. Fernando Cerdeira e ao Prof. Dr. Carlos Vázquez-López que me ajudaram muito no desenvolvimento de parte do trabalho, os meus agradecimentos.

Finalmente a Internet e ao pessoal do Centro de Computação que me faz lamentar ter que abandonar as facilidades oferecidas pelos computadores da Unicamp. ;-)

Abstract

Optical and x-ray measurements were performed on several $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ strained-layer superlattices. One of the superlattices was selected for pressure-induced Resonant Raman Scattering studies. The resonance conditions were attained by tuning the energy gaps of the material to the scattered light energy. Two resonant enhancements were observed for either the LO or the 2LO cross section. These enhancements correspond to the first transition energies in the barrier and well, respectively. As electronic states of both constituent layers produce resonance with the same phonon, it cannot be confined in either of these layers.

Triple resonance conditions yielded well defined maxima in the 2LO profile. In order to determine the superlattice for which the triple resonance conditions held, we performed a previous characterization of the samples. This characterization included photoreflectance measurements and analysis in terms of built-in fields. The results delivered the heavy-hole and light-hole energies of our interest. A calculation of these levels were performed simultaneously. One of the parameters in this calculation was the strain in each constituent layer. The strains were measured in the E_1 , $E_1 + \Delta_1$, energy region of $GaAs$. This determination is particularly effective for $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ superlattices.

Resumo

Medidas ópticas e de raios-x foram feitas em diversas superredes tensionadas de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ para diferentes composições da liga. Uma das superredes foi selecionada para o estudo por Espalhamento Raman Ressonante induzido por pressão. A condição de ressonância foi obtida por meio de sintonia da energia de gap do material com energia da luz espalhada. Dois máximos foram observados tanto na seção de choque de LO como na de 2LO. Estas ressonâncias correspondem a energia da primeira transição na barreira e no poço, respectivamente. Como os estados eletrônicos de ambas as camadas constituintes produzem ressonância com o mesmo fônon, este não pode estar confinado em nenhuma destas camadas.

O efeito de tripla ressonância resulta em máximos bastante pronunciados no perfil ressonante de 2LO. No sentido de determinar a superrede para a qual a condição de tripla ressonância ocorre, foi feita uma caracterização prévia das amostras. Esta caracterização incluiu medidas de fotorefletância e a análise em termos de campos elétricos intrínsecos. Os resultados forneceram as energias de buraco-pesado e de buraco-leve, que eram de nosso interesse. Um cálculo destes níveis foi realizado simultaneamente. Um dos parâmetros para este cálculo era a tensão em cada uma das camadas constituintes. A tensão foi medida utilizando resultados de fotorefletância na região de energia E_1 e $E_1 + \Delta_1$ do $GaAs$. Este método é particularmente útil para superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

Publicações

- C.K. Inoki, E. Ribeiro, V. Lemos, F. Cerdeira, P. Finnie e A.P. Roth, “*Simultaneous Observation of Stark-Wannier and Franz-Keldysh Regimes for Different Types of Carriers in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ Superlattices*”, Phys. Rev. B **49**, 2246 (1994) (Rapid Communications).
- C.K. Inoki, V. Lemos, F. Cerdeira, C. Vásquez-López, “*Strain Determination in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ Strained-Layer Superlattices by Photomodulated Reflectance*”, J. Appl. Phys. **73**, 3266 (1993).
- V. Lemos, C.K. Inoki, F. Cerdeira, T. Ritter e B.A. Weinstein, “*Pressure-Induced Resonant Raman Scattering in an $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ Strained-Layer Superlattices*”, Solid State Commun. **84**, 1011 (1992).

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Abstract	iii
Resumo	iv
Publicações	v
1 Introdução	1
2 Métodos Experimentais	5
2.1 Introdução	5
2.2 Descrição das amostras	5
2.3 Técnicas experimentais	6
3 Caracterização das amostras	12
3.1 Introdução	12
3.2 Análise das amostras usando difração de raios-x	12
3.3 Caracterização óptica por técnica de luminescência a baixa temperatura . .	18
3.4 Determinação do perfil de tensões nas superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. .	26
3.4.1 Resultados e discussões	31
3.5 Estados eletrônicos em superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$	39
3.5.1 Efeitos de campo elétrico e forma de linha	39
4 Espalhamento Raman ressonante em superrede	50
4.1 Introdução	50
4.2 Método para produzir ressonância.	51

4.3	Seleção da amostra	51
4.4	Discussão	52
5	Conclusões	61
A	O Espalhamento Raman Ressonante	63
A.1	Introdução	63
A.2	Teoria Microscópica	65
A.3	Espalhamento Raman de Segunda Ordem em Semicondutores Tetraédricos.	76
B	Espectroscopia de Modulação	80
C	Modelo da Função Envelope	86
	Bibliografia	95

Lista de Tabelas

2.1	Características das amostras de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$	6
3.1	Características das amostras de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Os valores experimentais foram obtidos por medidas de “X-Ray Rocking Curves” (XRRC).	15
3.2	Posição, E_i e largura, Γ_i a meia altura dos picos de fotoluminescência medidos para todas as amostras. Os ajustes foram realizados com gaussianas por meio de um programa de ajuste por mínimos quadrados. Alguns picos foram com 2 ou até 3 gaussianas.	21
3.3	Tensor de tensão de cisalhamento, razão entre a deformação no plano e perpendicular ao plano (Γ) e o parâmetro β da eq. (3.12) para diferentes orientações de substrato. Aqui $C = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$	28
3.4	Constantes de elasticas e os potenciais de deformação do elétron e do fônon pra $GaAs$ “bulk”.	29
3.5	Parâmetros α_i definido da equação (3.16), definindo os deslocamentos em energia da transição E_1 para o i -ésimo vale para cada diferente orientação de substrato.	30
3.6	Valores numéricos para $GaAs$ “bulk” das constantes α , β e Γ definidos nas tabelas 3.3 e 3.5. Estes valores foram calculados usando os potenciais de deformação e constantes elásticas listados na tabela 3.4	31
3.7	Resultados de medidas de Raman e fotorefletância para as superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$	38
3.8	Valores de energia das transições obtidos das medidas de fototransmissão a 77 K pra as amostras SL1, SL2 e SL3. $E_{hh}(i)$ ($i = -1, 0, 1$) são as transições de SWL do buraco pesado e E_{lh} é para a transição de buraco leve.	45

4.1 Regras de seleção para o espalhamento Raman para diversas orientações de substrato. Na notação utilizada para denotar a configuração experimental, $Z(XY)\bar{Z}$ por exemplo, indica que o laser foi incidido na direção $\hat{z}$ do cristal com polarização ao longo do eixo $\hat{x}$, enquanto que a luz espalhada foi coletada em retro-espalhamento e com polarização $\hat{y}$ 53

Lista de Figuras

2.1	Diagrama para uma montagem experimental de espalhamento Raman ou fotoluminescência.	8
2.2	Montagem experimental para fotorefletância ou transmissão modulada. Para a experiência de transmissão modulada, a lente e o detetor são posicionados de maneira a recolher a luz transmitida através da amostra.	9
2.3	Espectros de espalhamento Raman tomados com fotomultiplicadora (a) e array de diodo (b).	11
3.1	Perfil de potencial ao longo do eixo de crescimento de uma superrede. . . .	13
3.2	“ Rocking curve” da amostra SL1. (a) mostra o perfil obtido experimentalmente, enquanto que (b) e (c) são os obtidos por simulação numérica para ajuste experimental e usando parâmetros nominais, respectivamente.	16
3.3	“ Rocking curve” da amostra SL2. (a) mostra o perfil obtido experimentalmente, enquanto que (b) e (c) são os obtidos por simulação numérica.	17
3.4	“ Rocking curve” da amostra SL3. (a) mostra o perfil obtido experimentalmente, enquanto que (b) e (c) são os obtidos por simulação numérica.	19
3.5	Espectros de fotoluminescência para amostras de <i>GaAs</i> “bulk”, SL1, SL1A e SL1B tomados a temperatura de 2 K.	22
3.6	Espectros de fotoluminescência para amostras de <i>GaAs</i> “bulk”, SL2, SL2A e SL2B tomados a temperatura de 2 K.	24
3.7	Espectros de fotoluminescência para amostras de <i>GaAs</i> “bulk”, SL3, SL3A e SL3B tomados a temperatura de 2 K.	25
3.8	Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente para as amostras de <i>GaAs</i> , SL1 e SL1B.	32

3.9	Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente para as amostras de <i>GaAs</i> , SL2 e SL2B.	33
3.10	Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente para as amostras de <i>GaAs</i> , SL3 e SL3B.	34
3.11	Fotorefletância de amostras de <i>GaAs</i> , SL1 e SL1B a 300 K para a região da transição E_1	35
3.12	Fotorefletância de amostras de <i>GaAs</i> , SL2 e SL2B a 300 K para a região da transição E_1	36
3.13	Fotorefletância de amostras de <i>GaAs</i> , SL3 e SL3B a 300 K para a região da transição E_1	37
3.14	Os espectros de fototransmissão para a amostra SL1 tomados com diversas magnitudes de modulação são mostrados nesta figura. A modulação introduzida pelo laser de <i>He-Ne</i> é atenuada com diversos filtros de densidade óptica neutra. O primeiro espectro acima mostra o espectro tomado sem atenuação (~ 2 mW). O número a direita indica a amplitude da modulação normalizada em relação a potência não-atenuada.	40
3.15	Fototransmissão para a amostra SL1 utilizando um laser DC para provocar alterações no campo elétrico intrínseco da superrede.	42
3.16	Espectros de fototransmissão da amostra SL1 obtido a 77 K ajustados por (a) TDLS e (b) FDLS de gaussiana.	44
3.17	Espectro de fototransmissão obtido para a amostra SL1 a 77 K. Para (a) observa-se a estrutura correspondente a transição de buraco-pesado. O ajuste é feita com TDLS. As três setas indica a energia dos três picos que origina a estrutura. Elas são associadas a SWL e o figura inserido nela [acima de (a)] representa um ajuste dessas três estruturas. Em (b) tem-se a região espectral correspondente a transição de buraco-leve. As estruturas observadas são associadas a FKO e o ajuste dos máximos e mínimos são mostrados na figura inserida acima de (b).	46

3.18 Espectro de fototransmissão obtido para a amostra SL2 a 77 K. Para (a) observa-se a estrutura correspondente a transição de buraco-pesado. O ajuste é feita com TDLS. As três setas indica a energia dos três picos que origina a estrutura. Elas são associadas a SWL e o figura inserido nela [acima de (a)] representa um ajuste dessas três estruturas. Em (b) tem-se a região espectral correspondente a transição de buraco-leve. As estruturas observadas são associadas a FKO e o ajuste dos máximos e mínimos são mostrados na figura inserida acima de (b). 47

3.19 Espectro de fototransmissão obtido para a amostra SL3 a 77 K. Para (a) observa-se a estrutura correspondente a transição de buraco-pesado. O ajuste é feita com TDLS. As três setas indica a energia dos três picos que origina a estrutura. Elas são associadas a SWL e o figura inserido nela [acima de (a)] representa um ajuste dessas três estruturas. Em (b) tem-se a região espectral correspondente a transição de buraco-leve. As estruturas observadas são associadas a FKO e o ajuste dos máximos e mínimos são mostrados na figura inserida acima de (b). 48

4.1 Diagrama para o processo de tripla ressonância [7]. 52

4.2 Espectros de Raman ressonante de primeira ordem em diversas pressões. . . 54

4.3 Espectros de Raman ressonante de segunda ordem em diversas pressões. . . 56

4.4 Intensidades relativas dos picos LO e 2LO de Raman ressonante sintonizados por pressão. Para LO a linha é apenas para auxiliar a visualizar a ressonância. 57

4.5 Fotorefletância para a amostra SL3 a temperatura ambiente. A linha sólida representa o ajuste abtido por FDLS. 58

4.6 Dependência dos estados de buraco leve no poco (linha tracejada) e do *GaAs* da barreira (linha sólida) com a pressão. 59

4.7 Processo de espalhamento “outgoing” para superredes [20] 60

A.1 Representação gráfica dos processos Raman; (a) um processo Raman generalizado; (b) os dois processos básicos do Raman, Stokes a anti-Stokes; (c) um processo simples de ressonância; (d) processo de ERR simples generalizado; (e) processo de ERR-Duplo [55] 69

A.2	Diagramas de espalhamento de primeira a segunda ordem com suas respectivas expressões para o elemento de matriz e exemplos de transição em semicondutores. E_i com $i = 1, 2, 3, 4$ denota os estados intermediários, $\vec{P}$ o operador de momento e $H_{EL}^{(1)}$ e $H_{EL}^{(2)}$ são as interações elétron-um-fônon e elétron-dois-fônons, respectivamente [62]	78
B.1	No alto da figura está representado um espectro de refletividade R para o $GaAs$; no meio a sua derivada com respeito a energia; e abaixo um espectro de eletrorefletância a baixo campo [41]	82
B.2	Um resumo do espectro óptico de modulação para pontos críticos de 1-, 2- e 3-dimesões [66]	83
B.3	Acima, o diagrama da parte imaginária da função dielétrica expressa um processo de modulação de tensão uniaxial, onde existe conservação de simetria translacional. Abaixo se observa o processo de modulação do campo elétrico [66]	84
C.1	Estrutura de banda do $GaAs$. O topo da BV é tomado como o zero de energia [64]	87
C.2	Estrutura de banda do $InAs$. O topo da BV é tomado como o zero de energia [64]	88
C.3	Perfil das bandas de condução (BC) e de valência (BV) em uma superrede ou em poços quânticos múltiplos.	89
C.4	Comparação entre as dispersões entre $GaAs$ e $AlAs$ calculados pelo método “tight-binding” empírico (linha cheia) e pelo modelo de Kane (linha tracejada) [17]	91
C.5	A BV e BC de semicondutores tipo D ou “zinc-blende” para o cristal não-tensionado e tensionados [39]	93

Capítulo 1

Introdução

Nesta metade do século, o silício em especial, tem desempenhado um papel fundamental na atual sociedade. Períodos históricos são muitas vezes classificadas em termos de suas características. Esta atual época é classificada muitas vezes como a era da comunicação ou do silício. Isso vem do fato que dispositivos semicondutores, a maioria baseada em silício estabeleceram uma nova ordem mundial. É impossível imaginar uma sociedade como a nossa desprovida da tecnologia de semicondutores, que está presente em todas as partes. No início dos anos 70 começou a se desenrolar uma nova revolução científica. A possibilidade de se criar materiais com propriedades desenhadas para desempenhar tarefas específicas. Junto com o aperfeiçoamento de técnicas de crescimento de cristais por epitaxia, permitiram desenvolver estas novas estruturas semicondutoras. Estas novas estruturas, como a superrede e o poços quânticos, são crescidos por epitaxia de feixe molecular, o que permite um controle sobre o crescimento do cristal em monocamadas atômica. Nessas estruturas a dimensão é da coerência do elétron, então, efeitos quânticos antes estudados em livros textos podem ser observados em laboratório por exemplo. O confinamento de portadores nos poços de potenciais criados pelo descasamento das bandas na interface entre os materiais criam gases de elétrons quase-bidimensionais nos poços quânticos. Esse gás tem por característica apresentar novas propriedades não observadas na natureza. Isso inaugura uma nova física, a física de baixa dimensionalidade. Com as propriedades vibracionais destes sistemas ocorrem fenômenos tão exóticos quanto.

Em geral os modos vibracionais ópticos são confinados nas camadas da superrede. Isto resulta devido ao fato de que os materiais constituintes em “bulk” apresentam curvas de dispersão bem separadas, como no caso típico de superredes de $GaAs/AlAs$, $GaAs/AlGaAs$

ou *Ge/Si*. Evidências do confinamento de fônons nestas superredes são o aparecimento de modos adicionais dado a multiplicidade da cela primitiva introduzida pela nova periodicidade da superrede [1,2]. A descrição matemática para fônons confinados é de ondas estacionárias. As condições de contorno nas interfaces (deslocamento mecânico nulo) não são satisfeitas simultaneamente para a função seno ou cosseno, introduzindo uma seleção de paridade. Em materiais não-polares (tais como *Si*, *Ge*, etc), a interação elétron-fônon é tipo potencial de deformação, proporcional ao deslocamento. Para funções pares as componentes $z > 0$ e $z < 0$ do deslocamento se anulam para transições entre estados eletrônicos de mesma paridade. Assim, modos Raman confinados de ordem par são proibidos. De fato, apenas modos de ordem ímpar foram observados em superredes baseadas em sistemas Ge_nSn_m [3].

Em contraste, quando os constituintes da superrede são materiais polares (por exemplo, *GaAs*, *AlAs*, etc), campos eletrostáticos de longo alcance introduzem efeitos macroscópicos. Para descrever o comportamento destes sistemas, condições de contorno eletrostáticas são também consideradas [2]. A parceria das condições mecânica e eletrostática é facilmente compreendida examinando resultados experimentais. O espalhamento Raman por fônons longitudinais ópticos se processa seja por acoplamento via potencial de deformação, seja por interação Fröhlich. Se a superrede foi crescida em substrato (001), estas contribuições são selecionadas por geometria de espalhamento, a primeira correspondendo a polarizações cruzadas e a segunda a polarizações paralelas. Desta forma, a experiência revela modos de ordem par ou ímpar seletivamente, dependendo da configuração de espalhamento [4].

A observação destes modos confinados é dificultada pela pequena dispersão, bem como a predominância do modo principal. A detecção é facilitada em condições de ressonância que produz um aumento na intensidade espalhada que em alguns sistemas atinge várias ordens de grandeza. Efeitos ressonantes ajudam no entendimento dos modos confinados em detalhes [5,6,7], inclusive em condições de campo magnético [8] ou elétrico [9]. Além disso, apenas em ressonância é possível a observação dos modos de interface em estruturas polares [5,6,7]. Estes modos não podem ser identificados em termos de localização, dado a que o modo de interface puro se propaga perpendicular a direção de crescimento da superrede [2].

O confinamento de fônons pode ocorrer também devido a diferenças de massas atômicas, mesmo quando houver superposição nas curvas de dispersão dos constituintes. Isto ocorre, por exemplo, em superredes de *InAs/GaSb* [10]. Neste caso, seja a interface de *InSb* ou *GaAs*, a massa reduzida difere consideravelmente da massa dos constituintes. Em resumo,

era aceito que as vibrações da rede eram confinadas a uma ou outra camada distinta da superrede.

Para a superrede deste trabalho em particular, $InGaAs/GaAs$, um único pico foi observado no espectro Raman na região de frequência do fônon logitudinal do $GaAs$. Tentativas de observar separação de modos (tipo $GaAs$) localizados nas camadas diferentes por aumento de resolução, mesmo a baixas temperaturas ($T=10$ K) não tiveram sucesso [11].

A interpretação proposta para este pico era a coincidência em frequência do fônon confinado na camada de $GaAs$ com aquele confinado na camada de $InGaAs$ [12]. Esta coincidência seria fruto de uma concorrência entre efeito de composição e tensão nas camadas [13,14].

Aqui é mostrado que não há qualquer efeito de confinamento de fônons longitudinais ópticos (LO) em superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, até $x \simeq 0,22$. Este, constitui o primeiro exemplo de fônons estendidos em superredes [15]. Para atingir este objetivo foi necessário satisfazer condições de ressonância tripla em espalhamento Raman [16]. Tais condições levam a um aumento ressonante adicional na intensidade espalhada por fônons acoplados a transições eletrônicas do poço de potencial. Em particular, foram observados dois máximos para cada perfil ressonante, sendo que o segundo máximo de intensidade 2LO é bastante pronunciado devido ao efeito de tripla ressonância. A amostra foi selecionada de tal forma a que diferença entre os níveis de buraco-pesado e leve coincidisse com a energia equivalente a de dois fônons LO. Estes níveis foram determinados experimentalmente através de medições de fotorefletância e também usando o modelo de função envelope [17]. A completeza do cálculo exige o conhecimento das tensões nas camadas como parâmetro de entrada. Um novo método de medir tensão foi desenvolvido por nós, baseado em medições de refletividade modulada na região de energia E_1 e $E_1 + \Delta_1$ do $GaAs$ [18]. Este método tem uma série de vantagens em relação aos métodos alternativos baseados em medições Raman ou difração de raio-x. A principal delas é que os parâmetros de alimentação dos cálculos são para $GaAs$, que são muito bem conhecidos. A restrição do método é que se aplica apenas a esta particular superrede de $InGaAs/GaAs$. Porém, ele representa uma contribuição importante no sentido de melhor caracterização deste tipo de superrede. Inclusive, localmente no IFGW/Unicamp, onde foi instalado uma máquina de crescimento "Chemical Beam Epitaxy" (CBE), especialmente para superredes de $InGaAs/GaAs$, o método será de grande utilidade.

Para interpretar os resultados de espalhamento Raman ressonante, foram utilizados os

coeficientes de pressão de Goñi e colaboradores [19], para as energias de transição de buraco pesado. Nossos resultados de medidas de fotorefletância a temperatura ambiente e pressão atmosférica, associados a estes coeficientes, permitiram estabelecer o comportamento da transição de buraco pesado no poço ($InGaAs$) e na barreira ($GaAs$). Estas energias, levadas em um gráfico em função de pressão cruzam as linhas de energia dos fônons exatamente nas posições dos máximos ressonantes. Isto significa que o mesmo fônon sofre ressonância tanto com os níveis de poço quanto com aqueles da barreira. Portanto o fônon não está confinado a qualquer das camadas mas se estende por toda a superrede. Então, não há quantização do vetor de onda ao longo do eixo de crescimento da superrede e consequentemente não deve haver uma série de linhas Raman adicionais, mas apenas uma. Esta superrede é um exemplo em que o fônon se comporta como em material “bulk” e o elétron é confinado.

É necessário salientar que a ressonância observada neste trabalho é tipo “outgoing”, isto é, ocorre com a luz espalhada predominantemente. Esta predominância tem sido interpretada sistematicamente em termos de espalhamento assistido por defeitos de interface [20,9].

Como um subproduto não intensional deste trabalho, foram estudados efeitos de campos intrínsecos em superredes de $In_{0,19}Ga_{0,81}As/GaAs$ [21]. Para isso, medições de fototransmissão modulada foram realizadas a 77 K na região de energia de transições no poço. A análise dos resultados permitiu estabelecer dois regimes de campos elétricos efetivos numa mesma superrede para diferentes dispersões de minibanda. a estrutura da superrede estudada é tal que a dispersão de minibanda para o buraco pesado (4 meV) resulta um campo efetivo (f) característico de estados de Wannier-Stark ($f > 0,3$). Por outro lado, baseado em efeitos de alinhamento de bandas é impossível inferir que o estado de buraco leve não é confinado. Grandes dispersões podem induzir campos efetivos pequenos, ($f \ll 1$), ao qual o portador está sujeito no regime de campo médio, de Franz-Keldysh. Então a observação de oscilações Franz-Keldysh pode ser uma evidência do alinhamento das bandas. De fato, nossos resultados experimentais mostram sempre oscilações Franz-Keldysh no espectro de transmissão na região de transição envolvendo buraco leve. Portanto eles constituem uma evidência direta do efeito de alinhamento de bandas e um comportamento de superrede tipo II para o buraco leve.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 Introdução

A espectroscopia óptica é uma técnica muito valiosa para o estudo de semicondutores. Ela apresenta muitas vantagens sobre outras técnicas, como a versatilidade e a rapidez. Existem inúmeras técnicas de espectroscopia, dentre elas a espectroscopia Raman, a fotoluminescência e a refletividade modulada. Estas três foram as técnicas utilizadas neste trabalho para o estudo superredes de *InGaAs/GaAs*. A espectroscopia Raman fornece tipicamente informações das propriedades vibracionais do material, enquanto que a fotoluminescência e a refletividade modulada ou fotoreletância acessa as propriedades eletrônicas. Cada uma destas técnicas é complementar a outra, e destes resultados é possível uma análise que esteja solidamente fundamentada nestas diferentes técnicas.

2.2 Descrição das amostras

Heteroestruturas como superrede (SL) e poços quânticos múltiplos (MQW) são crescidas em geral por técnicas de MBE. As amostras utilizadas neste estudo foram crescidas por este método sobre um substrato de *GaAs* semi-isolante. Uma camada de “buffer” de *GaAs* de 0,1 μm , nominalmente semi-isolante, foi depositada para garantir uma superfície perfeita para o crescimento das camadas alternadas de *GaAs* e da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Na tabela 2.1 estão listados os valores nominais das características de cada uma das amostras estudadas. As superredes deste trabalho foram crescidas por S. Subbanna, “Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, Santa Barbara”, e gentilmente cedidas

Tabela 2.1: Características das amostras de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

amostra	períodos	nominal		
		l_1 (Å)	l_2 (Å)	x (%)
SL1	30	70	140	13,5
SL1A	30	70	140	13,5
SL1B	30	70	140	13,5
SL2	30	70	140	19,5
SL2A	30	70	140	21,5
SL2B	30	70	140	19,5
SL3	30	70	140	24,0
SL3A	30	70	140	24,0
SL3B	30	70	140	22,5

pelo Prof. Dr. B.A. Weinstein.

A amostras SL1, SL2 e SL3 foram crescidas sobre substratos com orientação [001]. As outras amostras foram crescidas em substratos com orientação [11 $\bar{2}$]. Os substratos com orientação [11 $\bar{2}$] são obtidos comercialmente e polidos dos dois lados (A e B). No processo de polimento a superfície (112)A é mais difícil de polir que (112)B [22]. Estudos da morfologia de amostras crescidas nestas duas superfícies revelam que as amostras crescidas sobre uma superfície (112)B apresenta uma densidade menor de defeitos que para (112)A. As duas orientações diferem na escolha do plano de átomos que compõe a interface. Crescimento em planos (112) são importantes porque permitem uma deposição de melhor qualidade sobre substratos de Si que a tradicional direção [001]. Existem duas possibilidades: superfícies (112)A, nas quais os locais de simetria disponíveis nas ligações duplas são elementos doadores. A situação é reversa para superfícies (112)B, isto é, as ligações duplas livres são para aceitadores.

2.3 Técnicas experimentais

Nesta seção serão discutidos os procedimentos experimentais para caracterizar as amostras. Este objetivo foi atingido utilizando difração de raio-x, espectroscopia de fotoluminescência, refletividade e transmissão moduladas e espectroscopia Raman.

A fotoluminescência é uma técnica muito difundida para se caracterizar semicondutores.

Neste trabalho ela foi utilizada basicamente para obter informações sobre a qualidade da amostra. Na fotoluminescência a amostra é excitada por um laser, e a luz espalhada resultante dessa excitação é analisada por um espectrômetro. O processo da fotoluminescência consiste basicamente de elétrons sendo excitados pela radiação incidente. Os fótons incidentes tem em geral energia muito maior que a energia do gap. Então o elétron é espalhado por diversos processos (emitindo fônons por exemplo) até chegar ao fundo da banda de condução, onde permanece por um tempo considerável até recombinar com o buraco da banda de valência. Numa SL ou QW isso coincide com a transição entre o primeiro nível de buraco pesado e a banda de condução. A qualidade da amostra está ligada com a largura a meia altura do pico correspondente a essas transições [23]. Quanto menor a largura de linha melhor é a qualidade da amostra. Essa é uma regra empírica para atestar a qualidade de uma amostra por fotoluminescência. Uma montagem experimental para fotoluminescência é muito simples comparada com um equipamento para espalhamento Raman. Em Raman, a resolução do espectrômetro deve ser suficiente para separar deslocamentos em frequência da ordem de 1 cm^{-1} ou menor. Porém o diagrama de uma montagem para espalhamento Raman e fotoluminescência é similar diferindo apenas por este detalhe e geometria que deve ser escolhida convenientemente para uma experiência Raman.

Medidas de fotoluminescência foram realizadas a $T = 2\text{ K}$, dentro de um criostato de *He*. A excitação foi feita com a linha $514,5\text{ nm}$ de um laser de Ar^+ da Spectra Physics a uma potência muito baixa (da ordem de 1 mW) para evitar efeitos indesejáveis na medida. A aquisição do espectro foi feita empregando um microcomputador. Uma fotomultiplicadora tipo S1 foi utilizada para detectar a fotoluminescência. Esse tipo de fotomultiplicadora é indicada para esse tipo de medida devido a sua resposta ser ótima na região de infravermelho, que é onde se observa a maioria das estruturas em materiais desse tipo.

Medidas de fotorefletância e transmissão moduladas foram tomadas para identificar as transições eletrônicas. Foram realizadas medidas a temperatura ambiente e a 77 K , esta última utilizando um criostato de N_2 . Um laser de *He-Ne* de baixa potência (Oriel) foi empregado para modulação e a luz de uma lâmpada de Tungstênio filtrada por um espectrômetro Spex como feixe de prova. A radiação do laser de *He-Ne* foi transformada em forma de pulsos por utilização de um “chopper”, a uma frequência de 200 Hz . Essa frequência é escolhida de forma que não coincida com a frequência da rede elétrica ou os seus harmônicos. Um detector de *Si* associado um amplificador “lock-in” PAR-124 serviu ao propósito de detecção. O “lock-in” é um dispositivo capaz de separar um sinal modulado

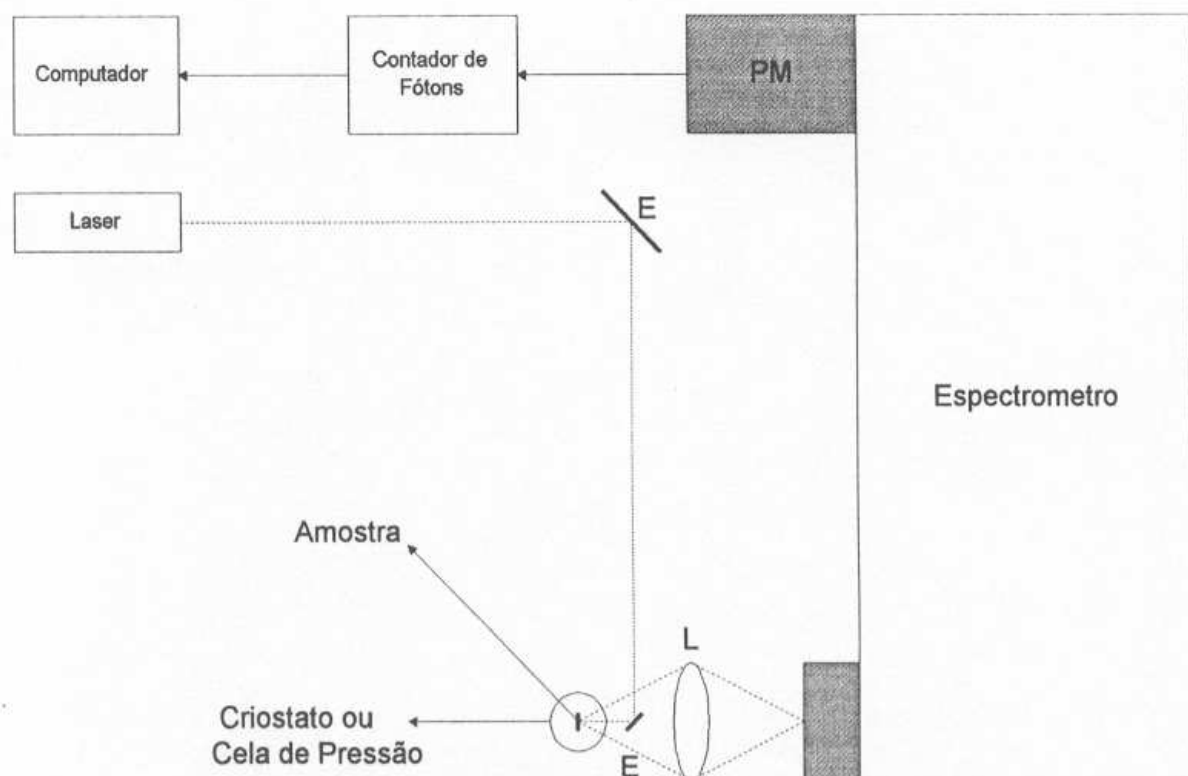


Figura 2.1: Diagrama para uma montagem experimental de espalhamento Raman ou fotoluminescência.

de um fundo de ruído. A luz refletida ou transmitida através da amostra é selecionada por meio de um filtro passa-baixa antes de chegar ao detector. Isso é necessário para evitar que a radiação espúria do laser chegue ao detector junto com o sinal. A luz do laser é indesejada porque gera um enorme ruído de fundo que é diversas ordens de grandeza maior que o sinal. Um esquema da montagem experimental é mostrado na figura (2.2). Nesta experimento obtém-se simultaneamente ΔR e R ou ΔT e T e a divisão é feita através de um programa de computador.

Os princípios teóricos para descrição do fenômeno de fotoreletância (ou da transmissão modulada) estão no apêndice B deste trabalho. Neste trabalho, a fotoreletância foi utilizada também como um método alternativo a medidas de espalhamento Raman na determinação dos estados de tensão entre as camadas [18]. O método baseado em espalhamento Raman para determinar a tensão biaxial entre as camadas vem sendo utilizada tradicionalmente para deposições no plano (001) [24]. Publicações recentes relatam a extensão a outras direções de crescimento, bem como o aperfeiçoamento do método por estatística de

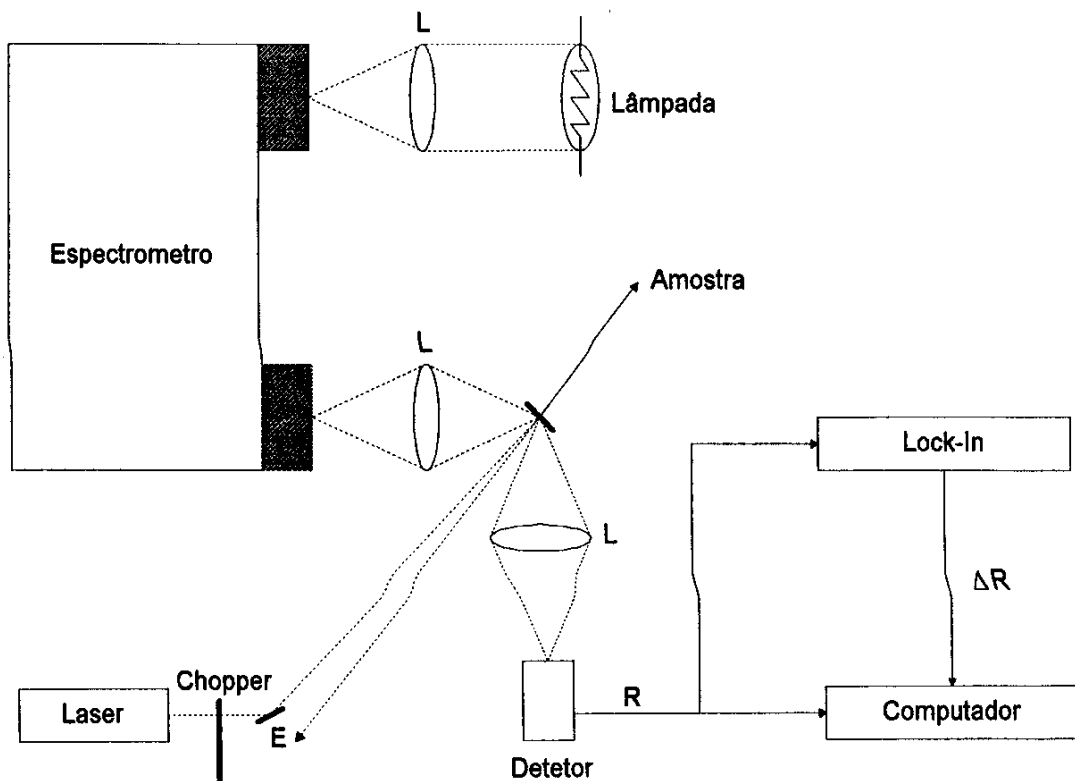


Figura 2.2: Montagem experimental para fotorefletância ou transmissão modulada. Para a experiência de transmissão modulada, a lente e o detector são posicionados de maneira a recolher a luz transmitida através da amostra.

mapeamento de superfície [13] A excitação foi feita com um laser de Ar^+ da Spectra Physics, com a linha 514,5 nm, e analisada com um espectrômetro duplo Spex 1401. A detecção do espectro de espalhamento Raman foi feita com uma fotomultiplicadora FW-130 que tem uma resposta tipo S20.

Medições de Espalhamento Raman Ressonante (ERR) em condição de altas pressões hidrostáticas foram realizadas a temperatura ambiente. Um dispositivo conhecido como “Diamond Anvil Cell” (DAC) foi utilizado para se alcançar pressões até cerca de 20 GPa. O interesse em se estudar propriedades ópticas nestas condições está no fato de que variando-se a pressão provoca-se uma variação na disposição dos átomos do material, suficiente para causar uma enorme mudança na estrutura de bandas. A variação da temperatura não serve para este propósito, pois o deslocamento produzido nas bandas é muito pequeno. Em *GaAs*, por exemplo, a variação da temperatura entre 300 K e 2 K provoca um

deslocamento na energia do “gap” fundamental de quase 40 meV, enquanto que a aplicação de ~ 10 GPa permite alcançar um deslocamento de mais de 100 meV. A pesquisa a altas pressões hidrostáticas representa um grande desafio, pois apenas se consegue estas condições em volumes muito pequenos, exigindo micromanipulação. Detalhes da tecnologia em altas pressões podem ser obtidas na tese de mestrado de R. Mei [25]. A célula de alta pressão (DAC) é um sistema mecânico onde uma pequena cavidade é pressionada entre dois diamantes. Esta cavidade é criada em uma pequena gaxeta de um material resistente (aço inox por exemplo) prensado entre os dois diamantes. É nesta cavidade, cujas dimensões são da ordem de 100 μm , que a amostra é carregada num meio que garanta uma distribuição uniforme de forças. Esse meio é geralmente uma mistura de dois alcoois (metanol e etanol na proporção de 4:1), que se cristaliza apenas para pressões muito altas. Os diamantes que servem para criar essa pressão também funcionam como janelas ópticas.

A montagem experimental de ERR não difere muito daquela para medidas fora de ressonância. Lasers sintonizáveis (laser de corante ou de estado sólido, Safira-Ti) são usados para excitar a amostra, produzindo a ressonância com os estados eletrônicos. Porém, neste estudo, a pressão foi utilizada para produzir a ressonância. Como a pressão causa um deslocamento das bandas de energia é possível produzir ressonância modificando-se as energias e mantendo a linha de excitação fixa. Em nossa experiência de ERR foi utilizada a linha 647,9 nm de um laser de Kr^+ . A detecção foi feita por um analisador multicanal “Optical Multichannel Analyser” (OMA). Este pertence a uma categoria novos de detetores semicondutor a base de múltiplos elementos. A maior vantagem sobre os detetores convencionais, “single channel”, é registrar simultaneamente uma larga faixa de espectro. Esta capacidade resulta num aumento da Razão Sinal/Ruído (RSR) e considerável redução no tempo de análise. Além disso, suas características de armazenagem em energia, permitem integração de sinais muito fracos por longos períodos de tempo. Como consequência, podem ser usados em aplicações antes impossíveis com o uso de detetores convencionais.

Um exemplo particular de redução de tempo de análise e aumento de RSR pode ser apreciado por comparação dos espectros mostrados nas figura (2.3) (a) e (b). Ambos os espectros foram obtidos por nós nas mesmas condições de excitação e ajustada uma resolução espectral similar nos dois métodos: (a) fotomultiplicadora e (b) OMA. O primeiro espectro foi obtido num intervalo de 10 horas enquanto que o segundo em 10 minutos. A comparação entre as figuras (a) e (b) dispensa comentários quanto ao ganho em RSR.

É necessário salientar que para o desenvolvimento deste trabalho o uso do OMA foi

fundamental. Fora da ressonância o sinal Raman excitado pela linha vermelha era de difícil detecção multicanal e praticamente impossível com uma fotomultiplicadora. Os princípios básicos do OMA bem como outras montagens secundárias de seu emprego, estão descritos na referência [24] e citações desta.

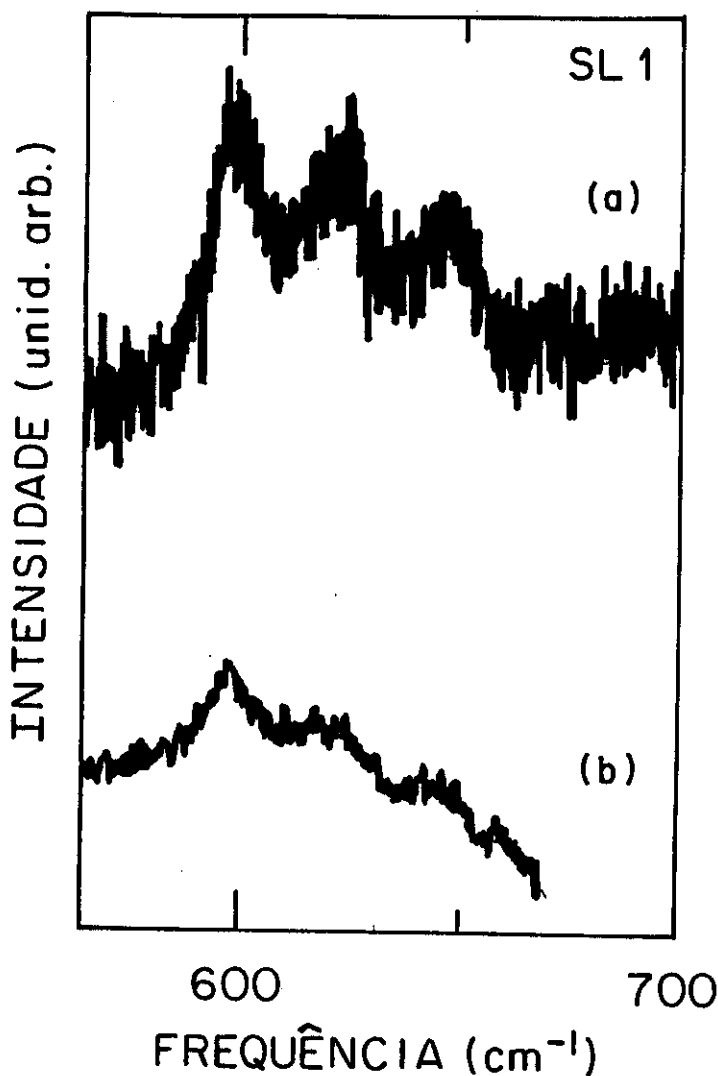


Figura 2.3: Espectros de espalhamento Raman tomados com fotomultiplicadora (a) e array de diodo (b).

Capítulo 3

Caracterização das amostras

3.1 Introdução

A superrede deste trabalho é de tipo I. A sua geometria, camadas finas alternadas de dois materiais crescidas por epitaxia molecular, introduz uma periodicidade adicional na direção de crescimento. Como as camadas são compostas por materiais de estrutura eletrônica diferentes, observa-se um perfil de poços e de barreiras ao longo do eixo, formados pelas energias do topo e do fundo das bandas de energia (veja a figura 3.1). Se a largura da camada da barreira é fina o suficiente, existe superposição de funções de onda localizadas em poços vizinhos. Neste caso forma-se uma banda contínua ao longo da superrede (minibanda de energia de uma minizona de Brillouin) [17]. Entretanto se a largura da barreira não permite esta interação entre os poços, tem-se os chamados poços quânticos múltiplos (MQW). Esta distinção entre os dois regimes pode ser quantificada por meio da dispersão da minibanda nas bordas da minizona de Brillouin. Para pequena dispersão pode-se concluir que existe pouca interação entre os estados dos poços. Para as superredes estudadas aqui espera-se que a interação entre os poços seja mínima devido a espessura da barreira, e portanto ela é quase um MQW. Para se conhecer o tipo de estrutura que está sendo estudada é necessário uma determinação preliminar das suas propriedades estruturais e eletrônicas.

3.2 Análise das amostras usando difração de raios-x

O método experimental de difração de raios-x conhecido por “rocking curves”, é um dos mais usados para se obter os parâmetros estruturais de superredes.

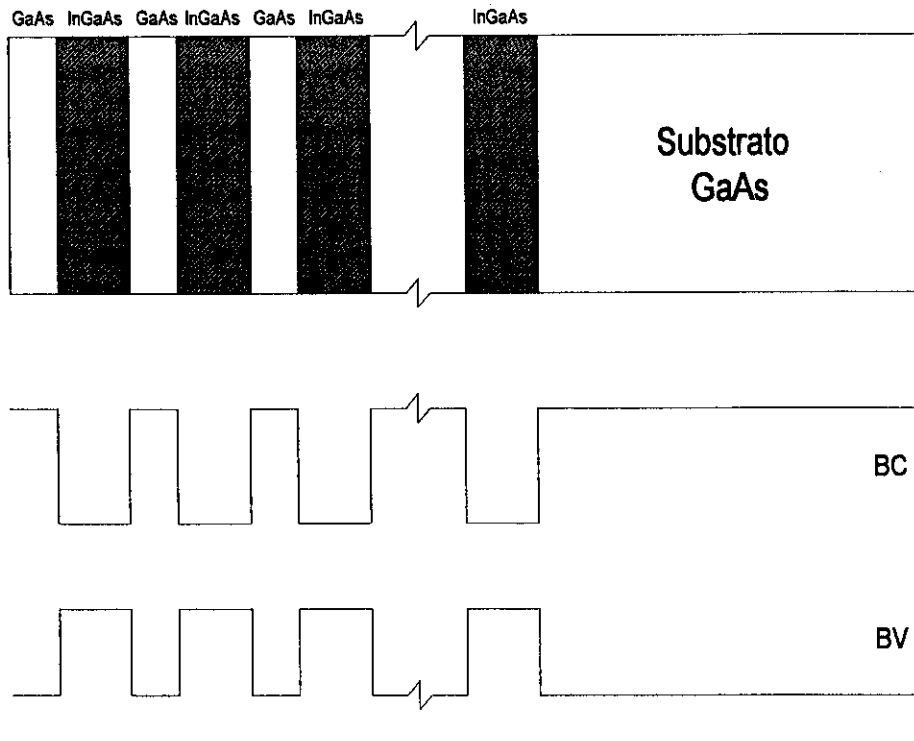


Figura 3.1: Perfil de potencial ao longo do eixo de crescimento de uma superrede.

Para uma superrede simples com N períodos formada de lâminas a e b alternadas, a amplitude difratada é dada por [26]:

$$I_x = i \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_H}} e^{-i\beta} F \frac{\sin[N(A_a Y_a + A_b Y_b)]}{\sin[A_a Y_a + A_b Y_b]}, \quad (3.1)$$

onde F é o fator de estrutura por período, γ_0 (γ_H) é o cosseno diretor do feixe incidente (refratado) e as quantidades β , A_j e Y_j são definidos respectivamente por [26]:

$$\beta = (N - 1)(A_a Y_a + A_b Y_b) + A_a Y_a, \quad (3.2)$$

$$A_j = \frac{r\lambda|F|d_j}{V\sqrt{\gamma_0\gamma_H}}, \quad j = a, b, \quad (3.3)$$

$$Y_j = -\sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_H}} \frac{\pi V \sin 2\theta_B}{r\lambda^2|F|} \Delta\omega, \quad j = a, b. \quad (3.4)$$

Nestas expressões, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, r é o raio clássico do elétron, V o volume da célula unitária e $\Delta\omega$ o ângulo diferencial. Este último parâmetro é escrito em termos das componentes das tensões $\epsilon^{\parallel}$ e $\epsilon^{\perp}$, as quais descrevem as diferenças fracionais entre os parâmetros de rede das lâminas da superrede e o parâmetro de rede do

substrato, para uma direção definida. Se os planos cristalinos são paralelos a superfície da amostra a diferença fracional é gerada apenas pela componente $\epsilon_{\perp}$. Caso o interesse seja determinar apenas o período d da superrede, não é necessário efetuar um ajuste rigoroso de curvas. Para isto basta analisar a periodicidade $\Delta\theta$ dos máximos de I_x , isto é [26]:

$$\Delta\theta_n = \frac{\lambda|\gamma_H|n}{d \sin 2\theta_B} = \frac{\lambda n}{d 2 \cos \theta_B}, \quad (3.5)$$

onde θ_B é o ângulo de Bragg para o substrato e n a ordem de difração. O valor de θ_B é encontrado facilmente através dos argumentos apresentados a seguir. O teorema da rede recíproca [27], permite expressar o espaçamento da rede recíproca interplanar, t , em termos dos índices de Miller. Desta forma, o menor vetor da rede recíproca, cujo módulo vale $2\pi/t$, é escrito como:

$$\mathbf{k}_0 = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (3.6)$$

onde $\mathbf{b}_j$, $j = 1, 2, 3$, são os vetores primitivos da rede recíproca. No caso particular de um substrato de um cristal do sistema cúbico, com parâmetro de rede a , os módulos dos vetores primitivos são iguais, e portanto, o espaçamento entre os planos cristalinos, fica:

$$t = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}. \quad (3.7)$$

Este resultado associado a condição de Bragg fornece o valor do ângulo, θ_B .

$$\sin \theta_B = \left[\frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{1/2}. \quad (3.8)$$

Este ângulo levado em (3.5) fornece o valor do período da superrede uma vez medido $\Delta\theta$ no espectro de “rocking curves”.

Para obter informações adicionais, como as larguras das camadas e a composição na liga, é necessário usar expressões como (3.1) para ajustar as intensidades relativas e posições das estruturas medidas.

As medidas de difração de raios-x foram efetuadas na TELEBRÁS, em cooperação com C.F. de Souza e W. Carvalho Jr. Para a realização destas medições foi usada uma reflexão (004) da radiação incidente $Cu - K_{\alpha}$ cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. As medidas foram efetuadas usando um difratômetro controlado por microcomputador com resolução de $\sim 10^{-4}$ grau. Todas as amostras crescidas sobre substratos (001) foram analisadas por este processo. A figura 3.2 mostra os resultados para a superrede SL1. A curva superior, fig. 3.2 (a), é o resultado experimental. Neste espectro, o pico mais intenso corresponde

Tabela 3.1: Características das amostras de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Os valores experimentais foram obtidos por medidas de “X-Ray Rocking Curves” (XRRC).

amostra	substrato	período	nominal			experimental		
			l_1 (Å)	l_2 (Å)	x (%)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	x (%)
SL1	(001)	30	70	140	13,5	57	177	11,5
SL1A	(112)A	30	70	140	13,5	—	—	—
SL1B	(112)B	30	70	140	13,5	—	—	—
SL2	(001)	30	70	140	19,5	46	166	19,5
SL2A	(112)A	30	70	140	21,5	—	—	—
SL2B	(112)B	30	70	140	19,5	—	—	—
SL3	(001)	30	70	140	24,0	46	160	22,0
SL3A	(112)A	30	70	140	24,0	—	—	—
SL3B	(112)B	30	70	140	22,5	—	—	—

a difração do substrato, e o segundo mais intenso a difração da superrede correspondente a ordem zero. Além destas estruturas são observadas três linhas satélites, indicadas por +1, -1 e -2, respectivamente na figura. Os perfis (b) e (c) da figura 3.2 são resultados de simulação numérica. No caso da figura 3.2 (c), foram usados os parâmetros nominais para a simulação e a curva da figura 3.2 (b) é resultado de um ajuste dos parâmetros para a melhor concordância em intensidades relativas e posições com as linhas experimentais. Os valores numéricos estão listados na tabela 3.1. Nesta tabela observa-se $\sim 16\%$ de diferença entre os valores nominais e ajustados para o período. Embora a diferença seja grande, os valores nominais fornecem uma curva muito discrepante da experimental. A discrepância é maior para a posição da linha satélite de ordem +1 e para a intensidade relativa entre as linha de ordem zero e -1. Há também uma discrepância entre as posições 0 e -2, porém menor que a observada para a linha +1. Em resumo, não há como aceitar os valores nominais, devido ao grande erro que acarretariam nos cálculos dos estados eletrônicos.

A figura 3.3, mostra as curvas para a amostra SL2. No espectro experimental, figura 3.3 (a), o pico de difração do substrato e a linha de ordem +1 da superrede não são resolvidos. A curva intermediária, figura 3.3 (b), concorda em posição e intensidades relativas com os cinco satélites separados. Além disso, mostra uma linha de ordem +1 tão próxima do pico do substrato que não pode ser resolvida nas condições do experimento.

Os parâmetros nominais, ao contrário, dão origem a uma “rocking curve”, (figura 3.3

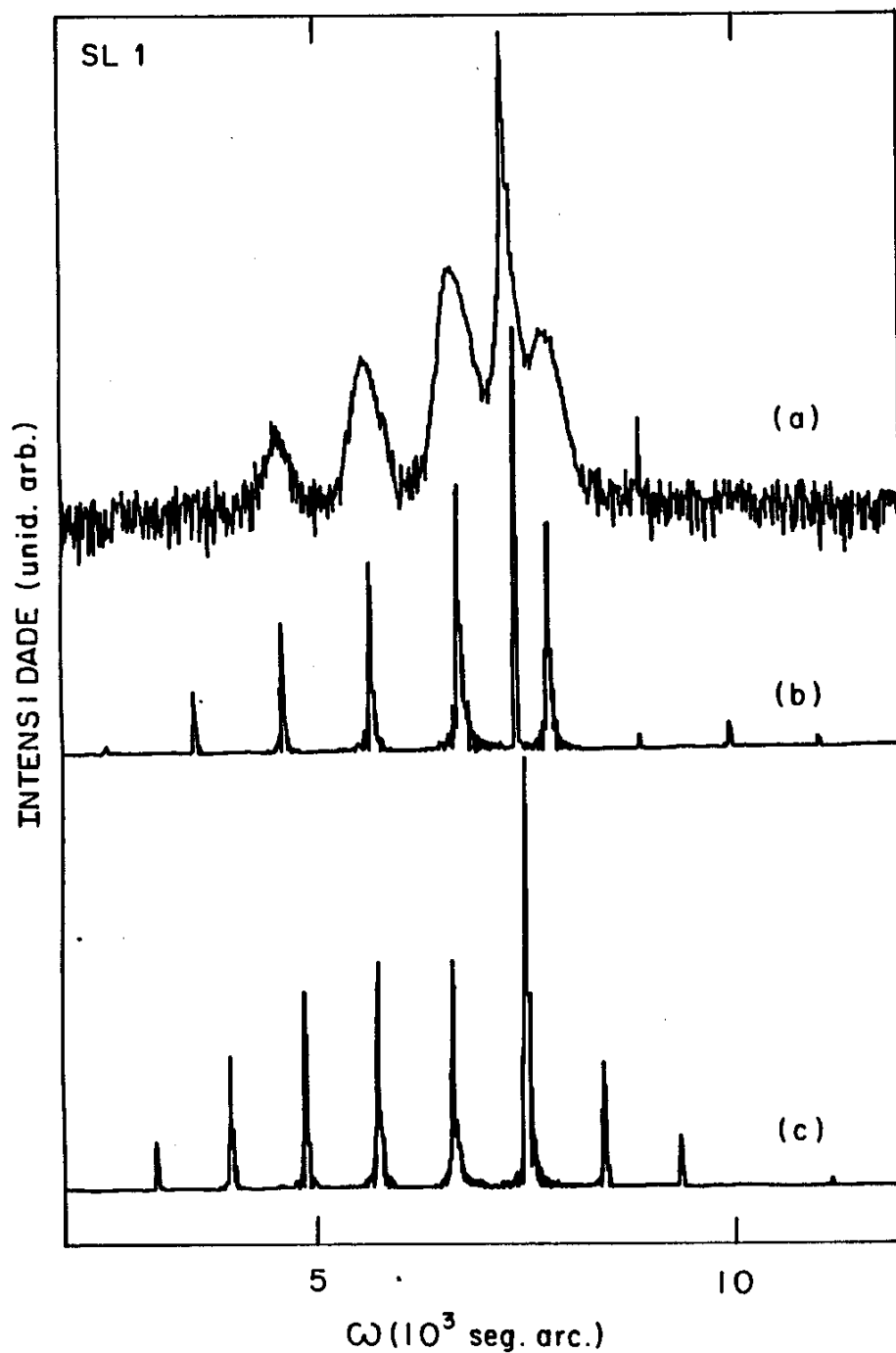


Figura 3.2: “Rocking curve” da amostra SL1. (a) mostra o perfil obtido experimentalmente, enquanto que (b) e (c) são os obtidos por simulação numérica para ajuste experimental e usando parâmetros nominais, respectivamente.

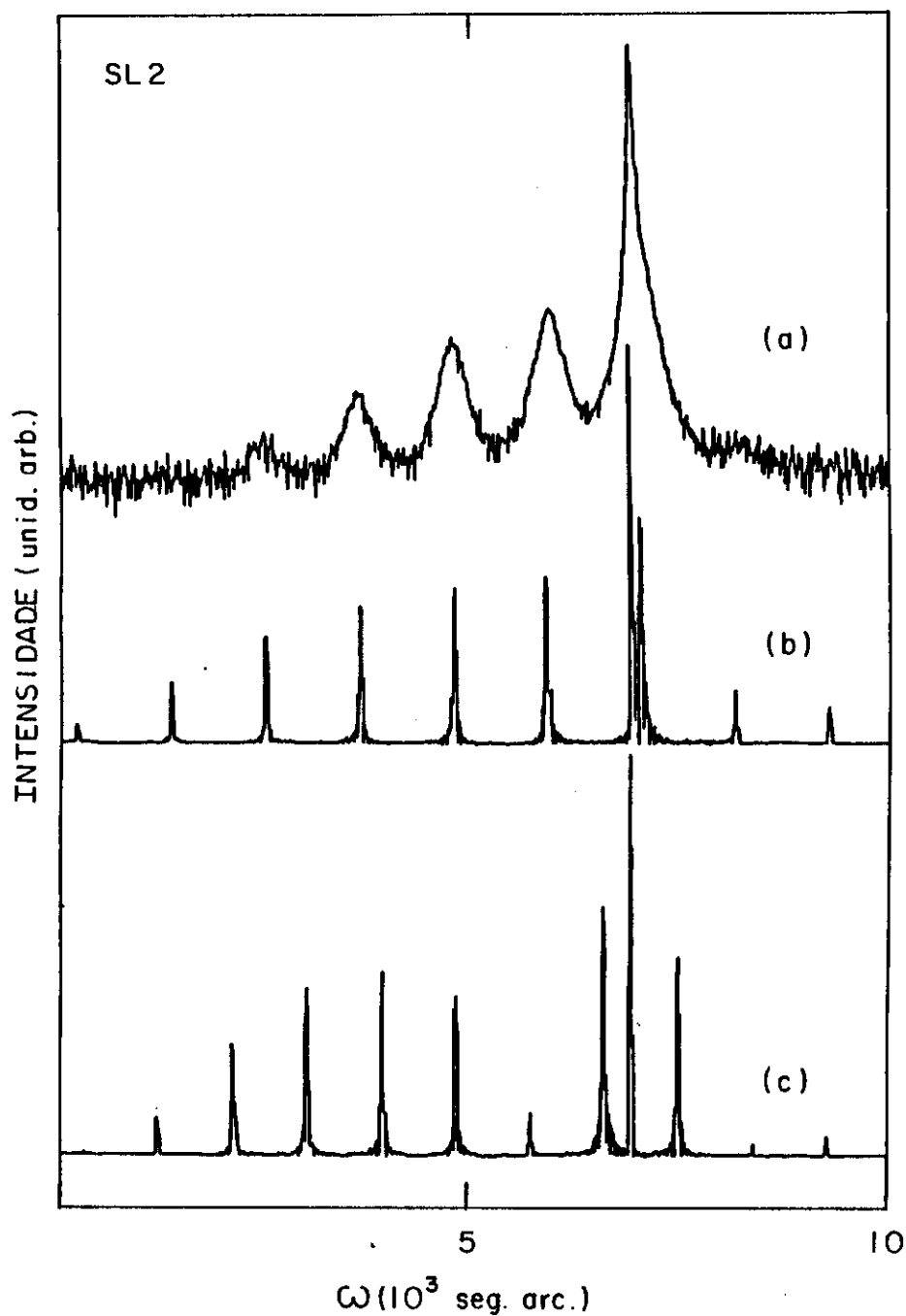


Figura 3.3: “Rocking curve” da amostra SL2. (a) mostra o perfil obtido experimentalmente, enquanto que (b) e (c) são os obtidos por simulação numérica.

(c)), completamente diversa da experimental. A linha de ordem +1, por exemplo, está muito afastada da linha do substrato. Neste caso, as intensidades relativas são totalmente discrepantes das experimentais. Então, os parâmetros da superrede SL2 devem ser tomados como os resultados do ajuste a curva experimental, conforme listado na tabela 3.1. Note-se que para esta superrede a diferença percentual no valor de d aumenta em relação ao valor observado para a SL1.

O mesmo tipo de análise pode ser feita para a amostra SL3. cujas curvas estão mostradas na figura 3.4. A curva superior é o espectro experimental, a intermediária resulta do ajuste dos parâmetros e a inferior corresponde aos valores nominais. Esta última curva não concorda com a experimental nem sequer na posição dos picos. Assim o uso inadvertido dos parâmetros nominais acarretariam erros consideráveis nos cálculos onde fossem utilizados. A diferença percentual em d neste caso foi de 24%. Os valores obtidos do ajuste do experimento, foram listados na tabela 3.1.

Em conclusão, a análise das amostras através da difração de raios-x permitiram medir os parâmetros estruturais, bem como a concentração de In nas camadas da liga. Estes parâmetros são fundamentais para a definição do perfil de potencial nos cálculos dos níveis de energia. É necessário salientar que estes níveis de energia dependem das tensões elásticas nas camadas. As tensões da teoria de elasticidade são relativas a superrede e aquelas componentes referenciadas como $\epsilon^{\parallel}$ e $\epsilon^{\perp}$ nesta seção, são relativos ao substrato. Seria possível obter as tensões elásticas a partir da medida de $\epsilon^{\parallel}$ e $\epsilon^{\perp}$. Não houve neste contexto uma preocupação neste sentido porque as tensões elásticas foram medidas por processos ópticos mais simples, conforme descrito em seção posterior.

3.3 Caracterização óptica por técnica de luminescência a baixa temperatura

As técnicas mais populares para caracterização óptica de superredes são atualmente a luminescência e fotoexcitação. A informação obtida por estas técnicas abrange energia de recombinação e qualidade de interface. O mecanismo de recombinação de excitons livres predomina em superredes, mesmo a baixas temperaturas, dado a pureza dos constituintes e a perfeição das interfaces, conseguidos através das modernas técnicas de crescimento [28]. Este mecanismo contrasta com recombinação de excitons ligados ou impurezas ligadas, que predominam em processos ópticos em "bulk". Uma análise quantitativa de forma de linha

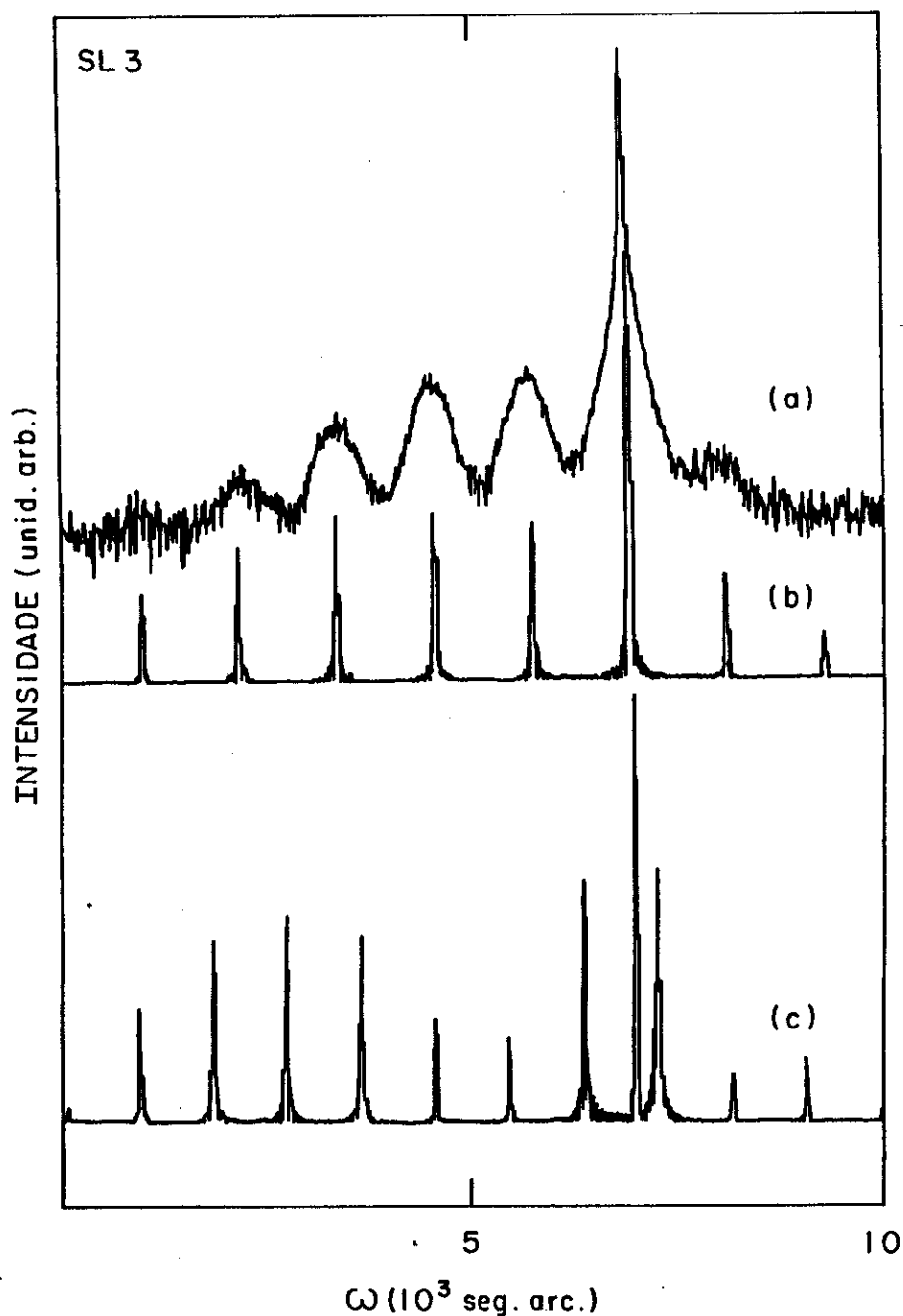


Figura 3.4: “Rocking curve” da amostra SL3. (a) mostra o perfil obtido experimentalmente, enquanto que (b) e (c) são os obtidos por simulação numérica.

de luminescência, especialmente em “bulk”, é uma tarefa difícil devido a complexidade do processo de recombinação. Se a lei de conservação de momento fosse estritamente obedecida, a linha devido a recombinação de excitons livres seria do tipo função delta. Porém existe uma série de processos de ordem superior que contribuem também, os quais envolvem: impureza, interação elétron-exciton, recombinação assistido por fônons, etc. Como consequência, a linha observada no espectro é alargada. Em muitas aplicações, é utilizada uma função fenomenológica para ajustar os espectros experimentais e determinar largura de linha e posição em energia. O valor da largura de linha é um parâmetro utilizado para uma classificação empírica de qualidade. Em superredes a qualidade está relacionada com a perfeição da interface, prioritariamente. Desordem na interface são defeitos intrínsecos de crescimento MBE. Embora impossível de evitar completamente tais defeitos, é possível caracterizar usando técnicas microscópicas tais como a microscopia eletrônica de transmissão, “Transmission Electron Microscopy (TEM)” [29] e difração de raios-x [30]. Métodos macroscópicos como luminescência e fotoexcitação fornecem informação semi-quantitativas sobre imperfeições de interface [31]. Os autores da ref. [31], por exemplo, propõe métodos ópticos para distinguir entre flutuação na espessura média das camadas ou flutuações intra-camadas. Defeitos intra-camadas são formações de ilhas em consequência da deposição a base de monocamadas preservar a inhomogeneidade do substrato. Para superredes de *AlGaAs/GaAs*, por exemplo, a ordem de grandeza das dimensões das ilhas foi determinada como uma monocamada de altura e ~ 300 Å nas direções do plano do substrato [31]. Quando ocorrem diferenças nas espessuras das multicamadas, a linha no espectro de fotoexcitação é alargado inhomogeneamente. Além disso, para energias ligeiramente diferentes as formas de linhas do espectro de excitação diferem enormemente como consequência de espessuras variadas.

Se o interesse é apenas uma determinação qualitativa, sem distinção entre os defeitos alternativos descritos, basta analisar larguras de linha em espectros de luminescência. A vantagem da luminescência é a rapidez de medição e simplicidade experimental. Este foi precisamente o intuito neste desenvolvimento do trabalho. Espectros de luminescência foram obtidos para todas as amostras disponíveis a $T = 2$ K.

A figura 3.5 mostra os espectros de luminescência obtidos para as amostras crescidas com menor composição de *In*. Na parte superior, à direita, é mostrado também um espectro para uma amostra de *GaAs* “bulk” a título de comparação. Esta amostra é na realidade uma camada grossa de *GaAs*, crescida por MBE [32]. Os espectros identificados como SL1,

Tabela 3.2: Posição, E_i e largura, Γ_i a meia altura dos picos de fotoluminescência medidos para todas as amostras. Os ajustes foram realizados com gaussianas por meio de um programa de ajuste por mínimos quadrados. Alguns picos foram com 2 ou até 3 gaussianas.

amostra	E_1 (eV)	Γ_1 (eV)	E_2 (eV)	Γ_2 (meV)	E_3 (meV)	Γ_3 (meV)
<i>GaAs</i>	1,516	4,2	—	—	—	—
SL1	1,429	6,9	—	—	—	—
SL1A	1,427	19,2	—	—	—	—
SL1B	1,433	13,0	—	—	—	—
SL2	1,375	9,0	—	—	—	—
SL2A	1,238	50,1	1,310	61,3	1,347	37,4
SL2B	1,383	18,0	—	—	—	—
SL3	1,318	35,0	1,346	10,8	—	—
SL3A	1,222	27,6	1,251	76,3	—	—
SL3B	1,276	52,1	—	—	—	—

SL1A e SL1B são para as superredes crescidos sobre substratos (001), (112)A e (112)B, respectivamente. Observa-se que cada um dos espectros consiste de uma única linha alargada em relação a linha do *GaAs* “bulk”. As posições e larguras de linha foram obtidos através de um ajuste dos dados a função [33]:

$$f[I, \Gamma, E_i] = \frac{I}{\Gamma} \sqrt{\pi/2} \exp[-2(E - E_i)^2/\Gamma^2], \quad (3.9)$$

onde E_i é a energia de pico, I a intensidade e Γ a largura de linha. Neste contexto, a largura é a total medida a meia-altura do pico. O índice i , distingue entre diversas estruturas no espectro de luminescência. Para o caso em análise, apenas $i = 1$ foi observado. Os resultados do ajuste foram listados na tabela 3.2. As larguras de linha de luminescência observadas para estes tipos de superredes, embora superior as da amostra padrão (*GaAs* “bulk”), são comparáveis aos valores usualmente obtidos para este tipo de superrede. Entre elas, a linha mais larga corresponde a superrede crescida sobre o substrato (112)A, indicando maior quantidade de defeitos de interface para esta amostra.

Na figura 3.6 foram reunidos os espectros de luminescência para as amostras de composição de *In* intermediária. Os espectros à esquerda correspondem a superredes em diferentes

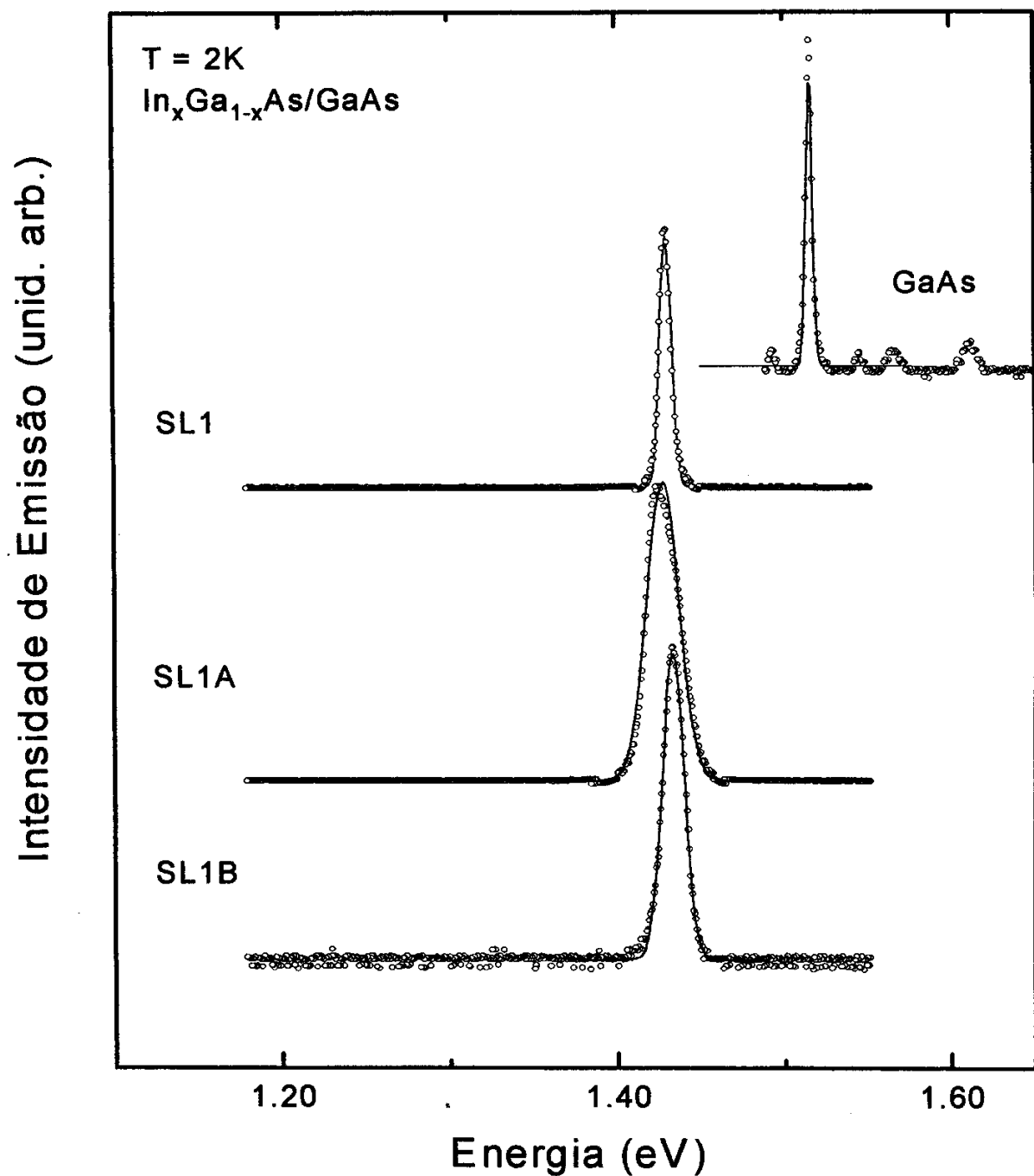


Figura 3.5: Espectros de fotoluminescência para amostras de *GaAs* “bulk”, SL1, SL1A e SL1B tomados a temperatura de 2 K.

substratos, (001), (112)A e (112)B, e o espectro a direita é da amostra padrão. Para este conjunto de superredes é possível distinguir uma, identificada como SL2A, cujos defeitos de interface são de tal ordem a produzir no espectro de luminescência um alargamento assimétrico. Foram necessários três linhas no ajuste deste espectro. Os resultados estão listados na tabela 3.2. As outras superredes desta série tem espectros simétricos e largura de linha comparáveis aos observados usualmente. Os valores dos parâmetros ajustados estão listados também na tabela 3.2. A título de comparação a largura de linha para as estruturas correspondentes a SL2 e SL2B são inferiores a 20 cm^{-1} , enquanto que as componentes usadas para ajustar a estrutura de luminescência da amostra SL2A tem $\Gamma \sim 50 \text{ cm}^{-1}$. Este fato indica que a superrede SL2A não tem qualidade suficiente para o desenvolvimento deste projeto.

A figura 3.7, reúne os espectros de luminescência para as superredes com maior concentração de *In* na liga, e para a amostra padrão. O espectro relativo a amostra SL3 consta de duas estruturas. A mais intensa e estreita é proveniente de recombinações na superrede. A estrutura de menor energia que aparece no espectro não pode ser proveniente da formação de poços na superrede com composição ou largura diferentes, pois este tipo de defeito seria detetado nos espectros de raios-x, o que não foi o caso. Também, não devem estar relacionados com impurezas nas camadas da superrede, porque em geral transições devida a excitações ligadas dão origem a picos muito fracos no espectro (que muitas vezes não são observáveis). A situação em "bulk" é contrária. A luminescência é dominada por estruturas originadas por impurezas ligadas ou outras excitações ligadas. Além disso, níveis de impureza profunda dão origem a transições radioativas com energia característica ao tipo de impureza. Elementos de transição geram aceitadores profundos em *GaAs*. O *Cu* ou o *Sn* em particular, geram um nível no *GaAs* que a 4 K está localizado em $\sim 1,35 \text{ eV}$ [33,34]. Este valor concorda plenamente com a energia $1,346 \text{ eV}$ observada para o pico em 2 K de nossa experiência. Assim, a estrutura adicional no espectro da superrede SL3, deve ser devida a transições envolvendo níveis de impureza do substrato e em nada desabona a qualidade desta superrede.

Para a superrede SL3A, o espectro de luminescência é alargado inhomogeneamente. Foram necessárias duas linhas para descrever o espectro e os parâmetros correspondentes estão na tabela 3.2. Devido a este fato, esta amostra não será utilizada no programa. O espectro para a amostra SL3B, embora alargado é simétrico. Mesmo assim, a largura é muito superior ao valor-usual e portanto seria desaconselhável considerar esta amostra para o

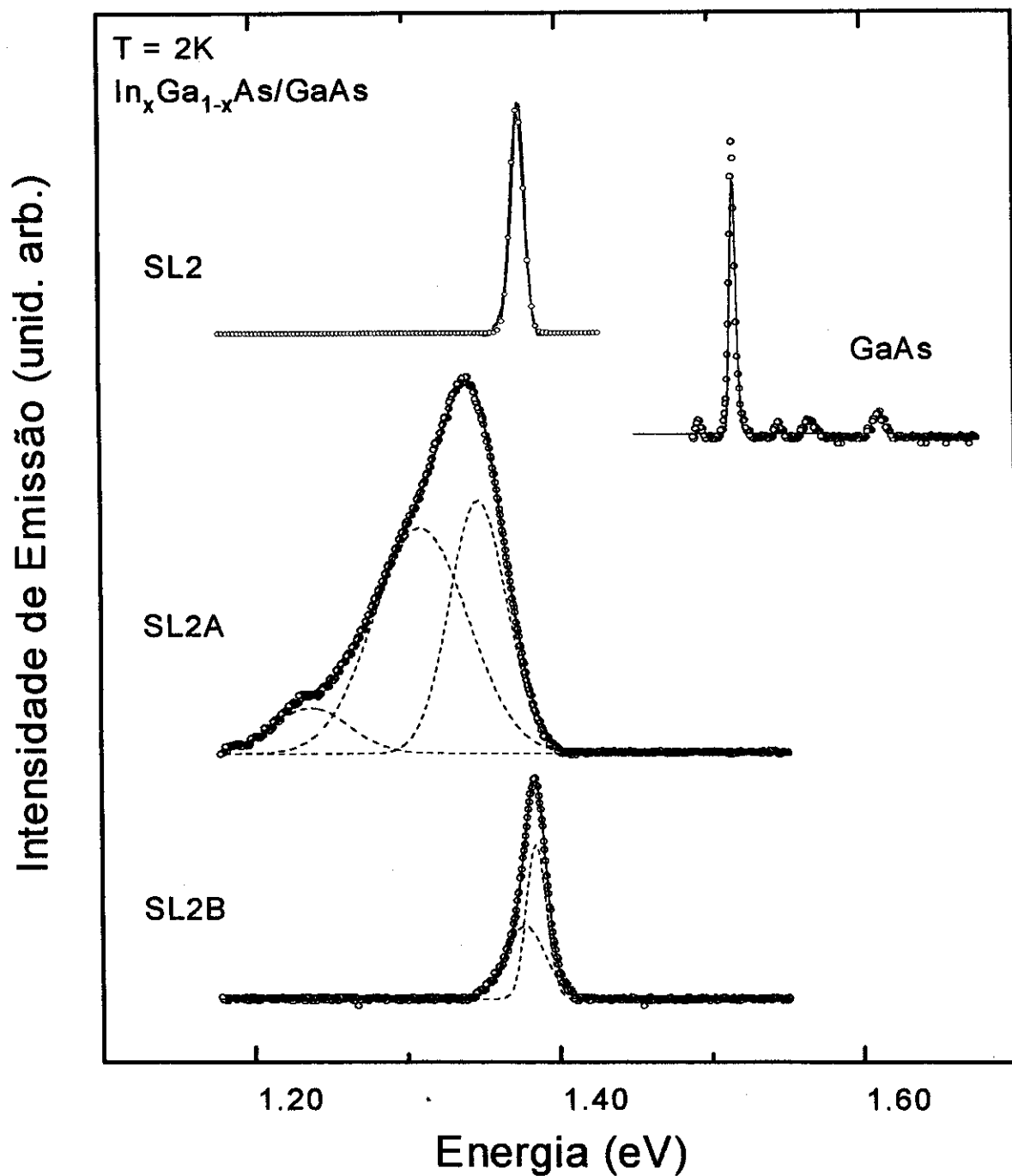


Figura 3.6: Espectros de fotoluminescência para amostras de *GaAs* “bulk”, SL2, SL2A e SL2B tomados a temperatura de 2 K.

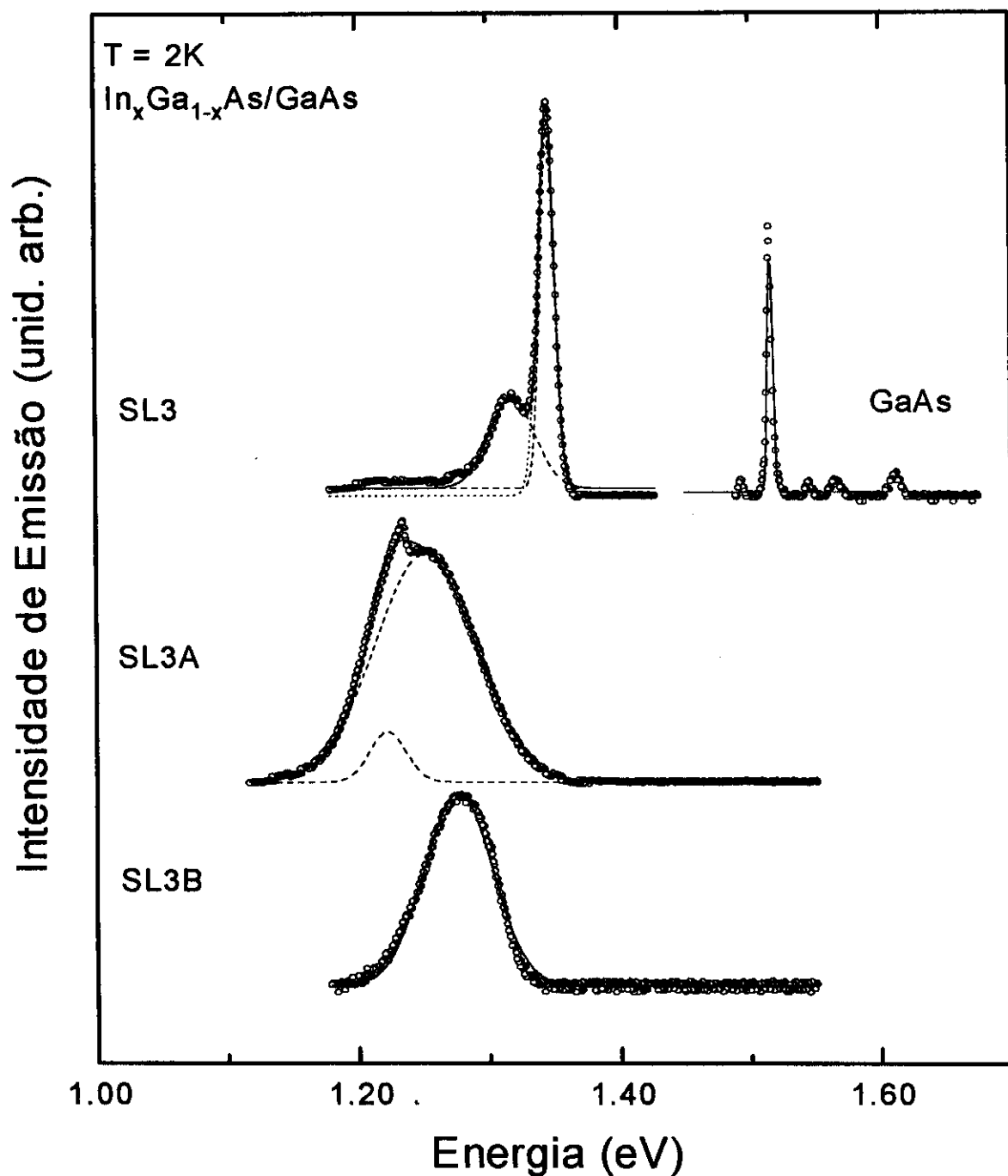


Figura 3.7: Espectros de fotoluminescência para amostras de *GaAs* “bulk”, SL3, SL3A e SL3B tomados a temperatura de 2 K.

desenvolvimento do projeto.

Em resumo, os espectros de luminescência nestas superredes foram utilizadas para selecionar as amostras de melhor qualidade. As crescidas em substratos (001) são as que apresentam melhor qualidade, o que era esperado pois este tipo de superfície gera uma melhor “acomodação” das camadas crescidas sobre ela. Aquelas correspondentes a substratos (112)B podem servir para propósitos de pesquisa, exceto pela SL3B. As crescidas sobre (112)A por outro lado são de baixa qualidade e portanto devem ser excluídas, a menos da amostra SL1A. Este resultado concorda plenamente com os estudos de estabilidade mecânica de interfaces crescidas sobre estes dois tipos de substratos [11].

Finalmente, é necessário salientar que a identificação das linhas de luminescência com recombinação do exciton $1s$ foi adotada neste contexto. Isto se deve ao fato de que a comparação com energias de transição envolvendo buraco pesado, obtidos por medidas de fotorefletância mostra um deslocamento sistemático das linhas de luminescência para menores energias. Este tipo de deslocamento tem sido interpretado na literatura em termos de armadilhas de defeitos de interface [35]. Acreditamos que este seja o mecanismo responsável pela luminescência observada em nossas amostras, mesmo porque eles são possíveis inclusive em estruturas não intencionalmente dopadas. Os detalhes numéricos serão mostrados na seção a seguir, juntamente com os resultados de fotorefletância.

3.4 Determinação do perfil de tensões nas superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$

Para estudar a estrutura de bandas em superredes é necessário conhecer previamente o perfil de tensões. Em geral, é considerado um perfil tipo função degrau, onde a tensão em cada camada é constante. A tensão total é calculada pela diferença relativa dos parâmetros de rede dos materiais “bulk” componentes das camadas. Como efeito de relaxamento as tensões se distribuem nas camadas das superredes. O problema se resume então em determinar o valor da tensão em cada camada. Para medir estes valores, as técnicas comumente utilizadas são a difração de raios-x e espalhamento Raman [36]. No primeiro caso é necessário medir as tensões que em nomenclatura de raios-x são expressas por $\epsilon_{||}$ e $\epsilon_{\perp}$. Isto requer realização de experiências de “rocking curves”, tanto para planos cristalinos de alta simetria bem como para outros de simetria menor. No segundo caso, tanto o experimento como a interpretação ficam mais trabalhosos, porém permitem obter ambas as componentes

de tensão e relaciona-las a tensões elásticas nas camadas. O método de medida através de espalhamento Raman é mais simples e permite mapear a superfície da amostra, para um perfil mais realístico [13]. Com efeito, o valor atribuído a tensão nas camadas, é em geral, a média de uma série de medidas em pontos diferentes da superfície. A posição de um dos modos Raman é comparada com a posição do mesmo modo medido em uma amostra padrão. A diferença encontrada é diretamente proporcional a tensão na camada. Cada espectro é repetido inúmeras vezes para minimizar os erros. Além disso, para diferentes orientações, as regras de seleção permitem observar um tipo de modo de vibração diferente e nem sempre há padrão para comparar adequadamente. Para evitar estes inconvenientes, foi introduzido por nós um método alternativo, baseado em medições de fotorefletância na região espectral das transições E_1 e $E_1 + \Delta_1$ do *GaAs* [18]. Estas transições foram estudadas em *GaAs* “bulk” em função de uma tensão uniaxial [37]. As tensões aplicadas provocam deslocamentos e quebras de degenerescência das bandas de energia, que podem ser interpretados quantitativamente em termos de potenciais de deformação. Os efeitos de tensão em superredes são similares [38]. Então é possível, utilizando o processo inverso, obter as tensões elásticas conhecendo-se os deslocamento das bandas. Isto é, analisando os espectros de fotorefletância das superredes em posição das energias de transição e comparando com os espectros de uma amostra padrão de *GaAs* “bulk”, é possível estabelecer um procedimento para determinar as tensões elásticas. Este procedimento desenvolvido por nós será descrita a seguir. Para isso é necessário reunir previamente um pequeno acervo teórico sobre os efeitos de tensão nos estados eletrônicos e nas energias dos fônons.

A tensão produzida pelo descasamento de parâmetro de rede pode ser decomposta em duas partes: (i) uma expansão hidrostática (compressão) e (ii) um a compressão uniaxial (expansão) ao longo do eixo de crescimento. O tensor de tensões, em um sistema de coordenadas ortogonais $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, com $\bar{z}$ tomado ao longo do eixo de crescimento, pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon} &= \epsilon_p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\Gamma \end{pmatrix}, \\ &= \frac{1}{3}(2 - \Gamma)\epsilon_p \mathbb{1} + \frac{1}{3}(1 + \Gamma)\epsilon_p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{pmatrix} = \vec{\epsilon}_h + \vec{\epsilon}_s. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Tabela 3.3: Tensor de tensão de cisalhamento, razão entre a deformação no plano e perpendicular ao plano (Γ) e o parâmetro β da eq. (3.12) para diferentes orientações de substrato. Aqui $C = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$.

orientação	$\vec{\epsilon}_s$	Γ^a	β
[001]	$\frac{(1+\Gamma)}{3}\epsilon_p \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$	$\frac{2C_{12}}{C_{11}}$	$\frac{-2(\tilde{K}_{11}-\tilde{K}_{12})(1+\Gamma)+(\tilde{K}_{11}+2\tilde{K}_{12})(2-\Gamma)}{6}$
[111]	$-\frac{(1-\Gamma)}{3}\epsilon_p \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\frac{2(C_{11}+2C_{12}-2C_{44})}{C_{11}+2C_{12}+4C_{44}}$	$\frac{-4\tilde{K}_{44}(1-\Gamma)(\tilde{K}_{11}+2\tilde{K}_{12})(2-\Gamma)}{6}$
[11 $\bar{2}$]	$\frac{(1-\Gamma)}{3}\epsilon_p \begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 1 \\ \bar{1}/2 & 1/2 & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix}$	$\frac{3(C+3C_{44})(C+4C_{12})+C^2}{3(C+C_{44})(C+4C_{44}+3C_{12})-C^2}$	$\frac{[1/2(\tilde{K}_{11}-\tilde{K}_{12})+\tilde{K}_{44}](1+\Gamma)+(\tilde{K}_{11}+2\tilde{K}_{12})(2-\Gamma)}{6}$

^aVeja E. Anastassakis, J. Appl. Phys. **68**, 45, (1990)

Aqui, ϵ_p é o descasamento no plano,

$$\epsilon_p = (a - a_0)/a_0, \quad (3.11)$$

onde a é o de parâmetro de rede da superrede e a_0 o parâmetro de rede do material da camada sem tensão (“bulk”). O parâmetro Γ é um número positivo adimensional que resulta da razão entre a deformação no plano e a deformação perpendicular ao plano. Este número pode ser calculado como uma combinação das constantes elásticas para qualquer direção de crescimento. Expressões de Γ e o tensor de tensão de cisalhamento (“shear”) $\vec{\epsilon}_s$, são dados na tabela 3.3 para três diferentes orientações de substrato.

A tensão descrita pela eq. (3.11) afeta tanto os estados eletrônicos como os vibracionais de cada uma das camadas semicondutoras que compõe a superrede de maneira já estabelecida na literatura [38]. Esta informação pode ser utilizada para medir ϵ_p por meio de dados macroscópicos sobre os estados eletrônicos ou vibracionais. A espectroscopia Raman do fônon LO das vibrações paralelas ao eixo de crescimento é amplamente utilizada para este propósito [13]. O deslocamento em frequência para o fônon da superrede ω_{LO} em relação a frequência do fônon do substrato ω_{LO}^0 é utilizado para medir ϵ_p . Ambos são linearmente

Tabela 3.4: Constantes de elasticas e os potenciais de deformação do elétron e do fônon pra *GaAs* “bulk”.

potencial de deformação para fônon ^a		potencial de deformação para elétron (eV) ^b		const. elástica (10 ² GPa) ^c	
$K_{11} + 2K_{12}$	-6,54	$\mathcal{E}_1$	-4,27	C_{11}	1,182
$K_{11} - K_{12}$	0,70	$\mathcal{E}_2$	7,97	C_{12}	0,533
K_{44}	-0,53	b	-1,71	C_{44}	0,595

^aref. [22].^bref. [39]^cref. [40]

relacionados através de:

$$\Delta\omega_{LO}/\omega_{LO}^0 = (\omega_{LO} - \omega_{LO}^0)/\omega_{LO}^0 = -\beta\epsilon_p, \quad (3.12)$$

onde β é uma combinação linear dos potenciais de deformação do fônon, $\tilde{K}_{ij}$, e depende da orientação do substrato. A tabela 3.3 contém a combinação linear para as três orientações de substrato, enquanto que os valores numéricos para os diferentes $\tilde{K}_{ij}$ para o *GaAs* está listado na tabela 3.4.

Então medindo a posição do pico do fônon LO da superrede *In_xGa_{1-x}As/GaAs* e comparando-o com os valores para *GaAs* “bulk” podemos obter ϵ_p utilizando (3.12).

Os efeitos da tensão biaxial em semicondutores tipo diamante ou “zinc-blende” foi recentemente revista por F.H. Pollak [38]. Aqui nos concentraremos na estrutura E_1 do espectro óptico, que vem da transição eletrônica ao longo da direção [111] da zona de Brillouin. A tensão de cisalhamento tem dois efeitos: (i) vales equivalentes do cristal cúbico não deformado são separados de acordo com projeção do vetor $\hat{k}$ sobre o eixo de crescimento (separação interbanda); e (ii) as bandas de valências são acopladas via tensão, resultando numa separação dependente da tensão (separação intrabanda). Para o eixo (001) de crescimento, a separação pode ser estimada por [38]:

$$\delta E_0(\epsilon) \simeq \Delta_1 + (4b^2/\Delta_1)(1 - \Gamma_{001})^2 \epsilon_p^2. \quad (3.13)$$

No nosso caso, $\epsilon_p \leq 0,4 \times 10^{-2}$. Portanto o segundo termo de (3.13) é menor que 1,2 meV, representando um deslocamento de ~ 6 meV em cada banda de valência. O deslocamento é tão pequeno que não pôde ser apreciado em nosso experimento, portanto o termo intrabanda é ignorado.

Tabela 3.5: Parâmetros α_i definido da equação (3.16), definindo os deslocamentos em energia da transição E_1 para o i -ésimo vale para cada diferente orientação de substrato.

orient.	vale	$\alpha_i (i = 1, 2, 3, 4)$			
		$\hat{n}_1$	$\hat{n}_2$	$\hat{n}_3$	$\hat{n}_4$
[001]		$\mathcal{E}_1(2 - \Gamma)$			
[111]		$\mathcal{E}_1(2 - \Gamma) - \frac{2}{3}(1 + \Gamma)\mathcal{E}_2$ (singl.)		$\mathcal{E}_1(2 - \Gamma) + \frac{2}{3}(1 + \Gamma)\mathcal{E}_2$ (tripl.)	
[112]		$\mathcal{E}_1(2 - \Gamma) + \frac{1}{3}(1 + \Gamma)\mathcal{E}_2$ (singl.)	$\mathcal{E}_1(2 - \Gamma) + \frac{1}{3}(1 + \Gamma)\mathcal{E}_2$ (dupl.)	$\mathcal{E}_1(2 - \Gamma) - \frac{2}{3}(1 + \Gamma)\mathcal{E}_2$ (singl.)	

O termo do cisalhamento interbanda e a contribuição hidrostática podem ser combinados em uma simples expressão para o i -ésimo vale ao longo do versor $\hat{n}_i$ como [37,39,38]:

$$\Delta E_1^i = \mathcal{E}_1 \text{tr}(\vec{\epsilon}_h) + \mathcal{E}_2 \hat{n}_1 \cdot \vec{\epsilon}_s \cdot \hat{n}_1, \quad (3.14)$$

onde todos os tensores e os vetores estão dados num mesmo sistema de coordenadas e $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$ são os potenciais de deformação, cujos valores estão listados na tabela 3.4. Em eixos cúbicos os versores ao longo dos quatro vales são

$$\begin{aligned} \hat{n}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(111), & \hat{n}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1\bar{1}\bar{1}) \\ \hat{n}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\bar{1}1\bar{1}), & \hat{n}_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\bar{1}\bar{1}1). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Usando estes versores, o tensor hidrostático $\vec{\epsilon}_h$ de (3.11) e o tensor de cisalhamento $\vec{\epsilon}_s$ da tabela 3.3 podemos expressar os deslocamentos para cada vale como

$$\Delta E_1^i = \alpha_i \epsilon_p. \quad (3.16)$$

Expressões para α_i em cada orientação de substrato são dados na tabela 3.5. Valores numéricos para os parâmetros pertinentes ao *GaAs* estão listados na tabela 3.6. As constantes elásticas e os potenciais de deformação usados no cálculo de α_i estão listado na tabela 3.4. Portanto, medindo a posição do pico da transição E_1 nas superredes de *In_xGa_{1-x}As/GaAs* com camadas tensionadas e comparando-os com os valores de “bulk”, é possível obter uma estimativa de ϵ_p usando (3.16) e os valores apropriados de α_i para cada orientação de substrato.

Tabela 3.6: Valores numéricos para *GaAs* “bulk” das constantes α , β e Γ definidos nas tabelas 3.3 e 3.5. Estes valores foram calculados usando os potenciais de deformação e constantes elásticas listados na tabela 3.4.

orientação	Γ	β	α_i (eV)			
			[111]	[111]	[111]	[111]
[001]	0,901	-1,642			-4,695	
[111]	0,457	-1,267	-14,33 (singl.)			-4,01 (tripl.)
[112̄]	0,590	-1,585	-1,799 (singl.)	-4,615 (dupl.)		-13,064 (singl.)

3.4.1 Resultados e discussões

A figura 3.8 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras SL1, SL1B e *GaAs*. O pico LO para as superredes é deslocado em relação ao observado para a amostra padrão de *GaAs*, em direção a menores energias. Este deslocamento e o valor de β , permite obter ϵ_p da equação (3.12). Os valores de β calculados para três direções de crescimento estão na tabela 3.6. Os resultados para ϵ_p obtidos através de medições Raman estão listados na tabela 3.7. O mesmo procedimento foi repetido para as amostras com maior concentração de *In* na liga. As figuras 3.9 e 3.10 mostram os espectros Raman, incluídos aqui a título de completude na descrição. Os deslocamentos em frequência dos modos LO são mais pronunciados nestas últimas superredes, como esperado. Os resultados dos cálculos de ϵ_p encontram-se na tabela 3.7.

As figuras 3.11, 3.12 e 3.13 mostram os espectros de fotorefletância modulados a 300 K para as várias superredes deste trabalho, obtidos para a região da transição tipo E_1 do *GaAs*. O primeiro espectro em cada figura corresponde a amostra padrão. Os círculos abertos são os pontos experimentais e a linha cheia é o ajuste obtido por uma função “Third Derivative Line Shape” (TDLS).

A análise dos ajustes mostram que existem deslocamentos da estrutura da transição E_1 da superredes crescida no plano (001) em comparação ao *GaAs* “bulk”. Por outro lado, para aquelas crescidas no plano (112) além de deslocada, a estrutura é separada em duas outras. A polarização da luz de prova foi escolhida de forma que apenas essas duas transições das três possíveis fossem observadas no espectro: um duplete, correspondente aos vales $[1\bar{1}\bar{1}]$ e $[\bar{1}1\bar{1}]$ e um singléto $[\bar{1}\bar{1}1]$.

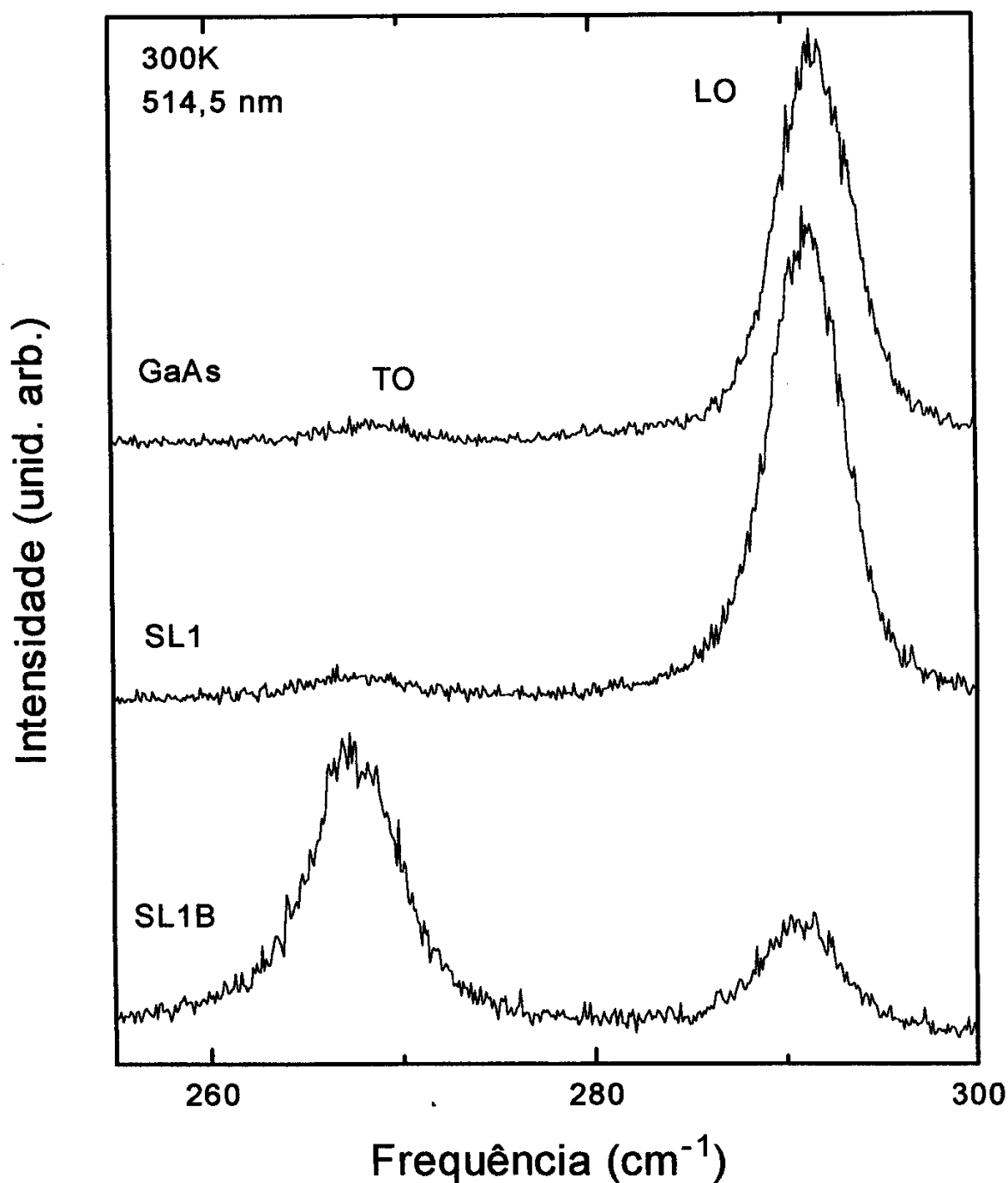


Figura 3.8: Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente para as amostras de GaAs, SL1 e SL1B.

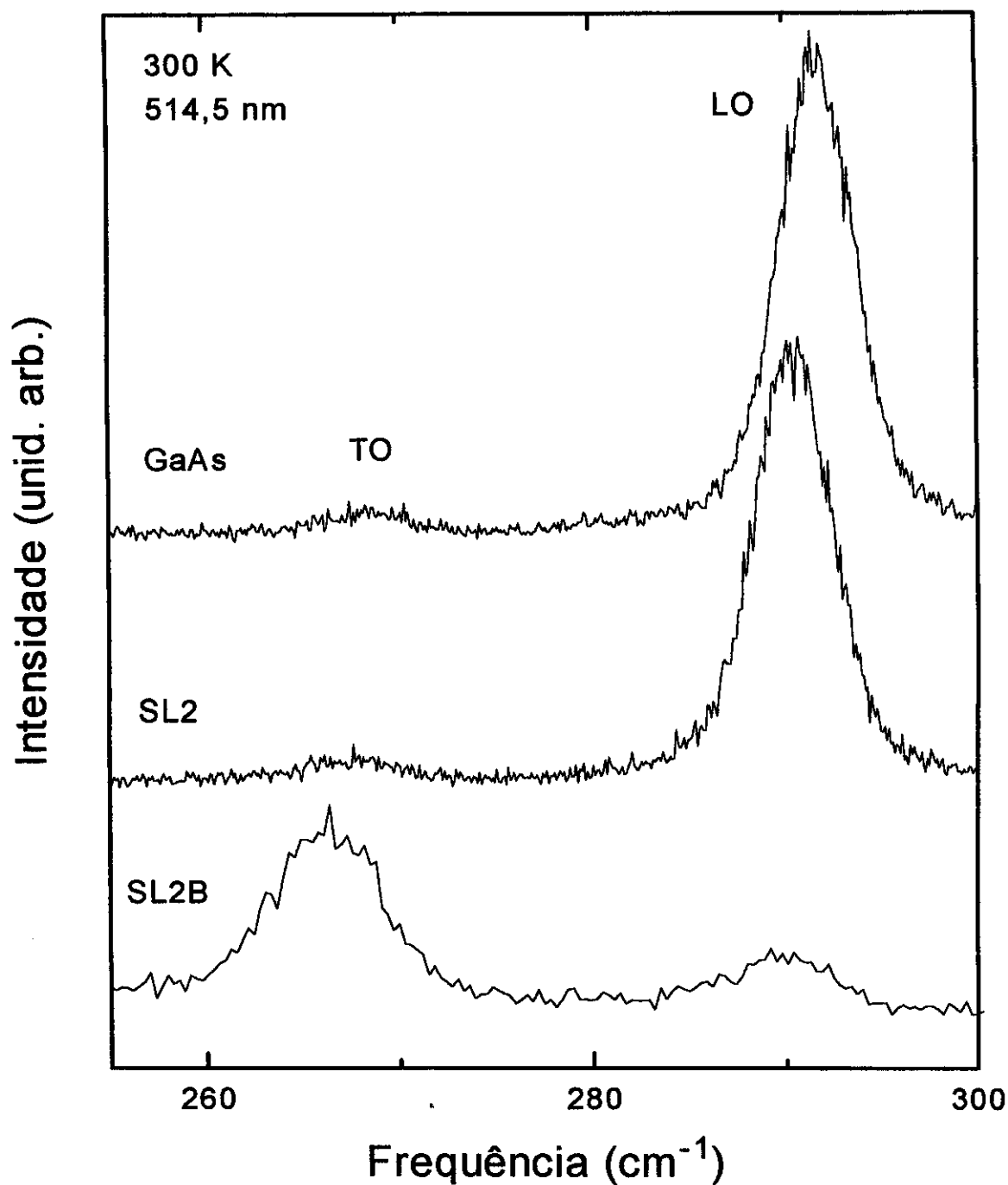


Figura 3.9: Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente para as amostras de GaAs, SL2 e SL2B.

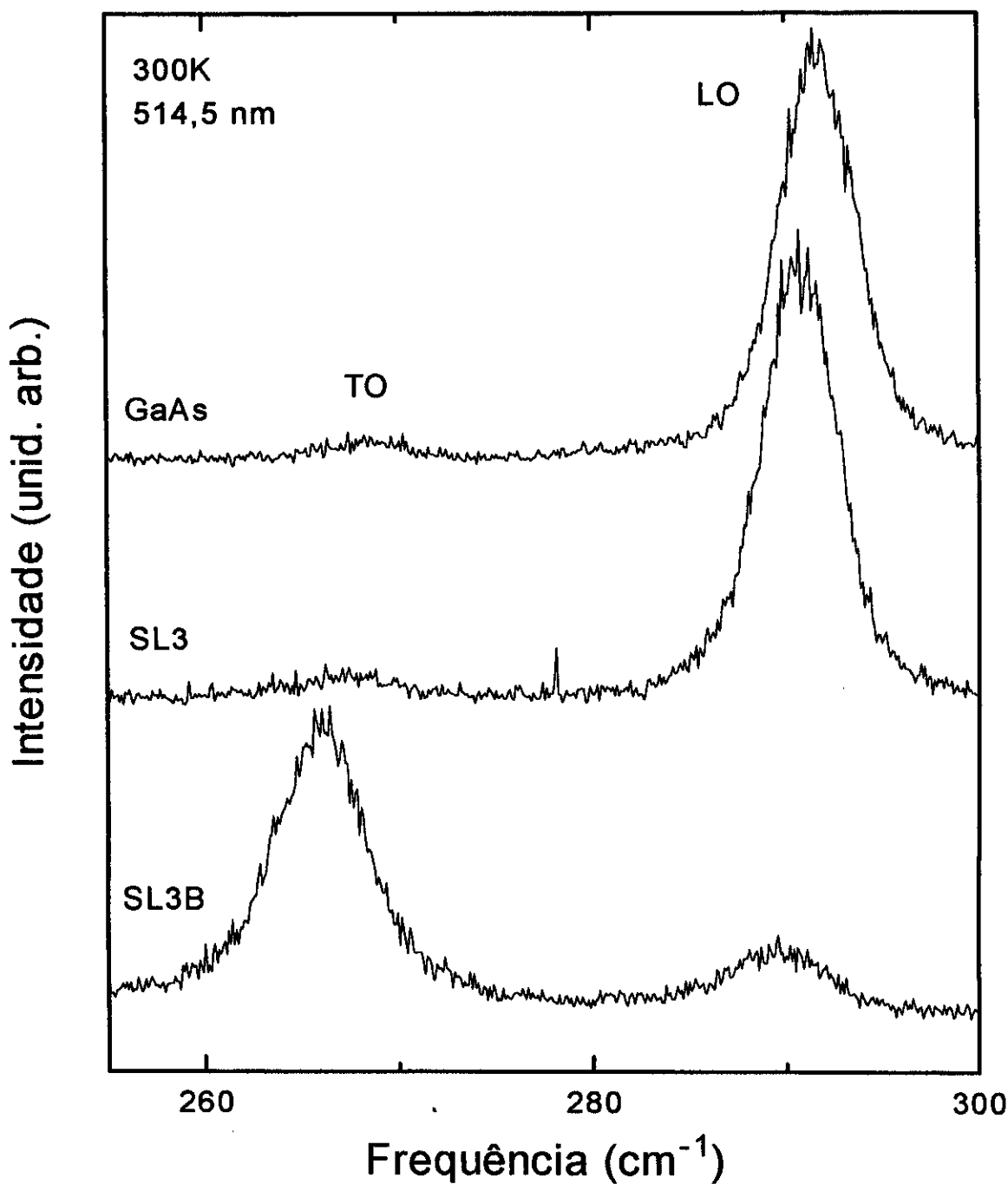


Figura 3.10: Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente para as amostras de *GaAs*, SL3 e SL3B.

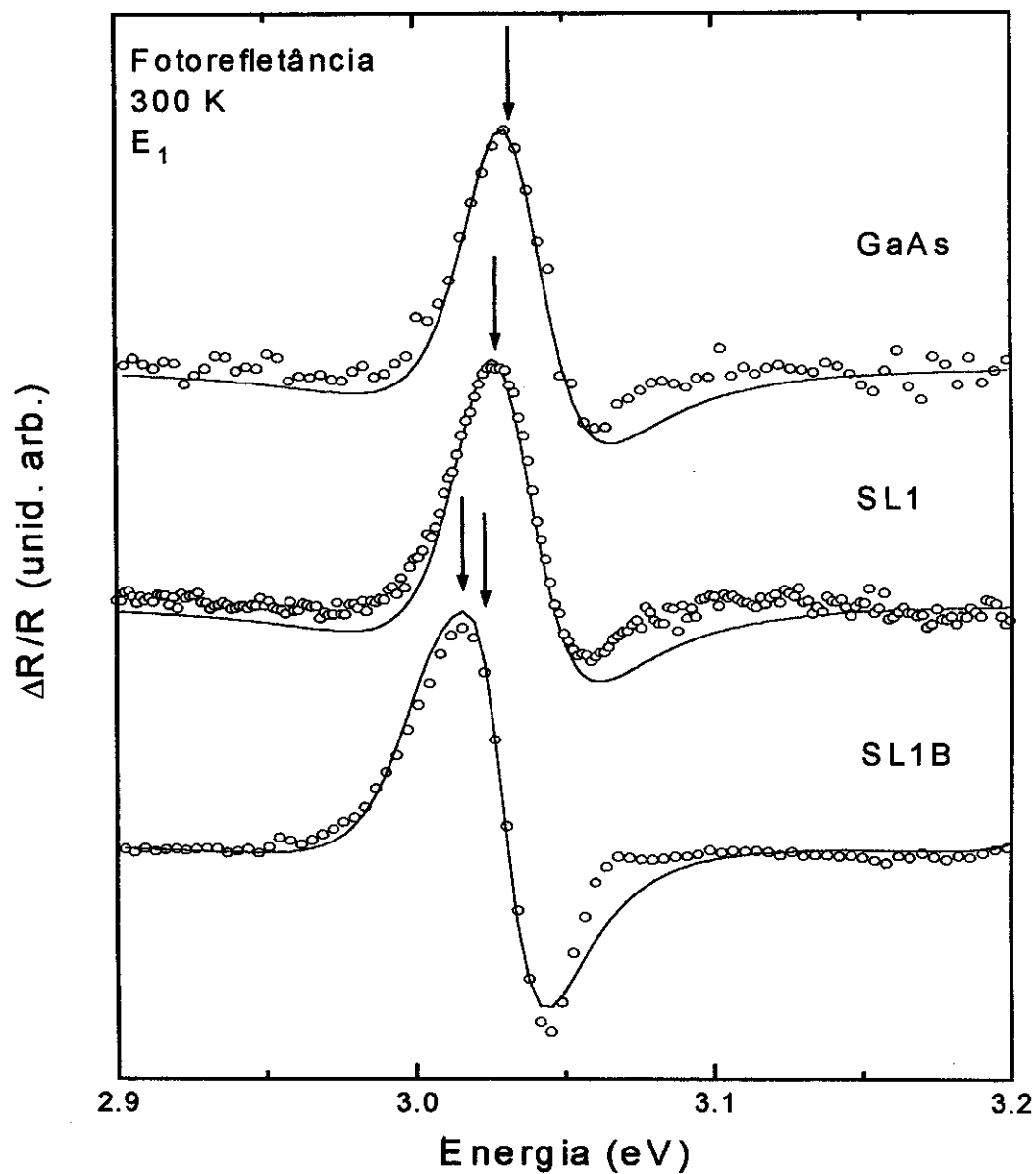


Figura 3.11: Fotorefletância de amostras de *GaAs*, SL1 e SL1B a 300 K para a região da transição E_1 .

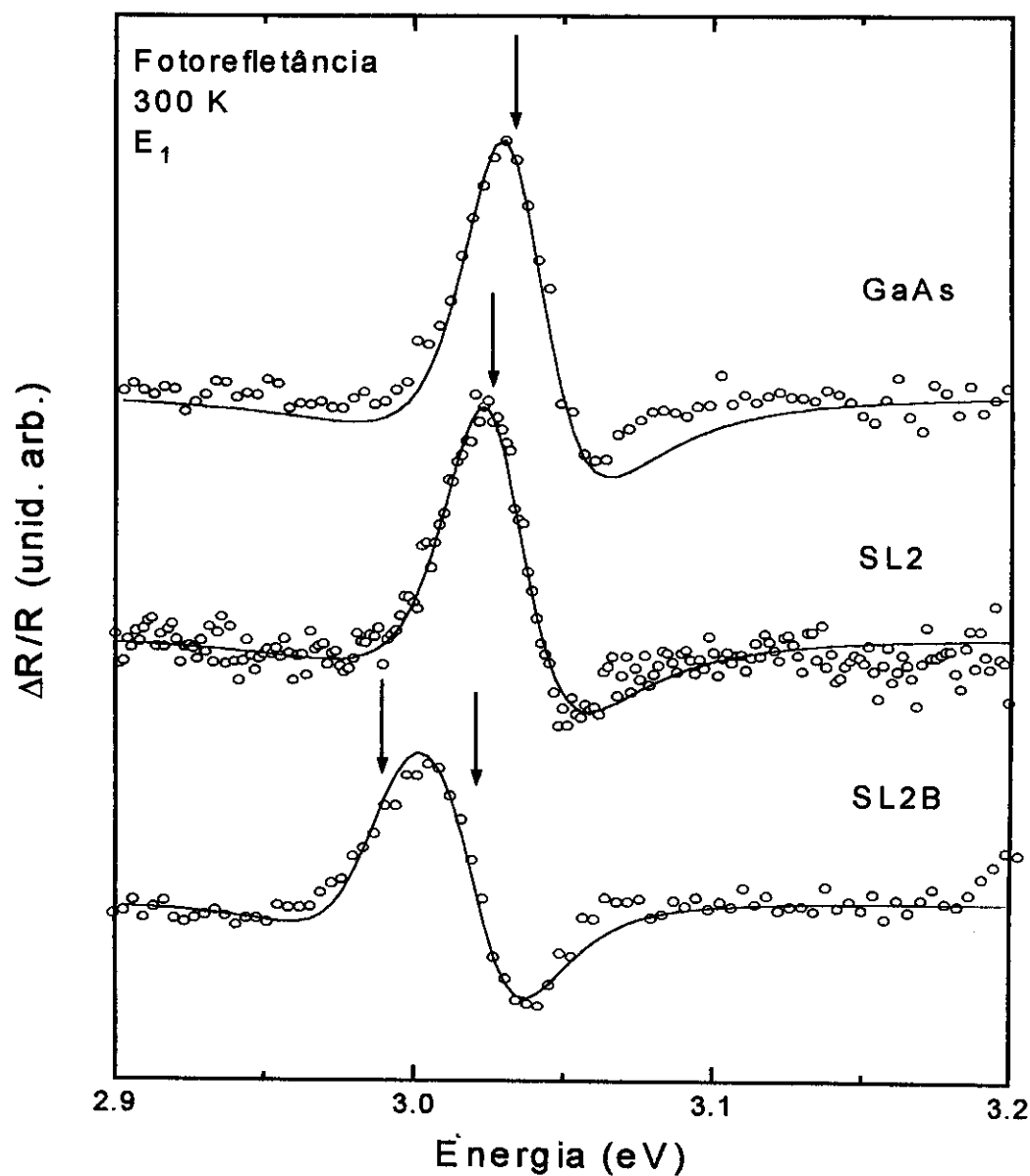


Figura 3.12: Fotorefletância de amostras de *GaAs*, SL2 e SL2B a 300 K para a região da transição E_1 .

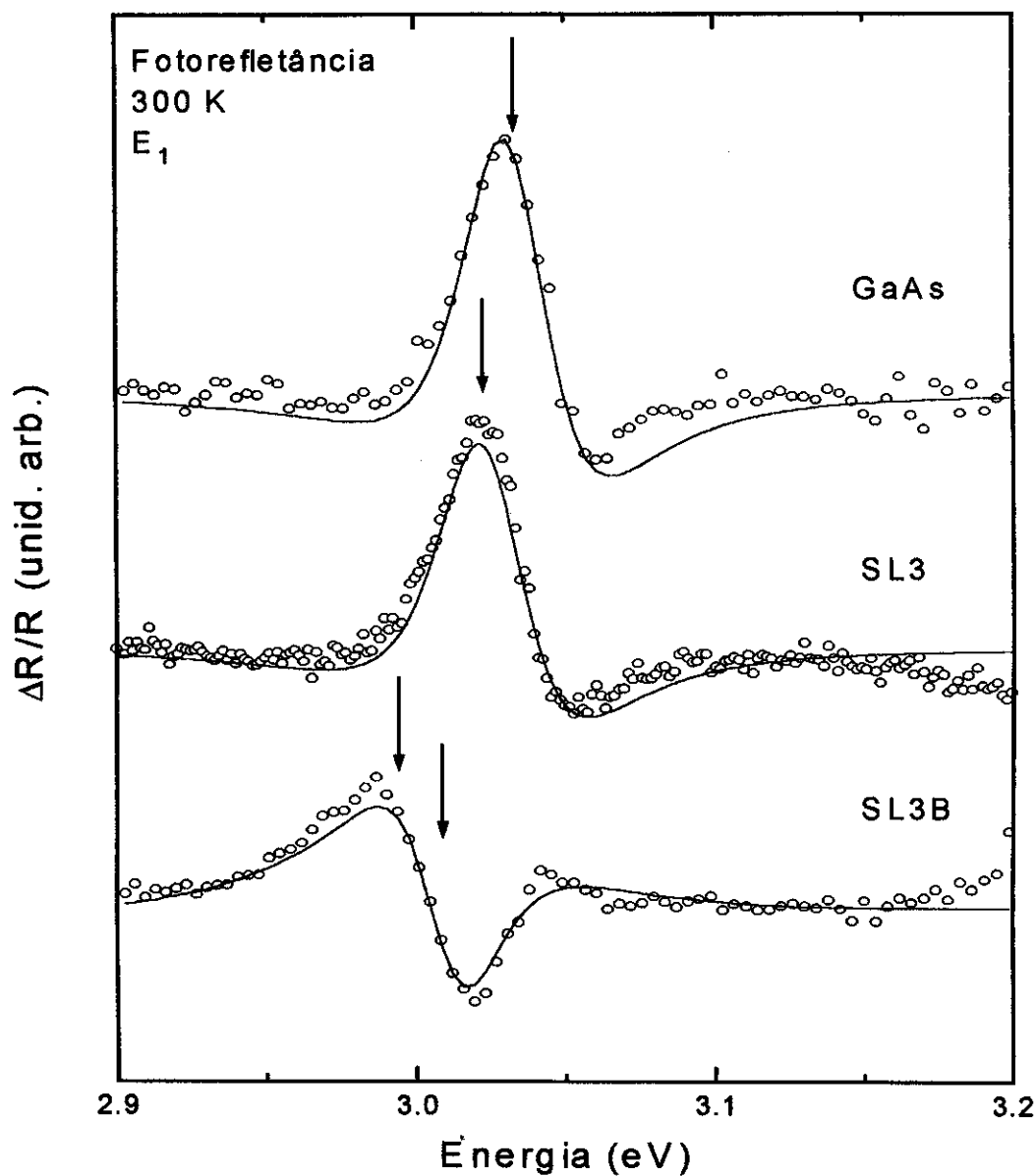


Figura 3.13: Fotorefletância de amostras de *GaAs*, SL3 e SL3B a 300 K para a região da transição E_1 .

Tabela 3.7: Resultados de medidas de Raman e fotorefletância para as superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

amostra	$\bar{\omega}_{LO}$ (cm^{-1})	E_1 (eV)/ Γ (meV) (77 K)	$10^2\epsilon_p$	
			Raman	FR
GaAs	291,74	3,033/32	—	—
SL1	291,18	3,028/31	0,12	0,11
SL1B	290,71	$\left. \begin{array}{l} 3,024/26(\text{dupl.}) \\ 3,014/26(\text{singl.}) \end{array} \right\}$	0,22	0,17
SL2	290,83	3,025/32	0,19	0,17
SL2B	289,92	$\left. \begin{array}{l} 3,021/33(\text{dupl.}) \\ 2,990/33(\text{singl.}) \end{array} \right\}$	0,40	0,30
SL3	190,45	3,022/35	0,27	0,23
SL3B	289,69	$\left. \begin{array}{l} 3,009/29(\text{dupl.}) \\ 2,994/112(\text{singl.}) \end{array} \right\}$	0,45	0,41

Os resultados para as tensões nas camadas de $GaAs$ são obtidos da equação (3.16). Os resultados estão listados na tabela 3.7. Comparando os resultados de fotorefletância e de Raman para ϵ_p , nota-se que o primeiro valor é sistematicamente superior. Isto pode ser explicado como diferenças nos métodos experimentais. Em Raman foi utilizada a linha 514,5 nm do laser de Ar^+ , que penetra mais que a luz utilizada em fotorefletância (~ 400 nm) na região de E_1 . Neste caso, efeitos de relaxamento na superfície afetariam de forma diferenciada nas duas experiências. Inclui-se também nestas diferenças o fato que no Raman o feixe de prova é focalizado em um ponto $\sim 20 \mu\text{m}$, enquanto que a fotorefletância testa uma área de alguns mm^2 . Além destes fatores experimentais, existe o fato de parâmetros de cálculos diferirem nos dois métodos. No caso do Raman, o parâmetro β calculado de potenciais de deformação para $GaAs$ “bulk”, sendo que tais valores não estão disponíveis na literatura para a liga. Esta aproximação é razoável pelo baixo teor de In na liga. Em contraste, os valores de α da equação (3.16) são muito bem conhecidos pois são aqueles apropriados para $GaAs$ [18]. Desta forma, os parâmetros utilizados na interpretação da fotorefletância são bem melhor determinados que aqueles empregados em Raman. Como consequência, é possível inferir que os valores de ϵ_p utilizando o método aqui proposto são

uma melhor escolha no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

3.5 Estados eletrônicos em superredes de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$

No intuito de determinar os estados eletrônicos nas superredes de $InGaAs/GaAs$, foi desenvolvido um estudo sistemático de espectroscopia de modulação. Este tipo de técnica foi escolhida pela simplicidade experimental e pela riqueza de detalhes com que informações podem ser obtidas. Apesar de haver dificuldades na interpretação física da forma de linha, resultados quantitativos para os níveis de energia em heteroestruturas tem sido propostos com base neste tipo de experimento. Nesta seção serão mostrados os resultados de fotorefletância e fototransmissão e a determinação dos estados eletrônicos usando as informações dos perfis de tensão para ajuste do experimento. Durante o desenvolvimento houve um novo entendimento de efeitos de campo elétrico, o qual será brevemente discutido aqui.

É necessário salientar aqui que esta caracterização da estrutura eletrônica a baixa temperatura (77 K) não foi utilizada diretamente no estudo de ressonância deste trabalho, mas auxiliou na escolha da amostra. Além disso, serviu aos propósitos de fornecer uma interpretação correta dos espectros de fotorefletância em presença de campo elétrico. Este assunto é recente na literatura e nossos resultados trazem informações valiosas na compreensão dos efeitos de campo elétrico.

3.5.1 Efeitos de campo elétrico e forma de linha

A figura 3.14 mostra os espectros de fototransmissão para a superrede SL1 a temperatura de 77 K, para várias amplitudes de modulação. A curva superior corresponde ao espectro tomado sem atenuação na modulação e as subseqüentes a frações desta conforme o valor indicado ao lado direito da curva. É claramente visível a diferença entre os diversos espectros obtidos para a mesma amostra com diferentes amplitudes de modulação. É possível separar o espectro em duas regiões distintas. Estruturas derivadas do $GaAs$ da barreira e do substrato não aparecem nos espectros de transmissão devido a amostra ser opaca acima da energia do gap. Particularmente para a amostra SL1 um cálculo dos níveis eletrônicos por função envelope mostra que existe apenas um nível de elétron e de buraco-leve e dois níveis de buraco-pesado. Transições entre níveis com índices diferentes é proibida por regra de seleção. Então existe apenas uma transição entre elétron e buraco-pesado. As duas estruturas observadas podem ser associadas a essas duas transições.

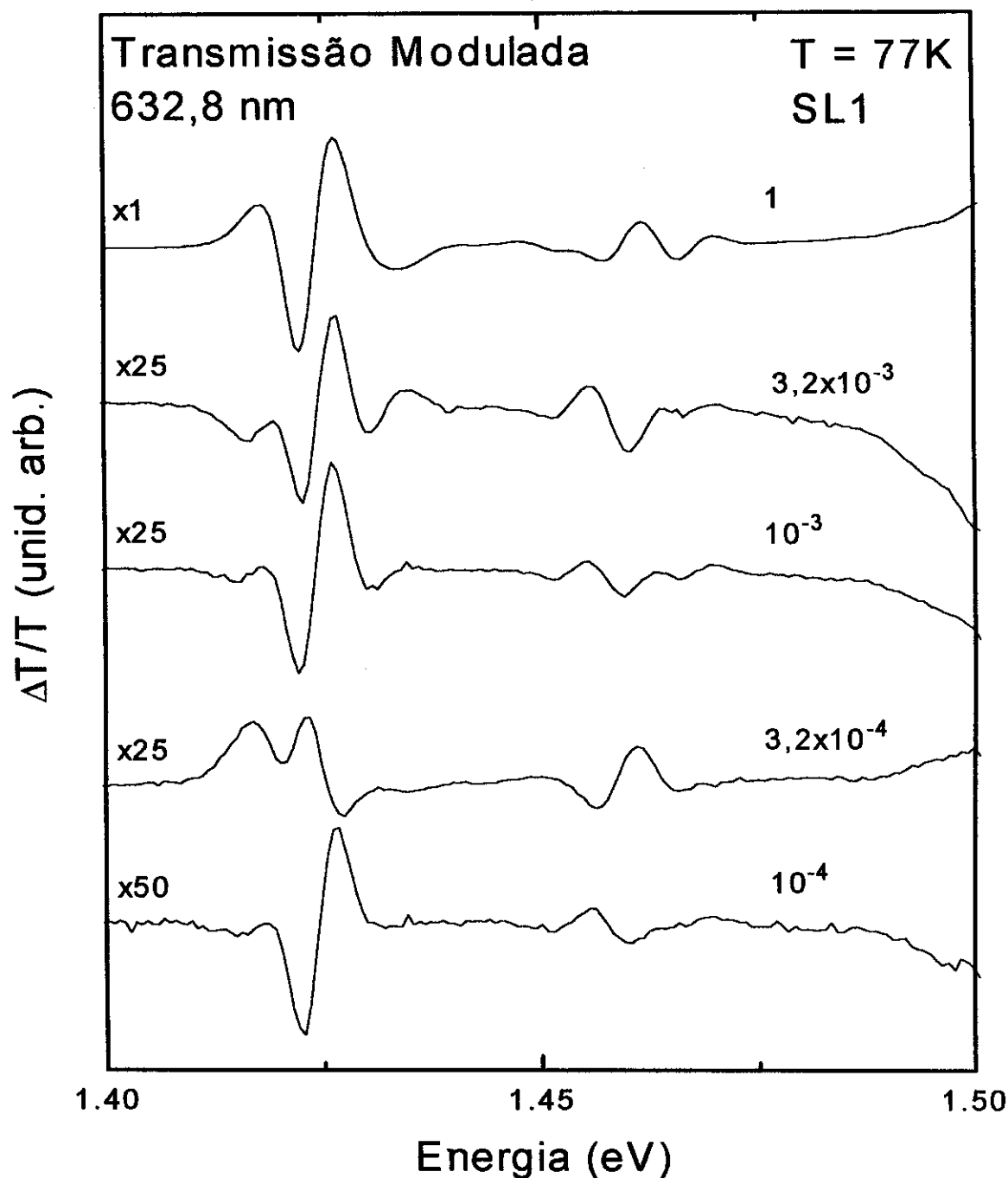


Figura 3.14: Os espectros de fototransmissão para a amostra SL1 tomados com diversas magnitudes de modulação são mostrados nesta figura. A modulação introduzida pelo laser de *He-Ne* é atenuada com diversos filtros de densidade óptica neutra. O primeiro espectro acima mostra o espectro tomado sem atenuação (~ 2 mW). O número a direita indica a amplitude da modulação normalizada em relação a potência não-atenuada.

A complexidade das estruturas observadas para amplitude de modulação alta, que não podem ser ajustadas por formas de linha usuais (Aspnes ou primeira derivada de gaussiana), podem ser interpretadas em termos de efeito de campo elétrico intrínseco.

Antes de entrar em considerações de efeitos de campo é necessário uma breve descrição sobre formas de linha. Uma forma de linha possível de ser ajustada pelos métodos convencionais, deve ser simples, como aquela mostrada na figura 3.14, curva inferior. Esta forma foi conseguida usando uma alta atenuação no feixe de modulação. Esta forma de linha corresponde ao regime de baixo campo. Este regime foi atingido apenas no caso de superrede SL1, por este processo.

Para outras amostras não se conseguiu chegar a esta condição devido ao limite imposto pelo equipamento. Uma outra tentativa neste sentido foi alterar o campo elétrico intrínseco do material utilizando um laser DC. A amplitude da modulação foi mantida fixa e a intensidade DC foi variada usando-se diversos filtros de densidade óptica neutra. O laser DC cria portadores no material que podem blindar o campo elétrico intrínseco, e portanto causar mudança na inclinação das bandas por injeção de portadores. O resultado para esse tipo de experimento está ilustrado na figura 3.15. A intensidade do campo é maior para a curva superior, onde o laser DC tem uma intensidade menor. Observa-se ao se variar o DC que as formas de linha são alteradas até chegar a condição observada na curva inferior, onde ela é claramente mais simples. A mesma tentativa feita para as amostras SL2 e SL3 não permitiu observar uma forma de linha simplificada onde as oscilações estivessem ausentes. Como não foi possível atingir o regime de baixo campo para as amostras SL2 e SL3 por qualquer dos dois procedimentos, a alternativa foi desenvolver uma interpretação detalhada das oscilações observadas.

A forma de linha tradicionalmente utilizada para o ajuste de espectros de fotorefletância é a forma de Aspnes ou “Third Derivative Line Shape (TDLS)” [41]. A outra escolha de forma de linha é a “First Derivative Line Shape (FDLS)” de um perfil gaussiano. As evidências que apontam FDLS como mais adequadas são apenas empíricas. Em realidade, a forma de linha correta para a fotorefletância em superredes ainda está em discussão na literatura.

Na figura 3.16 observa-se o ajuste obtido para um espectro de fototransmissão para SL1 com as duas formas de linha. As setas indicam a posição em energia das transições que originam as estruturas. Os valores das energias de transição são praticamente os mesmos

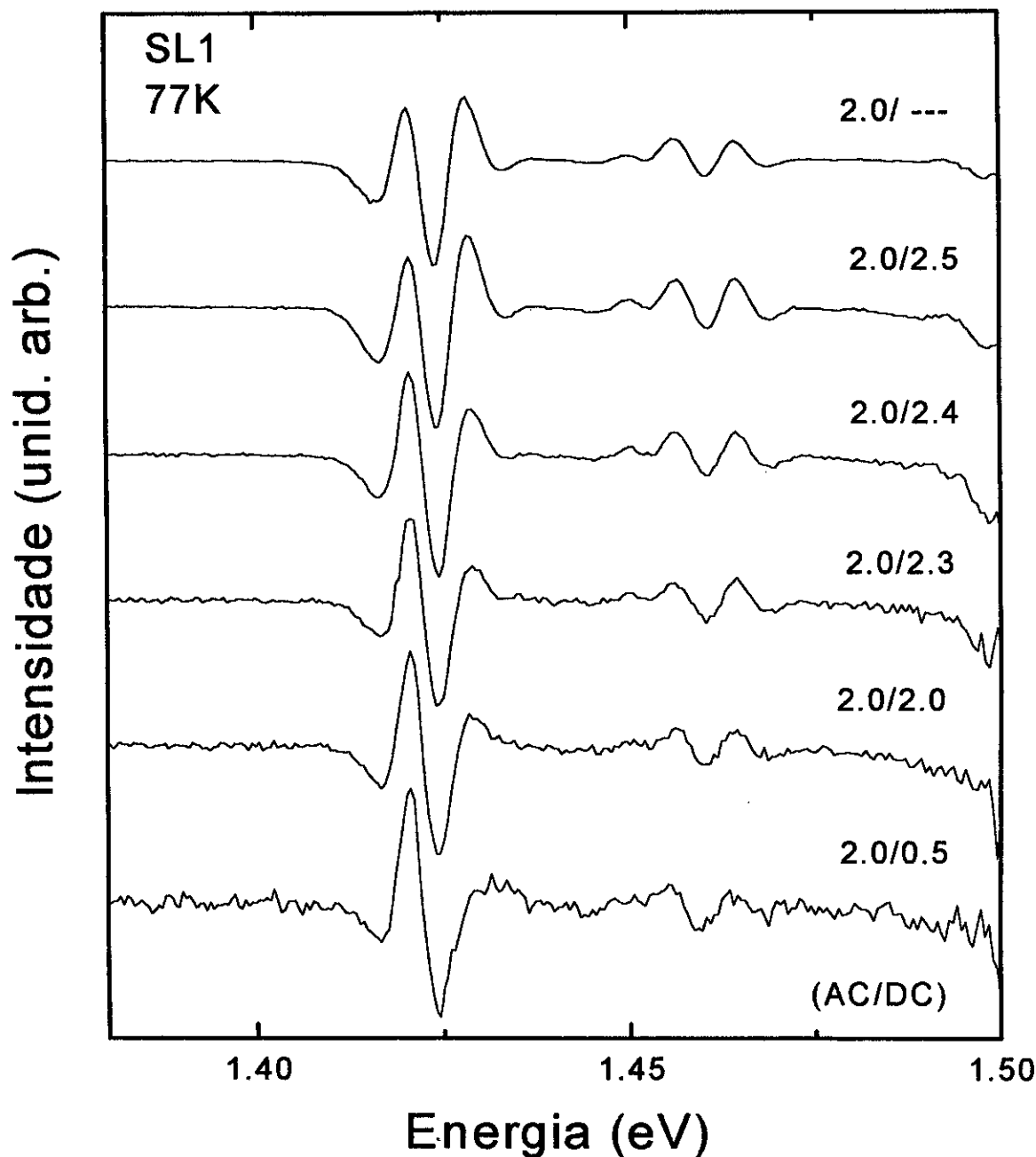


Figura 3.15: Fototransmissão para a amostra SL1 utilizando um laser DC para provocar alterações no campo elétrico intrínseco da superrede.

para qualquer um dos dois ajustes. Considerando que o espectro experimental é bem reproduzido pelas duas escolhas e que o ajuste resulta nos mesmos valores de energia, optamos pelo TDLS, cuja expressão é escrita como:

$$f[I, \theta, \Gamma, E_0] = \frac{I \cos(\theta - 3t) \Gamma^3}{[(E - E_0)^2 + \Gamma^2]^{3/2}}, \quad (3.17)$$

onde na função I corresponde a intensidade, θ ao fator de fase, Γ a alargamento de energia e E_0 a energia da transição. O fator t é definido como:

$$t \equiv \begin{cases} \arctan(\Gamma/E - E_0) + \pi & E - E_0 < 0, \\ \arctan(\Gamma/E - E_0) & E - E_0 > 0, \\ \pi/2 & E - E_0 = 0. \end{cases} \quad (3.18)$$

Os valores de energia obtidos para a superrede SL1 (77 K) foram: $E_{hh} = 1,422$ eV e $E_{lh} = 1,455$ eV. Aqui nos absteremos de atribuir qualquer significado físico aos demais parâmetros do ajuste, não apenas em decorrência da arbitrariedade de escolha da função, mas principalmente porque não é do interesse definido neste contexto.

Consideremos agora os efeitos de campo elétrico. Publicações recentes mostram que estruturas tipo “Franz-Keldysh Oscillations (FKO)” podem ser observadas em superredes [42]. Esse tipo de efeito foi muito estudado em semicondutores “bulk” e interpretado em termos de quebra a simetria translacional na direção do campo. O elétron sofre uma aceleração nessa direção, e o momento não é mais um bom número quântico. Em consequência as transições eletrônicas não são mais “verticais” como deveriam ser nas condições de campo zero. Isso vem da mistura das funções de Bloch do cristal não-perturbado. A distribuição da transição originalmente “vertical” sobre um espectro finito de momento final e inicial gera estruturas na absorção. Dentro da aproximação de massa efetiva, os autoestados são funções de Airy e existe ainda uma “cauda exponencial” que vem do tunelamento dentro da região proibida de energia. Isso gera num espectro de fotorefletância as oscilações acima da energia do gap e a “cauda” exponencial abaixo dela. Para superredes o processo que ocorre é um pouco diferente devido ao confinamento do movimento dos portadores na direção do campo elétrico. Além das FKO é possível, dependendo do campo elétrico efetivo observar as “Wannier-Stark Ladder (WSL)” nessas microestruturas. WSL tem sido previstas para cristais “bulk” mas nunca foram observadas devido ao alto valor de campo efetivo necessário para criá-las. Previsões teóricas foram feitas em termos de modelos de ligação compacta (“Tight Binding Model”), no qual os autoestados estariam localizados em dimensões $\lambda = \Delta/eF$, onde Δ é a largura da banda, e a carga eletrônica e F o campo elétrico.

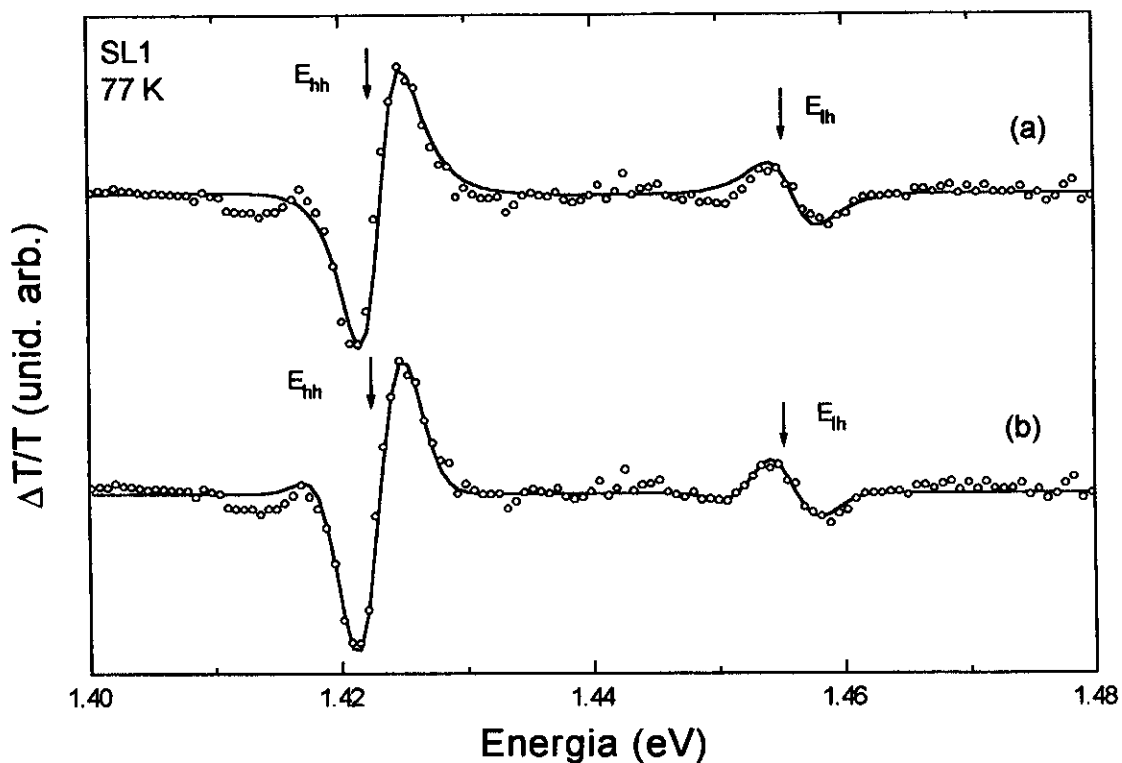


Figura 3.16: Espectros de fototransmissão da amostra SL1 obtido a 77 K ajustados por (a) TDLS e (b) FDLS de gaussiana.

Em superredes, devido a pequena dispersão da minibanda, elas podem ser observadas em condição de campo elétrico relativamente baixo (~ 10 kV/cm) [43].

A separação entre os regimes de campo elétrico onde se observam FKO e SWL é muito tênue. Um estudo sistemático neste tipo de superrede foi realizado por E. Ribeiro [44] onde se observa os dois regimes de campo. A situação limite de campo é estabelecida como:

$$\frac{eFd}{\Delta} = \begin{cases} << 1 & \text{FKO} \\ \geq 1 & \text{WSL} \end{cases}, \quad (3.19)$$

onde d é o período da superrede. O regime em que se observa FKO será referenciado como de campo médio e aquela em que aparecem WSL como de campos intensos.

A figura 3.17 mostra duas regiões do espectro de fototransmissão da superrede SL1 correspondendo as transições de buraco-pesado e de buraco-leve com a banda de condução, respectivamente. Na região de buraco pesado o espectro foi ajustado usando três linhas tipo TDLS. O ajuste fornece os valores das energias $E_{hh}(-1)$, $E_{hh}(0)$ e $E_{hh}(+1)$, que estão

Tabela 3.8: Valores de energia das transições obtidos das medidas de fototransmissão a 77 K para as amostras SL1, SL2 e SL3. $E_{hh}(i)$ ($i = -1, 0, 1$) são as transições de SWL do buraco pesado e E_{lh} é para a transição de buraco leve.

amostra	Fototransm. (77 K)				Fotolum. (2 K)	Fotolum. (77 K)
	$E_{hh}(-1)$ (eV)	$E_{hh}(0)$ (eV)	$E_{hh}(+1)$ (eV)	E_{lh} (eV)	E_{hh} (eV)	E_{hh} (eV)
SL1	1,420	1,425	1,431	1,456	1,429	1,421
SL1 ^a	—	1,422	—	1,455	—	—
SL2	1,366	1,376	1,386	1,419	1,375	1,365
SL3	1,334	1,347	1,458	1,401	1,346	1,335

^aValor tirado do ajuste por duas TDLS.

na tabela 3.8. Na figura 3.17 a linha central é mais intensa que as outras duas, as quais estão igualmente separadas em energia. Esta observação é consistente com a formação de SWL. A observação desse regime para o buraco pesado é esperada para o tipo de amostra estudada. A massa efetiva para o buraco pesado é muito grande e isso favorece a localização dos estados no poço. Usando esta interpretação, o valor de energia para cada membro do multipletto devem obedecer a relação:

$$E_n = E_0 + neFd, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.20)$$

com E_0 representa o valor para transição de um poço quântico simples. No canto superior direito da figura 3.17(a) é mostrado o gráfico E_n vs n . Neste gráfico os pontos experimentais se alinham em uma reta de acordo com 3.20.

Para se testar a validade da interpretação, foi calculada através do formalismo de função envelope, que é descrita no apêndice C, a dispersão das minibandas para a superrede em questão. Foi constatado para esta amostra que: $\Delta_e < 4$ meV e $\Delta_{hh} < 2$ meV. Isto significa que, utilizando a relação (3.20), com campos internos de ~ 5 kV/cm é possível atingir o regime de SWL para buracos pesados. A figura 3.17(b) por outro lado, mostra oscilações características de FKO. As posições em energia dos máximos e mínimos das oscilações obedecem a relação:

$$E_n = E_0 + \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{8\mu} \right)^{1/3} F_n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.21)$$

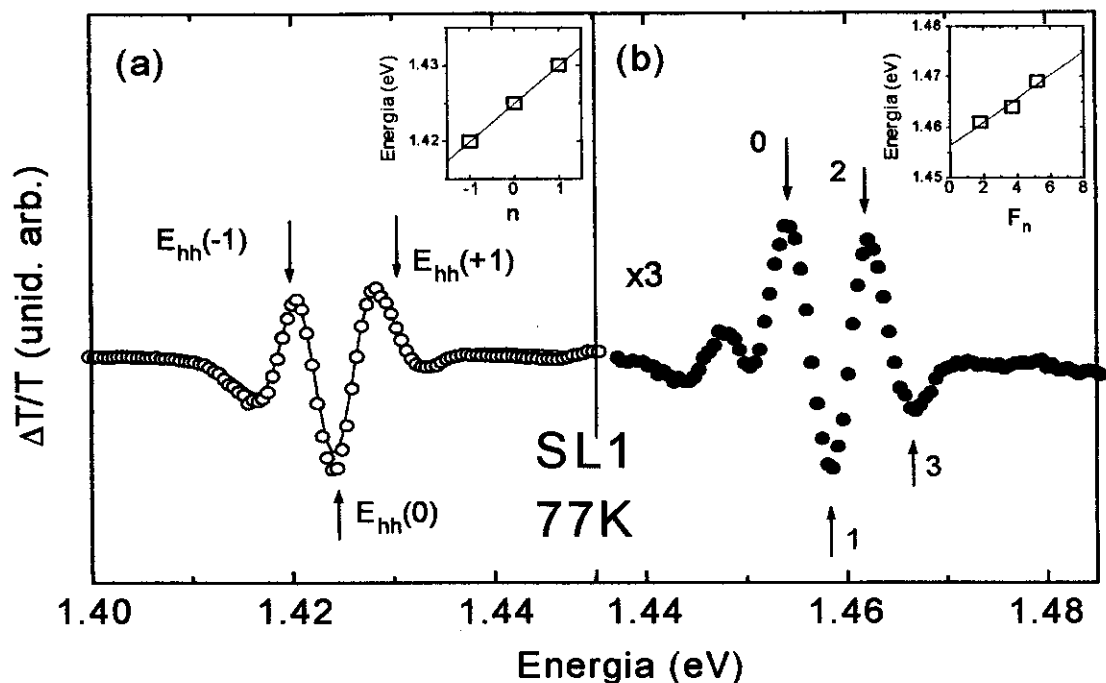


Figura 3.17: Espectro de fototransmissão obtido para a amostra SL1 a 77 K. Para (a) observa-se a estrutura correspondente a transição de buraco-pesado. O ajuste é feita com TDLS. As três setas indica a energia dos três picos que origina a estrutura. Elas são associadas a SWL e o figura inserido nela [acima de (a)] representa um ajuste dessas três estruturas. Em (b) tem-se a região espectral correspondente a transição de buraco-leve. As estruturas observadas são associadas a FKO e o ajuste dos máximos e mínimos são mostrados na figura inserida acima de (b).

onde

$$F_n = \left[\frac{3\pi(n - 1/2)}{2} \right]^{2/3}, \quad (3.22)$$

sendo μ a massa efetiva reduzida relativa a transição em questão. O termo entre parênteses na eq. (3.21) pode ser interpretado como a energia média por partícula, ganha por aceleração pelo campo externo entre as colisões, (energia eletro-óptica). E_0 é o valor da energia em situação de campo zero. De fato, o gráfico destas energias em função do parâmetro F_n da eq. (3.22) é uma reta, como mostra a parte superior a direita da figura 3.17(b). O valor da energia extrapolada deste gráfico é $E_{lh} = 1,456$ eV. Este valor está listado na tabela 3.8. Para esse tipo de material o buraco leve está sujeito a um potencial de confinamento muito fraco, então ele se encontra praticamente livre. Listamos também na tabela 3.8, valores de

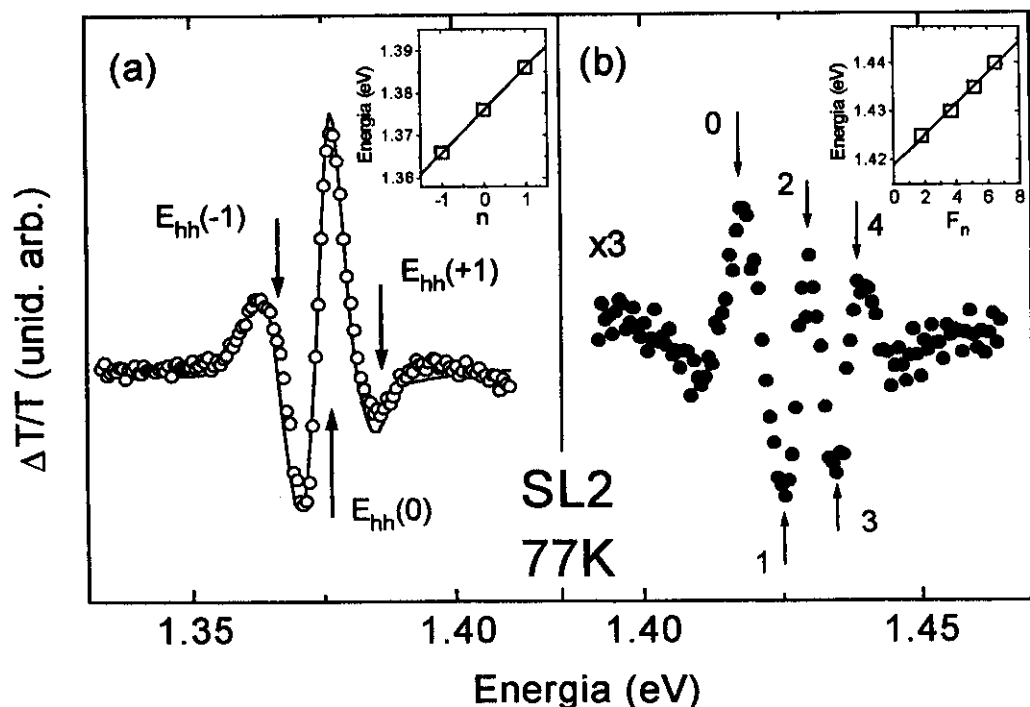


Figura 3.18: Espectro de fototransmissão obtido para a amostra SL2 a 77 K. Para (a) observa-se a estrutura correspondente a transição de buraco-pesado. O ajuste é feito com TDLS. As três setas indica a energia dos três picos que origina a estrutura. Elas são associadas a SWL e o figura inserido nela [acima de (a)] representa um ajuste dessas três estruturas. Em (b) tem-se a região espectral correspondente a transição de buraco-leve. As estruturas observadas são associadas a FKO e o ajuste dos máximos e mínimos são mostrados na figura inserida acima de (b).

energia obtidos em regime de campo baixo a título de comparação. Observa-se na tabela 3.8 que as diferença de E_{hh} obtido em qualquer regime de campo diferem apenas por um fator de 3 meV. Além disso, a diferença entre E_{lh} obtido em regime de campo baixo e campo médio é de 1 meV, somente. Desta forma a interpretação do regime FKO para buraco leve e WSL para buraco pesado é consistente.

Usando este tipo de interpretação, os espectros das amostras SL2 e SL3 também foram analisadas. As figuras 3.18 e 3.19 mostram os resultados de fototransmissão tomados a 77 K. A discussão detalhada será omitida aqui porque é bastante similar àquela feita anteriormente para a amostra SL1. Os resultados estão listados na tabela 3.8.

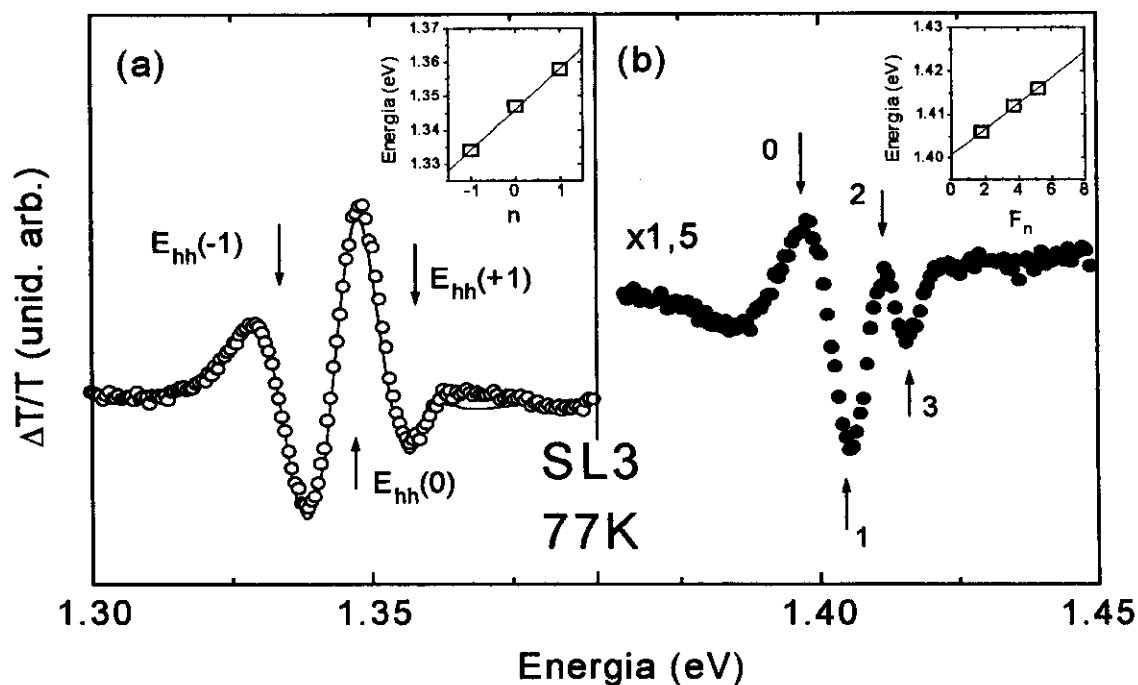


Figura 3.19: Espectro de fototransmissão obtido para a amostra SL3 a 77 K. Para (a) observa-se a estrutura correspondente a transição de buraco-pesado. O ajuste é feito com TDLS. As três setas indica a energia dos três picos que origina a estrutura. Elas são associadas a SWL e o figura inserido nela [acima de (a)] representa um ajuste dessas três estruturas. Em (b) tem-se a região espectral correspondente a transição de buraco-leve. As estruturas observadas são associadas a FKO e o ajuste dos máximos e mínimos são mostrados na figura inserida acima de (b).

Seria conveniente comparar os valores de E_{hh} obtidos através de experiências de fototransmissão e luminescência. Como as experiências foram realizadas a 77 K e 2 K, respectivamente, é necessário corrigir os números pelo efeito de temperatura para permitir a comparação. Para isso, os valores de luminescência foram extrapolados para 77 K como é descrito a seguir. A energia de transição da banda de valência a banda de condução em “bulk” é uma função conhecida tanto a 77 K [45] quanto a 2 K [46]. As funções são reproduzidas a seguir:

$$E(x) = 1,507 - 1,47x + 0,375x^2 \quad (T = 77K), \quad (3.23)$$

$$E(x) = 1,516 - 1,5837x + 0,475x^2 \quad (T = 2K). \quad (3.24)$$

Utilizando estas funções foram calculadas as posições do gap na liga para cada amostra em 77 K e 2 K. Essa diferença de energia foi tomada como uma estimativa de quanto seria o deslocamento de energia do pico de fotoluminescência tomado a 77 K. O erro introduzido não deve ser significativo devido a diferença de gap em 77 K e 2 K ser ≤ 10 meV.

Desta forma foram obtidos os valores listados na tabela 3.8 para as energias E_{hh} das superredes SL1, SL2 e SL3 (última coluna). Estes valores estão sistematicamente abaixo em energia daqueles obtidos através de medidas de fototransmissão. Este deslocamento pode ser entendido em termos de ligação exciton a defeitos de interface, que afetam particularmente a forma de linha da luminescência [35].

Capítulo 4

Espalhamento Raman ressonante em superrede

4.1 Introdução

O espalhamento Raman ressonante tem sido utilizado prioritariamente para estudos de vibrações da rede em microestruturas semicondutoras [2]. Os fônons ópticos em sistemas multicamadas sofrem efeitos de confinamento dentro da camada constituinte, na direção de crescimento. Isto se deve a que tais sistemas são formados de constituintes cujas curvas de dispersão são bem separadas em materiais “bulk”. Se estes fônons são ativos em infravermelho, o campo elétrico associado as condições de continuidade nas interfaces, induz fenômenos interessantes em condições de ressonância. Por exemplo, a recente descoberta de modos de interface que se propagam nos planos das camadas com grande comprimento de onda e separação característica entre componentes longitudinal e transversal inferior ao valor em “bulk” [47]. A localização dos fônons pode ocorrer também como resultado de diferenças consideráveis entre as massas atômicas nas interfaces [10].

Se, por outro lado, as curvas de dispersão dos constituintes em “bulk” são próximas (ou sobrepostas) em $k = 0$, ou se as massas atômicas são aproximadamente iguais na interface, é esperado que os fônons ópticos não sofram quaisquer efeitos de confinamento. Este é precisamente o caso da superrede deste trabalho, para o qual a composição de *In* na liga não é suficientemente grande. De fato, uma clara demonstração de que os fônons são estendidos neste tipo de superredes, foi publicada recentemente por nós, [15] e constitui o enfoque principal da tese.

4.2 Método para produzir ressonância.

Quando a energia de excitação é escolhida de maneira a coincidir com alguma transição eletrônica no poço da superrede (entre uma subbanda de valência e uma de condução), o processo de espalhamento Raman é dominado por transições entre as subbandas. Este tem sido o procedimento usual para produzir ressonância. Neste trabalho foi utilizado um método alternativo onde os estados eletrônicos são deslocados por aplicação de uma perturbação externa para permitir sintonia com a energia incidente ou espalhada. Isto é feito por meio de pressão hidrostática sobre a superrede usando uma DAC, a pressões que vão desde a pressão ambiente a ~ 10 GPa [48,49]. A pressão provoca um deslocamento condizível em energia dos estados eletrônicos na superrede. Isto permite que os níveis da superrede de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ sejam sintonizados dentro do intervalo de pressão acessível com a tecnologia disponível.

4.3 Seleção da amostra

Em particular a superrede SL3 (cuja composição na liga é de 22,0%) foi escolhida para este estudo. A seleção se baseou em critérios de ressonância de ordem superior e na qualidade das amostras disponíveis. Entre todas as três séries, aquelas crescidas sobre substrato com orientação (001) são as que apresentaram melhor qualidade. Para a amostra SL3 a diferença em energia entre a transição de buraco pesado e de buraco leve, satisfaz critérios de ressonância com a luz incidente e a espalhada, simultaneamente. Em consequência há um aumento adicional na intensidade espalhada para o espalhamento Raman de segunda ordem. Isto ocorre porque a diferença em energia entre buraco pesado e buraco leve é muito próximo da energia de dois fônons ópticos longitudinais. Esta condição é conhecida como tripla ressonância [16]. O esquema ilustrando este tipo de ressonância é mostrado no diagrama da figura 4.1. Neste diagrama, a diferença entre os níveis da banda de valência é indicada por $2\hbar\omega_{LO}$. Na ressonância a energia incidente coincide com a energia do buraco leve e a espalhados com a de buraco pesado. No processo ocorre a criação de um exciton pelo laser que excita o material; após a criação, o buraco é espalhado via interação Fröhlich [50] intrabanda e um espalhamento interbanda via potencial de deformação. A interação Fröhlich é um processo que vem do acoplamento do portador com o campo elétrico de dipolo associado ao modo longitudinal de vibração dos íons.

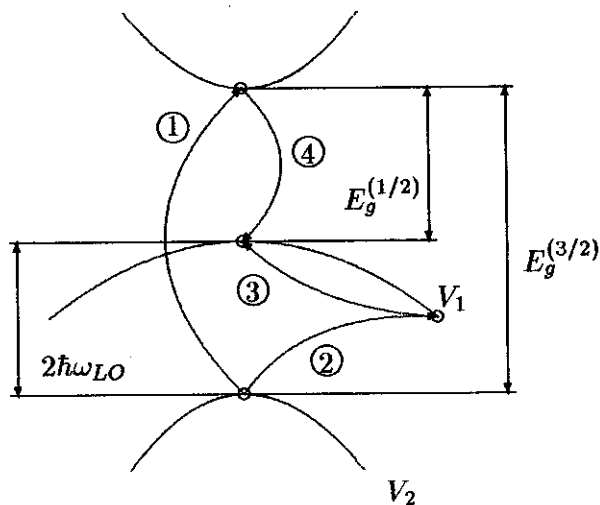


Figura 4.1: Diagrama para o processo de tripla ressonância [7].

Para a amostra SL3 medidas de fotorefletância permitiram, obter a diferença entre a energia de buraco pesado e de buraco leve a 77 K (seção 3.5), $E_{hh} - E_{lh} = 54$ meV. A temperatura ambiente o valor não pode ser medido com a mesma precisão devido ao alargamento das linhas, mas a diferença em energia entre as duas transições observadas é $\sim (68 \pm 7)$ meV. Isto definiu a amostra como sendo a mais apropriada para este trabalho. A possibilidade da tripla ressonância com estruturas do poço pode resultar numa ressonância de segunda ordem muito pronunciada. Isto é interessante pois o espalhamento Raman de ordens superiores é de difícil detecção e apenas na ressonância é possível observar estruturas correspondentes a estes processos.

4.4 Discussão

Na figura 4.2 são mostrados os espectros Raman para pressões representativas, ilustrando o comportamento da intensidade espalhada. A região espectral da figura permite observar os picos relativos aos fônons LO e TO. Para pressões menores que 5 GPa nenhuma estrutura do fônon TO aparece, como pode ser visto no espectro inferior da figura 4.2, onde se tem apenas um pico (LO). Para essa orientação de substrato as regras de seleção Raman para retro-espalhamento não permitem observar o modo TO (veja a tabela 4.1). Apesar do modo TO ser proibido por regra de seleção para retro-espalhamento ele aparece em todos os espectros a altas pressões. Isso é efeito de uma contribuição de espalhamento

Tabela 4.1: Regras de seleção para o espalhamento Raman para diversas orientações de substrato. Na notação utilizada para denotar a configuração experimental, $Z(XY)\bar{Z}$ por exemplo, indica que o laser foi incidido na direção $\hat{z}$ do cristal com polarização ao longo do eixo $\hat{x}$, enquanto que a luz espalhada foi coletada em retro-espalhamento e com polarização $\hat{y}$.

orientação	LO (singleto)			TO (duplete)		
	$Z(XY)\bar{Z}$	$Z(XX)\bar{Z}$	$Z(YY)\bar{Z}$	$Z(XY)\bar{Z}$	$Z(XX)\bar{Z}$	$Z(YY)\bar{Z}$
(001)	d^2	0	0	0	0	0
(111)	0	$d^2/3$	$d^2/3$	$2d^2/3$	$sd^2/3$	$2d^2/3$
(11 $\bar{2}$)	0	0	$2d^2/3$	0 $d^2/3$	$4d^2/3$ 0	$d^2/3$ 0

direto (“forward”) que deve ser considerado devido ao material se tornar transparente a radiação a pressões acima de ~ 5 GPa (nesta configuração as regras de seleção permitem observar o modo TO) [11,51]. A reflexão na interface do “buffer”-superrede é a principal responsável por este espalhamento. A luz refletida nesta interface funciona como um feixe de incidência direta na superrede, originando o modo transversal. Essa componente direta existe devido a configuração em retro-espalhamento não ser perfeita. A presença do modo TO é providencial para os propósitos deste trabalho, onde deseja-se comparar intensidades nos diversos espectros para diversos valores de pressão. A intensidade absoluta dos picos não tem significado pois ela pode ser afetada facilmente por condições experimentais fora do controle, tais como flutuações na intensidade do laser, absorção na amostra, etc. Tomando-se a intensidade relativa do modo LO em relação ao modo TO o problema é contornado e é possível comparar os resultados obtidos em diversas pressões.

Constatou-se um aumento da intensidade do pico LO quando P está próxima de 5,0 GPa, logo diminuindo de intensidade e depois aumentando de intensidade quando a pressão se aproxima de 7,0 GPa. Esse comportamento pode ser observado claramente na figura 4.2.

Na figura 4.3 estão os espectros obtidos para a região de 2LO. Nesta figura é possível distinguir um decréscimo de intensidades pronunciados entre os espectros correspondentes a 4,2 GPa e 5,6 GPa. A intensidade aumenta novamente com o aumento de pressão, como pode ser visto por comparação entre as curvas intermediárias da figura 4.3. Finalmente, para $P = 6,8$ GPa o pico correspondente a 2LO é fraco e acima deste valor de pressão, ele

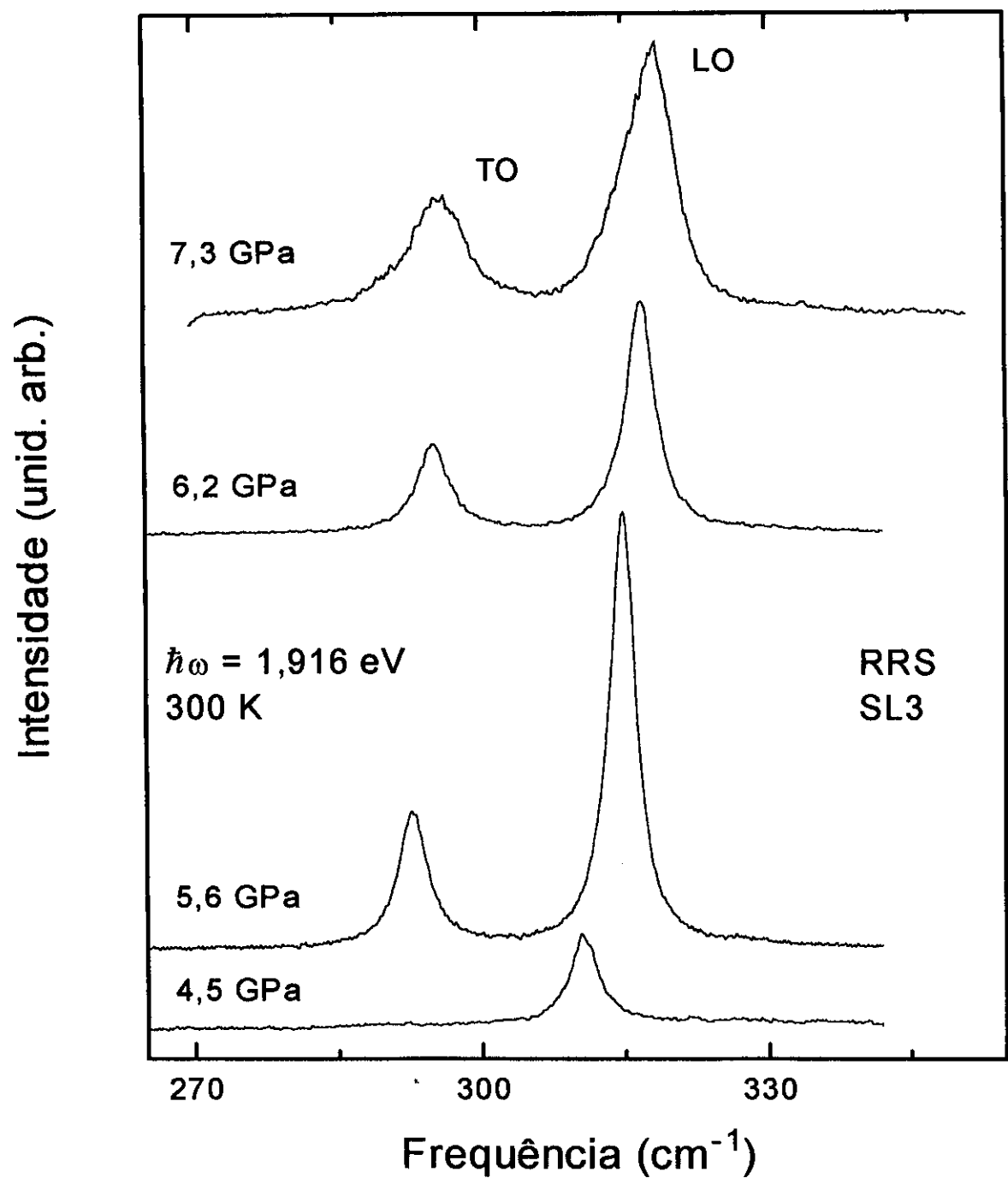
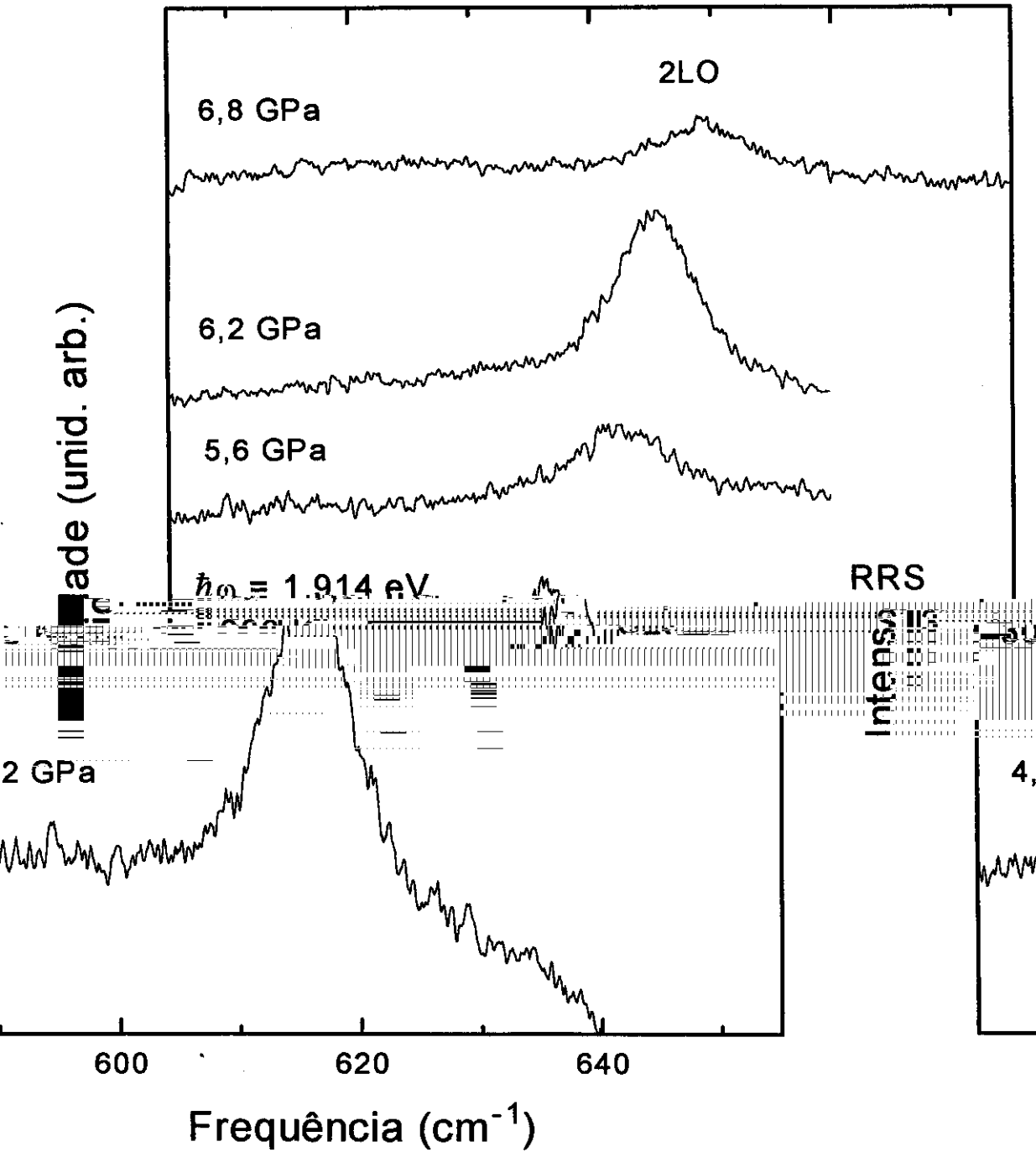


Figura 4.2: Espectros de Raman ressonante de primeira ordem em diversas pressões.

desaparece. Os decréscimos em intensidade observados nos limites em frequência dos espectros da fig. 4.3, são devido ao tipo de detetor utilizado, um “array” de diodo. Não aparece qualquer pico relativo a 2TO ou LO+TO nos espectros. Isso vem confirmar a hipótese sobre o processo que leva a ressonância em segunda ordem, onde a maior contribuição é da interação Fröhlich, a qual acopla apenas os modos LO. Toma-se também neste caso a intensidade relativa a do modo TO para a mesma pressão.

As intensidades relativas para LO e 2LO foram colocadas em um gráfico em função da pressão (na figura 4.4). Para 2LO a linha sólida resulta do ajuste dos pontos por meio de duas linhas lorentzianas (as linhas pontilhadas). Os círculos vazios representam pontos experimentais quando a pressão aumenta e os cheios quando a pressão é relaxada. O perfil de ressonância para o modo LO apresenta claramente um máximo em torno de 5,0 GPa e um segundo, menos pronunciado, em 7,0 GPa. O perfil de ressonância para a segunda ordem também apresenta dois máximos, um em 4,4 GPa e outro em 6,4 GPa. Este último é mais pronunciado que o correspondente a primeira ordem, devido ao processo de ressonância (tripla ressonância).

Para identificar as ressonâncias observadas com as transições eletrônicas foi necessário determinar a dependência das energias em função da pressão. Os coeficientes de pressão da transição do primeiro nível de buraco pesado foram determinados com precisão por Goñi e colaboradores [19], através de medidas de absorção a temperatura de 10 K em superredes de $In_{0,53}Ga_{0,47}As/GaAs$. Com estes coeficientes e juntamente com o valor de energia da transição de buraco pesado a temperatura e pressão ambiente foi possível estabelecer a dependência com a pressão. Com o intuito de medir E_{hh} para barreira e poço na superrede de $In_{0,22}Ga_{0,78}As/GaAs$ nas condições ambientes de T e P, nós utilizamos fotorefletância. A figura 4.5 mostra o espectro obtido para a amostra SL3 (círculos) a temperatura ambiente e o ajuste por TDLS (linha sólida). O ajuste resultou em $E_{hh} = 1,252$ eV e $E_{lh} = 1,320$ eV no poço e $E_0(GaAs) = 1,403$ eV na barreira. Esta última corresponde na figura a estrutura que aparece como um pequeno ombro ao lado da estrutura devida ao $GaAs$ do substrato (indicado por uma seta). O tensionamento provoca o deslocamento em energia, e como a camada está distendida (ao contrário da liga que está comprimida) ela sofre um desvio para o vermelho. Para confirmar estes valores foram efetuados cálculos dos níveis eletrônicos no poço usando o modelo de função envelope (ver o apêndice C). O valor do “band-offset” que melhor descreve os estados da amostra é de $Q = 0,60$ (o “band-offset” Q é definido em [52]). Os parâmetros estruturais utilizados foram os de r  o-x e os de tensão aqueles



Espectros de Raman ressonante de segunda ordem em diversas pressões.

Figura 4.3: Esp

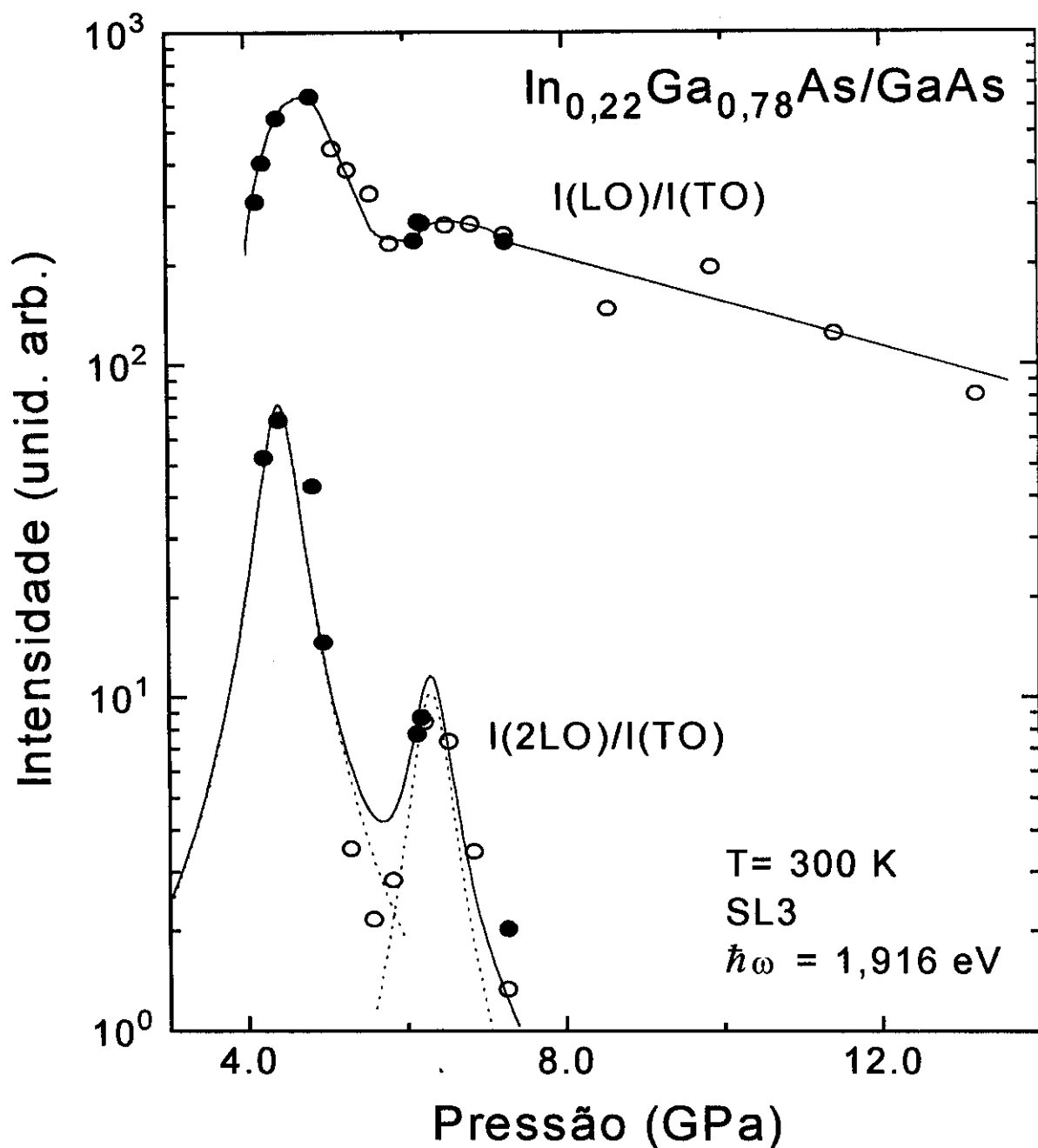


Figura 4.4: Intensidades relativas dos picos LO e 2LO de Raman ressonante sintonizados por pressão. Para LO a linha é apenas para auxiliar a visualizar a ressonância.

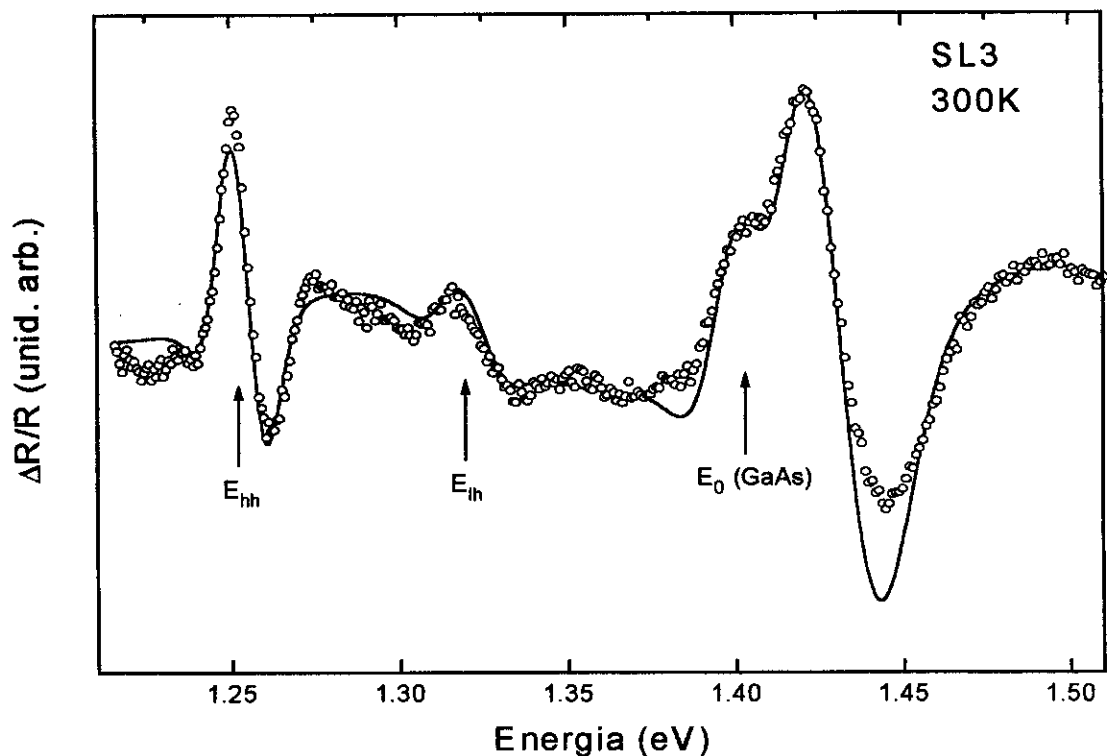


Figura 4.5: Fotorefletância para a amostra SL3 a temperatura ambiente. A linha sólida representa o ajuste obtido por FDLS.

obtidos por fotorefletância conforme descrito no capítulo anterior. Os valores calculados: $E_{hh} = 1,258$ eV e $E_{lh} = 1,321$ eV, para o poço e $1,405$ eV para a barreira estão em concordância com os valores experimentais dentro dos erros. Desta forma a dependência da energia com pressão para a barreira pode ser expressa por:

$$E(\text{eV}) = 1,403 + 0,1080P - 1,40 \times 10^{-3}P^2, \quad (4.1)$$

com a pressão P em GPa. Utilizando os coeficientes de pressão da liga $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ da ref. [19] e de GaAs da ref. [53] foram obtidos, por interpolação os coeficientes relativos a $x = 0,22$ da superrede SL3. Estes coeficientes fornecem, para o poço:

$$E_{hh}(\text{eV}) = 1,252 + 0,1063P - 1,86 \times 10^{-3}P^2. \quad (4.2)$$

Com estas funções foi possível descrever de maneira aproximada a dependência da energia dos estados eletrônicos com a pressão (figura 4.6). Nesta figura foram adicionadas linhas

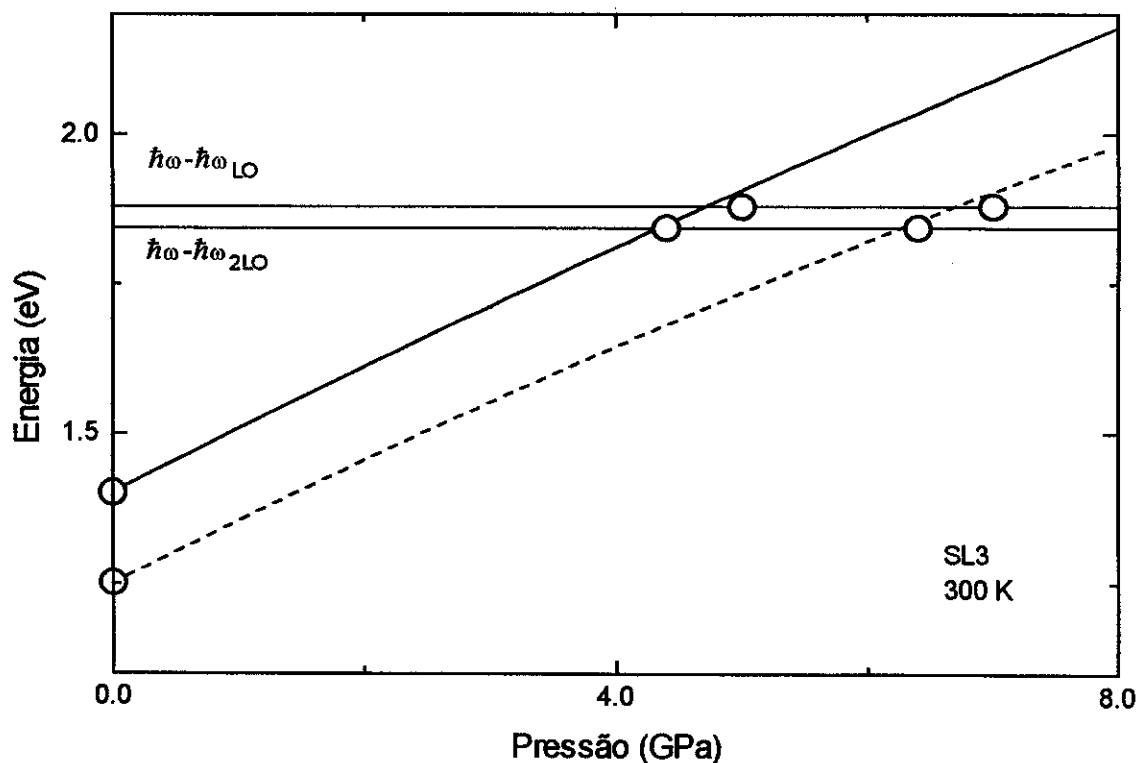


Figura 4.6: Dependência dos estados de buraco leve no poço (linha tracejada) e do *GaAs* da barreira (linha sólida) com a pressão.

paralelas que representam os valores de energia correspondentes a energia de excitação menos um fônon LO e menos 2LO, respectivamente. Os círculos abertos representam os picos de ressonância observados experimentalmente (os círculos cheios são resultados do ajuste a curva de fotoreletância da figura 4.5). Observa-se a coincidência entre os círculos abertos e os cruzamentos entre as curvas de dependência das transições e a “energia dos fônons”. Isto mostra que as ressonâncias ocorrem com os estados eletrônicos do poço e da barreira, simultaneamente para o mesmo fônon. Devido ao mesmo fônon produzir picos distintos no perfil de ressonância, correspondentes ao poço e a barreira, pode-se concluir que o tipo de fônon que participa no processo é estendido através da superrede e não confinado em qualquer das camadas. É necessário salientar que as ressonâncias ocorrem com estados da superrede apenas, devido a penetração da luz ser ~ 670 nm.

Existem outras evidências que ajudam a reforçar essa hipótese. Por exemplo, a não observação de fônons de interface em qualquer dos espectros. Por outro lado, fônons LO

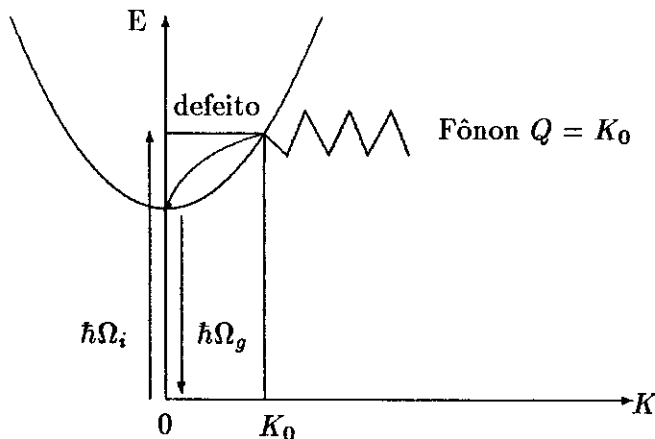


Figura 4.7: Processo de espalhamento “outgoing” para superredes [20].

confinados com índice par sofrem forte ressonância com os níveis de energia menor no poço quântico, via interação elétron-fônon [54], o que também não corresponde a nossas observações. Estes fatos constituem evidências adicionais de que os fônons ópticos longitudinais se propagam através de toda superrede na direção do eixo de crescimento.

Finalmente é conveniente ressaltar que o processo ressonante “outgoing” é predominante em superredes. Isto se deve ao fato de que, em realidade, é um efeito de ordem superior (dupla ressonância), enquanto que o processo “incoming” é uma ressonância de primeira ordem. Para melhor compreensão do fenômeno, é reproduzido na figura 4.7 o esquema do processo. O esquema indica que o fóton espalhado está em ressonância com o exciton de vetor de onda nulo. Simultaneamente, o fóton incidente está em ressonância com um exciton de vetor de onda finito, K_0 , através de espalhamento via defeito [9,20].

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foi demonstrado que os fônons ópticos longitudinais se propagam por toda a superrede de $In_{0,22}Ga_{0,78}As/GaAs$. Este é um exemplo pioneiro de fônons estendidos em superredes. Isto é consequência principalmente do fato de que as curvas de dispersão para a liga e o composto binário em “bulk”, diferem apenas por alguns cm^{-1} , para fônons do centro da zona de Brillouin. A demonstração foi feita através de medições de espalhamento Raman ressonante. As condições de ressonância foram sintonizadas por aplicação de pressão hidrostática com o uso de uma linha fixa de laser como excitação, escolhida convenientemente. Ambos os perfis ressonantes para LO e 2LO exibem dois máximos em função da pressão. Estes máximos foram identificados com o auxílio do comportamento das energias de transição elétron-buraco pesado do poço e barreira, respectivamente. Com efeito, os máximos correspondem a ressonâncias da luz espalhada por um fônon LO (ou 2LO) com os níveis eletrônicos no $InGaAs$ e $GaAs$ simultaneamente. Como o mesmo fônon participa da ressonância com estados eletrônicos dos materiais das duas camadas, então ele só pode ser estendido, e não confinado a qualquer delas.

Para permitir a observação destas ressonâncias, foi necessário escolher uma superrede para a qual condições de ressonância de ordem superior fossem possíveis. Isto provou ser fundamental para a observação de ressonância com os níveis do $InGaAs$. O procedimento consistiu num estudo sistemático de estados eletrônicos nestas superredes, utilizando tecnologia de fotorefletância. Os resultados forneceram valores de E_{hh} e E_{lh} para todas as amostras crescidas em substratos (001). Comparando a diferença entre estas energias e o valor de $2\hbar\omega_{LO}$, a escolha recaiu na amostra SL3, para a qual a coincidência era maior. No

decorrer do processo de escolha, foram estudados os efeitos de campo intrínseco das super-redes nos espectros de modulação. Identificamos dois regimes de campos dando origem a observação de oscilações FKO para o buraco leve e WSL para o buraco pesado. A análise destes efeitos permitiu obter os valores de energias de transição para todas as superredes. Estes valores, por sua vez, permitiram uma seleção preliminar da amostra para a qual a condição de ressonância tripla fosse verificada, o mais próximo possível. Além disso, o resultado é de importância em pesquisa básica porque não há ainda um domínio completo do assunto.

Contribuímos também com a introdução de um novo método de medida das tensões nas camadas de superredes de *InGaAs/GaAs*. Este método se baseia na comparação das energias de transição entre superrede e um padrão de *GaAs*, na região de energia correspondente a E_1 e $E_1 + \Delta_1$. O método, apesar de restrito a esta particular superrede, tem muitas vantagens comparado com os usuais. É rápido, usa parâmetros bastante bem conhecidos e fornece um resultado médio devido a maior área de focalização. Esta parcela dos resultados, tem particular importância local. No IFGW/Unicamp, há um sistema de “Chemical Beam Epitaxy” (CBE), o qual está sendo empregado para crescer exatamente superredes de *InGaAs/GaAs*. Assim, um método de medida de tensão nas camadas, representa uma ferramenta de caracterização inestimável, inclusive para realimentar parâmetros do processo de crescimento.

Apêndice A

O Espalhamento Raman Ressonante

A.1 Introdução

Aqui serão introduzidos as definições fundamentais para a descrição do fenômeno denominado espalhamento Raman ressonante (ERR). O tratamento microscópico será baseado no desenvolvimento descrito em [55].

O sistema de nosso interesse é composto da radiação incidente, descrita pelo Hamiltoniano H_R , e do material, descrita pelo Hamiltoniano H_M . A interação entre a radiação e o material será representada pelo Hamiltoniano, H_{MR} . A radiação consiste de fótons com vetor de onda $\mathbf{k}$, com modo de polarização λ , $\mathcal{E}_\lambda$ e frequência $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = ck$. Os autovalores do campo de radiação são dadas por:

$$W(\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (\text{A.1})$$

Para o material os autovalores são $\{E_n\}$. A energia do estado fundamental E_0 é tomado como sendo zero. Esses estados podem ser descritos em termos de excitações elementares (quase-partículas): exciton, fônon, etc.

O processo Raman consiste de uma transição entre estados quânticos do material, de um estado inicial para um final envolvendo troca de energia com o campo de radiação. A título de mais detalhes, será feita um aparte no modelo microscópico para introduzir a terminologia Stokes e anti-Stokes, usuais no espalhamento Raman. No modelo macroscópico da teoria

Raman o campo elétrico da luz induz uma polarização dos átomos do meio material. O campo elétrico da luz em um dado instante é considerado uniforme para todo o meio, uma vez que o comprimento de onda da luz, tipicamente da ordem de $10^3 \text{ \AA}$, é muito maior que as distâncias características do processo. Quando o elétron é deslocado de sua posição média devido ao campo um dipolo elétron-núcleo é criado. O momento de dipolo é descrito com uma boa aproximação por uma relação linear com o campo elétrico:

$$\mathbf{p} = \vec{\alpha} \mathbf{E}, \quad (\text{A.2})$$

onde o fator de proporcionalidade $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade elétrica. Uma vez que o campo elétrico, para uma direção arbitrária z , tem a forma:

$$E_z(t) = E_0 \cos \omega_0 t, \quad (\text{A.3})$$

o deslocamento do elétron, Δr pode ser denotado como uma função do tempo. Desta forma tem-se:

$$\Delta r(t) = \Delta r_0 \cos(\omega_i t + \phi). \quad (\text{A.4})$$

Nesta equação ω_i é a frequência do modo vibracional do átomo, molécula, etc, e ϕ a constante de fase relativa a função do campo. A componente α_{zz} de $\vec{\alpha}$, em particular, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \alpha_{zz}(t) &= \alpha_{zz} + \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \Delta r(t) \\ &= \alpha_{zz} + \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \Delta r_0 \cos \omega_i t. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

O desenvolvimento da expressão da polarizabilidade em primeira aproximação fornece:

$$\begin{aligned} p_z(t) &= \alpha_{zz} E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \Delta r_0 E_0 \cos(\omega_0 + \omega_i) t \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \Delta r_0 E_0 \cos(\omega_0 - \omega_i) t. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

O primeiro termo no segundo membro da equação (A.6) representa a situação em que a luz incidente é espalhada sem mudar a energia (espalhamento Rayleigh). Os outros dois termos correspondem ao espalhamento inelástico em que a frequência é alterada pela soma (subtração) da frequência de vibração do sistema. Estes termos dão origem às componentes anti-Stokes e Stokes do espalhamento Raman.

Nesta etapa da descrição serão utilizados alguns argumentos da mecânica quântica para ajudar o entendimento do processo. A linha de estudo que a quântica adota é bem diferente

da maneira clássica de estudar o efeito. A luz é quantizada e os níveis de energia do sistema são quantizados. O modelo do espalhamento de luz é baseado em um processo a dois fótons. O sistema passa de um estado inicial para um final, onde a energia do fóton que entra é diferente do fóton que sai e essa diferença de energia é cedida ao sistema pelo campo (componente Stokes) ou é cedida pelo sistema ao campo (componente anti-Stokes). O processo anti-Stokes se dá quando o sistema está inicialmente num estado que não seja o fundamental, por exemplo, ativado termicamente. Para a componente Stokes, no primeiro passo do processo o fóton e o sistema se combinam formando um sistema com um estado de energia maior e tempo de vida muito curto (10^{-11} s) [56]. No segundo passo, o sistema decai liberando um fóton. A intensidade esperada para as transições Stokes e anti-Stokes são diferentes no modelo quântico, ao contrário do modelo clássico que não indica nenhuma diferença de intensidades. Para ocorrer uma transição anti-Stokes o sistema deve estar num estado excitado maior que o estado fundamental. Então apenas uma pequena fração do sistema vai estar num estado suficiente de energia para iniciar esse processo. A relação entre o número de estados em N_0 (Stokes) e N_1 (anti-Stokes) é [24]:

$$N_1/N_0 = \exp(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}). \quad (\text{A.7})$$

Como resultado, as linhas anti-Stokes são muito menos intensas que as linhas Stokes à temperatura ambiente ou inferiores. Isto é marcante para modos cuja frequência é mais afastada da excitação. Por exemplo a linha anti-Stokes em 480 cm^{-1} tem $N_1 \cong 0,1N_0$ e uma outra em 1440 cm^{-1} pode ter 0,001 da intensidade de sua correspondente linha Stokes à temperatura ambiente. Então, em geral apenas as linhas Stokes são utilizados para a espectroscopia Raman convencional. A título de simplicidade, a descrição que segue se refere apenas à componente Stokes do espalhamento.

A.2 Teoria Microscópica

O tratamento da interação luz-matéria é feita pela mecânica quântica usando-se a teoria de perturbação dependente do tempo. A seção de choque Raman pode ser obtida a partir da probabilidade de transição por unidade de tempo entre os estados $|10\rangle$ e $|2f\rangle$ [57]:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{2f,10}|^2 \delta(E_2 + E_f - E_1). \quad (\text{A.8})$$

Onde $K_{2f,10}$ é o elemento de matriz que liga o estado inicial aos estados finais. Os subíndices 0 e f se referem ao estado inicial e ao estado final respectivamente. As partículas incidentes

e espalhadas envolvidas no espalhamento Raman são apenas fótons, e a probabilidade de transição é a probabilidade com que um fóton em um estado $|10\rangle$ seja espalhado para um estado $|2f\rangle$. A seção de choque é definida como o número de partículas espalhadas em um determinado ângulo sólido $d\Omega$ por unidade de tempo e unidade de fluxo de partículas incidentes [58]. Portanto, dividindo w pelo fluxo e somando em $\mathbf{k}_2$ e sobre todos os estados finais possíveis para o qual o fóton pode ser espalhado, obtém-se:

$$d\sigma'(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_1) = \frac{2\pi}{\hbar c} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_f |K_{2f,10}|^2 \delta(\hbar\omega_2 + E_f - \hbar\omega_1), \quad (\text{A.9})$$

onde λ_1 é a polarização do fóton incidente e $\hat{\theta}$ é a direção central do ângulo sólido $d\Omega$. Em sistemas macroscópicos, $V \rightarrow \infty$ ou $\Delta\mathbf{k} \rightarrow 0$, a soma em $\mathbf{k}_2$ pode ser transformada em uma integral do tipo [59]:

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (\text{A.10})$$

o que leva a uma nova relação para a seção de choque:

$$d\sigma'(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_1) = \frac{V}{4\pi^2\hbar c} \sum_f \int |K_{2f,10}|^2 \delta(\hbar\omega_2 + E_f - \hbar\omega_1) d\mathbf{k}_2. \quad (\text{A.11})$$

Considerando os fótons espalhados com vetor de onda limitado entre k_2 e $k_2 + dk_2$, dentro de um pequeno ângulo sólido $d\Omega$, o volume de integração se resume a $dk_2^3 = k_2^2 dk_2 d\Omega$, o que permite escrever:

$$d\sigma'(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_1) = \frac{V d\Omega}{4\pi^2\hbar c} \sum_f \int |K_{2f,10}|^2 \delta(E_2 + E_f - \hbar\omega_1) k_2^2 dk_2. \quad (\text{A.12})$$

Uma vez que o integrando é função de k_2 só através da energia, é conveniente efetuar mudança de variável $k_2 \rightarrow E_2$ utilizando o fato de que a relação de energia e vetor de onda do fóton pode ser escrita como:

$$E = pc = \hbar kc. \quad (\text{A.13})$$

O que resulta em:

$$d\sigma'(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_1) = \frac{V d\Omega}{4\pi^2\hbar^4 c^4} \sum_f \int |K_{2f,10}|^2 \delta(E_2 + E_f - \hbar\omega_1) E_2^2 dE_2. \quad (\text{A.14})$$

Utilizando-se propriedades* da função δ , obtém-se a expressão final para a seção de choque por unidade de volume em termos da soma sobre os estados finais, como:

$$d\sigma(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_1) = \frac{d\Omega}{4\pi^2\hbar^4 c^4} \sum_f |K_{2f,10}|^2 (\hbar\omega_1 - E_f)^2. \quad (\text{A.15})$$

* $\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \delta(x-a) dx = F(a)$

Neste desenvolvimento foi imposta a seguinte restrição sobre a somatória em f :

$$\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1 - E_f < \hbar(\omega_2 + d\omega_2). \quad (\text{A.16})$$

As transições podem ser de três tipos considerando que os estados finais, os quais estão de acordo com a restrição (A.16), tem energia E_f .

(i) E_f está na parte discreta do espectro de estados de energia do material. Se for considerado que existe apenas um estado vibracional para o qual a restrição (A.16) é satisfeita, tem-se:

$$d_1\sigma(\mathbf{k}_1\lambda_1; \hat{\theta}\lambda_1) = |K_{2f,10}|^2 (\hbar\omega_1 - E_f)^2 \frac{d\Omega}{4\pi^2\hbar^4 c^4}. \quad (\text{A.17})$$

O fóton espalhado está dentro de uma faixa bem estreita em torno de $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - E_f$, ou seja, a estrutura no espectro de espalhamento tem a forma de linha aproximadamente igual a de uma função delta.

(ii) E_f está no contínuo de $\{E_n\}$. As regras de seleção determinam um número finito de estados finais para os quais os elementos de matriz $|K_{2f,10}|$ não se anulam. Para o caso em que estado final envolve fônons com vetor de onda $\mathbf{q}$, ramo ν , as leis de conservação de energia e de momento exigem respectivamente as igualdades:

$$\begin{aligned} E_f &= \hbar\omega_\nu(\mathbf{q}) \\ \mathbf{k}_1 &= \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Como $|\mathbf{k}_1| \cong |\mathbf{k}_2|$ e ambos são muito menores que um vetor de onda da zona de Brillouin conclui-se que $\mathbf{q} \cong 0$ e o espalhamento é dito envolver fônons de centro de zona ou comprimento de onda ∞ . Utilizando as leis de conservação, as energias dos estados finais ficam:

$$E_f = \hbar\omega_\nu(0). \quad (\text{A.19})$$

A seção de choque, ainda pode ser obtida da equação (A.17) com a substituição apropriada de E_f pelo valor da equação (A.19).

(iii) E_f está no contínuo de $\{E_n\}$ e existe um subconjunto infinito de estados que tem elementos de matriz $|K_{2f,10}|$ não nulos conectando-os com o estado fundamental. Explicitando a dependência de $K_{2f,10}$ em energia, e considerando uma densidade de estados apropriadas para o subconjunto de estados finais contínuo, a expressão da seção de choque fica:

$$d\sigma(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_1) = \frac{d\omega_2 d\Omega}{4\pi^2\hbar c^4} \omega_2^2 |K(E_f = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)|^2 g(E_f = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2), \quad (\text{A.20})$$

onde $g(E_f)$ é a densidade de estado finais. Um exemplo é o efeito Raman de segunda ordem em cristais. Nesse tipo de espalhamento tem-se dois fônons envolvidos no processo, com a conservação de momento (dada por $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$). A densidade de estados de energia toma forma particular, dependendo dos valores de $\mathbf{q}_1$ e $\mathbf{q}_2$. Para as frequências de excitação ópticas, a única restrição possível sobre os valores de $\mathbf{q}_1$ e $\mathbf{q}_2$, é:

$$\mathbf{q}_1 \sim -\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}. \quad (\text{A.21})$$

É conveniente passar a discutir a forma explícita para os elementos de matriz Raman para definir quais são os termos ressonantes e como ocorrem as ressonâncias no processo de espalhamento. O efeito Raman é um processo de segunda ordem (envolve dois fótons, um absorvido e outro emitido, figuras A.1(a) e A.1(b)). O elemento de matriz, mantendo apenas os termos básicos de um processo de segunda ordem, pode ser escrito explicitamente como:

$$K_{2f,10} = \sum_i \left\{ \frac{\langle \omega_2 f | H_{MR} | 0i \rangle \langle 0i | H_{MR} | \omega_1 0 \rangle}{\hbar\omega_1 - E_i} + \frac{\langle \omega_2 f | H_{MR} | \omega_1 \omega_2 i \rangle \langle \omega_1 \omega_2 i | H_{MR} | \omega_1 0 \rangle}{-\hbar\omega_2 - E_i} \right\}, \quad (\text{A.22})$$

onde 0, i e f denotam os estados fundamental, intermediário e final, respectivamente. O ket $|\omega_k l\rangle$ designa o fóton com frequência ω_k , enquanto que o ket $|0l\rangle$ denota o fóton que foi aniquilado. Na realidade existem outros 4 termos que não foram incluídos por contribuírem pouco para a seção de choque em condição de ressonância. É conveniente fornecer uma comparação desta expressão com a da suscetibilidade, dada por:

$$\chi(\omega) = \sum_i \left\{ \frac{\langle \omega 0 | H_{MR} | 0i \rangle \langle 0i | H_{MR} | \omega 0 \rangle}{\hbar\omega - E_i} + \frac{\langle \omega 0 | H_{MR} | 2\omega i \rangle \langle 2\omega i | H_{MR} | \omega 0 \rangle}{-\hbar\omega - E_i} \right\}. \quad (\text{A.23})$$

As expressões para os elementos de matriz Raman e a suscetibilidade tem aspectos comuns, os quais são:

- (i) cada termo tem dois elementos de matriz e uma dependência linear com a frequência no denominador.
- (ii) existe uma divergência quando a frequência se aproxima da autoenergia E_i .
- (iii) o numeradores de $\chi(\omega)$ são positivos. Porém os numeradores de $K_{2f,10}$ são complexos, podendo ocorrer efeitos de cancelamento.

A última observação restringe a validade de (A.23) para descrever o espalhamento Raman ressonante.

Da forma como o elemento de matriz Raman está especificada em (A.22) não basta para explicar um espectro de espalhamento Raman ressonante devido a falta de informação detalhada sobre os estados intermediários do processo $|i\rangle$. Isto se deve a que:

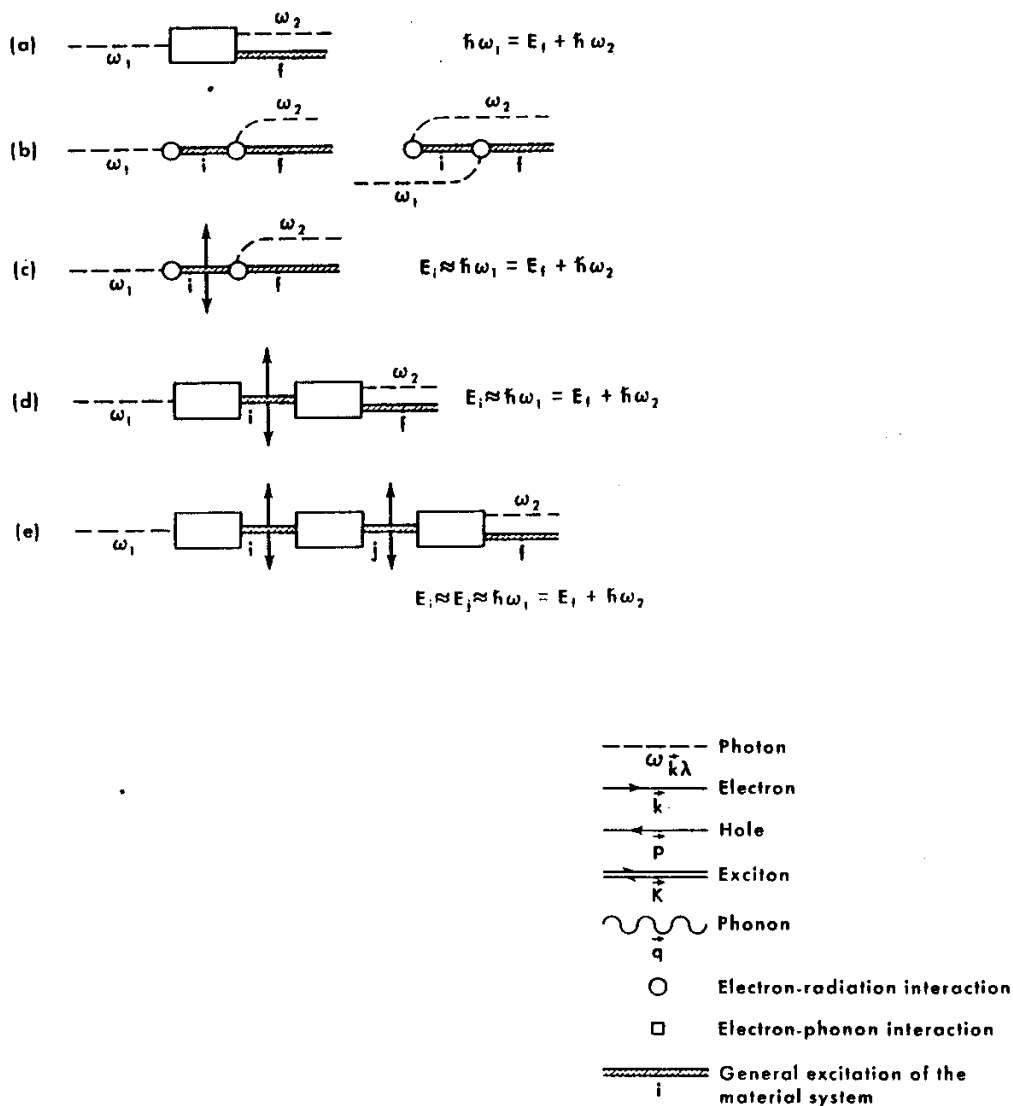


Figura A.1: Representação gráfica dos processos Raman; (a) um processo Raman generalizado; (b) os dois processos básicos do Raman, Stokes e anti-Stokes; (c) um processo simples de ressonância; (d) processo de ERR simples generalizado; (e) processo de ERR-Duplo [55].

(i) $\{E_i\}$ e $|i\rangle$ do material são em geral desconhecidos. As aproximações usuais são feitas em termos de excitações elementares e suas interações. O elemento de matriz pode envolver então várias ordens de perturbação. Além disso, $|i\rangle$ não sendo autoestado de H_M , após um tempo τ_i , decai em outros estados, ou seja, as energias E_i tem uma contribuição imaginária, responsável pelo tempo de vida finita,

$$\text{Im}\{E_i\} = \hbar\gamma_i = \hbar/\tau_i. \quad (\text{A.24})$$

(ii) A expansão de $K_{2f,10}$ até segunda ordem em teoria de perturbação ignora alguns efeitos importantes. Por exemplo: as múltiplas interações da radiação com a matéria. Quando esses efeitos são levados em conta, $d\sigma$ é descrito muito bem com as relações anteriores, acrescidos das modificações necessárias podem envolver processos de muitos fótons ou excitações mistas.

Como foi destacado anteriormente, quando $\hbar\omega_i \cong \text{Re}\{E_i\}$ tem-se uma ressonância. O estado $|i\rangle$ neste caso é um estado acessível por absorção. O exemplo mais simples de ERR está contido no esquema da figura A.1(c). O esquema da figura A.1(d) corresponde a um processo em termos genéricos quanto aos estados intermediários. O esquema da figura A.1(e) representa um processo ERR-Duplo. Em geral, basta reter apenas os termos do elemento de matriz que possuem denominadores ressonantes do tipo:

$$K_{2f,10} = \sum_{i, E_i \cong \hbar\omega_1} \frac{\langle \omega_2 f | H_{MR} | 0i \rangle \langle 0i | H_{MR} | \omega_1 0 \rangle}{\hbar\omega_1 - \text{Re}\{E_i\} - i\hbar\gamma_i}. \quad (\text{A.25})$$

Isso significa que apenas alguns processos serão importantes para o ERR. É possível ter ressonância para diversos estados $|i\rangle$, ..., $|j\rangle$ simultaneamente. Agora se $|i\rangle$ e $|j\rangle$ estão conectados de alguma maneira pode-se ter múltipla ressonância (figura A.1(e)).

A dependência de $K_{2f,10}$ em ω é posta em evidência quando considerada as propriedades espectroscópicas do estado $|i\rangle$. Considerações sobre estas propriedades permitem uma análise mais detalhada, o qual será feita a seguir:

(i) $|i\rangle$ é tal que E_i está no espectro discreto $\{E_m\}$. Caso tenha apenas um estado ressonante no região, então o elemento de matriz é escrita como:

$$|K_{2f,10}|^2 = \frac{|M_{fi}M_{i0}|^2}{\hbar^2[(\omega_1 - \omega_i)^2 + \gamma_i^2]}, \quad (\text{A.26})$$

onde foram usadas as relações $\text{Re}\{E_i\} \equiv \hbar\omega_i$, $\langle \omega_2 f | H_{MR} | 0i \rangle \equiv M_{fi}$ e $\langle 0i | H_{MR} | \omega_1 0 \rangle \equiv M_{i0}$. Quando processos de tempo de vida longo predominam ($\Delta\omega_i \equiv |\omega_1 - \omega_i| \ll \gamma_i$), ocorre uma fluorescência ressonante, cuja descrição detalhada não interessa no presente contexto.

(ii) E_i está no contínuo dos estados de $\{E_m\}$. As regras de seleção impõe restrições ao estado intermediário $|i\rangle$. Existe apenas um ou então um número finito de estados intermediários para o qual os fatores do elemento de matriz de transição são não nulos. O estado intermediário depende de $\mathbf{k}, \omega, \lambda$ do fóton incidente ou espalhado, bem como da natureza do estado final $|f\rangle$. Para cada par de estados iniciais e finais, existe um estado intermediário ressonante $|0i\rangle$.

Se existe um contínuo de estados finais disponíveis, com uma correspondência biunívoca entre os estados finais e os estados intermediários ressonantes, então pelas equações (A.15) e (A.25), tem-se:

$$d\sigma(\mathbf{k}_1 \lambda_1; \omega_2 \hat{\theta} \lambda_2) = \frac{d\Omega}{4\pi^2 \hbar^4 c^4} \sum_f \frac{|M_{fi} M_{i0}(f)|^2 (\hbar \omega_1 - E_f)^2}{\hbar^2 \{[\omega_1 - \omega_i(f)]^2 + [\gamma_i(f)]^2\}}. \quad (\text{A.27})$$

É necessário salientar que devido a correspondência $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$ a soma na equação (A.27) embora explícita sobre estados finais, corresponde a uma soma sobre estados intermediários ressonantes. Além disso, como não há correspondência de diferentes estados intermediários com um mesmo estado final, não há qualquer contribuição de processos de interferência. Uma excessão é a ocorrência de estados discretos na região ressonante. Neste caso, a soma de todos os termos que contribuem ao elemento de matriz *deve ser efetuada antes de elevar o resultado ao quadrado*, como indicado a seguir:

$$|K_{2f,10}| = \left| \sum_i \frac{M_{fi} M_{i0}}{\hbar(\omega_1 - \omega_i) - i\hbar\gamma_i} \right|^2. \quad (\text{A.28})$$

A forma da ressonância é determinada pela dependência funcional dos elementos M_{fi} e M_{i0} e os polos na eqs. (A.28). Esta expressão é bastante genérica, podendo ser utilizada para interpretar uma variedade de comportamentos ressonantes.

Passando ao último caso, que corresponde a existência de um contínuo de estados intermediários.

(iii) Se existe um contínuo de estados $|i\rangle$ em ressonância com $|\omega_1 0\rangle$ e $|\omega_2 f\rangle$, então a soma da equação (A.25) se reduz a uma integral:

$$K_{2f,10} \cong \int \frac{M_f(\omega_i) M_0(\omega_i)}{\omega_1 - \omega_i - i\gamma(\omega)} g_i(E = \hbar\omega_i) d\omega_i. \quad (\text{A.29})$$

A título de exemplo será considerado um caso específico de densidade de estado:

$$g_i(\hbar\omega) = \begin{cases} 0 & , \quad \omega < \Delta \\ \alpha(\omega - \Delta)^{(d-2)/2} & , \quad \Delta < \omega < \Delta + \omega_c \\ 0 & , \quad \omega > \Delta + \omega_c \end{cases} \quad (\text{A.30})$$

onde o fator d é a dimensionalidade, Δ o gap e ω_c a frequência de corte. Substituindo em (A.29), obtem-se para o caso particular de $M_{fi}M_{i0}$ e γ constantes em energia, as expressões:

$$K_{2f,10} = (M_f M_0 \alpha) \times \begin{cases} \frac{1}{a} \log \frac{a+\omega_c^{1/2}}{a-\omega_c^{1/2}} & , \quad d = 1 \\ \log \frac{a^2}{a^2 - \omega_c} & , \quad d = 2 \\ -2\omega_c^{1/2} + a \log \frac{a+\omega_c^{1/2}}{a-\omega_c^{1/2}} & , \quad d = 3 \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

onde $a \equiv (\omega_1 - \Delta - i\gamma)^{\frac{1}{2}}$.

Analisando (A.31) no caso de tempos de vida longos, as componentes ressonantes são diferentes em uma, duas ou três dimensões. Para $d = 1$ aparece uma divergência em K^2 do tipo $(\omega_i - \Delta)^{-1}$. A divergência em K^2 é do tipo logarítmica para $d = 2$. Finalmente para $d = 3$, há um aumento convergente de K^2 . Mas isso vale apenas se M_f e M_i forem constantes em ω_0 . Neste caso o elemento de matriz pode ser escrito também em termos da suscetibilidade como:

$$K_{2f,10} = \frac{M_f}{M_0^*} \chi(\omega_1), \quad (\text{A.32})$$

onde $\chi(\omega_1)$ é a contribuição ressonante.

Até esse ponto os estados intermediários não foram considerados explicitamente. Além disso, a constância assumida para as parcelas do elemento de matriz restringe a aplicação. Para expandir o tratamento, é necessário incluir outros termos no Hamiltoniano do sistema. H_M pode ser descrita em termos de excitações elementares e o Hamiltoniano das interações entre essas excitações, H'_M , tomada como uma perturbação. Neste caso, o Hamiltoniano H'_M acopla os estados intermediários $|i\rangle$ e $|j\rangle$ através de:

$$\mathcal{M}_{ij} \equiv \langle j | H'_M | i \rangle. \quad (\text{A.33})$$

Os estados inicial, $|0\rangle$, e intermediários, $|i\rangle$, são acoplados por H_{MR} , bem como o intermediário, $|j\rangle$, e o final, $|f\rangle$, por:

$$\begin{aligned} M_{i0} &= \langle i | H_{MR} | 0 \rangle, \\ M_{fj} &= \langle f | H_{MR} | j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Expandindo na base dos autovalores de H_M em série de perturbação em H'_M , leva a um

novo elemento de matriz $K_{2f,10}$. Em primeira ordem de perturbação os termos são do tipo:

$$K_{2f,10} = \sum_{ij} \left[\frac{M_{fj} \mathcal{M}_{ji} M_{i0}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_i - i\gamma_i)(\omega_1 - \omega_j - i\gamma_j)} \right], \quad (\text{A.35})$$

e em segunda ordem de perturbação:

$$K_{2f,10} = \sum_{ijk} \left[\frac{M_{fj} \mathcal{M}_{jk} \mathcal{M}_{ki} M_{i0}}{\hbar^3 (\omega_1 - \omega_i - i\gamma_i)(\omega_1 - \omega_k - i\gamma_k)(\omega_1 - \omega_j - i\gamma_j)} \right]. \quad (\text{A.36})$$

Para a primeira ordem, $\mathcal{M}_{ji}$ cria o fônon que se encontra no estado final. Por esta razão, a energia do estado $|j\rangle$, $\hbar\omega_j$, é a soma das energias eletrônicas $\hbar\omega_j^e$ e da energia do estado final $\hbar\omega_f$, isto é, $\hbar\omega_j = \hbar\omega_j^e + \hbar\omega_f$. Então,

$$K_{2f,10} = \sum_{ij} \left[\frac{M_{fj} \mathcal{M}_{ji} M_{i0}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_i^e - i\gamma_i)(\omega_2 - \omega_j^e - i\gamma_j)} \right]. \quad (\text{A.37})$$

A energia do fóton espalhado, $\hbar\omega_2$, aparece na equação acima, porque a conservação da energia permite efetuar a substituição:

$$\omega_1 = \omega_2 + \omega_f. \quad (\text{A.38})$$

Agora, os estados intermediários não são mais arbitrários. Na expressão (A.37) está explícita que tais estados são os estados eletrônicos do sistema. O estado $|i\rangle$ é um estado eletrônico excitado, enquanto que $|j\rangle$ contém uma quase-partícula e um estado eletrônico excitado. Nesta expressão para o elemento de matriz, é possível distinguir dois comportamentos ressonantes, considerados a seguir:

(i) Apenas um fator no denominador é ressonante, o outro pode ser considerado constante e retirado da somatória dos estados ressonantes.

(ii) Os dois fatores são essenciais, dando origem ao efeito de **ressonância dupla**. Neste caso o fóton incidente está em ressonância com algum estado excitado e o fóton espalhado com outro estado excitado diferente, **simultaneamente**. Este efeito também pode ser descrito em termos da suscetibilidade, como segue. Reescrevendo a eq. (A.32) é possível separar as duas regiões ressonantes em torno de ω_1 e ω_2 respectivamente. Considerando os fatores de elemento de matriz constantes, pode-se escrever:

$$K_{2f,10} = A_1 \chi_e(\omega_1) + A_2 \chi_e(\omega_2), \quad (\text{A.39})$$

onde

$$\chi_e(\omega) = \sum_i \left[\frac{M_{0i} M_{i0}}{\hbar(\omega - \omega_i^e - i\gamma_i)} \right], \quad (\text{A.40})$$

A soma inclui uma estreita faixa de frequência em torno de ω_i^e , e a função $\chi_e(\omega_i^e)$ é divergente no limite de $\gamma_i \rightarrow 0$. As constantes A_1 e A_2 são constantes de acoplamento e em geral não relacionadas entre si. Para altas simetrias $M_{0i} = M_{fj} \rightarrow A_1 \cong A_2^*$.

Existe uma variedade enorme de casos particulares de ressonância dupla, por exemplo envolvendo apenas dois estados discretos, um contínuo de estados e um discreto, e outras mais. Neste contexto, não se justifica discutir caso a caso, mas sim aqueles casos em que os estados intermediários do processo pertençam ao contínuo do espectro $\{E_m\}$. Com esta restrição ainda é necessário distinguir casos específicos de acordo com a forma dos termos dos elementos de matriz. Em primeiro lugar considera-se o produto $(M_{fj}\mathcal{M}_{ji}M_{i0})$ como independente dos estados intermediários. Em outras palavras, as constantes de acoplamento envolvidas tem a mesma ordem de grandeza. Neste caso, o produto sai fora da soma e o elemento de matriz fica:

$$K_{2f,10} = (M_f\mathcal{M}_0)\left(\sum_i \frac{1}{\hbar(\omega_1 - \omega_i^e - i\gamma_i)}\right)\left(\sum_j \frac{1}{\hbar(\omega_2 - \omega_j^e - i\gamma_j)}\right), \quad (\text{A.41})$$

ou

$$K_{2f,10}(\omega_1) \cong \frac{\mathcal{M}}{M_f^*M_0^*} \chi_e(\omega_1)\chi_e(\omega_2) \quad \text{para} \quad \begin{cases} \omega_i^e \cong \omega_1 \\ \omega_j^e \cong \omega_2 \end{cases}. \quad (\text{A.42})$$

O efeito correspondente é chamado ressonância dupla independente.

Em segundo lugar, considera-se o efeito chamado ressonância dupla acoplada. Neste caso os estados intermediários pertencem ao contínuo do espectro $\{E_m\}$, porém as regras de seleção impõe restrições sobre eles. Para cada estado i existe um único estado j para o qual $\mathcal{M}_{ij}$ é não-nulo, e vice-versa. Trocando de notação ($i \rightarrow ai, j \rightarrow bi$), tem-se:

$$K_{2f,10} = \sum_i \left[\frac{M_{f,bi}\mathcal{M}_{bi,ai}M_{ai,0}}{\hbar^2(\omega_1 - \omega_{ai}^e - i\gamma_{ai})(\omega_2 - \omega_{bi}^e - i\gamma_{bi})} \right]. \quad (\text{A.43})$$

Aqui novamente pode ser considerado a simplificação dos termos de elemento de matriz constantes, permitindo tirar o produto $(M_f\mathcal{M}_{ab}M_0)$ fora da soma.

Além disso, se o estado intermediário é único ou os estados intermediários envolvidos no processo são degenerados, $\omega_{ai}^e \sim \omega_{bi}^e$, resulta:

$$K_{2f,10} \cong \frac{M_f\mathcal{M}_{ab}}{M_0^*} \left[\frac{\chi_e(\omega_1) - \chi_e(\omega_2)}{\hbar(\omega_2 - \omega_1)} \right]. \quad (\text{A.44})$$

O elemento de matriz acima contém a diferença de duas funções divergentes (uma em ω_1 e outra em ω_2). Se a funcional $\chi(\omega)$ é suave entre ω_1 e ω_2 a expressão anterior pode ser

escrita como

$$K_{2f,10} \cong -\frac{M_f \mathcal{M}_{ab}}{M_0^* \hbar} \left[\frac{d\chi_e}{d\omega} \right]_{\omega=\omega_i}. \quad (\text{A.45})$$

Em alguns textos o efeito ressonante é explicado em termos da derivada da função $\chi(\omega)$. Aqui é necessário enfatizar que isto se aplica no caso particular de ressonância dupla acoplada e para funções $\chi(\omega)$ suaves entre ω_1 e ω_2 . Se estas restrições não se aplicam, a maneira usual de se calcular os elementos de matriz é supor que $\omega_{ai} \equiv \omega$ e $\omega_{bi} \equiv \Omega(\omega) - (\omega_1 - \omega_2)$. Então:

$$K_{2f,10} = \frac{M_f \mathcal{M}_{ba} M_0}{\hbar} \int \frac{g_a(E_{ai} = \hbar\omega) d\omega}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_a)(\omega_1 - \Omega - i\gamma_b)}. \quad (\text{A.46})$$

Se Ω é uma função linear de ω , isto é, $\Omega \cong \Omega_0 + \nu\omega$, onde ν é ramo, então:

$$K_{2f,10} \cong \frac{M_f \mathcal{M}_{ab} M_0}{\hbar} \int \frac{g_a(\hbar\omega) d\omega}{(\omega_1 - \omega - i\gamma)(\omega_1 - \Omega_0 - \nu\omega - i\gamma)}. \quad (\text{A.47})$$

Tomando-se a densidade de estados definida anteriormente [eq. (A.30)] e ainda $\omega_c \rightarrow \infty$, os resultados se aplicam ao ERR para um fônon.

$$K_{2f,10} \cong M_f \mathcal{M}_{ab} M_0 \alpha \begin{cases} \frac{i\pi}{\omega_0} (1/a - 1/b) & , \quad d = 1 \\ \frac{1}{\omega_0} \log(a^2/b^2) & , \quad d = 2 \\ \frac{i\pi}{\omega_0} (a - b) & , \quad d = 3 \end{cases} \quad (\text{A.48})$$

onde $a \equiv (\omega_1 - \Delta - i\gamma)^{1/2}$ e $b \equiv (\omega_2 - \Delta - i\gamma)^{1/2}$. Note que em 3-dim não existe uma divergência, ao contrário dos casos de uma ou duas dimensões.

Em geral, uma boa aproximação para descrever o ERR é uma combinação linear dos termos do tipo escritos nas eq. (A.39), (A.44) e um termo não-ressonante. Assim, em primeira ordem de aproximação, o elemento de matriz tem a forma:

$$K_{2f,10} = \frac{1}{2} (A_1 + A_2) [\chi_e(\omega_1) + \chi_e(\omega_2)] + \frac{B[\chi_e(\omega_1) - \chi_e(\omega_2)]}{\omega_1 - \omega_2} + C, \quad (\text{A.49})$$

onde C é uma constante que representa a contribuição não ressonante.

É útil introduzir aqui a nomenclatura usual para as contribuições ao espalhamento ressonante. As contribuições a seção de choque que derivam de $\chi(\omega_1)$ são referenciados como “incoming resonances” e as contribuições provenientes de $\chi(\omega_2)$ são ditas “outgoing resonances”. Além destes dois canais de ressonância, é possível ocorrer um processo de ressonância múltipla. Exemplos deste tipo de processo serão discutidos em um outro contexto.

A seguir será discutido em mais detalhes o caso específico do espalhamento Raman de segunda ordem aplicados a semicondutores.

A.3 Espalhamento Raman de Segunda Ordem em Semicondutores Tetraédricos.

O espalhamento Raman de segunda ordem será discutido aqui em termos qualitativos, estando os detalhes de cálculo quantitativos na literatura (Ver por exemplo a exaustiva lista de referências fornecida em [60], capítulos 1, 2 e 3).

A restrição imposta pela conservação do momento cristalino ao espalhamento Raman de primeira ordem ($\mathbf{q} = 0$), é relaxada quando o espalhamento envolve dois fônons (segunda ordem). Neste último caso, a regra de conservação impõe apenas a condição que os fônons tenham momentos iguais em módulo e sentido contrário ($\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = 0$), dando acesso a observação do espectro completo de fônons. As várias componentes irredutíveis do espectro Raman de segunda ordem estão relacionados com a densidade de estados de dois fônons, multiplicada pela probabilidade de espalhamento, conforme indicado na eq. (A.20). Em geral, não é simples extrair informações do espalhamento do fônons individualmente, uma vez que a densidade de estados mistura a contribuição de diversos tipos de fônons. Felizmente, para semicondutores tetraédricos com a estrutura tipo diamante (D) ou “zinc-blende” a situação é particularmente simples. No ponto Γ da zona de Brillouin, por exemplo, a teoria de grupo permite tensores Raman correspondentes a três representações irredutíveis, Γ_1 , Γ_{15} e Γ_{12} , na estrutura “zinc-blende” (Γ_1 , $\Gamma_{25'}$ e Γ_{12} em D). As regras de seleção são estabelecidas em base a que o produto de simetrias do grupo fator dos fônons envolvidos deve conter a simetria de uma componente irredutível do tensor Raman. Exemplos deste tipo de produto é fornecido na ref. [61], para vários pontos críticos. No que se segue, serão referenciadas apenas as representações para “zinc-blende” para simplificação. A decomposição do espectro em componentes Γ_1 , Γ_{15} e Γ_{12} é feita por observação experimental de diversas geometrias de espalhamento. A componente totalmente simétrica do espectro de segunda ordem é produzida principalmente por “overtone” de fônons, que correspondem a dois fônons de mesma frequência e vetores de onda opostos. A estrutura correspondente a “overtone” no espectro é um pico simétrico cuja frequência é duas vezes a de fônons de primeira ordem. Em geral, esta simetria é que produz o pico dominante no espectro de segunda ordem. A componente de simetria Γ_{15} é constituída principalmente de combinações, isto é, fônons de

diferentes ramos da curva de dispersão. Esta componente produz estruturas de intensidade bem menores no espectro que o pico correspondente a simetria Γ_1 . A componente Γ_{12} é de difícil observação, com intensidades praticamente desprezíveis. Para especificar um pouco melhor estas contribuições, os diagramas da figura A.2 serão de utilidade. A figura A.2(a) representa um processo Raman de primeira ordem, incluído aqui apenas por comparação. O termo de perturbação explícito nesta figura, corresponde ao mais fortemente ressonante dos seis termos possíveis. Na figura A.2(b) é representado um processo de segunda ordem com diagrama de três vértices. Comparando com a figura A.2(a), o vértice que representa a interação elétron-fônon foi substituído pelo vértice de interação elétron-dois-fônons [figura A.2(b)]. Note-se no termo de perturbação a contribuição de dois denominadores ressonantes neste tipo de processo. Considerando as energias de estados excitados (E_1 e E_2 nesta figura), o processo é chamado a duas-bandas se $E_1 = E_2$ ou três-bandas se $E_1 \neq E_2$. O processo de duas-bandas tem dois fatores ressonantes iguais no denominador, uma vez que a diferença entre a energia do fóton incidente e espalhado é usualmente desprezível (a energia do fônon é muito menor que a dos dois fótons no processo). Consequentemente dá origem a ressonância bem mais pronunciada que o processo de três-bandas.

Outro tipos de processo de segunda ordem é esquematizado na figura A.2(c), por um diagrama a quatro vértices. Neste caso, existem três fatores de energia no denominador, os quais no caso das energias dos estados eletrônicos excitados coincidirem, dão origem a ressonância mais fortes que o processo discutido anteriormente, correspondente ao esquema da figura A.2(b).

Finalmente, o esquema na figura A.2(d), corresponde a dois processos de primeira ordem consecutivos, exceto pelo fato do fóton intermediário que os conecta poder ser virtual. A princípio, o denominador ressonante indica uma predominância de comportamento ressonante para este processo em comparação com os demais. Porém, o processo envolve seis vértices (em contraste com três ou quatro dos casos precedentes respectivamente), o que dá um produto de duas perturbações de terceira ordem. Em consequência, a probabilidade de espalhamento é pequeno e o processo corresponde ao menos ressonante entre os discutidos neste contexto. Uma comparação quantitativa entre contribuições para a intensidade por processos do tipo esquematizado nas figuras A.2(c) e A.2(d), mostra que este último praticamente não contribui [63]. É conveniente tratar a contribuição ao espalhamento Raman de segunda ordem proveniente de interações elétron-fônon de primeira e segunda ordem, independentemente. Isto porquê, em muitos casos há uma predominância marcante da primeira,

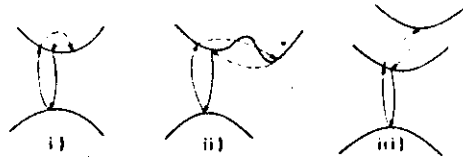
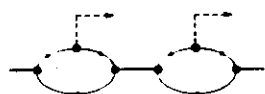
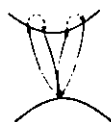
DIAGRAM	NO OF TERMS	PERTURBATION THEORY	EXAMPLE OF TRANSITIONS
	6	$\frac{\langle \vec{P} \rangle \langle H_{EL}^{(1)} \langle \vec{P} \rangle}{(E_i - \hbar\omega_i)(E_j - \hbar\omega_s)}$	
	6	$\frac{\langle \vec{P} \rangle \langle H_{EL}^{(2)} \langle \vec{P} \rangle}{(E_i - \hbar\omega_i)(E_j - \hbar\omega_s)}$	
	24	$\frac{\langle \vec{P} \rangle \langle H_{EL}^{(1)} \langle H_{EL}^{(1)} \langle \vec{P} \rangle}{(E_i - \hbar\omega_i)(E_j - \hbar\omega_s)(E_j - \hbar\omega_s)}$	
	36	$\frac{\langle \vec{P} \rangle \langle H_{EL}^{(1)} \langle \vec{P} \rangle \langle \vec{P} \rangle \langle H_{EL}^{(1)} \langle \vec{P} \rangle}{(E_i - \hbar\omega_i)(E_j - \hbar\omega_s)(E_j - \hbar\omega_s)(E_k - \hbar\omega_s)}$	
— PHOTON — ELECTRON — HOLE ---- PHONON			

Figura A.2: Diagramas de espalhamento de primeira a segunda ordem com suas respectivas expressões para o elemento de matriz e exemplos de transição em semicondutores. E_i com $i = 1, 2, 3, 4$ denota os estados intermediários, $\vec{P}$ o operador de momento e $H_{EL}^{(1)}$ e $H_{EL}^{(2)}$ são as interações elétron-um-fônon e elétron-dois-fômons, respectivamente [62].

podendo a segunda ser desprezada, facilitando os cálculos.

É de interesse salientar que a contribuição da interação intrabanda Fröhlich é muito forte na ressonância, para materiais polares. Isto ocorre no espalhamento Raman a um fônon (proibido por regra de seleção) induzindo forte ressonância com fônons longitudinais ópticos. Ocorre também no espalhamento a dois fônons, podendo produzir ressonâncias mais pronunciadas que o espalhamento de primeira ordem. A teoria dos processos induzidos por interação de Fröhlich foi desenvolvido por Zeyher [50]. Este autor mostra inclusive como a dependência desta interação com q seleciona fônons das proximidades do centro da zona de Brillouin. Isto explica a largura de linha e definição dos picos correspondentes no espectro.

Apêndice B

Espectroscopia de Modulação

A função dielétrica apresenta estruturas que estão relacionados com transições eletrônicas do material. Pode-se extrair mais informações sobre a estrutura eletrônica em regiões em torno de pontos críticos. Os pontos críticos ocorrem quando a densidade conjunta de estados (“joint density of states”) apresenta uma variação brusca no espaço $\mathbf{k}$. Esta variação fica clara quando a função dielétrica é escrita explicitamente como [64]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{3m^2 \omega^2} \sum_{ij} \frac{1}{4\pi^3} \int_{ZB} \delta[\omega_{ij}(\mathbf{k}) - \omega] |M_{ij}(\mathbf{k})|^2 d^3k, \quad (\text{B.1})$$

onde a integração é sobre toda a zona de Brillouin, $|M_{ij}|$ é o elemento de matriz de dipolo, $\hbar\omega_{ij} = E_j - E_i$ e a somatória é feita sobre todas as transições entre as bandas i e j . A parte real da função dielétrica pode ser obtida através da relação de Kramers-Kronig [64]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (\text{B.2})$$

Em geral o elemento de matriz de dipolo varia muito lentamente e pode ser considerado quase constante exceto nos pontos de alta simetria. É conveniente, então retirar o elemento matriz da integral, isolando então a densidade conjunta de estados como:

$$J_{ij}(\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{ZB} \delta[\omega_{ij}(\mathbf{k}) - \omega] d^3k, \quad (\text{B.3})$$

ou

$$J_{ij}(\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\omega_{ij}=\omega} \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{ij}(\mathbf{k})|}, \quad (\text{B.4})$$

onde ds é o elemento de superfície no espaço $\mathbf{k}$. Os pontos críticos vem da condição $|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_{ij}(\mathbf{k})| = 0$ em (B.4). Essas singularidades desempenham um papel fundamental na teoria de espectroscopia de modulação, um dos assuntos desenvolvido neste trabalho. Detalhes podem ser obtidos em [64] ou em [61].

As primeiras técnicas empregadas para o estudo de propriedade óptica em semicondutores foram a absorção e a refletividade. As duas técnicas são similares. Os espectros obtidos apresentam estruturas largas e difíceis de se analisar em geral. A derivação numérica pode tornar essas estruturas mais nítidas, porém existe um comprometimento na qualidade do espectro devido a ruídos e interferências. Uma alternativa mais adequada introduzida nos anos 60 por B.O. Seraphin para se estudar as propriedades ópticas de sólidos, é a espectroscopia de modulação [65]. Nela as estruturas de pontos críticos são detalhadas, tornando-se mais nítidas ao se tomar a derivada do espectro de refletividade com respeito a um parâmetro externo ou interno. A modulação desse parâmetro, como um campo elétrico por exemplo, modifica a função dielétrica. Essa pequena perturbação pode ser representada em termos da derivada da função dielétrica. Como ilustração a figura B.1 compara espectros obtidos para *GaAs* na faixa de 0-6 eV e as várias transições correspondentes aos pontos críticos também indicados.

Várias modalidades de espectroscopia podem se classificadas dependendo de qual tipo de perturbação é aplicada sobre a amostra. As técnicas tradicionais são a eletrorefletância e a fotoreletância. Apenas a primeira é detalhada nesta seção por ambas serem muito parecidas. A perturbação provoca alterações ΔR na refletividade ou ΔT na absorção produzindo alterações nas intensidades medidas. Os espectros experimentais fornecem $\Delta R/R$ ou $\Delta T/T$. A análise será restrita a $\Delta R/R$, mas podendo estender para $\Delta T/T$ sem restrição. A refletividade pode ser expressa em termos da função dielétrica como [41]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\epsilon_1, \epsilon_2)\Delta\epsilon_1 + \beta(\epsilon_1, \epsilon_2)\Delta\epsilon_2, \quad (\text{B.5})$$

onde $\Delta\epsilon_i$, $i = 1, 2$, é a mudança da função dielétrica. Os parâmetros α e β são os coeficientes de Seraphin. Esses coeficientes tem uma variação característica para semicondutores [41]. Esta é apenas uma descrição fenomenológica da modulação. Numa análise quantitativa é necessário considerar contribuições do exciton, principalmente. Uma expressão geral para ϵ dentro da aproximação de um-elétron para semicondutores pode ser escrita na forma [41]:

$$\epsilon(E, \Gamma) = A\Gamma^{-n}e^{i\theta}(E - E_g + i\Gamma)^n, \quad (\text{B.6})$$

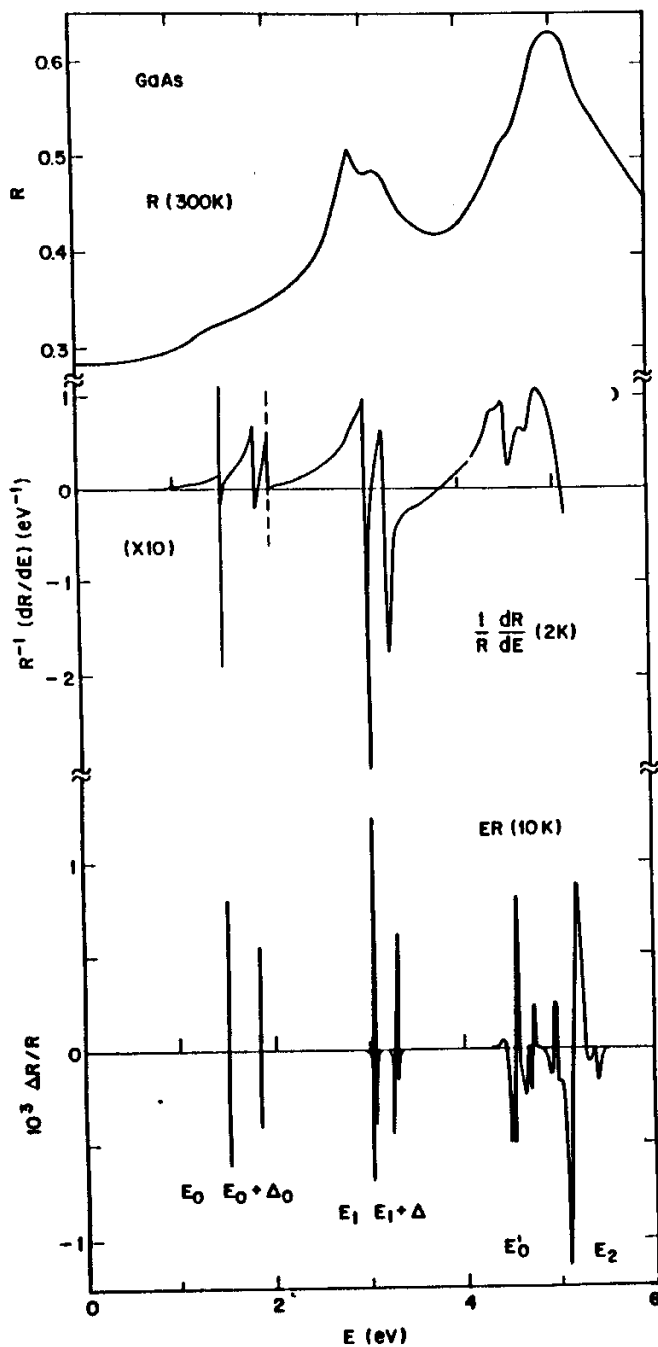


Figura B.1: No alto da figura está representado um espectro de refletividade R para o $GaAs$; no meio a sua derivada com respeito a energia; e abaixo um espectro de eletrorefletância a baixo campo [41].

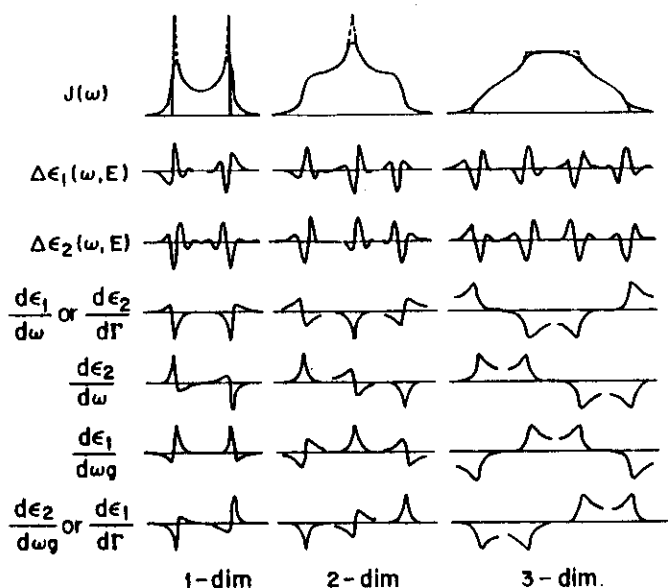


Figura B.2: Um resumo do espectro óptico de modulação para pontos críticos de 1-, 2- e 3-dimesões [66].

onde os 5 parâmetros são: A é a amplitude, θ é o fator de fase, E_g a energia de uma transição eletrônica, Γ uma fator de alargamento fenomenológico e o expoente n a dimensionalidade do ponto crítico [41]. O fator de alargamento pode ser relacionado com a largura dos níveis de energia. A diferenciação de ϵ por E_g ou Γ pode ser vista na figura B.2.

A forma de linha para os espectros de refletividade modulada é alvo de grande controvérsia. Para a eletrorefletância, em regime de baixo campo elétrico, Aspnes demonstra que a forma de linha está associada a terceira derivada da função dielétrica [41]. O espectro de $\Delta\epsilon$ representa eletrorefletância para baixo campo, ou seja a terceira derivada com respeito a energia da função dielétrica não perturbada. Se a modulação aplicada é muito fraca, o efeito provocado por ela na função dielétrica pode ser escrita na forma [67]:

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial\chi} + \frac{\partial\epsilon}{\partial\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial\chi} + \frac{\partial\epsilon}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial\chi} \right) \Delta\chi, \quad (\text{B.7})$$

onde E_g é a energia da transição, Γ o fator de alargamento, P o elemento de matriz da transição e χ a perturbação. Muitos dos processos utilizados para modulação produzem espectros que refletem a primeira derivada da função dielétrica.

Na espectroscopia de modulação de campo elétrico ou eletrorefletância, a presença de um campo elétrico $\mathbf{F}$ quebra a simetria translacional do sistema. Na ausência de campo o momento é um bom número quântico e as transições são verticais (figura B.3). Com a perda

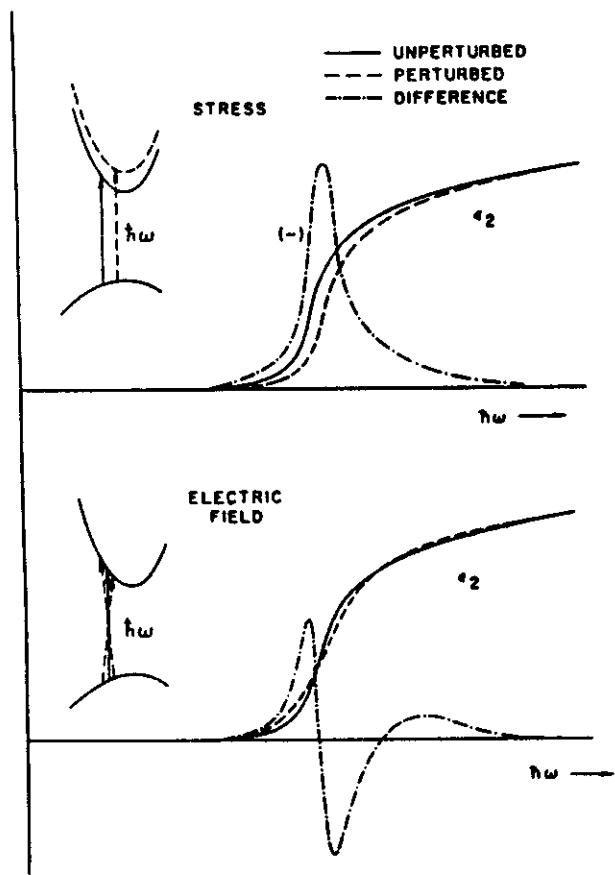


Figura B.3: Acima, o diagrama da parte imaginária da função dielétrica expressa um processo de modulação de tensão uniaxial, onde existe conservação de simetria translacional. Abaixo se observa o processo de modulação do campo elétrico [66].

da simetria translacional o elétron é acelerado na direção do campo. Como consequência as funções de Bloch do cristal se misturam. Existem transições verticais com momentos iniciais e finais diferentes, como mostrado na figura inferior da figura B.3. Se o campo é fraco, as transições ainda se restringirão em torno daquela “não-perturbada”.

Para atingir esses regimes de campo fraco deve valer a condição [66]:

$$|\hbar\theta| \leq \Gamma/3, \tag{B.8}$$

onde $\hbar\theta$ é a energia eletro-óptica (a energia média entre colisões que uma partícula pode ganhar ao ser acelerada), definida como [66]:

$$\hbar\theta = \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2\mu_{||}} \right)^{1/3}, \tag{B.9}$$

onde $\mu_{||}$ é a massa efetiva paralela reduzida das bandas de condução e de valência na direção do campo. Sob esta condição o efeito da modulação sobre a função dielétrica pode ser escrita como [41]

$$\Delta\epsilon = \frac{e^2\hbar^2}{24} F_i F_j \mu_{ij}^{-1} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2 \epsilon(E)]. \quad (\text{B.10})$$

Esta expressão analítica mostra que o efeito da modulação é proporcional a uma terceira derivada da função dielétrica não-perturbada. Os detalhes para a dedução da expressão acima não foram incluídos por simplicidade, porém esse desenvolvimento está nas refs. [41,66].

A fotorefletância é uma espécie de eletrorefletância sem contatos, isto é, o campo elétrico é modulado através de um mecanismo interno. Em muitos semicondutores “bulk” existe um campo elétrico intrínseco de superfície e os portadores gerados por um feixe de luz de bombeio modulam esse campo elétrico. O exato mecanismo dessa blindagem do campo elétrico ainda está em discussão. Os mesmos princípios da eletrorefletância se aplicam a fotorefletância, que tem se consolidado nos últimos anos como uma importante técnica de caracterização de semicondutores, devido a sua precisão e a extrema facilidade de se preparar a amostra para essa técnica.

Apêndice C

Modelo da Função Envelope

Os semicondutores, estudados principalmente nestes últimos 50 anos, causaram um enorme impacto em nosso mundo. A maioria dos semicondutores IV e III-V tem a estrutura cristalina conhecida como diamante (D) ou “zinc-blende”. A estrutura “zinc-blende” é uma estrutura tipo D que pode ser contruída deslocando-se duas redes cúbicas de face centradas. Nas figuras C.1 e C.1 estão representados as estruturas de bandas do *GaAs* e *InAs* obtidos a partir de cálculos de pseudo-potencial empírico [64].

Por trás desse emaranhado de linhas, os quais representam a estrutura eletrônica do semiconductor, mostra a estrutura de banda para diversas direções na zona de Brillouin. A região de maior importância é justamente o centro da zona de Brillouin (ponto Γ), isto porque as transições eletrônicas são mais prováveis de ocorrerem neste ponto (para semicondutores de gap direto como o *GaAs* e o *InAs*). Percebe-se claramente nos dois casos que as bandas de buracos leve e pesados se apresentam degenerados no centro da zona de Brillouin (ponto Γ). Originalmente a banda de valência triplamente era degenerada, mas se desdobrou nas bandas de buracos e de spin-órbita devido à interação spin-órbita. Novamente, a característica mais relevante para esses dois materiais é o fato de serem semicondutores de gap direto, isto é, a transição E_0 do gap fundamental está no ponto Γ . Detalhes sobre estruturas de bandas e cálculos de pseudo-potencial de diversos materiais semicondutores podem ser obtidos na referência [64]. Para ligas como $In_xGa_{1-x}As$ a estrutura eletrônica é calculada utilizando-se a aproximação do cristal virtual [68]. A liga *InGaAs* é considerada uma mistura de *InAs* e *GaAs*. O potencial cristalino é substituído por um outro potencial de um “cristal virtual”. Este potencial é uma interpolação dos potenciais para os cristais $A - B$ e $B - C$. Essa aproximação ainda pode ser melhorada, corrigindo-se por um termo

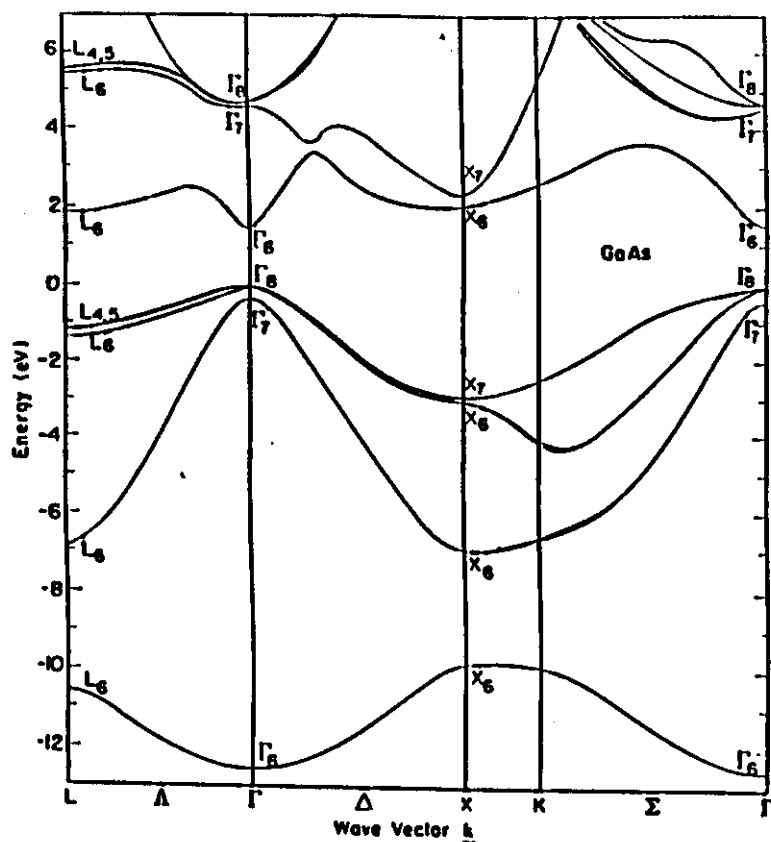


Figura C.1: Estrutura de banda do GaAs. O topo da BV é tomado como o zero de energia [64].

de potencial que leve em conta o caráter randômico do sistema da liga. Esta aproximação nos dá uma maneira simples de extrapolar propriedades da liga a partir das componentes $A - B$ e $B - C$. Porém isto parte do princípio de que a matriz é perfeitamente randômica. Hoje, percebe-se que existe uma ordem de curto alcance e mesmo uma distribuição ordenada dos átomos na rede cristalina para certas composições ($x = 0, 25, 0,50$ e $0,75$). Nestas composições em especial, observa-se para certas direções cristalográficas a formação de um superrede natural. Detalhes quanto a este fenômeno não é do escopo deste trabalho, e portanto é deixado como uma referência para o leitor interessado *.

As heteroestruturas por sua vez, como também são conhecidos os novos dispositivos semicondutores, são crescidas a partir da deposição de camadas monoatômicas de um material sobre um substrato. A deposição pode ser interrompida abruptamente, criando uma interface abrupta, e logo reiniciando o processo de crescimento com uma camada de um material

*O leitor interessado pode ter mais detalhes no artigo de D. Teng, J. Shen, K.E. Newman e B. Gu, J. Phys. Chem. **52**, f109 (1991).

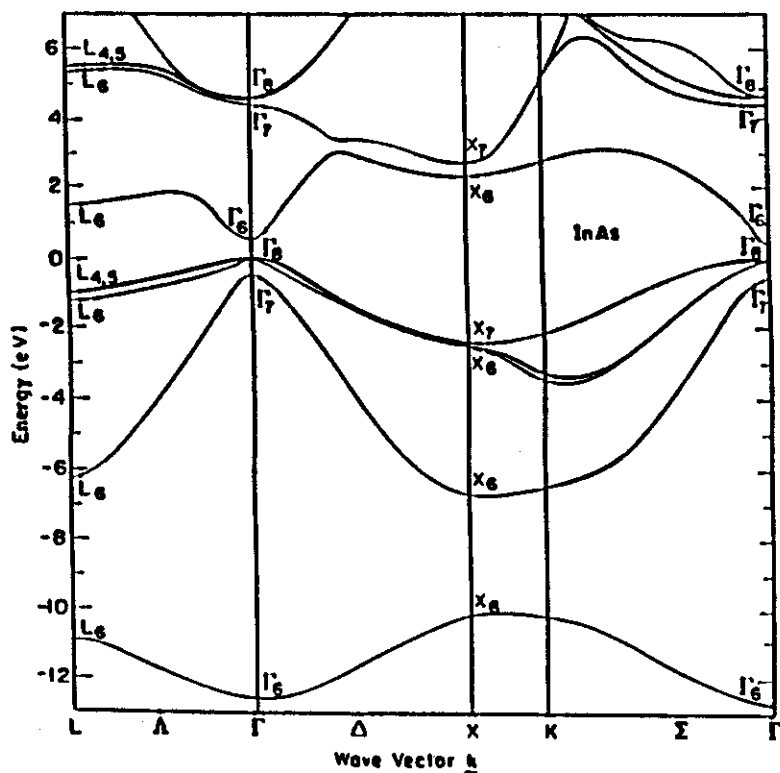


Figura C.2: Estrutura de banda do *InAs*. O topo da BV é tomado como o zero de energia [64].

diferente da anterior. O que se verifica é uma descontinuidade das bandas de energia ao longo do eixo de crescimento. O entendimento dessa descontinuidade na interface entre os dois meios ainda não é ainda muito clara. A dificuldade está na precisão exigida para se descrever essa interface, que é da ordem de 10 meV ou menos. Além disso, a interface por si só é algo cuja definição ainda é sujeita a muita controvérsia. Outro fato agravante é que a interface também cria um camada de dipolos, o qual devido ao efeito do campo eletrostático da camada de dipolos ser de longo alcance altera a distribuição de elétrons próximos dela. Portanto é necessário um tratamento *ab-initio* ou a primeiros princípios [71,72,73] para se verificar como os elétrons se redistribuem na região da interface dentro da Aproximação da Funcional de Densidade (AFD). Esse tipo de tratamento do problema tem apresentado algum sucesso para determinar o “band offset” ou o alinhamento das bandas na interface [71,75]. Esta determinação do alinhamento das bandas é um fator fundamental para se entender uma heteroestrutura. Experimentalmente existem diversos métodos para

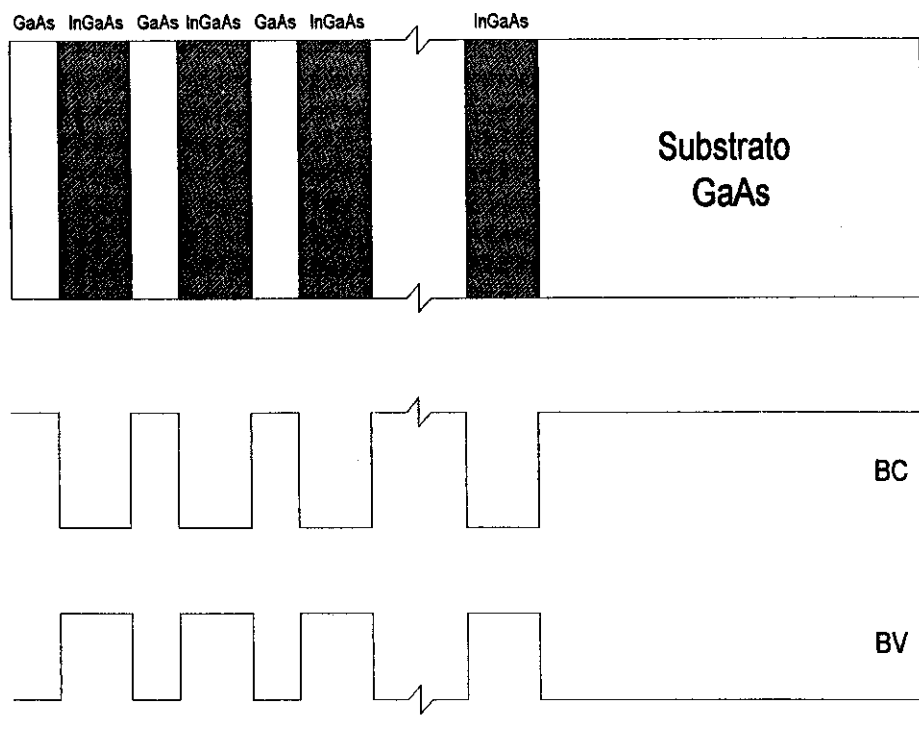


Figura C.3: Perfil das bandas de condução (BC) e de valência (BV) em uma superrede ou em poços quânticos múltiplos.

se tentar determinar esse fator, porém nenhum método de determinação parece ser efetivo [74]. Valores discordantes tem surgido na literatura para uma mesma heteroestrutura, dependendo da metodologia utilizada, sendo que Joyce e outros [74] chega a sugerir que o valor do alinhamento da banda depende seriamente das condições de crescimento. E apesar destes inúmeros esforços para encontrar um método geral efetivo e simples para se prever como as bandas alinham na interface não sem tem obtido um sucesso efetivo.

Se conhecemos o alinhamento das bandas na heteroestrutura, podemos partir para tentar estudar as suas propriedades eletrônicas. A estrutura eletrônica de uma superrede (SL) ou de poços quânticos múltiplos (MQW), que são as heteroestruturas tratadas neste trabalho tem descontinuidades ao longo da direção do seu crescimento. As bandas de condução (BC) e de Valência (BV) ao longo do eixo z do crescimento tem a forma indicada na figura C.3.

Elétrons (buracos) podem ser confinados dentro dessas estruturas em poço. Com o movimento dos elétrons (buracos) restrito apenas ao plano x e y é criado um “gás de

elétrons” (buracos) bidimensional. Na direção de crescimento z o confinamento leva a uma quantização dos estados eletrônicos. Superredes semicondutoras são convencionalmente tratadas do ponto de vista da teoria da função envelope devido a simplicidade desse modelo proposto por G. Bastard no início dos anos 80. Apesar da sua simplicidade ela descreve com boa precisão a estrutura eletrônica das SL. Detalhes sobre o modelo podem ser encontrados nos trabalhos originais de G. Bastard [76,77] e no seu livro [17]. Neste contexto serão discutidos apenas os aspectos fundamentais desse modelo, uma vez que este foi utilizado para estudar os estados eletrônicos das heteroestruturas deste trabalho.

O modelo da função envelope incorpora algumas das características do modelo de Kane para semicondutores, o qual é uma análise do tipo elétron quase-livre, que incorpora os efeitos da hibridação sp^3 . Um outro ponto importante no modelo é o fato de se considerar que fenômenos que variem muito rapidamente na escala atômica são negligenciados. As interfaces são consideradas abruptas, onde se pode claramente distinguir entre o material da barreira e do poço. Por simplicidade é considerado que os parâmetros de rede dos dois materiais são perfeitamente casados ($GaAs/AlGaAs$ por exemplo).

No modelo de Kane [17], a aproximação de bandas parabólicas é aplicada, pois em muitos semicondutores tetraédricos a separação entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução é da ordem de 1 eV ou menos, e além disso, também estão “isolados” do efeito de todas as outras bandas restantes. O procedimento adotado por Kane é a diagonalização exata do hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ do sistema para um conjunto limitado de bandas, e depois introduzir o acoplamento com outras bandas por perturbação. O modelo de Kane funciona muito bem para os estados próximos do centro da zona de Brillouin, como pode ser observado na figura C.4 onde se compara a relação de dispersão de $GaAs$ e $AlAs$ pelo método “tight-binding” (linha cheia) e pelo método de Kane (linha tracejada).

Para uma SL a função de onda em cada uma das camadas é suposta como sendo dada por [17]:

$$\psi_{A,B}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i^{(A,B)} u_{i,\mathbf{k}_0}^{(A,B)}(\mathbf{r}) \quad (C.1)$$

onde os índices A e B se referem as camadas de diferentes materiais que constituem a heteroestrutura. A função $f_i(\mathbf{r})$ é uma função envelope que varia lentamente e $u_{i,\mathbf{k}_0}$ é a parte periódica da função de Bloch em $\mathbf{k}_0$ em cada uma das camadas. Note que como essa aproximação é feita à maneira de Kane, $\psi(\mathbf{r})$ descreve bem as bandas de energia dentro de um intervalo de $\mathbf{k}$ próximo ao centro da zona de Brillouin. Cálculos com este modelo

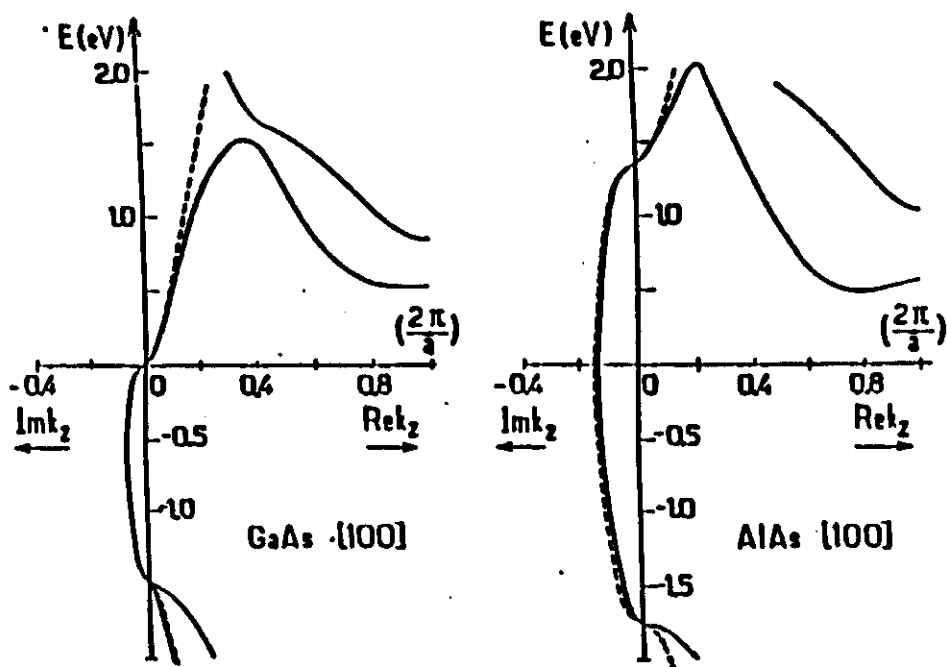


Figura C.4: Comparação entre as dispersões entre *GaAs* e *AlAs* calculados pelo método “tight-binding” empírico (linha cheia) e pelo modelo de Kane (linha tracejada) [17].

mostram que em *GaAs* e *AlAs* “bulk”, as BC são bem descritas dentro de 0,3 eV e também para as BV com a mesma precisão. Se para o modelo de Kane não há uma boa descrição das bandas, o mesmo ocorre na aproximação da função envelope (EFA). Uma aproximação fundamental é que a parte periódica da função de Bloch é idêntica em cada material. O que falta é determinar a função $f_i^{(A,B)}$. Como uma superrede é invariante sob translação no plano da camada, então é possível separar f_i em [17]:

$$f_i^{(A,B)}(\mathbf{r}_\perp, z) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp) \chi_i^{(A,B)}(z) \quad (\text{C.2})$$

onde S é a área da amostra e $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y)$. Supondo que z é a direção de crescimento da superrede e que a presença da interface apenas introduz “saltos” de potencial na função envelope, diagonaliza-se as bandas exatamente conforme o esquema de Kane. O problema se reduz a um sistema de equações de autovalor [17]:

$$D^{(0)}(z, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}) \chi = E \chi. \quad (\text{C.3})$$

Na equação acima, χ é um vetor coluna de dimensão N e D uma matriz $N \times N$, onde N é o número de bandas consideradas. Além disso χ deve satisfazer as condições de contorno [17]:

$$A^A \chi^A(z = z_0) = A^B \chi^B(z = z_0), \quad (C.4)$$

onde A é uma matriz e essa equação garante a continuidade de χ através da interface z_0 . No modelo de três bandas de Bastard as interação entre as bandas é desprezada e a equação é diagonalizada exatamente. Assim E é restrita a $k_{\perp} = (k_x, k_y) = 0$. Então a eq. (C.3) se reduz a [17]:

$$\{p_z(\frac{1}{2\mu(E, z)})p_z + V_s(z)\}\chi(z) = E\chi(z), \quad (C.5)$$

onde p_z é o operador momento, μ é a massa efetiva, V_s é o potencial da banda s (uma função degrau). Existe ainda a condição de contorno que χ deve satisfazer na interface, χ_z e $\frac{1}{\mu(E, z)}$ devem ser contínuas através da interface. Isso leva a relação de dispersão para uma superrede [17]:

$$\cos(qd) = \cos(k_A d_A) \cos(k_B d_B) - \frac{1}{2} \left(\xi + \frac{1}{\xi} \right) \sin(k_A d_A) \sin(k_B d_B), \quad (C.6)$$

onde

$$\xi = \frac{k_A}{\mu_A(E)} \frac{\mu_B(E)}{k_B}. \quad (C.7)$$

Para as heteroestruturas estudadas neste trabalho, elas apresentam um descasamento de parâmetro de rede entre os materiais que a contituem. Isso cria tensões entre as camadas, os quais são acumulados sob a forma de energia elástica. Em heteroestruturas não-comensuradas, como são chamadas estas estruturas, a tenão biaxial altera profundamente a estrutura eletrônica do material. Felizmente estudos sobre os efeitos de tensão em semicondutores “bulk” foram realizados no passado, o que ajuda em muito o entendimento do efeito dessas tensões sobre uma heteroestrutura. O modelo de função envelope pode ser generalizado de modos a incluir estas tensões internas geradas pelo descasamento do parâmetro de rede entre as camadas. Detalhes podem ser obtidos na tese de mestrado de E. Ribeiro, onde se desenvolve o estudo do efeito das tensões sobre superredes crescida em substrato (001)[44]. Aqui, esta análise será apenas comentada de forma breve, centrando apenas nos seus aspectos fundamentais. A dependência das bandas de buraco com a tenão pode ser escrita como [38]:

$$E_0(lh) = E_0 + \delta E_h + \delta E_s, \quad (C.8)$$

$$E_0(hh) = E_0 + \delta E_h + (\Delta_0 - \delta E_s)/2 - (1/2)[\Delta_0^2 + 2\Delta_0 \delta E_s + 9(\delta E_s)^2]^{1/2}, \quad (C.9)$$

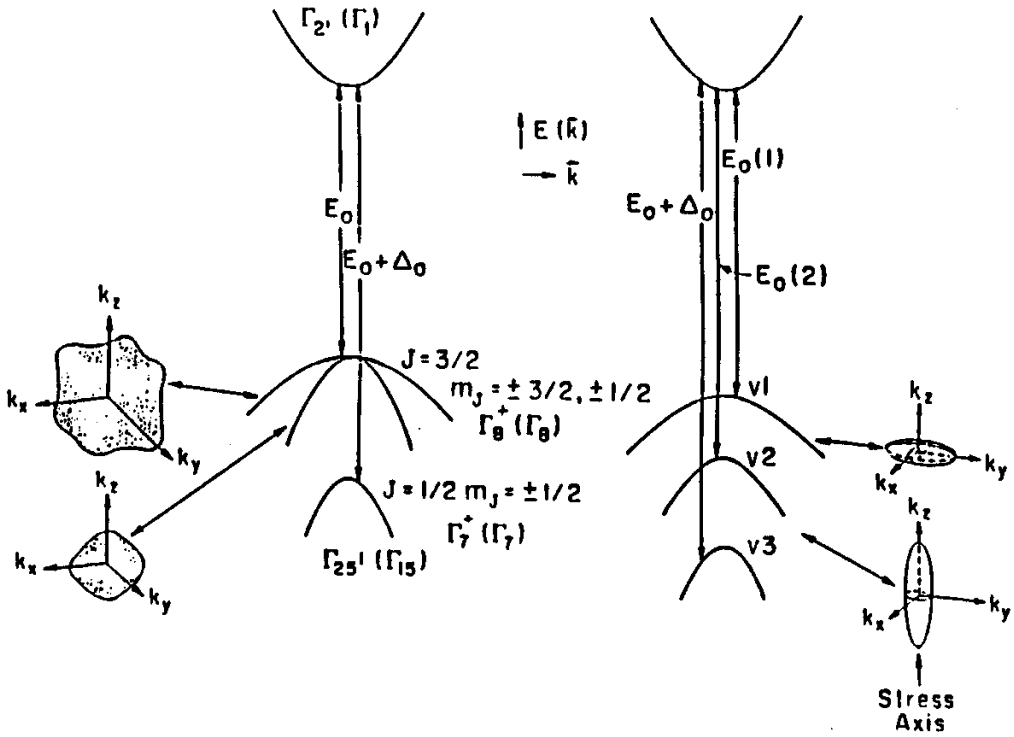


Figura C.5: A BV e BC de semicondutores tipo D ou “zinc-blende” para o cristal não-tensionado e tensionados [39].

onde δE_h e δE_s são as componentes hidrostáticas e de cisalhamento respectivamente, E_0 é o gap fundamental e Δ_0 é a energia do spin-orbita.

A tensão entre as camadas de uma heteroestrutura pode ser decomposta em duas componentes. Uma devida a uma pressão hidrostática e outra devido a uma tensão uniaxial (estiramento ou compressão, dependendo de como se encontra a tensão na heteroestrutura). Na presença de tensão uniaxial, a BV no ponto Γ ($\mathbf{k} = 0$) sofre um desdobramento da banda em banda de buraco pesado ($J = 3/2$, $M_J = \pm 3/2$) e de buraco leve ($J = 3/2$, $M_J = \pm 1/2$) como mostrado na figura C.5.

O hamiltoniano $H_{\mathcal{E}}$ da tensão pode ser descrita como

$$H_{\mathcal{E}} = H_s + H_h, \quad (\text{C.10})$$

onde H_s é a parte do hamiltoniano dependente da tensão uniaxial e H_h é a parte hidrostática [44]. O efeito da tensão para a banda de condução no centro da zona de Brillouin ($\mathbf{k} = 0$) é um deslocamento da banda, provocada pela componente hidrostática, mais um outro

deslocamento provocado pela componente uniaxial. Detalhes de como calcular os efeitos da tensão uniaxial e hidrostática podem ser obtidos em [37,39,38]. A partir das novas posições das bandas levando em conta a tensão, aplica-se a aproximação da função envelope para se obter a estrutura de banda da superrede.

Bibliografia

- [1] B. Jusserand e M. Cardona em *Light Scattering in Solids V* (Springer Verlag, Berlin, 1989), pág. 49.
- [2] M. Cardona, *Superlattices and Microstructures* **7**, 183 (1990).
- [3] E. Friess, K. Eberl, U. Menczinger e G. Abstreiter, *Solid State Commun.* **73**, 203 (1990).
- [4] Z.P. Wang, D.S. Jiang e K. Ploog, *Solid State Commun.* **65**, 661 (1988).
- [5] A.K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona e K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2115 (1985).
- [6] C. Colvard, R. Merlin, M.V. Klein e A.C. Gossard, *J. Phys.* **42-C6**, 631 (1981).
- [7] A. Alexandrou, M. Cardona e K. Ploog, *Phys. Rev. B* **38**, 2196 (1988).
- [8] D. Gammon, R. Merlin e H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **35**, 2552 (1981).
- [9] A.J. Shields, C. Trallero-Giner, M. Cardona, H.T. Grahn, K. Ploog, V.A. Haisler, D.A. Tenne, N.T. Moshegov e A.I. Toropov, *Phys. Rev. B* **46**, 6990 (1992).
- [10] A. Fasolino, E. Molinari e J. C. Maan, *Phys. Rev. B* **33**, 8889 (1986).
- [11] V. Lemos, T. Ritter e B.A. Weinstein, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1417 (1992).
- [12] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, P. Motisuke, M.A. Sacilotti, A.P. Roth e R.A. Masut, *Solid State Commun.* **68**, 211 (1988).
- [13] U.D. Venkateswaran, T. Burnett, L.J. Cui, M. Li, B.A. Weinstein, H.M. Kim, C.R. Wie, K. Elcess, C.G. Fonstad, C. Mailhot, *Phys. Rev. B* **42**, 3100 (1990).

- [14] U.D. Venkateswaran, L.J. Cui, M. Li, B.A. Weintein, K. Elcess, C.G. Fonstad e C. Maihiot, *Appl. Phys. Lett* **56**, 286 (1990).
- [15] V. Lemos, C.K. Inoki, F. Cerdeira, T. Ritter e B.A. Weinstein, *Solid State Commun.* **84**, 1011 (1992).
- [16] A. Alexandrou e M. Cardona, *Solid State Commun.* **64**, 1029 (1987).
- [17] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Paris, 1987), Cap. 3.
- [18] C.K. Inoki, V. Lemos, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, *J. Appl. Phys.* **73**, 3266 (1993).
- [19] A.R. Goñi, K. Syassen, Y. Zhang, K. Ploog, A. Cantarero e A. Cros, *Phys. Rev. B* **45**, 6809 (1992).
- [20] T. Ruf, K. Wald, P.Y. Yu, K.T. Tsen, H. Morkoç e K.T. Chan, *6th International Conference on Semiconductors, Microstructures and Microdevices*. (Xi'an, China, 1992).
- [21] C.K. Inoki, E. Ribeiro, V. Lemos, F. Cerdeira, P. Finnie e A. Roth, *Phys. Rev. B* **49**, 2246 (1994).
- [22] S. Subbanna, H. Kroemer e L. Merz, *J. Appl. Phys.* **59**, 488 (1986).
- [23] J.I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors* (Prentice-Hall, New York, 1971).
- [24] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II* (Springer-Verlag, New York, 1982), Cap. 2.
- [25] R. Mei, tese de mestrado, Unicamp, 1993.
- [26] V.S. Speriosu e T. Vreeland Jr, *J. Appl. Phys.* **56**, 1591 (1984).
- [27] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Sauders College, New York, 1976), pág. 86.
- [28] C. Weisbuch, R.C. Miller, R. Dingle, A.C. Gossard e W. Wiegmann, *Solid State Commun.* **37**, 219 (1981).
- [29] P.M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 973 (1977).
- [30] R.M. Fleming, D.B. Mcwham, A.C. Gossard, W. Wiegmann e R.A. Logan, *J. Appl. Phys.* **51**, 357 (1980).

- [31] C. Weisbuch, R. Dingle, A.C. Gossard e W. Weigmann, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1128 (1980).
- [32] O autor agradece ao Dr. C.A.C. Mendonça por ter cedido a amostra padrão utilizada neste trabalho.
- [33] T.N. Morgan, M. Yilbuln e H. Rupprecht, *Phys. Rev.* **138**, A1551 (1965).
- [34] C.E.C. Wood em *The Tecnology and Physics of Molecular Beam Epitaxy* (Plenum Press, New York, 1985), Cap. 4, pág. 98.
- [35] G. Bastard, C. Delalande, M.H. Meynadier, P.M. Frijlink e M. Voos, *Phys. Rev.* **29**, 7042 (1984).
- [36] P. Voisin em *3th Brazilian School of Semiconductors Physics* (World Scientific, Singapore, 1987), pág. 46.
- [37] F.H. Pollak e M. Cardona, *Phys. Rev.* **172**, 816 (1968).
- [38] F.H. Pollak, *Strained-Layer Superlattices: Physics* (Academic Press, New York, 1990), pág. 17-53.
- [39] M. Chandrasekhar e F.H. Pollak, *Phys. Rev. B* **15**, 2127 (1977).
- [40] P. Wickboldt, E. Anastassakis, R. Sauer e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **35**, 1362 (1987).
- [41] D.E. Aspnes em *Handbook on Semiconductors* (North-Holland, London, 1980), Vol. 4, pág. 109.
- [42] F. Cerdeira, C. Vázquez-López, E. Ribeiro, P.A.M. Rodrigues, V. Lemos, M.A. Sacilotti e A.P. Roth, *Phys. Rev. B* **42**, 9480 (1990).
- [43] I. Tanaka, M. Nakayama, T. Dogushi, H. Nishimura, K. Kawashima e K. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **46**, 7656 (1992).
- [44] E. Ribeiro, tese de mestrado, Unicamp, 1992.
- [45] S.H. Pan, H. Shen, Z. Hang, F.H. Pollak, W. Zhuang, Q. Xu, A.P. Roth, R.A. Masut, C. Lacelle e D. Morris, *Phys. Rev. B* **38**, 3375 (1988).

- [46] G. Arnaud, J. Allègre, P. Lefebvre, M. Mathieu, L.K. Howard e D.J. Dustan, *Phys. Rev. B* **46**, 15290 (1992).
- [47] G. Ambrazevicius, M. Cardona, R. Merlin e K. Ploog, *Solid State Commun.* **65**, 1035 (1988).
- [48] M. Holtz, U.D. Venkateswaran, K. Syassen e K. Ploog, *Phys. Rev. B* **38**, 8458 (1989).
- [49] G.A. Kourouklis, A. Jayaraman, R. People, S.K. Sputz, R.G. Maines, D.L. Sivco e A.Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **67**, 6438 (1990).
- [50] R. Zeyher, *Phys. Rev. B* **9**, 4439 (1974).
- [51] U.D. Venkateswaran, L.J. Cui, B.A. Weinstein e F.A. Chambers, *Phys. Rev. B* **45**, 9237 (1992).
- [52] C. Vázquez-López, E. Ribeiro, F. Cerdeira, P. Motisuke, M.A. Sacilotti, A.P. Roth, *J. Appl. Phys.* **69**, 7836 (1991).
- [53] A.R. Goñi, K. Strössner, K. Syassen e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 1581 (1987).
- [54] A.K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona e K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2111 (1985).
- [55] R.M. Martin e L.M. Falicov em *Light Scattering in Solids I* (Springer-Verlag, Berlin, 1983), Cap. 2.
- [56] D.K. Ferry, *Semiconductors* (Macmillan Pub. Co., New York, 1991), pág. 107.
- [57] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison Wesley, New York, 1985), pág. 361.
- [58] S. Gasiorowicz, *Física Quântica* (Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1979), pág. 361.
- [59] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, New York, 1976), pág. 43.
- [60] M. Cardona e G. Güntherodt, *Light Scattering in Solids II* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [61] F. Bassami e G. Pastori, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon, London, 1975), pág. 64.

- [62] W. Richter em *Solid-State Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1976), Cap. 2.
- [63] B.A. Weinstein e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **8**, 2795 (1973).
- [64] M.L.Cohen e J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [65] B.O. Seraphin, *Proc. 7th Intern. Conf. Physics of Semiconductors* (Donud, Paris, 1964), pág. 165.
- [66] Y. Hamakawa e T. Nishino, *Recent Advances in Modulation Spectroscopy* (North-Holland, London, 1976), pág. 255-351.
- [67] F. Cerdeira, *Braz. J. Phys.* **23**, 3 (1993).
- [68] D.K. Ferry, *Semiconductors* (Macmillan Pub. Co., New York, 1991), pág. 153.
- [69] L. Esaki e R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.* **14**, 61 (1970).
- [70] E.E. Mendez e G.Bastard, *Phys. Today* **46**, 34 (Junho, 1993).
- [71] C.G. Van de Walle e R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **34**, 5621 (1986).
- [72] C.G. Van de Walle e R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **35**, 8154 (1987).
- [73] C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989).
- [74] M.J. Joyce, M.J. Johnson, M. Gal e B.F. Usher, *Phys. Rev. B* **38**, 10978 (1986).
- [75] P.A.M. Rodrigues, F. Cerdeira e J. Bean, *Phys. Rev. B* **46**, 15263 (1992).
- [76] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981).
- [77] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **25**, 7584 (1982).