

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO E CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS

Espalhamento Raman
em Heteroestruturas
Semicondutoras
de Si/Ge

por

Marcos Antônio Araújo Silva

orientador:

Prof. Dr. Fernando Cerdeira

*Este exemplar corresponde a versão final da tese de
Doutorado defendida pelo sr Marcos Antônio Araújo S.
e aprovado pela banca examinadora 27/10/95*

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

Campinas - São Paulo
Outubro, 1995

UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	T/unicamp/D
	S38e
V.	Ex.
TOMBO	80/26204
PROC.	433.195m
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/12/95
N.º CPD	

TD/1004-IFGW

CM-00081017-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

S38e

Silva, Marcos Antônio Araújo
Espalhamento Raman em heteroestruturas
semicondutoras de Ge/Si / Marcos Antônio
Araújo Silva.-- Campinas, SP : [s.n] 1995.

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

1.Semicondutores. 2.*Espalhamento Raman.
3. Germânio/Silício. I. Cerdeira, Fernando.
II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

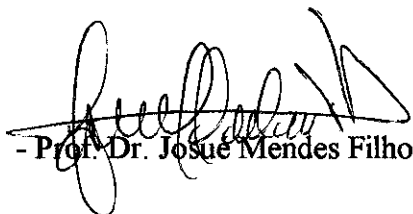
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
MARCOS ANTÔNIO ARAÚJO SILVA

DATA: 20 / 10 / 95

BANCA EXAMINADORA:



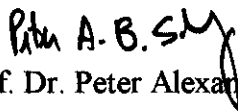
- Prof. Dr. Fernando Cerdeira (Orientador)



- Prof. Dr. Josué Mendes Filho



- Prof. Dr. José Cláudio Galzerani



- Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz



- Prof. Dr. Carlos Lenz César

AGRADECIMENTOS

ao Prof. Cerdeira, pela orientação, estímulo, dedicação, e disponibilidade durante a realização deste trabalho;

ao Prof. Peter pelas valiosas discussões e ajuda na implementação do modelo teórico usado;

ao Profs. Pilla e Paulo de Tarso, pela acolhida e ajuda nas medidas de alta resolução;

ao Prof. Oren pelas frutíferas discussões durante sua estadia conosco;

aos dois companheiros de laboratório Evaldo e Pedro, pelos auxílios, dicas e valiosas colaborações, que tornaram este trabalho menos árduo;

ao John Bean pela presteza em crescer nossas amostras;

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

às Profas. Márcia Fantini e Íris Torriani pelas medidas de difração de raios-X;

ao Prof. Sanjurjo pelo empréstimo de alguns equipamentos de aquisição Raman;

ao Dep. de Física da UFC, por permitir o adiamento de meu retorno até o término deste trabalho;

a seu Fábio e dona Dulce, por todo apoio, dedico este trabalho.

ABSTRACT

We have used Raman spectroscopy to study the lattice dynamics of Ge/Si semiconductor heterostructures, both experimentally and theoretically. The study was performed in a broad spectral range (from 2 cm^{-1} up to 600 cm^{-1}), which includes the acoustical folded phonons, interfaces phonons, and confined optical phonons. We have used several experimental systems: a standard, a high resolution, and a micro-Raman setup. Theoretically, we have applied a one-dimensional linear-chain model with second-neighbour interactions to obtain the vibrational modes and a bond-polarizability model to simulate the Raman spectra. A phenomenological analysis allows us to verify the presence of large scale roughness (terraces) in the interfaces of our samples. Resonant Raman measurements were also performed for the optical phonons of our microstructures. Quantitative analysis of the resonant-Raman cross-section of the peak originating in Ge-Ge confined vibrations allows us to single out optical transitions of excitons confined within each terrace. This analysis favours our previous interpretation of this transition, which relates it to the E_1 -transitions of bulk Ge.

RESUMO

Nós utilizamos espectroscopia Raman para estudar a dinâmica de rede de heteroestruturas semicondutoras de Si/Ge, tanto experimental quanto teoricamente. Foi feito um estudo de uma ampla região espectral, (de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ até 600 cm^{-1}), que inclui fônons acústicos dobrados, fônons de interface, e fônons ópticos confinados. Nós utilizamos vários sistemas experimentais: um sistema usual, um sistema de alta resolução, e um sistema de micro-Raman. Pelo lado teórico, nós aplicamos o modelo da cadeia linear unidimensional, com interação de até segundos vizinhos, e usamos o modelo *bond-polarizability* para simular os espectros Raman. Uma análise fenomenológica nos permitiu verificar a presença de rugosidade de larga escala (terraços) nas interfaces de nossas amostras. Medidas de espalhamento Raman ressonante também foram feitas para os fônons ópticos de nossas microestruturas. Uma análise quantitativa da seção de choque Raman do pico originado nas vibrações confinadas Ge-Ge, permitiu-nos acompanhar as transições ópticas dos éxcitons confinados em cada terraço. Esta análise favorece nossas interpretações anteriores a respeito desta transição, que a relaciona a transições do tipo E_1 do Ge *bulk*.

CONTEÚDO

<i>Agradecimentos</i>	ii
<i>Abstract</i>	iii
<i>Resumo</i>	iv
<i>Conteúdo</i>	v
<i>Lista de Figuras</i>	vii
<i>Lista de Tabelas</i>	xii
I Introdução Geral	1
II Descrição das Amostras e Técnicas Experimentais	7
II.1 Introdução	7
II.2 Descrição das Amostras Utilizadas	7
II.3 Espectroscopia Raman	9
II.3(a) Espalhamento Raman Normal	9
II.3(b) Sistema Micro-Raman	10
II.3(c) Espalhamento Raman de Alta resolução	11
III Dinâmica de Rede para Heteroestruturas Semicondutoras	15
III.1 Introdução	15
III.2 Espectroscopia Raman em Superredes	15
III.3 Modelo da Cadeia Linear Unidimensional	24
III.4 Modelo <i>Bond-Polarizability</i> para a intensidade Raman	27
IV Análise dos Espectros Raman Utilizando o Modelo da Cadeia Linear Unidimensional	30
IV.1 Introdução	30
IV.2 Resultados e Discussões	31
V Raman Ressonante por Fônons Ópticos: Experimental	42
V.1 Introdução	42
V.2 Estados Eletrônicos: Espectroscopia de Modulação e Raman Ressonante	43
V.3 Formas de Linha do Espectro Raman e Macrorugosidade: Evidência Experimental	48

VI Espalhamento Raman Ressonante: Comparação dos Dados

Experimentais com o Modelo Teórico 57

 VI.1 Introdução 57

 VI.2 Comparação entre o Modelo da Cadeia Linear e o Modelo Supercubo
..... 59

 VI.3 Confinamento do Modo Ge-Ge 67

 Seção de Choque Raman Ressonante do Modo Ge-Ge 71

VII Conclusões Gerais 76

Referências 79

LISTA DE FIGURAS

- **Figura II.1** Ilustração esquemática de nossas principais amostras. Elas foram crescidas sobre substrato de Si na direção [001] a baixas temperaturas. 7
- **Figura II.2** Conjunto representativo de espectros Raman para uma de nossas amostras, nas configurações $z(x,y)z$ (a) $y'(x',z)y'$ (b) e $y'(x',x')y'$ (c) usando o sistema micro-Raman, o inset mostra esquematicamente as configurações usadas. 11
- **Figura II.3** Exemplo típico de um espectro Raman acústico obtido com um DMDP2000, juntamente com um espectro obtido para comparação com um espectômetro duplo usual (SPEX 1401). O *inset* mostra a geometria *pseudobackscattering* usada. 12
- **Figura III.1** Curva de dispersão de fônons longitudinais calculado usando o modelo da cadeia linear. A zona de Brillouin maior é para o GaAs *bulk* (linhas contínuas) e AlAs *bulk* (linhas tracejadas). A mini-zona é de uma superrede $(\text{GaAs})_5(\text{AlAs})_4$. Adaptado de [Colvard, 1985]. 17
- **Figura III.2** Exemplo do confinamento de fônons ópticos no sistema GaAs/AlAs, onde vemos os diversos overtones para os dois fônons tipo GaAs em (a) e tipo AlAs em (b); tirado de [Wang, 1988]. 19
- **Figura III.3** Relação de dispersão dos fônons longitudinais com $q \parallel [001]$ para o Ge (à direita) e o Si (à esquerda) *bulk* e uma liga $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ (ao centro), as curvas são explicadas no texto; adaptado de [Schorer, 1994]. 20
- **Figura III.4** Ilustração esquemática do modelo da cadeia linear unidimensional. 23
- **Figura IV.1** Os espectros Raman de uma série de amostras fictícias com uma repetição infinita da unidade $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_5\text{Ge}_5\text{Si}_M$, com $M = 5, 30, 60, 120$, e 220, em (a) são os modos acústicos obtidos sob alta resolução ($\Gamma = 0,5 \text{ cm}^{-1}$), e em (b) os modos ópticos ($\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$). Os três picos ópticos principais são denominados A, B, e C, para os fônons Si-Si, Ge-Si, e Ge-Ge, respectivamente [Renucci, 1974]. 32

- **Figura IV.2** Deslocamentos atômicos que dão origem aos picos A e C da Fig. IV.1. Em (a), os deslocamentos atômicos que dão origem ao pico A' (são apresentados três períodos da superrede). Em (b) temos o dubleto: A e A' que compõem o pico A da Fig. IV.1. Em (c), (d) e (e) temos as vibrações que dão origem ao pico A. Em (f), (g) e (h) temos as vibrações atômicas que dão origem ao pico C. 34
- **Figura IV.3** Espectros Raman acústicos das amostras 1QW, 2QW, e 6QW, calculados em (a) e experimentais em (b), para $\lambda_L = 514,5$ nm. O *inset* mostra a curva de dispersão para uma das amostras (1QW), juntamente com os dados experimentais (círculos abertos), o eixo-x está normalizado pelo vetor de onda máximo da zona de Brillouin (q_{zB}). A região abaixo de ~ 10 cm^{-1} corresponde ao espalhamento Brillouin do Si *bulk*, e será ignorado. 35
- **Figura IV.4** Parte intermediária ($350 \text{ cm}^{-1} > \omega > 100 \text{ cm}^{-1}$) do espectro Raman para todas as amostras, resultados teóricos em (a) e experimentais em (b). A estrutura centrada em torno de 170 cm^{-1} origina-se do *folding* do fônons acústicos de uma superrede Ge_5Si_5 contida dentro da superestrutura $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_{N-1}\text{Ge}_5\text{Si}_M$. Nós observamos a evolução desse fônon com o aumento de N. 37
- **Figura IV.5** Espectros Raman da região espectral acima de 250 cm^{-1} , calculado com interfaces perfeitas em (a) e experimental em (b). 38
- **Figura IV.6** Espectros Raman calculados com inclusão de macro e microrugosidades nas interfaces para a amostra 6QW. A região óptica, juntamente com a estrutura em 170 cm^{-1} , são mostradas em (a). Cálculo do primeiro dubleto acústico é mostrado em (b). No *inset* comparamos o cálculo com o resultado experimental (curva superior) combinando os dois tipos de rugosidade. 40
- **Figura V.1** Espectro de eletrorefletância de nossas amostras na região de energia de interesse. Os círculos são resultados experimentais, enquanto as linhas sólidas são os melhores ajustes com formas de linha de terceira derivada. As várias linhas que compõem os ajustes são mostrados abaixo de cada espectro, juntamente com as energias das transições de cada uma

dessas linhas (marcadas com setas e letras maiúsculas) [Rodrigues, 1993].	44
• Figura V.2 Espectros Raman representativos de nossas amostras obtidos à temperatura ambiente.	45
• Figura V.3 Seção de choque Raman em função da energia do laser incidente para algumas de nossas amostras obtidos à temperatura ambiente. Intensidades normalizadas em relação ao pico do Si oriundos da camada separadora de 300 Å (para as amostras 2QW e 6QW), camada <i>buffer</i> e substrato de cada amostra. As linhas são guias para a vista.	46
• Figura V.4 Espectros Raman do modo Ge-Si das amostras 1QW, 2QW e 6QW na energia do laser de excitação em 2,41 eV, LO em (a) e TO em (b).	50
• Figura V.5 Espectros Raman do modo Ge-Ge das amostras 1QW, 2QW e 6QW com a energia do laser de excitação longe da ressonância, LO em (a) e TO em (b).	51
• Figura V.6 Espectros Raman do modo Ge-Ge da amostra 6QW para várias energias do laser de excitação, LO em (a) e TO em (b).	54
• Figura VI.1 Espectro Raman da parte óptica de uma superrede Ge_4Si_4 : (a) Resultado experimental; (b) cálculo do modelo supercubo com interfaces perfeitas; (c) cálculo supercubo com microrrugosidade; (d) cálculo do modelo da cadeia linear com microrrugosidade ($x = 0,25$); e (e) cálculo da cadeia linear com interfaces perfeitas. (a), (b) e (c) reproduzidos de [Alonso, 1989b].	60
• Figura VI.2 Cálculo das dispersões e deslocamentos atômicos do modelo da cadeia linear para uma superrede Ge_4Si_4 , comparado com o modelo supercubo de Alonso et al.[Alonso, 1989b]. Em (a) e (b) mostramos os resultados da cadeia linear com interfaces perfeitas. Em (c) os resultados do modelo supercubo para as dispersões (as vibrações deste modelo são idênticos aos da cadeia linear em (a), e não são mostrados). Em (d) e (e) mostramos as alterações introduzidas ao incorporar microrrugosidade no modelo da cadeia linear da forma explicada no texto.	61

- **Figura VI.3** Comparação da distribuição espacial das vibrações numa estrutura Ge_8Si_8 com microrugosidade, calculados pelo modelo supercubo[de Gironcoli, 1992] em (a), e pelo modelo da cadeia linear (com $x = 0,5$) em (b). 63
- **Figura VI.4** Deslocamentos atômicos e curvas de dispersão para uma superrede Ge_5Si_5 com e sem microrugosidade, calculado pelo modelo da cadeia linear da forma explicada no texto. 64
- **Figura VI.5** Simulação do espectro Raman da região óptica para uma estrutura $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_6$ com interfaces com microrugosidades distribuída aleatoriamente em (a). As curvas pontilhadas são cinco escolhas aleatórias de rugosidade, enquanto a curva contínua é a média das cinco. O *inset* mostra em detalhe o pico B para esta última curva, comparando com o mesmo pico experimental (pontilhado). Em (b) as vibrações que dão origem ao pico B para uma das curvas pontilhadas de (a). 66
- **Figura VI.6** Valores das frequências para os picos A (superior) e C (inferior), em função das espessuras das camadas de Si (m) e Ge (n), respectivamente. As curvas contínuas são geradas pela Eq. VI.1 com os valores de δ indicados na Figura. 67
- **Figura VI.7** Frequência do pico C dos espectros Raman calculados (círculos fechados) e dos picos $C \pm 1$ (círculos abertos) para estruturas Ge_5Si_m para vários valores de m. 68
- **Figura VI.8** Deslocamentos atômicos dos modos normais de vibração correspondentes à linha C do espectro Raman (centro) e os vizinhos em frequência imediatamente superior ($C+1$, à direita) e inferior ($C-1$, à esquerda) para Ge_5Si_m para vários valores de m. 70
- **Figura VI.9** Ajuste do pico C da amostra 6QW utilizando a Eq. VI.3 e terraços com $n = 3, 4, 5$. A linha sólida é o ajuste total, as linhas pontilhadas são as contribuições de cada terraço, e os círculos abertos são os dados experimentais. 72

- **Figura VI.10** Seção de choque Raman [$\alpha_n(\omega_L)$ da Eq. VI.3] em função da $\hbar\omega_L$ para terraços diferentes: $n = 3$ (círculos fechados), $n = 4$ (círculos abertos) e $n = 5$ (diamantes). 73
- **Figura VI.11** Comparação das energias $E_0(n)$ calculados pelo modelo de função envelope (curva sólida) com as energias de transições obtidas do ajuste dos resultados experimentais de Raman ressonante (Fig. VI.10 e Tabela VI.1). 75

LISTA DE TABELAS

- **Tabela II.1** Parâmetros estruturais nominais das amostras $[(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_{N-1}\text{Ge}_n\text{Si}_m]_p$ utilizados neste trabalho, juntamente com resultados de Raios-X e de espectroscopia Raman. 9
- **Tabela III.1** Parâmetros usados em nossos cálculos. Constantes de força planares para interação entre primeiros e segundos vizinhos, K_1 e K_2 , respectivamente, e as componentes relevantes do tensor polarizabilidade Raman, α_{xx} e α_{xy} 29
- **Tabela VI.1** Valores de energia e largura (inverso da vida média) do éxciton confinado em cada terraço (n) obtidos do ajuste da Figura VI.10, comparados com cálculos de função envelope para a transição E0 [buraco pesado (hh)]. 74

CAPÍTULO I

Introdução Geral

A evolução das técnicas epitaxiais de crescimento de semicondutores, tais como epitaxia por feixe molecular (MBE) e deposição química por vapor metálico-orgânico (MOCVD), tornou possível o crescimento de heteroestruturas semicondutoras (múltiplos poços quânticos, superredes, fios quânticos) com dimensões da ordem de poucas monocamadas atômicas e alta qualidade interfacial. Essas heteroestruturas foram propostas inicialmente em 1969, por **Esaki & Tsu**[Esaki, 1969].

Neste trabalho destacamos o crescente interesse nas estruturas tensionadas biaxialmente formadas por Si/Ge[Hull, 1991; Eberl, 1991; Pearsal, 1989a; Kasper, 1991; Ferhat, 1994; Rodrigues, 1993a; Zi, 1995], ambos materiais de *gap* indireto, a partir da possibilidade de se construir um material de *gap* direto[Gnutzmann, 1974] utilizando o dobramento das bandas eletrônicas, o efeito de tensão elástica e o efeito de confinamento quântico. O efeito da tensão elástica e confinamento quântico contribuem para o deslocamento em energia dos níveis eletrônicos, enquanto o dobramento das bandas pode deslocar a posição dos pontos críticos na zona de Brillouin, levando ao aparecimento de mini-*gaps* em seus extremos, e eventualmente levando o material a ter *gap* direto. Com a vantagem tecnológica de poder ser crescido monoliticamente sobre Si, incorporando assim, toda tecnologia hoje existente baseada em Si. Ressaltamos aqui a importância das interfaces entre os materiais que compõe a heteroestrutura, tanto do ponto de vista das aplicações tecnológicas, como do ponto de vista da física básica, pois muitas propriedades físicas são determinadas pelas interfaces.

A origem da tensão nessas heteroestruturas vem da diferença de parâmetro de rede dos materiais constituintes *bulk*. Em princípio, é possível variar o perfil de tensão em cada material e gerar estruturas com propriedades específicas para aplicações tecnológicas. A tensão pode ser

totalmente aplicada em um dos materiais (escolhendo-se o outro como substrato) ou distribuída entre eles (crescendo uma camada *buffer* de liga com composição apropriada). Já o dobramento das bandas vem da nova periodicidade na direção de crescimento da heteroestrutura. Nesse contexto, um dos desafios colocados por estes "novos materiais" é o entendimento de suas propriedades eletrônicas, ópticas, elétricas e vibracionais, o que por sua vez passa pelo entendimento de sua estrutura de bandas e dinâmica de rede.

A estrutura de bandas desse material tem sido muito estudada por diversos métodos teóricos[Smith, 1990; Jaros, 1990; Schulman, 1985; Hybertsen, 1987; People, 1987; Froyen, 1987; Froyen, 1988; Schmid, 1990a; Schmid, 1991; Gell, 1988]. Do ponto de vista experimental, as transições eletrônicas em superredes de Ge/Si foram estudadas utilizando várias técnicas, onde destacamos: eletrorefletância[Rodrigues, 1993b; Pearsall, 1989c; Rodrigues, 1993c; Pearsall, 1987; Pearsall, 1989b; Rodrigues, 1992; Pearsall, 1986], fotorefletância[Asami, 1990; Asami, 1992; Dafesh, 1990; Dafesh, 1992; Rodrigues, 1993a], piezorrefletância[Yin, 1991], elipsometria [Schmid, 1992], fotoemissão de elétrons[Schwartz, 1989], fotoluminescência[Zachai, 1990; Menczigar, 1993] e espalhamento Raman ressonante[Tsang, 1989; Cerdeira, 1985; Freeouf, 1990; Cerdeira, 1989; Schorer, 1994a; Schorer, 1995].

As transições ópticas nesta superredes derivados de estados *bulk* não associados ao *gap* fundamental foram estudadas mais recentemente utilizando técnicas de refletividade modulada[Rodrigues, 1993b; Rodrigues, 1993c] e espalhamento Raman ressonante[Cerdeira, 1989; Brafman, 1995; Rodrigues, 1993d; Araújo Silva, 1994; Schorer, 1994a; Schorer, 1995]. Essas transições ocorrem na região do visível (2-3 eV) e podem ser atribuídas a estados dobrados ou confinados do Ge *bulk* associados às transições E_0 e E_1 [Aspnes, 1980; Cardona, 1969].

Em especial, o espalhamento Raman ressonante é uma técnica bastante útil para determinar a localização de alguma transição eletrônica em heteroestruturas, pois a seção de choque Raman associada a algum fônon

confinado em uma das camadas, só será aumentada se a energia do fóton incidente (espalhado) for ressonante com uma transição localizada naquela camada[Zucker, 1984], diz-se ressonância de entrada (saída).

Cerdeira et al.[Cerdeira, 1989] utilizaram espalhamento Raman ressonante para estudar os estados eletrônicos em superredes Ge_nSi_m com tensão simetrizada. Esses autores encontraram uma larga ressonância (~ 250 meV) na seção de choque Raman, que foi atribuída às transições tipo E_1 das superredes. Para amostras com $n + m \cong 20$ monocamadas, esta ressonância se separa em duas: uma a baixa energia ($\sim 2,3$ eV) associada a uma transição entre estados localizados nas camadas de Ge e outra em $\sim 2,9$ eV, associada a uma transição entre estados delocalizados.

Rodrigues et al.[Rodrigues, 1993b] utilizaram eletrorefletância para estudar uma série de superredes de Si/Ge, juntamente com resultados qualitativos de espalhamento Raman ressonante[Rodrigues, 1993d] para designar a origem dessas novas transições. Esses autores encontraram que, a partir de seis poços quânticos, as transições tipo- E_1 se desdobram em um multiplete formado por quatro transições. Eles concluíram que duas das transições (de mais baixas energias) são oriundas do efeito de confinamento das transições tipos E_1 e $E_1 + \Delta_1$ do Ge *bulk*. Não é claro que o conceito de confinamento se aplique a estes estados eletrônicos, pois embora o *gap* E_1 seja maior no Si *bulk* que no Ge *bulk*, a largura das bandas de valência e condução são enormes (~ 0.6 eV), cobrindo da ordem de 70% da linha Λ da zona de Brillouin do material *bulk*.

Nós realizamos[Araújo Silva, 1994] medidas da seção de choque Raman nas mesmas amostras de **Rodrigues et al.**[Rodrigues, 1993d]. Os nossos resultados reforçam a evidência experimental de confinamento dos estados eletrônicos, ao longo da linha- Λ do Ge *bulk*, nas camadas de Ge das heteroestruturas estudadas. Nós observamos um pronunciado aumento da seção de choque Raman em torno de $\sim 2,4$ eV do fônon associado à vibração do Ge, enquanto a seção de choque Raman do Si não apresenta

estruturas nessa região, e cresce monotonicamente para mais altas energias.

Em um recente trabalho, **Shorer et al.**[Shorer, 1994a] fizeram um estudo sistemático de espalhamento Raman ressonante polarizado em superredes de curto período com tensão simetrizada, de Si_nGe_m , com $n = 4, 5, 6, 8$, e 12 monocamadas. Analisando a eficiência Raman dos modos ópticos e acústicos, esses autores observaram três ressonâncias em torno de $2,2, 2,4$, e $2,7$ eV. A primeira transição, de mais baixa energia, foi inicialmente atribuída à transição E_0 do Ge, a de mais alta energia foi atribuída a transições tipo E_1 da região de interdifusão na interface. A origem da transição intermediária é associada ao Ge, sem designação do tipo de ponto crítico. Estes autores[Shorer, 1994b] também observaram o aparecimento de estruturas que deformam o fônon Ge-Ge óptico confinado, e afirmam que a inclusão de microrrugosidade na interface, (duas ou três monocamadas de liga) não explica tais estruturas e as atribuem a *overtones* do modo confinado que estaria proibido por simetria fora de ressonância. Porém, mais recentemente ainda, os mesmos autores[Shorer,1995] reanalisaram os resultados de Raman ressonante, eles atribuem a origem da ressonância confinada nas camadas de Ge, às transições E_1 do Ge *bulk*. Assim, a origem destas transições é ainda controversa.

Mais recentemente, nós fizemos [Brafman, 1995] um estudo de espalhamento Raman em amostras do tipo $[(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_{N-1} \text{Ge}_n\text{Si}_m]_p$ com $n \cong m \cong 5$ monocamadas, $M \cong 200$ monocamadas e $p \cong 10-20$, resultando em múltiplos poços quânticos. Observamos estruturas semelhantes às vistas por **Shorer et al.**[Shorer, 1994a] no fônon Ge-Ge óptico e as atribuímos aos efeitos de rugosidade de larga escala (terraços) presentes na interface Si-Ge das amostras.

A discussão acima levanta diversas questões:

(i) A origem dos estados eletrônicos em torno de $2,4$ eV que produzem as ressonâncias nas vibrações Ge-Ge de estruturas Ge_nSi_m , com $n \approx m \sim 5$.

(ii) O efeito das rugosidades em escala atômica (microrugosidade) e de maior escala (macrorugosidade) no espectro Raman de estruturas do tipo Ge_nSi_m .

(iii) As semelhanças e diferenças entre superredes infinitas do tipo Ge_nSi_m e estruturas finitas $[\text{Ge}_n\text{Si}_m]_p$, ($p \leq 6$) assim como a utilização da espectroscopia Raman como método caracterizador destas particularidades estruturais.

No presente trabalho, discutimos essas questões em detalhe. Em primeiro lugar, nós fazemos um estudo de espectroscopia Raman num intervalo de frequências muito amplo, abrangendo desde os fônons acústicos ($\omega \sim 2 \text{ cm}^{-1}$) até os fônons ópticos ($\omega \sim 550 \text{ cm}^{-1}$). Para um estudo quantitativo destas questões, usamos um modelo teórico muito simples (cadeia linear unidimensional) que permite entender a origem das vibrações relacionadas a cada pico nos espectros Raman, assim como estudar quantitativamente o efeito das rugosidades. Este modelo se mostrou útil na determinação dos parâmetros estruturais das amostras utilizadas, também nos levou a um entendimento quantitativo dos resultados de espalhamento Raman ressonante e de sua dependência com a rugosidade de larga escala.

Os resultados desse trabalho serão desenvolvidos nos Capítulos que seguem. No Capítulo II nós fazemos uma descrição das amostras e técnicas experimentais usadas. No Capítulo III, fazemos uma introdução ao espalhamento Raman em superredes semicondutoras e descrevemos o modelo teórico (cadeia linear) por nós usado para estudá-lo, assim como o modelo *bond-polarizability* que é usado para gerar os espectros Raman. No Capítulo IV, utilizamos o modelo da cadeia linear (juntamente com o *bond-polarizability*) para simular os espectros Raman de nossas amostras, com ênfase na região de fônons acústicos. No Capítulo V, fazemos uma análise fenomenológica qualitativa dos resultados experimentais Raman na região dos fônons ópticos, juntamente com os resultados de espalhamento Raman ressonante. No Capítulo VI, fazemos uma análise crítica do modelo teórico por nós usados, extraindo resultados quantitativos do efeito da

macrorugosidade na amostra 6QW. Finalmente, no Capítulo VII, resumimos os principais resultados e conclusões de nosso trabalho.

Os resultados discutidos neste trabalho foram objeto das seguintes publicações:

1. "Resonant Raman scattering and electorelectance in Ge_5Si_5 heterostructures", M. A. Araújo Silva, P. A. M. Rodrigues, F. Cerdeira, e J. C. Bean, em *Proceedings of 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors*, ed. por D. J. Lockwood, (World Scientific, Singapore, 1994), pág. 1540.
2. "Interfaces, confinement, and resonant Raman scattering in Ge/Si quantum wells", O. Brafman, M. A. Araújo Silva, F. Cerdeira, R. Manor, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B* **51**, 17 800 (1995).
3. "Characterization of Different Length Scales and Periodicities in Ge/Si Microstructures by Raman Spectroscopy: Theory and Experiment", M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira, e J. C. Bean, aceito para publicação no *J. of Raman Spectroscopy*.
4. "Linear-chain model interpretation of resonant Raman scattering in Ge_nSi_m microstructures", M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira, e J. C. Bean, submetido ao *Phys. Rev. B*.

Esta Tese se originou para tentar explicar resultados de duas publicações anteriores:

- "Confinement and zone folding in the E_1 -like optical transitions of Ge/Si quantum wells and superlattices", P. A. M. Rodrigues, M. A. Araújo Silva, F. Cerdeira, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B* **48**, 18024 (1993).
- " E_1 -Like Optical Transitions in Ge/Si Heterostructures Studied by Electorelectance and Photorelectance", P. A. M. Rodrigues, M. A. Araújo Silva, F. Cerdeira, e J. C. Bean, *Brazilian J. Phys.* **24**, 242 (1994).

CAPÍTULO II

Descrição das Amostras e Técnicas Experimentais Utilizadas

II.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma descrição das amostras utilizadas neste trabalho, e também descrevemos as técnicas experimentais por nós utilizadas. Os fônons estudados neste trabalho pertencem a regiões espectrais bem diferentes, que vão desde $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ até $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Esta região espectral pode ser operacionalmente dividida em dois segmentos distintos: baixas ($\omega \leq 100 \text{ cm}^{-1}$) e altas ($\omega \geq 100 \text{ cm}^{-1}$) frequências. Cada uma destas sub-regiões precisa ser estudada com resolução espectral e fatores de rejeição de luz espalhada diferentes. Assim, são necessários diferentes instrumentações experimentais para serem estudadas. As medidas de espalhamento Raman foram usadas, tanto para caracterização dos parâmetros estruturais tais como tensão e periodicidade, como para obter informação sobre confinamento dos estados eletrônicos e vibrações da rede.

Para a determinação das energias de transições eletrônicas de nossas amostras, foram usadas as técnicas de espectroscopia de modulação, eletrorefletância e fotorefletância. Essas técnicas experimentais estão muito bem descritas na Tese de Doutorado de P. A. M. Rodrigues[Rodrigues, 1993a], onde parte das amostras foi caracterizada [Rodrigues, 1993c].

II.2 Descrição das Amostras Utilizadas

As amostras que utilizamos nesse trabalho foram crescidas por MBE a baixas temperaturas[Hull, 1991], por J.C. Bean, nos laboratórios da AT&T (Bell Labs., USA). Nossas principais amostras são superedes tensionadas de Ge/Si crescidas de forma coerente sobre substrato de Si, portanto, as camadas de Ge estão tensionadas biaxialmente. Isso significa que a superede possui um único parâmetro de rede no plano perpendicular ao eixo de crescimento, qual seja, o parâmetro de rede do Si. Essas amostras são

denominadas NQW, com $N = 1, 2, 4,$ e 6 . Além dessas amostras nós utilizamos uma amostra Ge_5Si_5 com tensão simetrizada (crescida por E. Kasper e H. Kibbel, nos laboratórios da Daimler-Benz Center, Ulm, Alemanha), uma liga cristalina de $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$, e substratos de Si e Ge como referência *bulk*.

As amostras se encaixam no seguinte esquema de representação: $[(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_{N-1} \text{Ge}_n\text{Si}_M]_p$, onde $n, m, N,$ e M são número de monocamadas, enquanto p é o número de repetições, uma ilustração esquemática de nossas amostras é vista na Figura II.1. Assim, nossas amostras possuem duas periodicidades características. A primeira, igual para todas elas (exceto a 4QW), é formada pelo poço Ge_n mais a barreira Si_m , a segunda é formada pelos múltiplos poços quânticos mais a camada espaçadora grossa de Si. Esses parâmetros estruturais de nossas amostras são mostrados na Tabela II.1. Nesta Tabela nós comparamos os valores nominais, fornecidos pelo crescedor, com resultados de medidas de Raios-X, e com os parâmetros obtidos por espalhamento Raman, como será descrito no Capítulo IV.

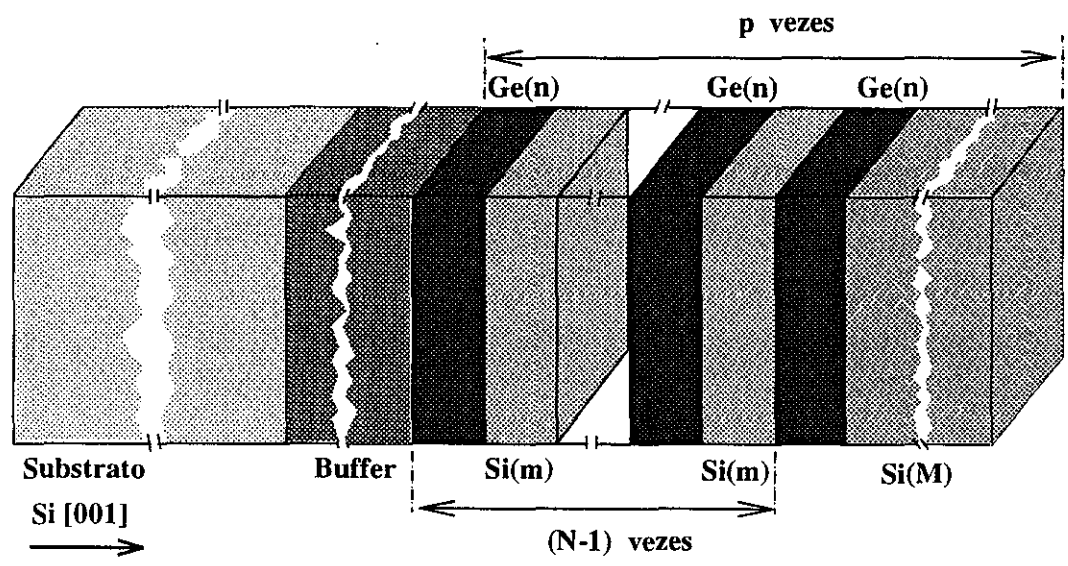


Figura II.1 Ilustração esquemática de nossas principais amostras. Elas foram crescidas sobre substrato de Si na direção [001] a baixas temperaturas.

Tabela II.1 *Parâmetros estruturais nominais das amostras $[(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_{N-1}\text{Ge}_n\text{Si}_m]_p$ utilizadas neste trabalho, juntamente com resultados de Raios-X e de espalhamento Raman.*

Amostras	n	m	N	M	p	d = n + m			D = (N - 1) d + n + M		
						(nom.)	(Raman)	(Raios-X)	(nom.)	(Raman)	(Raios-X)
1QW	5	-	1	222	20	5	-	-	227	200	200
2QW	5	5	2	221	20	15	-	-	236	200	219
4QW	5	7	4	368	10	12	9,0	12,02	409	-	420
6QW	5	5	6	221	10	10	8,6	-	276	241	248
Ge_5Si_5	5	5	150	-	1	10	10,2	-	-	-	-

II.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman realizadas podem ser divididas em três grupos: espalhamento Raman utilizando um arranjo convencional (normal), utilizando um sistema de micro-Raman, e espalhamento Raman de alta resolução. Estas três formas de realizar medidas Raman diferem umas das outras pela região espectral e/ou resolução que têm acesso. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente usando várias linhas dos lasers de Argônio (Ar), Kriptônio (Kr), Hélio-Neon (He-Ne), e Hélio-Cádmio (He-Hd), dependendo do objetivo e relação sinal/ruído pretendidos.

(a) Espalhamento Raman Normal

O espalhamento Raman normal foi usado para regiões espectrais acima de 50 cm^{-1} , possui baixa resolução espectral ($\Delta\omega \sim 2 \text{ cm}^{-1}$), e foi a técnica mais usada por ser a mais fácil de ser implementada. Normalmente usa-se um espectômetro duplo (no nosso caso usamos um SPEX 1401) com grades de difração de até 1200 ranhuras por milímetros, e como detetor uma fotomultiplicadora refrigerada a -25°C , acoplada a um sistema contador de fótons. Esse sistema foi usado para obter os resultados de Raman ressonante, na configuração de retroespalhamento (*backscattering*) na face de crescimento das amostras (veja Capítulo IV). Este sistema é bastante comum e não será dado maiores detalhes. Em condições normais de uso

(fendas de 150 μm , $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$) este sistema tem uma resolução espectral da ordem de 2 cm^{-1} .

(b) Espalhamento Usando um Sistema Micro-Raman

A utilização do sistema micro-Raman é um avanço em termos do ganho da relação sinal/ruído. Este sistema permite a observação de sinal Raman em amostras muito pequenas, pois utiliza uma lente de microscópio como elemento focalizador da luz incidente e espalhada, daí o nome micro-Raman. Normalmente possui três monocromadores simples acoplados, os dois iniciais são usados como um filtro passa-banda e o último como monocromador. Além do uso de grades de difração holográficas, o sistema de detecção é um arranjo bidimensional de detetores refrigerados a Nitrogênio líquido, o que possibilita a aquisição de uma grande região espectral de uma só vez. Esta é uma grande vantagem deste sistema sobre os demais, pois evita muitas flutuações externas, inevitáveis numa medida com longo tempo de aquisição.

Nossas amostras semicondutoras são opacas na região do visível, portanto, com o sistema Raman convencional só podemos trabalhar na geometria *backscattering*, paralelo ao eixo de crescimento da amostra. Nesta geometria, somente são acessíveis os fônons longitudinais com polarizações $z(x,y)z$ e $z(x,x)z$, sendo que esta última é proibida por simetria para materiais cúbicos, com x , y , e z , sendo os eixos cristalográficos de nosso material, com $z = [001]$, a direção de crescimento da amostra. Com o sistema micro-Raman, o laser pode ser focalizado em até 10 μm de diâmetro⁺, possibilitando novas geometrias de espalhamento mesmo para amostras opacas, tais como nas faces de clivagem da amostra (veja o *inset* da Fig. II.2). Isso é normalmente feito, acessando outras polarizações tais como $y'(x'x')y'$ e $y'(x'z)y'$, com $x' = [110]$ e $y' = [\bar{1}10]$. A Figura II.2 mostra um conjunto de espectros Raman representativos para uma de nossas amostras, nas configurações $z(xy)z$ (a), $y'(x'x')y'$ (b), e $y'(x'z)y'$ (c), usando o sistema

⁺ Neste caso, a potência do laser deve ser diminuída para evitar que a densidade de energia sobre a amostra seja alta demais, provocando a oxidação da mesma.

micro-Raman, o *inset* mostra esquematicamente as configurações usadas. Este sistema possui uma resolução espectral típica de $\sim 2,5 \text{ cm}^{-1}$.

(c) Espalhamento Raman de Alta Resolução

Para se realizar medidas dos fônons acústicos dobrados de superedes com o período muito grande, é necessário chegar-se muito perto da linha do laser e ainda ter resolução suficiente para observar os dubletos que surgem quando se está próximo da borda ou centro da mini zona de Brillouin, bem como estruturas oriundas do efeito de finitude de heteroestruturas[Dharma-wardana, 1993]. O espalhamento Raman de alta

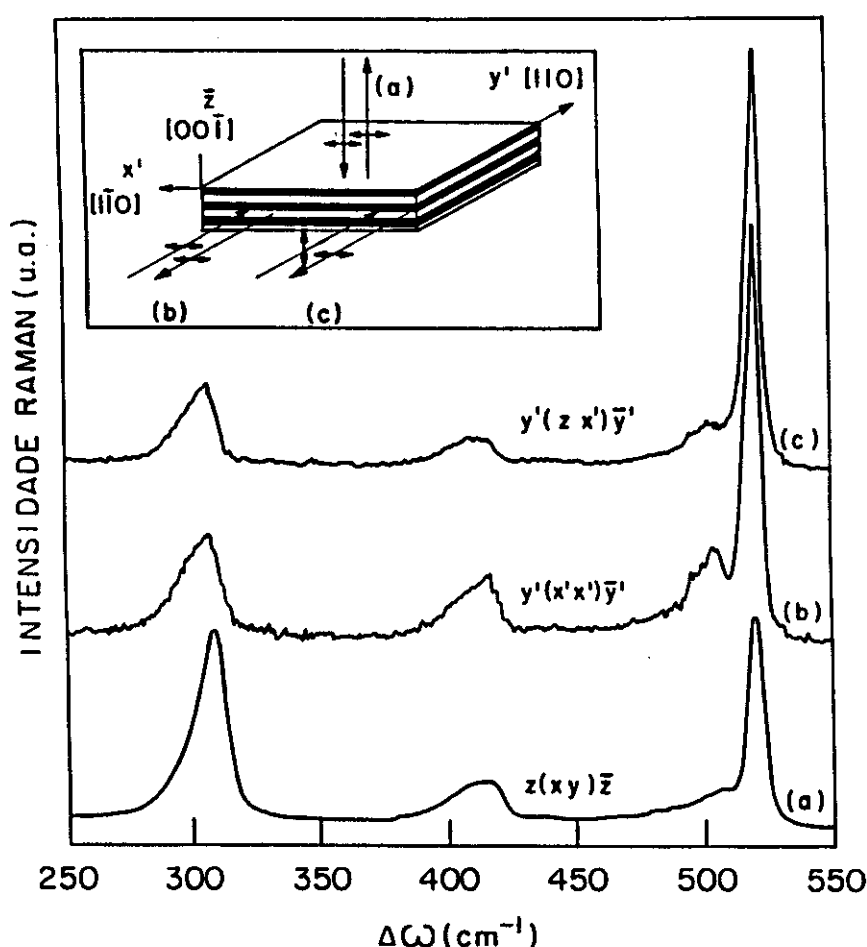


Figura 11.2 Conjunto representativo de espectros Raman para uma de nossas amostras, nas seguintes configurações: em (a) $z(xy)\bar{z}$, em (b) $y'(x'x')\bar{y}'$ e em (c) $y'(zx')\bar{y}'$, usando o sistema micro-Raman, o inset mostra esquematicamente as configurações usadas.

resolução é um avanço em termos de resolução espectral, chegando a até $\Delta\omega \sim 0,05 \text{ cm}^{-1}$ em resolução, podendo chegar tão próximo da linha do laser quanto $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Essa técnica utiliza um espectômetro especialmente fabricado para esse fim, com cerca de dois metros de comprimento, o DMDP2000. Este espectômetro foi construído pela Companhia SOPRA (França) com o objetivo de estudar estruturas próximas da linha do laser, e possui uma alta rejeição de luz espúria e alta reprodutibilidade. Maiores detalhes sobre este espectômetro são dados no trabalho de Mazzacurati et al. [Mazzacurati, 1988].

As medidas realizadas com o SOPRA foram realizadas na geometria de *pseudobackscattering*, na qual o feixe laser incide em ângulo de Brewster na amostra (veja o inset da Figura II.3). A detecção foi feita com um sistema

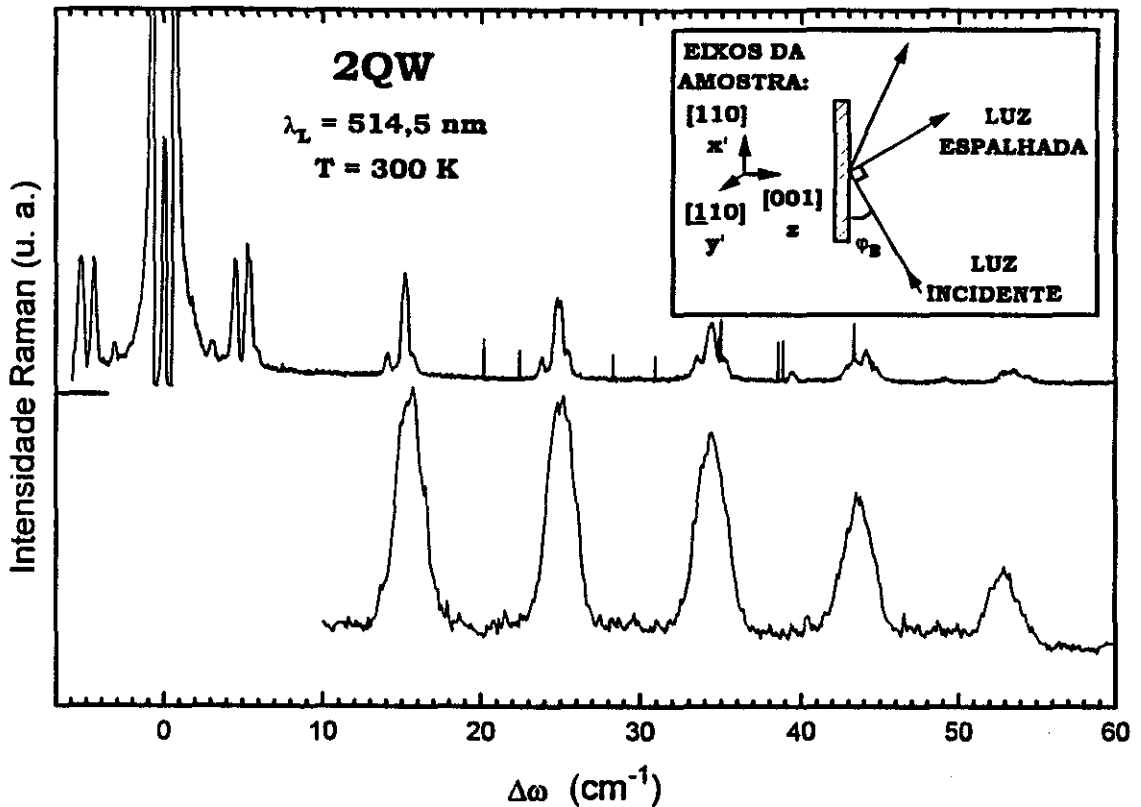


Figura II.3 Exemplo típico de um espectro Raman acústico obtido com um DMDP2000 (superior), juntamente com um espectro obtido, para comparação, com um espectômetro duplo típico (SPEX 1401) (inferior). O inset mostra a geometria pseudobackscattering usada.

usual, usando uma fotomultiplicadora resfriada a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ acoplado a um contador de fótons. A aquisição de cada espectro levava várias horas. Trabalhava-se também com grades holográficas na nona ordem de difração. A Figura II.3 mostra um exemplo de um espectro Raman acústico de uma de nossas amostras obtido com um DMDP2000 (superior), juntamente com um espectro obtido, para comparação, com um espectômetro duplo usual (SPEX 1401) (inferior). Fiz as medidas de alta resolução durante um estágio de três meses no *Grupo di Optica* do *Dipartimento di Fisica* da *Università degli Studi di Trento*, Itália, com recursos do FINEP-RHAE.

CAPÍTULO III

Dinâmica de Rede para Heteroestruturas Semicondutoras

III.1 Introdução

Vários modelos teóricos têm sido usados para descrever os fônons em superredes, tanto tridimensionais como unidimensionais. Os primeiros, que se baseiam em super células cúbicas, chamadas simplesmente de supercubo, são bastante realistas, chegando inclusive a descrever bem os modos de interface. Os modelos tridimensionais têm como desvantagem o alto custo computacional requerido. Os modelos unidimensionais, conhecidos como modelos de cadeia linear, representam uma simplificação da realidade física. Estes modelos unidimensionais tratam um plano atômico como um único átomo, bem como usam constantes força planares e, no entanto, descrevem bem os modos longitudinais. Neste Capítulo faremos, na Seção III.2, uma breve revisão da teoria de espalhamento Raman em superredes. Na Seção III.3, descreveremos o modelo da cadeia linear unidimensional que usamos para estudar os fônons em superredes de Si/Ge. Finalmente, na Seção III.4 faremos uma descrição da aproximação *bond-polarizability* usada para gerar os espectros Raman de nossas amostras.

III.2 Espectroscopia Raman em Superredes

A espectropia Raman consiste no espalhamento inelástico da luz devido a sua interação com as excitações elementares (emissão ou absorção de fônons, éxcitons, poláritons, etc.) do meio, que no nosso caso é um sólido cristalino. A interação não se produz de uma forma direta, mas através dos estados eletrônicos fundamentais do sistema [Cardona, 1975; Cardona, 1982]. O processo de emissão (Stokes) pode ser descrito pelos seguintes passos: (i) O fóton incidente de frequência ω_i e vetor de onda k_i , interage com estados eletrônicos do cristal criando um par elétron-buraco virtual; (ii) O elétron ou buraco emite um fônon de frequência $\Omega(q)$ e quasi-momento q ,

passando para um novo estado virtual; (iii) O novo par elétron-buraco se recombina, emitindo um fóton de frequência ω_s , e quasi-momento $\mathbf{k}_s$:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\Omega(\mathbf{q}) \quad (\text{III.1})$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{q} \quad (\text{III.2})$$

Como vemos, o espalhamento Raman em cristais *bulk* está sujeito a uma rígida regra de seleção que surge da conservação do vetor de onda $\mathbf{k}$, que é uma consequência direta da existência da translação da rede cristalina como elemento de simetria. O módulo do vetor de onda da luz incidente (i) e espalhada (s) é dado por $k_{i,s} = 2\pi (\eta_{i,s}/\lambda_{i,s})$, onde $\eta_{i,s}$ é o índice de refração do material e $\lambda_{i,s}$ é o comprimento de onda, que é muito pequeno em comparação com a dimensão da zona de Brillouin, π/a_0 , sendo a_0 a constante de rede do material *bulk*. Então, de forma a conservar o vetor de onda, a excitação elementar emitida ou absorvida (em nosso caso um fônon) deve ter o vetor de onda muito próximo de zero, isto é, muito próximo do centro da zona de Brillouin (ponto Γ). Em particular, em *backscattering* ($\mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_s$) somente podem participar do processo de espalhamento, fônons com $\mathbf{q} \parallel \mathbf{k}$, cujo módulo é $q = 4\pi \eta/\lambda_L$ (uma vez que $\eta_i \cong \eta_s \equiv \eta$ e $\lambda_i \cong \lambda_s \equiv \lambda_L$).

Ao longo desse trabalho nos concentraremos no espalhamento Raman produzido por um fônon em heteroestruturas semicondutoras cristalinas. Em uma superrede, a nova periodicidade na direção de crescimento, além da diminuição da simetria do sistema, traz como consequência uma diminuição da zona de Brillouin. Esta mini-zona de Brillouin pode ser vista aproximadamente como um dobramento (*folding*) da zona de Brillouin original, e tem como consequência o aparecimento dos mini-gaps no centro e bordas da mini-zona (em analogia com o modelo Kronig-Penney da teoria dos elétrons quase livres). Essa visão de *folding* é mais apropriada para os fônons cujas dispersões são parecidas e se sobrepõem em frequência nos dois materiais *bulk* que formam a superrede, como é usualmente o caso dos ramos acústicos. Nós podemos então,

descrever a correspondente relação de dispersão da superrede como uma média das relações de dispersão dos constituintes *bulk*, dobrados na mini-zona de Brillouin, e com os mini-gaps abertos no centro e borda. Uma revisão sobre este assunto é dado por **Jusserand & Cardona**[Jusserand, 1989].

A primeira observação de modos dobrados em superredes foi feito por **Colvard et al.**[Colvard, 1980] em sistemas GaAs/AlAs. Eles usaram o modelo do contínuo elástico para explicar os novos picos Raman ativos na região de baixa frequência. Este modelo é baseado num modelo muito antigo devido a **Rytov**[Rytov, 1956], usado para estudar a propagação de ondas sísmicas em camadas estratificadas na crosta terrestre. Este modelo aproveita-se do fato de que a dispersão acústica dos dois materiais têm, normalmente, uma grande superposição em frequência e são bastante aproximadas, usando então uma dispersão efetiva para a superrede com impedâncias acústicas efetivas para a propagação dos fônons. Vários parâmetros são usados para ajustar os dados experimentais. Muitos autores usam essa aproximação com algumas variações para estudar fônons acústicos em superredes[He, 1988; Sapriel, 1988; He, 1989; Pilla, 1994]. A geração curva de dispersão da superrede para fônons acústicos a partir da curva de dispersão média dos materiais constituintes é ilustrada na parte inferior da Fig. III.1. Este modelo não é objeto de estudo desta Tese, portanto não serão dados maiores detalhes sobre o assunto, e indicamos o excelente artigo de revisão de **Jusserand & Cardona** [Jusserand, 1989] aos interessados.

O conceito de *folding*, entretanto, não é muito útil para os fônons ópticos que são usualmente bem separados em frequência nos dois constituintes *bulk* (veja Fig. III.1, superior). Neste caso, o conceito de confinamento é mais útil: vibrações ópticas são localizadas em cada um dos materiais componentes e são sem dispersão através de toda mini-zona de Brillouin (exceto para os chamados modos de interface, como veremos mais adiante). A distinção entre modos dobrados e confinados não é meramente acadêmica. Certamente nós podemos “dobrar” modos confinados na primeira

mini-zona de Brillouin, mas este *folding* não tem sentido, uma vez que os modos são não-dispersivos. Note que para uma superrede composta por um material *A* de espessura d_A e um material *B* com espessura d_B o módulo do vetor q equivalente aos modos acústicos dobrados no centro da mini-zona de Brillouin é

$$q = 2\pi\ell / (d_A + d_B) \quad (\text{III.3})$$

com $\ell = 1, 2, 3, \dots$, enquanto que os modos confinados são

$$q = 2\pi\ell / d_A \quad (\text{III.4})$$

e

$$q = 2\pi\ell / d_B, \quad (\text{III.5})$$

no meio *A* e no meio *B*, respectivamente, com $\ell = 1, 2, 3, \dots$. Esses valores são diferentes, mesmo com $d_A = d_B$. Na Figura III.1 ilustramos o efeito da nova periodicidade de uma superrede para *A* = GaAs e *B* = AlAs, com $n = 5$ e

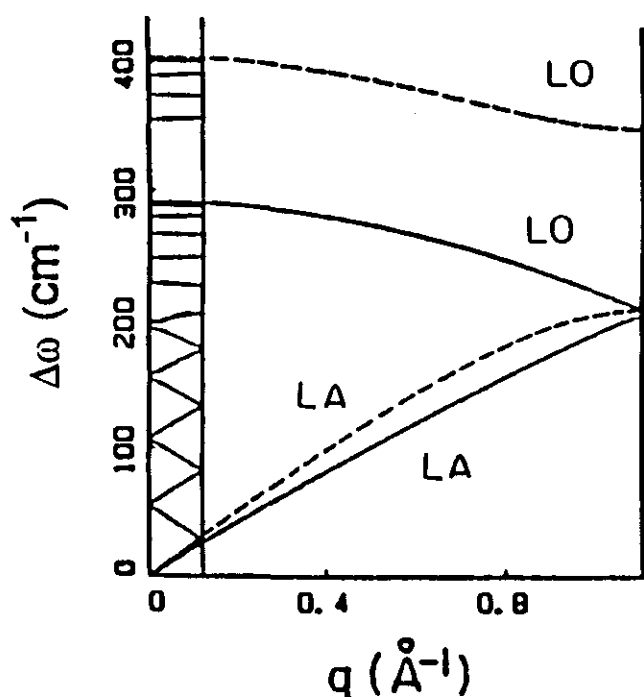


Figura III.1 *Curvas de dispersão de fônons longitudinais calculadas usando o modelo da cadeia linear. A zona de Brillouin maior é para o GaAs bulk (linhas contínuas) e AlAs bulk (linhas tracejadas). A minin-zona é de uma superrede (GaAs)₅(AlAs)₄. Adaptado de [Colvard, 1985].*

$m = 4$, ou seja, $(\text{GaAs})_5(\text{AlAs})_4$. Estas curvas de dispersão foram calculadas usando o modelo da cadeia linear unidimensional, por **Colvard et al.**[Colvard, 1985].

O modelo para os fônons ópticos confinados faz uma analogia com uma onda estacionária em uma corda com as extremidades fixas, o vetor de onda de confinamento efetivo q_ℓ pode ser associado com o ℓ -ésimo modo confinado,

$$q_\ell = 4\pi\ell / [a_0(n + \delta)], \quad (\text{III.6})$$

com $\ell = 1, 2, 3, \dots$, onde n é o número nominal de monocamadas da região de confinamento, a_0 é o parâmetro de rede *bulk*, e δ leva em conta a penetração da envoltória dos deslocamentos atômicos nas camadas adjacentes[Friess, 1990]. Com uma correta escolha de δ , a frequência ω_ℓ do ℓ -ésimo fônon confinado será tal que $\omega_\ell = \omega^{\text{bulk}}(q_\ell)$.⁺

Esta visão simples de confinamento dos fônons ópticos é válida somente se os ramos ópticos de ambos materiais constituintes *bulk* não coincidirem em frequência um com o outro, ou com alguma parte do ramo acústico do outro, que é o caso ilustrado na Figura III.1. Neste caso, nenhum modo de frequência correta pode ser encontrado para as vibrações de A em B ou de B em A, e os modos são verdadeiramente confinados. Para o caso em que $A = \text{GaAs}$, e $B = \text{AlAs}$; o conceito de modo confinado, como explicado acima, é extremamente bem sucedido, como ilustrado para uma superrede $(\text{GaAs})_8(\text{AlAs})_8$ na Figura III.2. Onde vemos os diversos *overtones* (de acordo com a Eq. III.6) dos modos ópticos confinados, tanto para o fônon do tipo GaAs, na Fig. III.2(a), quanto para o fônon do tipo AlAs, na Fig. III.2(b). A primeira observação do deslocamento dos modos ópticos em função da espessura das camadas (confinamento) foi feito por **Merz et al.**[Merz, 1977], em GaAs/AlAs.

⁺ Por analogia com a corda vibrante, este modo é às vezes chamado do ℓ -ésimo *overtone* do modo *bulk* correspondente.

No caso, onde $A = \text{Ge}$ e $B = \text{Si}$, a situação é um pouco diferente. Na Figura III.3 nós mostramos a relação de dispersão dos fônons longitudinais com $q \parallel [001]$ para o Ge e o Si *bulk*, juntamente com uma liga de $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$, para comparação, calculados pelo modelo supercubo [Schorer, 1994a]. Nesta Figura, os pontos são dados experimentais de difração de neutrons, as linhas contínuas são cálculos não incluindo efeitos de tensão, as linhas tracejadas são cálculos com a tensão casada com a liga 50% e as linhas pontilhadas são cálculos com a tensão casada com o Si, para o Ge, e vice-versa [Schorer, 1994a]. Embora o ramo óptico do Si não tenha superposição

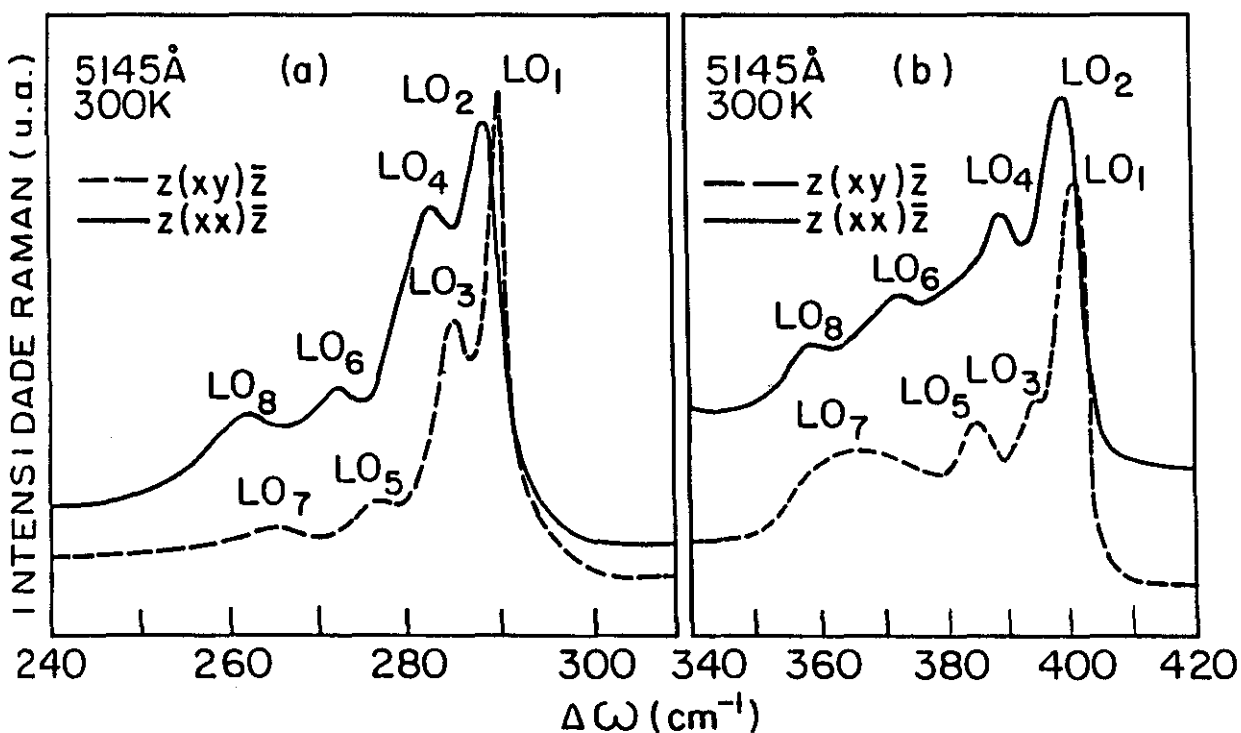


Figura III.2 Exemplo do confinamento de fônons ópticos no sistema GaAs/AlAs, onde vemos os diversos overtones para o fônon GaAs em (a) e para o fônon AlAs em (b); adaptado de [Wang, 1988].

com a vibração do Ge, o modo óptico do Ge coincide com parte do ramo longitudinal acústico do Si. Esta superposição significa que os fônons ópticos do Ge podem, em princípio, propagar na camada de Si como um modo acústico. Este "vazamento" entretanto, não pode ser muito efetivo para os fônons ópticos do Ge em $q \approx 0$, por causa não apenas da mudança do caráter da vibração que tem que ocorrer (passar de óptico para acústico), mas também porque o vetor de onda na camada de Si, na região na qual ocorre a superposição, é muito grande. Então, nós podemos esperar que as vibrações ópticas do centro da zona Brillouin do Ge comportem-se aproximadamente como modos ópticos confinados, ou quase confinados, em uma superrede Ge_nSi_m . O grau de validade dessa suposição será discutido nos Capítulos seguintes.

Nós continuamos a discutir algumas complicações adicionais que esse tipo de sistema apresenta. Enquanto em uma superrede de GaAs/AlAs

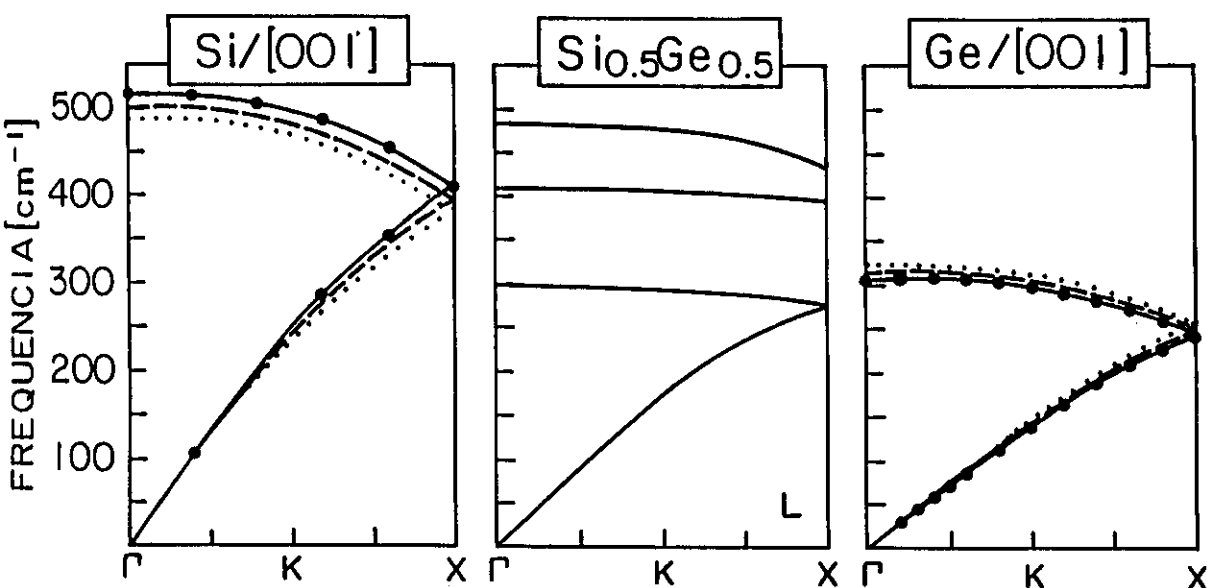


Figura III.3 Relação de dispersão dos fônons longitudinais com $q // [001]$ para o Ge (à direita) e o Si (à esquerda) bulk e uma liga $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (ao centro), as curvas são explicadas no texto; adaptado de [Schorer, 1994a].

as ligações químicas presentes nas interfaces apresentam os mesmos caracteres daquelas presentes no interior das camadas (que são, ou Ga-As, ou Al-As), em uma superrede Ge_nSi_m as interfaces têm ligações Ge-Si, que não estão presentes nas camadas de Ge ou Si puros. Este novo tipo de ligação, presente somente na interface, introduz um terceiro tipo de vibração óptica que não pode ser associada às vibrações presentes no Si ou Ge *bulk*. Este novo tipo de vibração aparece nas ligas de Si/Ge, para as quais uma relação de dispersão “efetiva” pode ser definida dentro da aproximação de cristal virtual [Molinari, 1986; Ferhat, 1994] (Fig. III.3, central). Nesta dispersão existe um ramo adicional, muito pouco dispersivo, para vibrações que não existem no Si e Ge *bulk*. Uma situação semelhante pode ser esperada para as superredes de Ge/Si devido as ligações Ge-Si nas interfaces. Assim, o espectro dos fônons ópticos da superrede Ge_nSi_m deve ser discutido num contexto no qual não tenha uma exata equivalência com a visão simples de fônons confinados apresentada acima. Esta questão terá prosseguimento nos próximos capítulos.

Antes de passarmos à descrição do modelo da cadeia linear, faremos uma pequena discussão sobre as simetrias de uma superrede Ge_nSi_m . Uma análise de teoria de grupos mostra que os fônons Raman ativos em $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ dependem dos valores de n e m [Alonso, 1989a]. No caso em que n e m forem pares, a superrede terá simetria ortorrômbica e pertencerá ao grupo espacial D_{2h}^5 (na notação de Schönflies), com representação irreduzível $A_g(\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}) + B_{1u} + B_{2g}(\alpha_{xx'}) + B_{2u} + B_{3g}(\alpha_{xy'}) + B_{3u}$, e serão Raman ativos os modos longitudinais com simetria A_g . Em termos de modos ópticos confinados, isto significa que somente os modos com ℓ ímpar (na Eq. III.6) serão Raman ativos, já que aqueles com ℓ par têm simetria B_{1u} (isto é mostrado na Fig. VI.2). Para o caso em que n e m forem ímpares a superrede terá simetria tetragonal e pertencerá ao grupo espacial D_{2d}^9 , com representação irreduzível $A_1(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}) + B_2(\alpha_{xy'}) + 2E(\alpha_{yx'}, \alpha_{xz})$, onde excluimos o caso de $n = m = 1$. Neste caso, serão Raman ativos os modos longitudinais com simetria B_2 e A_1 . Porém, os modos B_2 (correspondentes a ℓ

ímpar na Eq. III.6) são fortemente Raman ativos enquanto que os A_1 são inativos no *bulk* mas podem ser fracamente Raman ativos na superrede devido a diferenças na polarizabilidade dos átomos de Si e Ge na interface[Jusserand, 1989]. Nas expressões acima, α_{ij} são as componentes do tensor polarizabilidade Raman e $x' = [110]$, $y' = [\bar{1}10]$ e $z = [001]$ [Alonso,1989a]. Então, os fônons LO que serão Raman ativos dependerão do número de átomos em cada camada da superrede, onde não levamos em conta a presença de microrugosidade nas interfaces. Diferentemente do modelo supercubo, a presença de microrugosidade no modelo da cadeia linear, não altera a simetria da superrede, complicando a interpretação de seus resultados, como veremos no Capítulo VI.

Vários modelos teóricos têm sido usados para estudar a dinâmica de rede de superedes[Srivastava, 1990], esses modelos podem ser classificados em dois tipos, o primeiro grupo são generalizações de cálculos *bulk tridimensionais*, usando constantes de força entre átomos e dinâmica de cargas efetivas tomadas do *bulk*, e são conhecidos como supercélula cúbica, ou simplesmente supercubo. Estes cálculos geram as relações de dispersão da superrede para qualquer direção do vetor de onda $\mathbf{k}$, isto é, para k_x , k_y e k_z finitos, e se diferenciam uns dos outros pelos métodos ou aproximações usadas para calcular as constantes de força[Kanellis, 1986; Yip, 1984; Richter, 1987; Fasolino, 1991; Qteish, 1990; Baroni,1987; Giannozzi, 1991; Alonso, 1989b; Zi, 1993; Sui, 1993; Zi, 1990a; Ghanbari, 1990; Zi, 1990b; de Girancoli, 1992a]. O segundo grupo de cálculos é mais simples, e é baseado no fato de que a grande maioria dos experimentos são realizados na geometria *backscattering*, medindo somente as dispersões para $k_z \neq 0$, $k_x = k_y = 0$. No caso usual de $k_z \parallel [001]$ nós podemos calcular a relação de dispersão usando constantes de força entre os planos $\{001\}$ (constantes de força planares). Estas constantes de força planares podem ser determinadas para cada material *bulk* ajustando a relação de dispersão experimental ou através de cálculos *ab initio* de energia total[Yin, 1982; Kunc, 1981; Kunc, 1982; Falter, 1988]. Notemos que o esquema “planar” é equivalente aos

cálculos de uma cadeia unidimensional com uma base de $2(n+m)$ átomos, onde n e m são o número de planos atômicos em cada camada. Na Figura III.4, nós ilustramos esquematicamente o modelo da cadeia linear unidimensional e uma célula unitária para o cálculo das intensidades Raman usando o modelo *bond-polarizability*.

III.3 Modelo da Cadeia Linear Unidimensional

Nesta seção vamos fazer uma descrição do modelo da cadeia linear unidimensional na aproximação harmônica. Inicialmente consideramos a energia potencial total de um cristal em termos de potenciais interatômicos entre cada par de átomos. Representamos o termo de interação como $U(R)$, onde R é a separação interatômica entre um par de átomos, cuja forma para deslocamentos atômicos arbitrários pode ser bastante complicada. Entretanto, $U(R)$ pode ser expandido em uma série de Taylor em potências

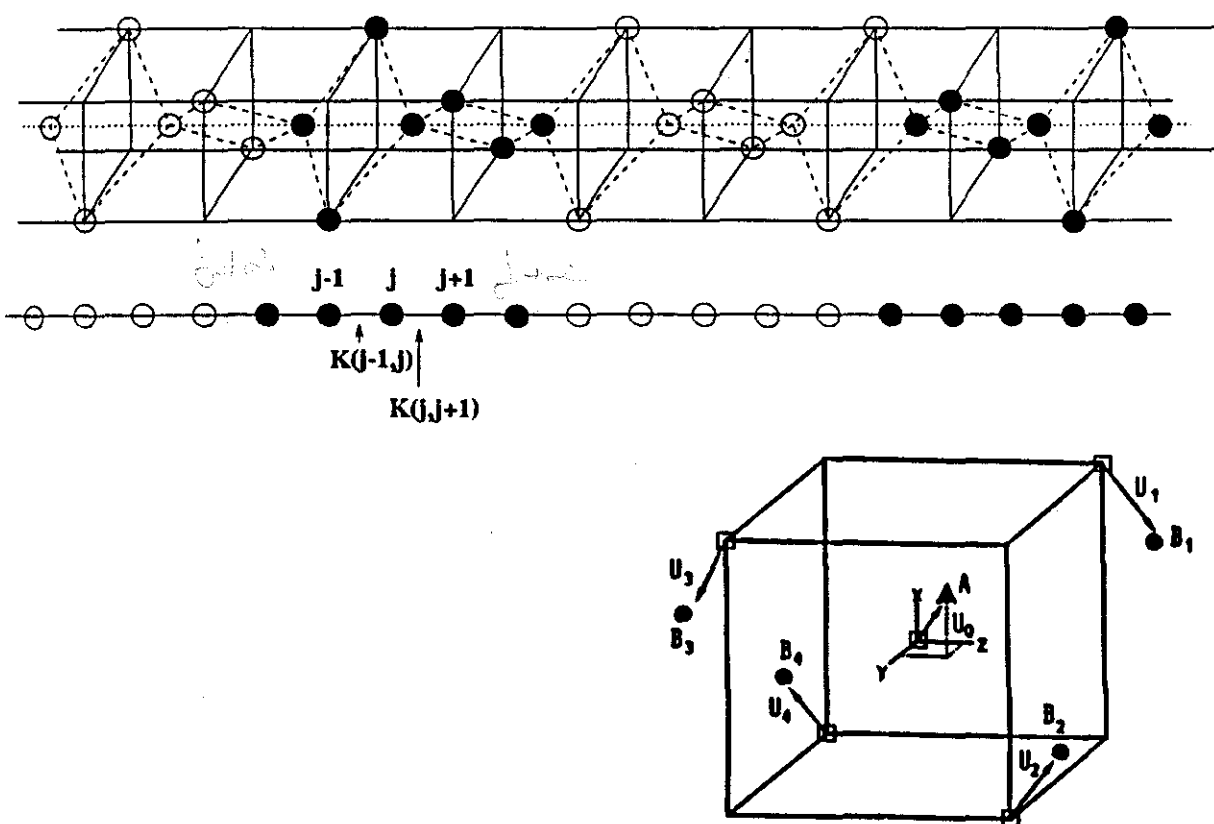


Figura III.4 Ilustração esquemática do modelo da cadeia linear unidimensional e uma unidade cúbica para o cálculo das intensidades Raman usando o modelo *bond-polarizability*.

de um pequeno deslocamento $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$, em torno de um mínimo $\mathbf{R}_0$:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{R}_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \right)_{\mathbf{R}_0} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{R}^2} \right)_{\mathbf{R}_0} \mathbf{r}^2 + \dots \quad (\text{III.7})$$

O primeiro termo é constante e pode ser tomado como zero, o segundo termo também é nulo se estamos num ponto de mínimo, $\mathbf{R}_0$. Portanto, o primeiro e único, termo considerado é o termo quadrático em $\mathbf{r}$. Essa aproximação é conhecida como aproximação harmônica. Nesse contexto, um átomo em um cristal pode ser descrito como um oscilador harmônico tridimensional, e o termo $(\partial^2 U / \partial \mathbf{R}^2)_{\mathbf{R}_0}$ representa uma constante de força interatômica.

Representando o deslocamento do j -ésimo átomo na h -ésima célula primitiva do nosso cristal por $U_j^{(h)}$ e assumindo que a energia potencial total Π (harmônica) do cristal seja uma função das posições instantâneas de todos os átomos, na aproximação harmônica teremos

$$\Pi = \frac{1}{2} \sum_{jh, j'h'} \sum_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta}(jh; j'h') U_j^{(h)}(\alpha) U_{j'}^{(h')}(\beta) \quad (\text{III.8})$$

com

$$\Theta_{\alpha\beta}(jh, j'h') = \left(\partial^2 \Pi / \partial U_j^{(h)}(\alpha) \partial U_{j'}^{(h')}(\beta) \right)_0. \quad (\text{III.9})$$

E a equação de movimento correspondente é

$$m_j \ddot{U}_j^{(h)}(\alpha) = - \sum_{j'h'\beta} \Theta_{\alpha\beta}(jh; j'h') U_{j'}^{(h')}(\beta), \quad (\text{III.10})$$

onde m_j é a massa do j -ésimo átomo; α, β são as direções cartesianas (x, y, z); Θ é a matriz das constantes de força interatômicas definidas acima, e $\ddot{U}$ representa a derivada segunda de U em relação ao tempo. $\Theta_{\alpha\beta}(jh; j'h')$ representa o negativo da força linear no átomo (jh) ao longo da direção α devido uma unidade de deslocamento do átomo ($j'h'$) na direção β .

No caso unidimensional, na direção $[001]$, com interações entre primeiros vizinhos para uma superrede $A_n B_m$ descrita acima, teremos ℓ ($= n + m$) equações de movimento:

$$m_j \ddot{U}_j^{(h)} = -K_{j-1,j} (U_j^{(h)} - U_{j-1}^{(h)}) - K_{j,j+1} (U_j^{(h)} - U_{j+1}^{(h)}), \quad (\text{III.11})$$

com $j = 1, 2, \dots, \ell$, onde $\alpha = \beta = z$ e foram omitidos na equação acima. $K_{j,j\pm 1}$ representa a constante de força entre dois átomos vizinhos. Neste caso teremos três constantes de força: $K_{A,A} \equiv K_A$, $K_{B,B} \equiv K_B$, e $K_{A,B} = K_{B,A} \equiv K_C$, entre dois átomos A, dois átomos B, e entre átomos A e B, respectivamente. Onde z_0 é a distância entre dois átomos vizinhos (que fazemos iguais nos dois materiais), tal que $\ell z_0 = D$ (o período da superrede) e m_j é a massa dos átomos ($j = A, B$).

Tomemos uma solução tentativa para cada equação do sistema acima como sendo

$$U_j^{(h)}(q,t) = \frac{1}{\sqrt{m_j}} U \exp[i(qz_j^{(h)} - \omega t)], \quad (\text{III.12})$$

com $j = 1, 2, 3, \dots, \ell$. Aqui $z_j^{(h)} = jz_0$, onde nos limitamos a um único período (célula primitiva da superrede), de modo a obter o sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\omega^2 m_A U_1^{(h)} = -K_{1,2}(U_1^{(h)} - U_2^{(h)}) - K_{1,0}(U_1^{(h)} - U_0^{(h)}) \\ -\omega^2 m_A U_2^{(h)} = -K_{2,3}(U_2^{(h)} - U_3^{(h)}) - K_{2,1}(U_2^{(h)} - U_1^{(h)}) \\ \vdots \\ -\omega^2 m_A U_{n-1}^{(h)} = -K_{n-1,n}(U_{n-1}^{(h)} - U_n^{(h)}) - K_{n-1,n-2}(U_{n-1}^{(h)} - U_{n-2}^{(h)}) \\ -\omega^2 m_A U_n^{(h)} = -K_{n,n+1}(U_n^{(h)} - U_{n+1}^{(h)}) - K_{n,n-1}(U_n^{(h)} - U_{n-1}^{(h)}) \\ -\omega^2 m_B U_{n+1}^{(h)} = -K_{n+1,n+2}(U_{n+1}^{(h)} - U_{n+2}^{(h)}) - K_{n+1,n}(U_{n+1}^{(h)} - U_n^{(h)}) \\ \vdots \\ -\omega^2 m_B U_{\ell-1}^{(h)} = -K_{\ell-1,\ell}(U_{\ell-1}^{(h)} - U_\ell^{(h)}) - K_{\ell-1,\ell-2}(U_{\ell-1}^{(h)} - U_{\ell-2}^{(h)}) \\ -\omega^2 m_B U_\ell^{(h)} = -K_{\ell,\ell+1}(U_\ell^{(h)} - U_{\ell+1}^{(h)}) - K_{\ell,\ell-1}(U_\ell^{(h)} - U_{\ell-1}^{(h)}) \end{array} \right. \quad (\text{III.13})$$

Usando o teorema de Bloch e a condição de contorno periódica ou de Born-von Kármán, onde $U_{\ell+1}^{(h)} = U_1^{(h+1)} = U_1^{(h)} e^{iqD}$ e $U_0^{(h)} = U_\ell^{(h-1)} = U_\ell^{(h)} e^{-iqD}$, geramos a matriz dinâmica, $\mathcal{D}$, de nosso sistema:

$\frac{K_A+K_C}{m_A}$	$\frac{-K_A}{m_A}$	0	...	0	0	0	...	0	$\frac{-K_C e^{-iqD}}{\sqrt{m_A m_B}}$
$\frac{-K_A}{m_A}$	$\frac{2K_A}{m_A}$	$\frac{-K_A}{m_A}$	...	0	0	0	...	0	0
0	$\frac{-K_A}{m_A}$	$\frac{2K_A}{m_A}$	...	0	0	0	...	...	...
...	...	...	...	$\frac{-K_A}{m_A}$	0	0	0	0	0
0	0	0	$\frac{-K_A}{m_A}$	$\frac{K_A+K_C}{m_A}$	$\frac{-K_C}{\sqrt{m_A m_B}}$	...	0	0	0
0	0	0	0	$\frac{-K_C}{\sqrt{m_A m_B}}$	$\frac{K_B+K_C}{m_B}$	$\frac{-K_B}{m_B}$	0	0	0
0	0	0	0	0	$\frac{-K_B}{m_B}$	...	...	...	...
...	...	...	0	0	0	...	$\frac{2K_B}{m_B}$	$\frac{-K_B}{m_B}$	0
0	0	...	0	0	0	...	$\frac{-K_B}{m_B}$	$\frac{2K_B}{m_B}$	$\frac{-K_B}{m_B}$
$\frac{-K_C e^{iqD}}{\sqrt{m_A m_B}}$	0	...	0	0	0	...	0	$\frac{-K_B}{m_B}$	$\frac{K_B+K_C}{m_B}$

(III.14)

O que nos leva à equação secular

$$|\mathcal{D} - \xi \hat{I}| = 0, \quad (III.15)$$

onde $\hat{I}$ é a matriz identidade e ξ são os autovalores. A solução de nosso problema resume-se agora a achar os autovalores e autovetores da matriz dinâmica, o que é feito numericamente. Neste trabalho extendemos o procedimento acima para incluir interações entre segundos vizinhos, o que é necessário para ajustar adequadamente as dispersões dos modos longitudinais do Ge e Si nos pontos X e Γ da zona de Brillouin *bulk*. Vale lembrar que a dimensão da matriz dinâmica a ser diagonalizada é igual ao número de monocamadas que compõem um período da superrede. Deste modo, alguns casos estudados tornaram-se computacionalmente pesados.

III.4 - Modelo *Bond-Polarizability* para a Intensidade Raman

A intensidade Raman da luz espalhada com frequência ω_s é dada pela forma geral[Born, 1954]:

$$\mathfrak{I}(\omega_s) = (\omega_i^4 / 2\pi c^3) \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \lambda} \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \Re_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) E_\gamma(\omega_i) E_\lambda^*(\omega_i), \quad (III.16)$$

onde ω_i é a frequência da luz incidente, η é um vetor unitário paralelo ao campo elétrico da luz espalhada e $E(\omega_i)$ é a componente de Fourier do campo elétrico incidente. O tensor Raman na frequência $\omega = \omega_i - \omega_s$ pode ser calculado usando:

$$\Re_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega_s) = \int dE_i D(E_i) \sum_f \langle \Phi_i | P_{\beta\lambda} | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | P_{\alpha\gamma}^* | \Phi_i \rangle \times \delta(\hbar\omega - E_f + E_i), \quad (\text{III.17})$$

onde $|\Phi_i\rangle$ e $|\Phi_f\rangle$ são os autoestados inicial e final do fônon com autoenergias E_i e E_f , respectivamente. $P_{\alpha\gamma}$ é o tensor probabilidade de transição

$$P_{\alpha\gamma} = \sum_{v \neq 0} (\varepsilon_v - \varepsilon_0)^{-1} (\langle \Psi_0 | M_\alpha | \Psi_v \rangle \langle \Psi_v | M_\gamma | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | M_\gamma | \Psi_v \rangle \langle \Psi_v | M_\alpha | \Psi_0 \rangle) \quad (\text{III.18})$$

do momento de dipolo $\mathbf{M}$ entre os dois autoestados $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi_v\rangle$ com autoenergias ε_0 e ε_v , respectivamente.

Os elementos de matriz e autoenergias da equação acima são funções das posições nucleares $\{\mathbf{R}_i, i = 1, 2, \dots, N\}$. Para materiais covalentes $P_{\alpha\gamma}$ pode ser calculado usando a aproximação *bond-polarizability* [Gell, 1988]. Nesta aproximação, cada ligação contém uma carga que contribui para a polarizabilidade total do cristal. Façamos $\mathbf{r}_i$ ser a posição de equilíbrio e $\mathbf{u}_i$ o deslocamento do i -ésimo átomo, e definamos $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{u}_i$. Então, o tensor *bond-polarizability*, axialmente simétrico, $P_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}_{ij})$ está associado à ligação (ij) , onde $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. Se nós definimos $\tilde{P}(\mathbf{R}_{ij})$ como uma polarizabilidade média e $\gamma(\mathbf{R}_{ij})$ sua anisotropia, nós podemos escrever [Zhu, 1987]

$$P_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}_{ij}) = \left[\tilde{P}(\mathbf{R}_{ij}) \tilde{I} + \gamma(\mathbf{R}_{ij}) \left(\hat{R}_{ij} \hat{R}_{ij} - \frac{1}{3} \tilde{I} \right) \right]_{\alpha\gamma}, \quad (\text{III.19})$$

onde $\hat{R}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/R_{ij}$, e $\tilde{I}$ é o tensor unitário.

Façamos $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{u}_{ij}$, onde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ e $\mathbf{u}_{ij} = \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i$. Porque $u_{ij} \ll r_{ij}$, podemos expandir $P_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}_{ij})$ em potências de $\mathbf{u}_{ij}$, onde obtemos

$$P_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}_{ij}) \cong (u_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) [\tilde{P}'(r_{ij}) \tilde{I} + \gamma'(r_{ij}) (\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} - \frac{1}{3} \tilde{I})]_{\alpha\gamma} + r_{ij}^{-1} \gamma(r_{ij}) [u_{ij} \hat{r}_{ij} + \hat{r}_{ij} u_{ij} - 2(u_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}]_{\alpha\gamma} \quad (\text{III.20})$$

onde $\hat{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ e $\tilde{P}'(\mathbf{R}_{ij})$ e $\gamma'(\mathbf{r}_{ij})$ são as derivadas de $\tilde{P}(\mathbf{R}_{ij})$ e $\gamma(\mathbf{r}_{ij})$ em $u_{ij} = 0$, respectivamente. Esse resultado é a primeira ordem para intensidade Raman em u_{ij} , o termo de ordem-zero de todas as ligações anula-se.

Estamos interessados em fônons longitudinais vistos pelo espalhamento Raman na geometria *backscattering*, cujas vibrações estão ao longo da direção [001] e todos os átomos de um plano (001) movem-se como um todo. Nós escolhemos o vetor campo elétrico incidente paralelo ao eixo x . Para a geometria de espalhamento Raman $z(xx)z$ o vetor campo elétrico espalhado também é paralelo ao eixo x e para a geometria $z(xy)z$, o vetor campo elétrico espalhado é paralelo ao eixo y . Então, os tensores Raman relevantes são $\mathcal{R}_{xx}$ e $\mathcal{R}_{xy}$, respectivamente para cada geometria, e as intensidades Raman são:

$$\omega \mathcal{R}_{xx}(\omega_j) \equiv \Im_{xx,xx}(\omega_j) \propto \left| \sum_{n=1} e^{iqz_{2n}} (\alpha_{xx}^{2n-1} U_{2n-1}^j - \alpha_{xx}^{2n+1} U_{2n+1}^j) \right|^2 \quad (\text{III.21})$$

$$\omega \mathcal{R}_{xy}(\omega_j) \equiv \Im_{xy,xy}(\omega_j) \propto \left| \sum_{n=1} e^{iqz_{2n}} (\alpha_{xy}^{2n-1} U_{2n-1}^j + \alpha_{xy}^{2n+1} U_{2n+1}^j - 2\alpha_{xy}^{2n} U_{2n}^j) \right|^2 \quad (\text{III.22})$$

onde U_n^j é o deslocamento da n -ésima camada atômica ao longo da direção [001] para o j -ésimo modo de fônon.

Para comparação com os resultados experimentais, os espectros calculados foram alargados por Lorentzianas centradas nas frequências ω_j com larguras Γ diferentes para diferentes regiões do espectro

$$I(\omega) \propto \sum_j \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma^2} [\Im_{xx}(\omega_j) + \Im_{xy}(\omega_j)] \frac{n(\omega_j) + 1}{\omega_j}, \quad (\text{III.23})$$

onde ω_j é a frequência do j -ésimo modo e $n(\omega_j)$ é o fator usual de Bose.

Os valores dos componentes do tensor polarizabilidade Raman usados foram os de **Cardona** [Cardona, 1982] e são listados na Tabela III.1, juntamente com as constantes de força planares de primeiro e segundo vizinhos. Nós desprezamos forças de longo alcance de Coulomb, uma vez

que as ligações Ge-Si são quase homopolares. As constantes de força foram ajustadas para reproduzir os valores das frequências dos fônons LO tensionados nos pontos Γ e X da zona de Brillouin, como explicado na Seção anterior.

No que segue, nos próximos Capítulos usaremos o modelo da cadeia linear unidimensional descrito acima, com o modelo *bond-polarizability*, para simular os espectros experimentais por nós obtidos.

Tabela III.1 *Parâmetros usados em nossos cálculos. Constantes de força bulk para interação entre primeiros e segundos vizinhos, K_1 e K_2 , respectivamente, e as componentes relevantes do tensor polarizabilidade Raman, α_{xx} e α_{xy} .*

Constantes:	Ge	Si
$K_1(\text{N/m})$	109,701	113,325
$K_2(\text{N/m})$	15,332	16.983
α_{xx}	9,93	3,32
α_{xy}	4,07	1,59

CAPÍTULO IV

Análise dos Espectros Raman Utilizando o Modelo da Cadeia Linear Unidimensional

IV.1 Introdução

No Capítulo anterior descrevemos o modelo da cadeia linear que será utilizado na análise de nossos dados experimentais. Neste Capítulo aplicamos este modelo para reproduzir as principais características dos espectros Raman de nossas amostras, que são $[(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_{N-1}\text{Ge}_n\text{Si}_m]_p$, com $n \cong m \cong 5$, $N \leq 5$, $M \approx 200$ monocamadas e $p \sim 10-20$ (veja o Capítulo II). O espectro Raman dessas amostras foi tomado num intervalo de frequência desde 2 até 600 cm^{-1} , que inclui ambos os modos acústicos dobrados e ópticos confinados. Este estudo foi realizado usando um sistema Raman de alta resolução para os modos de baixa frequência, e um sistema Raman típico ou um sistema micro-Raman para frequências acima de 100 cm^{-1} (veja o Capítulo II).

Nossas amostras contém duas periodicidades. O menor período é aquele da unidade Ge_nSi_m ($d = n + m$), o outro e maior período é o formado pelos múltiplos poços quânticos mais a camada separadora, macro-periodicidade $[D = (N - 1) d + n + M]$, então $D \gg d$. A parte do espectro de baixa frequência é muito sensível a esta superperiodicidade e exhibe grandes mudanças quando N ou M variam. No intervalo de frequência intermediário ($100 \text{ cm}^{-1} < \omega < 250 \text{ cm}^{-1}$) as estruturas espectrais estão relacionadas aos fônons acústicos dobrados de uma sequência infinita Ge_nSi_m , e suas posições não dependem da multiplicidade de poços quânticos. Por outro lado, as intensidades dessas linhas são muito sensíveis às mudanças em N . Finalmente, para região acima de 250 cm^{-1} o espectro é insensível aos valores de N ou M e todas amostras exibem espectros que são

essencialmente os mesmos de uma superrede Ge_nSi_m infinita. Em todos os casos as previsões do modelo teórico estão em boa concordância com os dados experimentais.

IV.2 Resultados e Discussões

O modelo da cadeia linear unidimensional tem-se mostrado uma ferramenta simples e útil para analisar os fônons longitudinais na direção [001] em superredes semicondutoras [Jusserand, 1989]. Ele tem sido aplicado em sistemas Si/Ge incluindo constantes de força de interação de até quarto vizinho [Dharma-wardana, 1990; Lockwood, 1987; Aers, 1989]. Neste trabalho nós usamos as constantes de força até segundo vizinho, com as quais podemos reproduzir muito bem as frequências *bulk* experimentais nos pontos Γ e X dos fônons LO do Si e Ge [L & B, 1982]. Nós listamos as constantes de força usadas na Tabela III.1 no Capítulo III. O modelo da cadeia linear descrito no Capítulo III reproduz muito bem os picos Raman dos fônons ópticos (posição e intensidade) [Dharma-wardana, 1990; Jusserand, 1989]. Quando as mesmas polarizibilidades são usadas para calcular os espectros Raman dos fônons acústico dobrados, entretanto, as intensidades calculadas são irrealistas [Jusserand, 1989]. Isto não é uma grande limitação, por que nós calculamos as duas porções do espectro separadamente e, portanto, a intensidade relativa das duas partes do espectro não será comparada. Isto também não é um sério empecilho para nossas conclusões, já que nós só usaremos o espectro de baixa frequência para caracterizar a superperiodicidade de nossas amostras e contamos com a posição dos picos como o seu parâmetro mais importante.

De maneira a ter uma idéia geral do tipo de espectro Raman a ser esperado de nossas amostras, nós começamos usando o modelo teórico (Capítulo III) para gerar o espectro de uma série de amostras fictícias com uma repetição infinita da unidade $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_5\text{Ge}_5\text{Si}_M$ com $M = 5, 30, 60, 120$, e 220 , mostrado na Figura IV.1. Nos valores extremos de M (5 e 220) estas "amostras" reproduzem, respectivamente, uma superrede infinita de Ge_5Si_5 e a amostra 6QW. Os espectros foram calculados com alta resolução para

região de baixa frequência de maneira a simular as condições experimentais sob as quais os espectros das amostras reais foram tomados. As duas regiões são mostradas separadamente.

A Figura IV.1(a) mostra mudanças qualitativas e quantitativas quando M varia. Esta porção do espectro origina-se nos modos acústicos dobrados

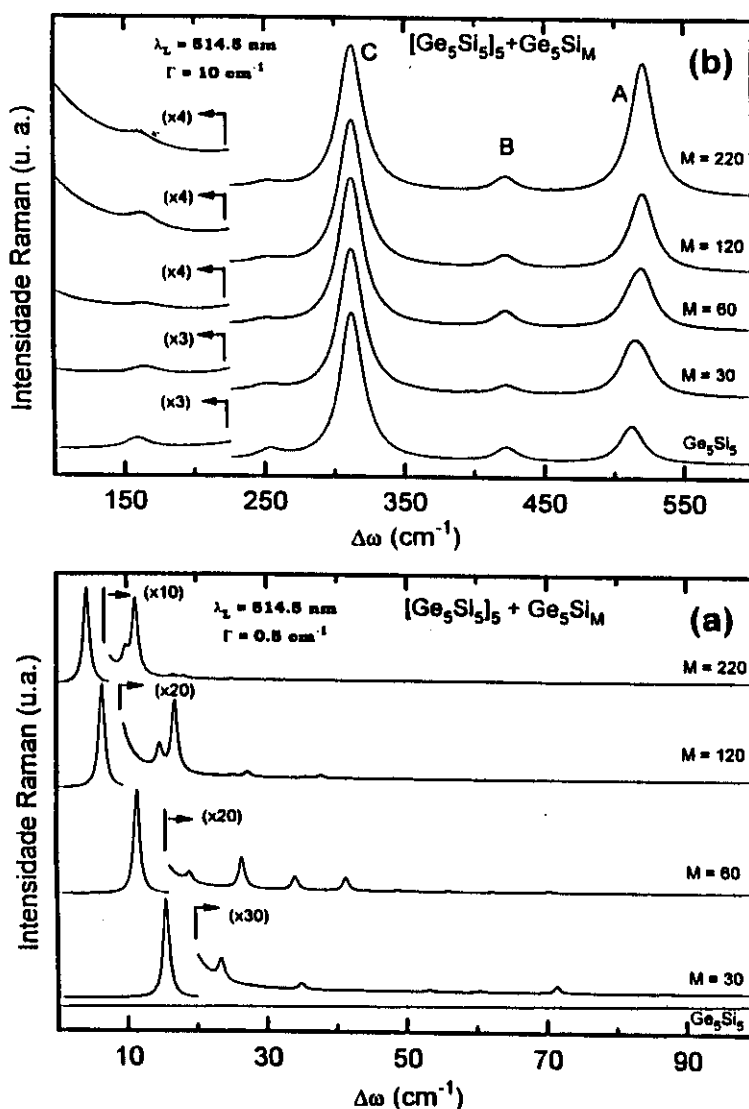


Figura IV.1 Os espectros Raman de uma série de amostras fictícias com uma repetição infinita da unidade $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_5\text{Ge}_5\text{Si}_M$, com $M = 5, 30, 60, 120$, e 220 , em (a) são os modos acústicos obtidos sob alta resolução ($\Gamma = 0,5 \text{ cm}^{-1}$), e em (b) os modos ópticos ($\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$). Os três picos ópticos principais são denominados A, B, e C, para os fônons Si-Si, Ge-Si, e Ge-Ge, respectivamente[Renucci, 1971].

de toda estrutura e é muito sensível ao superperíodo [$D = (55 + M)$]. De fato, como nós veremos na discussão dos espectros das amostras reais, as posições desses picos podem ser usadas para determinar D com muita precisão. Ao contrário, a Fig. IV.1(b) mostra espectros que dependem muito pouco do valor de M (número de monocamadas da camada separadora de Si). No intervalo entre 100 cm^{-1} e 250 cm^{-1} aparece um pico que pode ser facilmente relacionado ao fônon acústico dobrado de uma superrede Ge_5Si_5 infinita. Esta estrutura aparece na mesma posição em todos os espectros, variando apenas em intensidade relativa. Em torno de 250 cm^{-1} , aparece uma pequena estrutura para todas "amostras", mas que não é vista experimentalmente. A parte do espectro para $\omega \geq 250 \text{ cm}^{-1}$ não sofre alteração quando M varia. Esses picos originam-se em vibrações ópticas que estão localizadas dentro da microestrutura $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_5\text{Ge}_5$ (múltiplos poços quânticos) contida na estrutura mais complexa, e não depende da superperiodicidade como um todo. Isto é ilustrado[§] na Figura IV.2, onde nós mostramos os deslocamentos atômicos que dão origem aos picos A e C (da Fig. IV.1), nesta Figura, em (a), (c) e (f), estamos mostrando três períodos da superrede, separados por uma linha pontilhada. O pico A da Fig. IV.1 é composto de um dubleto: A e A' como mostrado na Fig. IV.2(b). O membro de menor frequência [pico A na Fig. IV.2(b)] está associado com vibrações confinadas nas camadas Si_5 [Fig. IV.2(c) e IV.2(d)]. O pico de maior frequência (A') está associado às vibrações na camada separadora grossa de Si [Fig. IV.2(a)] e tem a frequência do Si *bulk* para $M \sim 230$ monocamadas. As vibrações atômicas que dão origem ao pico C também estão principalmente contidas dentro da parte $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_5\text{Ge}_5$ da superestrutura [Fig. IV.2(f)] e correspondem a vibrações quase inteiramente confinadas nas

[§] Nesta figura, por uma questão de melhor visualização das vibrações longitudinais dos átomos numa cadeia linear, nós desenhamos tais vibrações perpendiculares à cadeia de átomos, embora na realidade elas sejam ao longo da cadeia unidimensional. Assim, uma vibração longitudinal do átomo na cadeia será vista nas figuras como uma barra transversal, para cima ou para baixo, dependendo do sentido da vibração. Esta convenção será usada no decorrer deste trabalho.

camadas de Ge [Fig. IV.2(g)]. É fácil, então, compreender porque esta parte do espectro é insensível à superestrutura. Porque as vibrações estão confinadas nas camadas finas de Si ou Ge, elas não dependem fortemente do número de tais camadas, do número de períodos de Ge_nSi_m que cada estrutura contenha, e nem da espessura da camada grossa de Si entre tais estruturas. De fato, esses deslocamentos são idênticos àqueles de uma superrede Ge_mSi_n infinita, como pode ser visto por comparação direta entre as Figuras IV.2(d) e IV.2(e) e Figuras IV.2(g) e IV.2(h).

A discussão acima permiti-nos separar nossos dados nas três regiões de frequências: $0 \leq \omega \leq 100 \text{ cm}^{-1}$, $100 \text{ cm}^{-1} < \omega < 250 \text{ cm}^{-1}$, e $\omega \geq 250 \text{ cm}^{-1}$. A

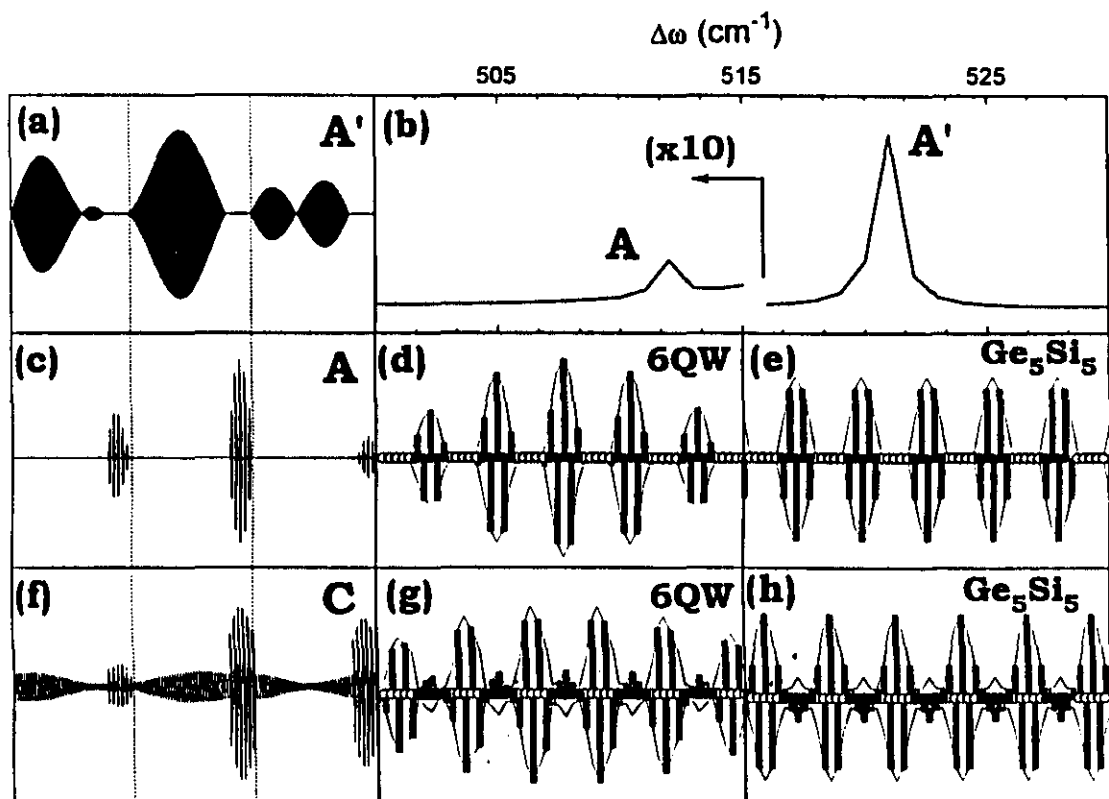


Figura IV.2 Deslocamentos atômicos que dão origem aos picos A e C da Fig. IV.1. Em (a), os deslocamentos atômicos que dão origem ao pico A' (são apresentados três períodos da superrede). Em (b) temos o dubleto: A e A' que compõem o pico A da Fig. IV.1. Em (c), (d) e (e) temos as vibrações que dão origem ao pico A. Em (f), (g) e (h) temos as vibrações atômicas que dão origem ao pico C.

Figura IV.3 mostra os espectros de baixa frequência das amostras 1QW, 2QW e 6QW, calculados [Fig. IV.3(a)] e experimentais [Fig. IV.3(b)]. Existe uma notável semelhança entre os espectros calculados e os experimentais. A única discrepância é encontrada nas intensidades relativas dos dubletos, que atribuímos ao fato que o modelo *bond-polarizability* não é bom para simular as intensidades dos fônons acústicos [Jusserand, 1989]. Estas linhas correspondem aos modos acústicos dobrados da superestrutura e suas frequências são muito sensíveis ao valor de D . Usando o superperíodo (D) da amostra como parâmetro ajustável, as posições dos picos experimentais podem ser exatamente reproduzidos. Este procedimento é ilustrado no *inset* da Figura IV.3(b), onde a relação de dispersão da amostra 1QW é mostrada

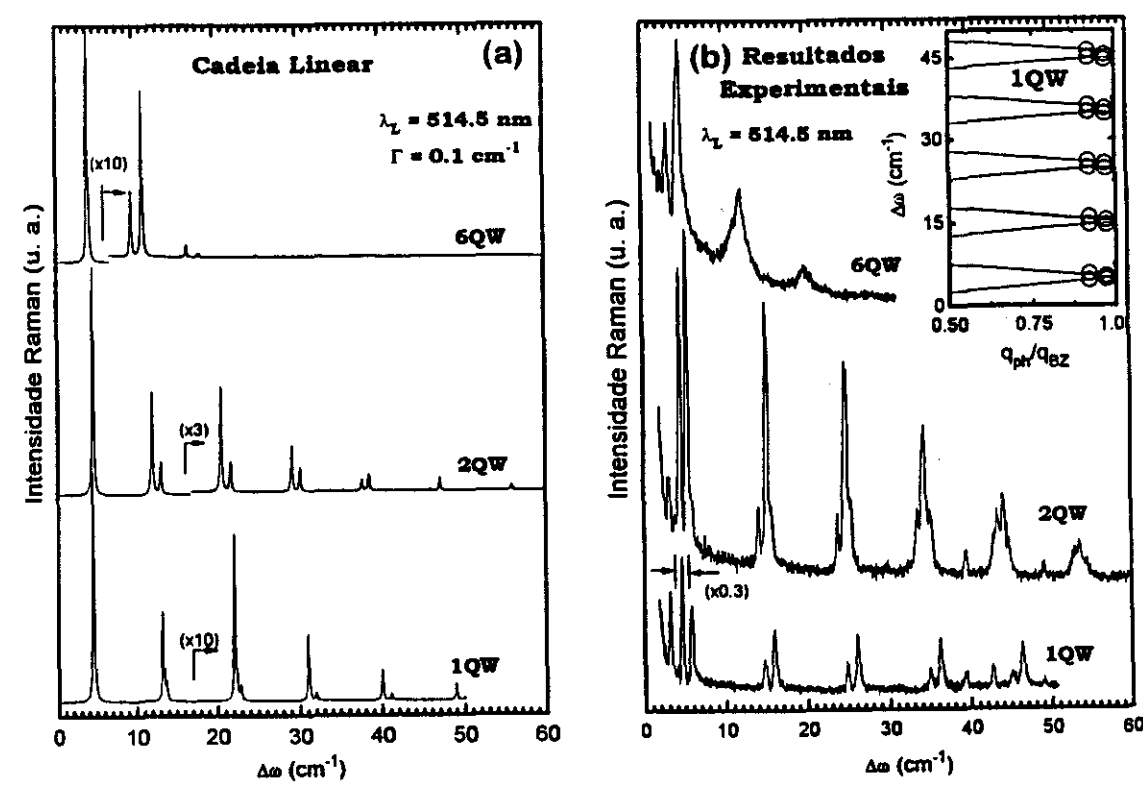


Figura IV.3 Espectros Raman na região dos fônons acústicos para as amostras 1QW, 2QW, e 6QW, calculados em (a) e experimentais em (b); $\lambda_L = 514,5$ nm. O inset mostra a curva de dispersão para uma das amostras (1QW), juntamente com os dados experimentais (círculos abertos), o eixo-x está normalizado pelo vetor de onda máximo da zona de Brillouin (q_{BZ}). A região abaixo de ~ 10 cm⁻¹ corresponde ao espalhamento Brillouin do Si bulk, e será ignorado.

(linhas sólidas) e comparada com as frequências experimentais do espectro Raman para duas linhas diferentes do laser (círculos). Ajustando D de maneira a obter uma boa concordância com todos esses pontos experimentais nós determinamos este período de cada amostra. Os valores de D obtidos desta maneira são listados na Tabela II.1, onde nós também listamos os valores nominais e aqueles obtidos por meio de difração de raios-X. A comparação entre os valores de D obtidos por essas duas técnicas experimentais é excelente, mostrando assim que espalhamento Raman pode ser usado como uma ferramenta para caracterização estrutural de superredes. Note também que os picos teóricos são sempre dubletos devido o *gap* aberto no limite da mini-zona de Brillouin (Capítulo III) ($q_{\text{fóton}} \cong 0,88\pi/D$). Este dubleto é claramente visto no espectro experimental das amostras 1QW e 2QW, mas não na amostra 6QW. Nós atribuímos isto ao grande grau de rugosidade presente nas interfaces desta amostra[Brafman, 1994]. Nós voltaremos a este ponto no final deste Capítulo.

Agora nós discutiremos a parte intermediária do espectro. Novamente existe uma extraordinária semelhança entre os resultados teóricos [Fig.IV.4(a)] e espectros experimentais [Fig.IV.4(b)]. Nós chamamos a atenção para a estrutura centrada em torno de 170 cm^{-1} . Como mencionado anteriormente, esta estrutura origina-se nos fônons acústicos dobrados de uma superrede Ge_mSi_n contida dentro da superestrutura $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_{N-1}\text{Ge}_5\text{Si}_M$ [veja a curva inferior da Fig. IV.1(b)]. Na Figura IV.4(b) nós vemos que esta estrutura é muito forte para a superrede Ge_5Si_5 e torna-se mais fraca quando N decresce, anulando-se para $N \leq 2$. A diferença em posição entre a curva inferior na Figura IV.4(b) e as outras é devido o fato de que nossa superrede infinita é simetrizada, enquanto as outras não, e também ao fato de que sendo crescida em outro laboratório, os valores nominais $n + m$ podem ser diferentes. Isto pode alterar a posição do pico drasticamente. De fato, comparando a posição deste pico com o valor experimental nós podemos obter uma estimativa do valor do período $d (= n + m)$. Uma tal estimativa foi feita e é mostrada na Tabela II.1. A dependência da intensidade deste pico

com o número de períodos N , dá uma idéia grosseira da importância do efeito de finitude nessas amostras. Portanto, para observar um efeito exclusivo de uma superrede (o dobramento dos fônons acústicos), são necessários apenas poucos períodos ($N \geq 4$, isto é, três períodos) para reproduzir um resultado típico de uma estrutura Ge_nSi_m , infinita.

A Figura IV.5 compara os espectros calculados [Fig.IV.5(a)] e experimentais [Fig.IV.5(b)] para a região acima de 250 cm^{-1} . Novamente a concordância é boa nas principais características. Como observado anteriormente, isto é devido o fato de que os picos Raman desta parte do espectro, sendo verdadeiros modos ópticos da parte Ge_nSi_m da amostra, são principalmente confinados em cada uma das camadas finas de Si ou Ge, ou

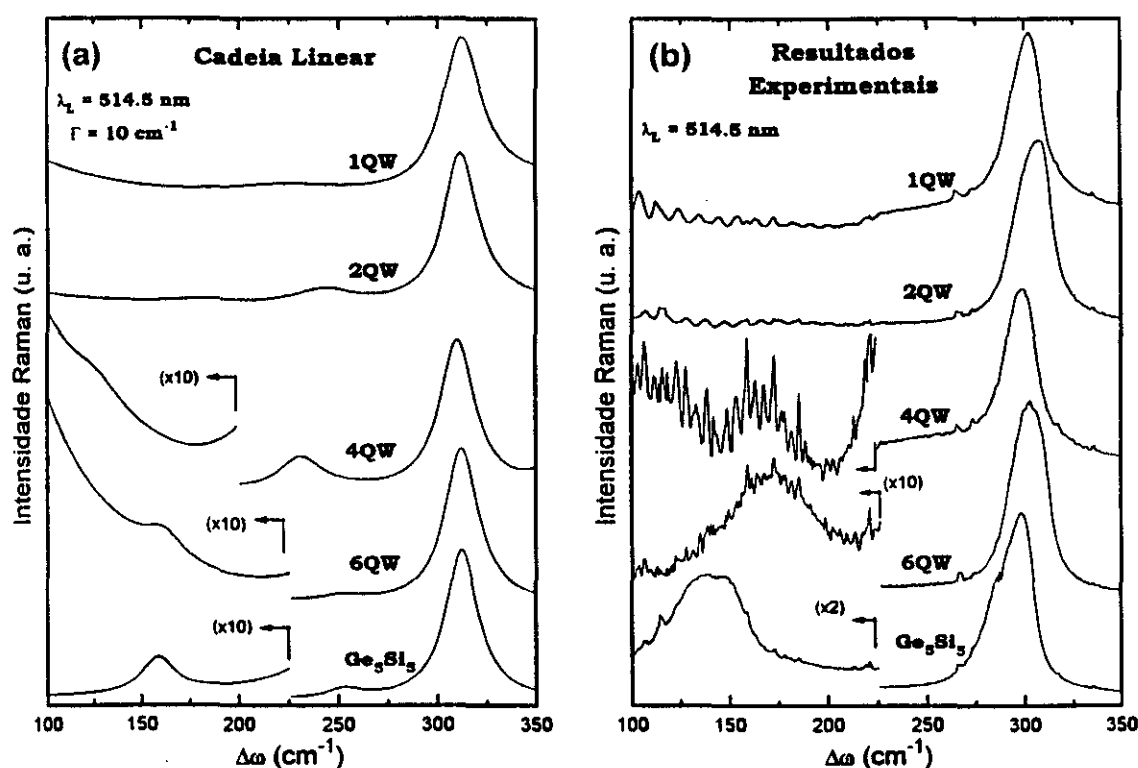


Figura IV.4 Parte intermediária ($100 \text{ cm}^{-1} < \omega < 350 \text{ cm}^{-1}$) do espectro Raman para todas as amostras; resultados teóricos em (a) e experimentais em (b). A estrutura centrada em torno de 170 cm^{-1} origina-se do folding do fônons acústicos de uma superrede Ge_5Si_5 contida dentro da superestrutura $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_{N-1}\text{Ge}_5\text{Si}_M$. Nós observamos a evolução desse fônon com o aumento de N .

próximos das interfaces (pico B). Sob um olhar mais crítico, diferenças intrigantes aparecem na forma e posição de algumas das linhas quando comparadas com os espectros experimentais das amostras 1QW, 2QW, e 6QW. Estas diferenças serão discutidas no Capítulo V, e são atribuídas a macrorugosidades nas interfaces[Brafman, 1995]. Por esta razão, nossos cálculos, que assumem interfaces perfeitas, não reproduzem estas diferenças e todos os espectros calculados são essencialmente idênticos (com exceção do pico Si *bulk* originário das camadas separadoras de Si, cuja intensidade varia de amostra para amostra). Então, nosso cálculo reforça a nossa interpretação que será apresentada no Capítulo V, ou seja, que se as interfaces fossem perfeitas o espectro de todas as amostras seriam idênticos nessa região de frequência. Assim, as diferenças observadas podem ser atribuídas à rugosidade das interfaces. Uma discussão detalhada do efeito

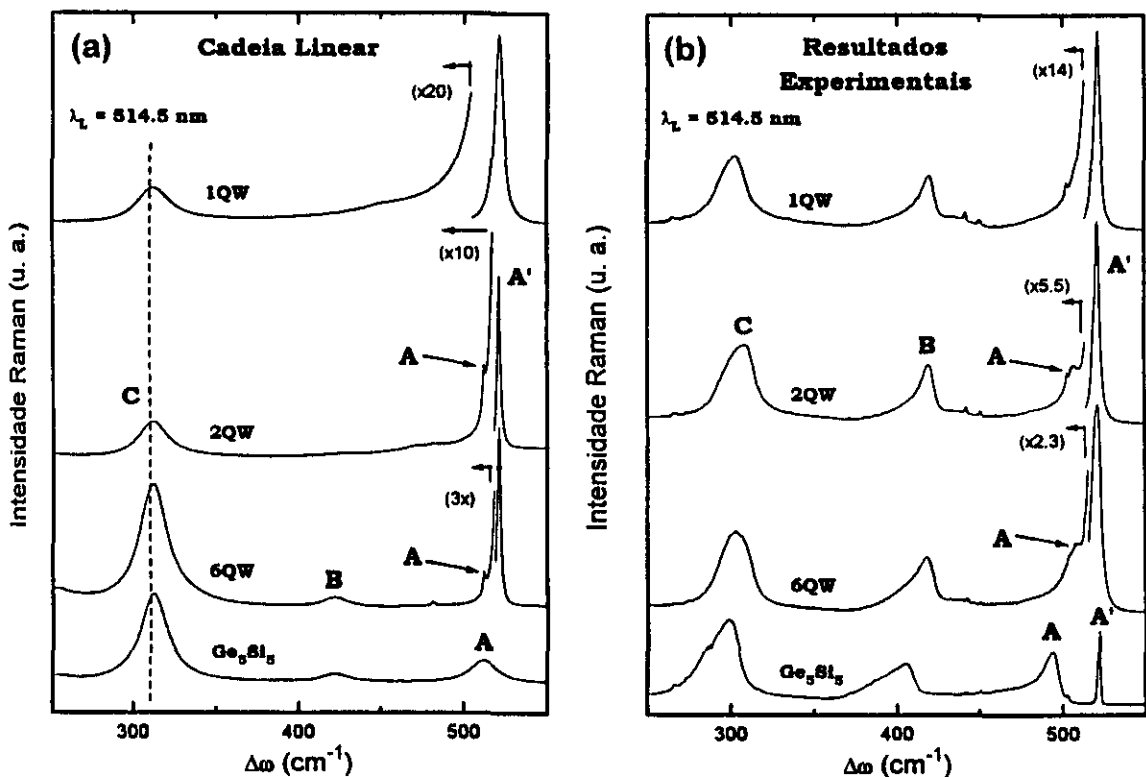


Figura IV.5 Espectros Raman da região espectral acima de 250 cm^{-1} , calculado com interfaces perfeitas em (a) e experimental em (b).

de rugosidade será feita qualitativamente no Capítulo V; e uma discussão quantitativa será deixada para o Capítulo VI. No momento nós vamos discutir os efeitos globais da rugosidade nas várias porções de nossos espectros Raman. Como será apontado no Capítulo V, esta rugosidade ocorre em duas escalas diferentes. Em escala atômica, a rugosidade se manifesta por meio da interdifusão de átomos de Si ou Ge através da interface, produzindo planos mistos de Si-Ge nos dois lados da interface. Isto é simulado dentro do modelo da cadeia linear substituindo átomos de Ge ou Si em cada lado da interface por átomos fictícios com massas (e constantes de força) dadas por[Dharma-wardana, 1990]:

$$m_{Ge}(x) = (1-x) m_{Ge} + x m_{Si} \quad (IV.1)$$

e

$$m_{Si}(x) = (1-x) m_{Si} + x m_{Ge} \quad (IV.2)$$

com $0 \leq x \leq 0,5$. Em larga escala ($\sim 100 \text{ \AA}$) as amostras podem exibir terraços[Brafman, 1995]. Isto pode ser simulado calculando o espectro para diferentes espessuras de Ge_n e superpondo os espectros para dois ou três valores de n (mantendo d e D constantes)[Dharma-wardana, 1990]. Na Figura IV.6(a) nós mostramos o efeito da microrugosidade na parte de alta frequência do espectro. Estes efeitos são pronunciados apenas na posição do pico B. O restante do espectro mostra pouca mudança, exceto para a intensidade do fônon acústico dobrado em torno de 170 cm^{-1} que decresce acentuadamente quando a rugosidade aumenta (isto é, quando x cresce). As grandes mudanças que nós observamos nos modos ópticos[Brafman, 1995] são mais complexas e serão discutidas qualitativamente no Capítulo V e quantitativamente no Capítulo VI. Na Figura IV.6(b) nós mostramos o efeito de ambas as rugosidades (micro e macrorugosidades) no primeiro dubleto do modo acústico da macroestrutura da amostra 6QW. Para $x = 0$ (interfaces perfeitas) os cálculos apresentam um dubleto correspondente ao primeiro modo acústico dobrado da estrutura $(Ge_5Si_5)_5Ge_5Si_{220}$. Este dubleto aparece nos espectros calculados de todas as amostras [Fig.IV.3(a)] e nos dados experimentais das outras duas amostras (1QW e 2QW) [Fig.IV.3(b)]. Entretanto, no espectro experimental da amostra 6QW, este dubleto não é

resolvido, aparecendo como um único pico largo e assimétrico [curva superior na Fig.IV.3(b)]. Em princípio, isto pode indicar que esta amostra (6QW) tem interfaces de pior qualidade que as outras duas. Isto está em concordância com a análise fenomenológica que faremos no próximo Capítulo[Brafman, 1995]. Para verificar isto, nós reproduzimos na Figura IV.6 o cálculo do dubleto para $n = 5$, $x = 0,2$ (microrugosidade) e $n = 5$ e 3 com $x = 0$ (macrorugosidade). Comparando estas três curvas vemos que a microrugosidade é importante na determinação das intensidades relativas dos dois membros do dubleto, não alterando suas posições (relativas e absolutas). A presença de terraços não é importante tanto para as intensidades relativas quanto para as posições dos dois membros do

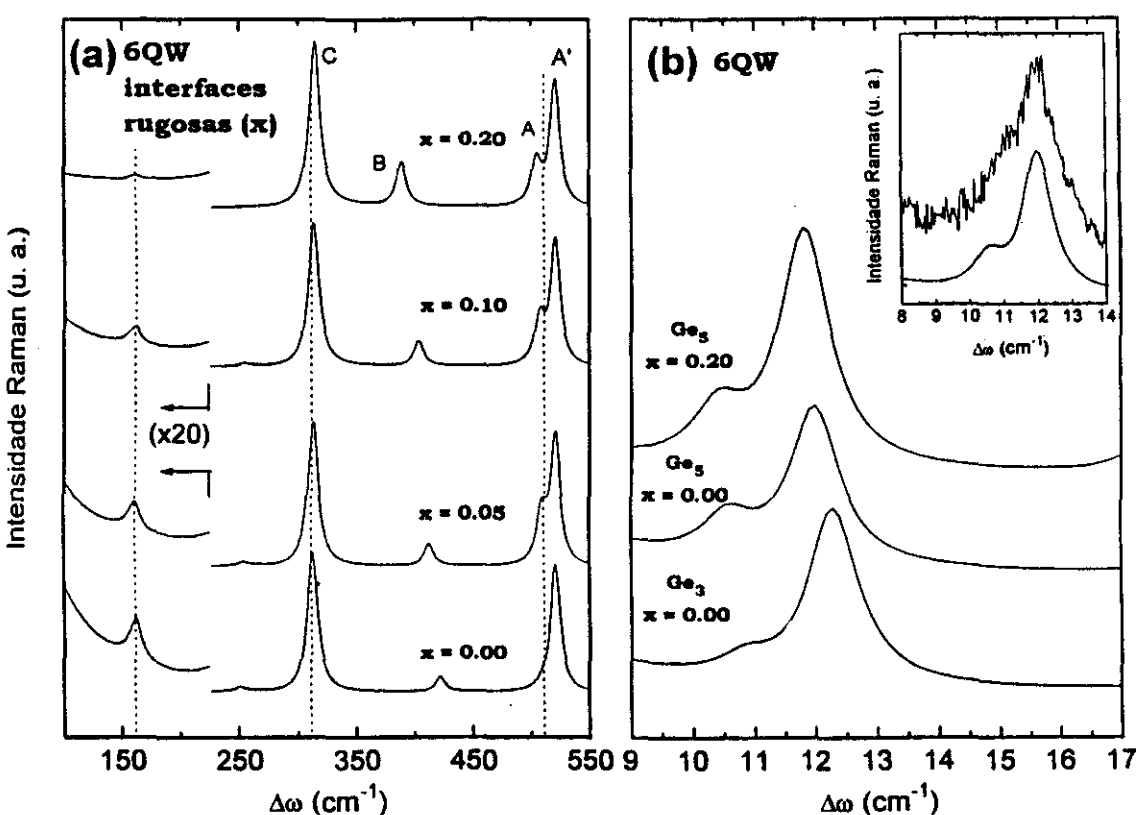


Figura IV.6 Espectros Raman calculados com inclusão de macro e microrugosidades nas interfaces para a amostra 6QW. A região óptica, juntamente com a estrutura em 170 cm^{-1} , são mostradas em (a). Cálculo do primeiro dubleto acústico é mostrado em (b). No inset comparamos o cálculo com o resultado experimental (curva superior) combinando os dois tipos de rugosidades.

dubleto, como podemos ver na Figura IV.6(b). Cada tipo de rugosidade por si próprio não é suficiente para produzir um único pico no lugar do dubleto. Entretanto, combinando os dois efeitos obtemos o resultado mostrado no *inset* da Figura IV.6(b). Nesta Figura mostramos também o resultado experimental para a amostra 6QW (curva superior). O resultado teórico foi obtido através de uma combinação de 50 % para $n = 5$ com 50 % para $n = 3$, com $x = 0,2$ nos dois casos. A similaridade entre a previsão teórica e o resultado experimental nesta Figura, mostra que realmente esta amostra apresenta os dois tipos de rugosidades, em concordância com a discussão do próximo Capítulo.

Em resumo, a comparação entre os espectros calculados e os espectros Raman experimentais para nossas microestruturas revela uma grande quantidade de informações estruturais de nossas amostras. A região de mais baixa frequência serve para obter valores realistas do superperíodo, assim como um diagnóstico da qualidade interfacial em ambas as escalas, de curto e longo alcance (da escala atômica até $\sim 100 \text{ \AA}$). No intervalo de frequência intermediário, o espectro Raman mostra que somente uns poucos períodos são necessários para obter características de uma verdadeira superrede, tais como o dobramento dos fônons acústicos de uma estrutura do tipo Ge_nSi_m , com $n \sim m \sim 5$ monocamadas. Por outro lado, a informação experimental na parte dos fônons ópticos do espectro mostra várias sutilezas que discutiremos nos próximos Capítulos. Esses aspectos nos levaram a fazer um exame crítico de nosso modelo para os fônons ópticos, o que será deixado para o Capítulo VI.

CAPÍTULO V

Raman Ressonante por Fônons Ópticos: Experimental

V.1 Introdução

No Capítulo III nós demos a identificação do espectro Raman das superredes e múltiplos poços quânticos com base em resultados experimentais e de alguns resultados limitados de cálculos com o modelo supercubo. Esta identificação preliminar foi refinada utilizando o modelo da cadeia linear unidimensional no Capítulo IV. Destes Capítulos surge a seguinte visão: a região óptica do espectro é composta de três picos principais denominados A (Si-Si), B (Si-Ge) e C (Ge-Ge)[Renucci, 1971], localizados em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [veja Figura IV.1(b)]. Os picos A e C correspondem às vibrações confinada e quase confinada, respectivamente (veja a Figura IV.2), enquanto a origem do pico B é mais questionável e será discutida em maiores detalhes no Capítulo VI. Entretanto, trabalhos teóricos e experimentais anteriores[Alonso, 1989b], bem como trabalhos teóricos mais recentes usando o modelo supercubo[de Gironcoli, 1992b] identificaram o pico B como uma vibração da ligação Ge-Si localizada numa camada de liga presente na interface (microrugosidade). Nós aceitaremos esta visão simplificada por todo este Capítulo e adiaremos uma justificativa detalhada para o Capítulo VI. No que segue, primeiramente nós discutimos os estados eletrônicos de nossas heteroestruturas que originam as transições ópticas na região visível do espectro (Seção V.2), e então focalizamos nossa atenção nas particularidades da forma de linha e posições dos diferentes picos do espectro Raman na região óptica (Seção V.3).

V.2 Estados Eletrônicos: Espectroscopia de Modulação e Raman Ressonante.

O estudo dos estados eletrônicos em heteroestruturas Ge/Si crescidas pseudomorficamente possui muitas questões intrigantes, tais como a possibilidade de produzir um material de *gap* direto, a partir de dois materiais de *gap* indireto. Nós estamos interessados em estruturas no espectro óptico de sistemas Si/Ge (múltiplos poços quânticos) provavelmente relacionadas à transição E_1 *bulk*. Esta transição é direta entre a banda de valência e banda de condução, ao longo da direção [111] (linha Λ) da zona de Brillouin, até o seu limite (ponto L). Estudos teóricos [Hybertsen, 1987; Schmid, 1991] e experimentais [Rodrigues, 1993d; Schmid, 1992] de superredes Ge_nSi_m indicam que a transição E_1 *bulk* separa-se em um multiplete como resultado do dobramento das bandas e da repulsão entre os estados dobrados. Não é óbvio que o conceito de confinamento quântico se aplique a estes estados pois, embora o *gap* E_1 *bulk* do Si (3,5 eV) seja maior que o do Ge (2,3 eV), as larguras das bandas de valência e condução individuais são enormes ($\Delta \sim 600$ meV), cobrindo uma considerável fração (~ 70 %) da linha Γ -L (Λ). Nestas condições, é difícil entender porque a função de onda eletrônica estará confinada dentro do constituinte de menor *gap*. Estudos de sistemas com uma única camada de Ge com espessura de até 7 Å mostram estruturas ópticas que podem ser atribuídas às transições do tipo E_1 confinadas nas camadas de Ge [Tsang, 1989]. Quando, em vez de um único poço de Ge, nós temos uma estrutura periódica Ge_nSi_m , o modo confinado do tipo E_1 evolui para um multiplete composto de dois componentes distintos: um dublete tipo Ge e outro tipo Si [Rodrigues, 1993d]. Não é claro, entretanto, como ocorre esta passagem de um único estado confinado para um multiplete. Em um artigo recente, nós observamos [Rodrigues, 1993d] esta evolução através de medidas de eletrorefletância em uma série de múltiplos poços quânticos de Ge_5 , separados por barreiras de Si_5 . Usamos resultados qualitativos de Raman ressonante para obter informação acerca do confinamento da função de onda, usando o fato de que a seção de choque Raman de uma dada

vibração é aumentada somente quando a energia do fóton incidente ou espalhado está próxima a uma transição eletrônica na qual ambos os estados vibracional e eletrônico estão localizados na mesma camada [Zucker, 1984]. Nesta Seção nós discutiremos os resultados de eletrorefletância juntamente com os resultados de espalhamento Raman ressonante das mesmas amostras usadas por Rodrigues *et al.* [Rodrigues, 1993d], mais os resultados obtidos para uma superrede Ge_5Si_5 simetrizada e uma liga *bulk* de $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$, para comparação.

A Figura V.1 mostra o espectro de eletrorefletância de nossas amostras na região de energia do fóton de interesse. Os círculos abertos são os resultados experimentais enquanto as linhas sólidas são os melhores ajustes com formas de linha de terceira derivada[Aspnes, 1980]. As várias

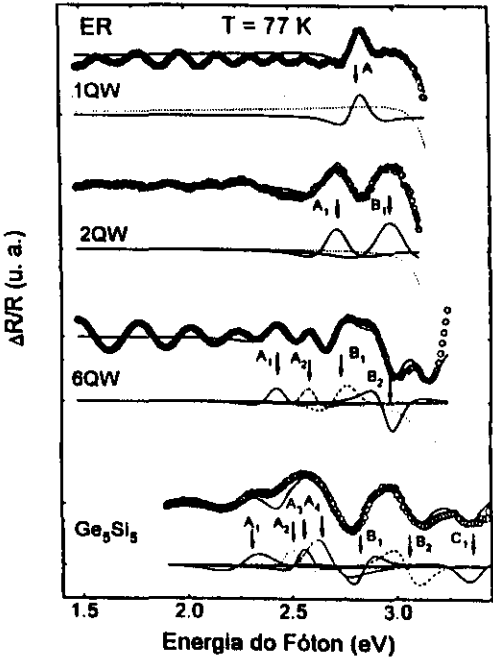


Figura V.1 Espectros de eletrorefletância de nossas amostras na região de energia de interesse. Os círculos são resultados experimentais, enquanto as linhas sólidas são os melhores ajustes com formas de linha de terceira derivada[Aspnes, 1980]. As várias linhas que compõem os ajustes são mostrados abaixo de cada espectro, juntamente com as energias das transições de cada uma dessas linhas (marcadas com setas e letras maiúsculas) [Rodrigues, 1993d].

linhas que compõe os ajustes são mostradas abaixo de cada espectro, juntamente com as energias das transições de cada uma dessas linhas (marcadas por setas com letras maiúsculas). Nós discutimos a evolução de cada transição com o aumento do número de poços quânticos[Rodrigues, 1993d]. Os espectros Raman na região dos fônons ópticos de nossas amostras, juntamente com a liga *bulk* e a superrede Ge_5Si_5 simetrizada, para comparação, são mostrados na Figura V.2. Como explicado na Seção V.1, nós assumimos que as vibrações Si-Si e Ge-Ge estão principalmente confinadas nas camadas de Si e Ge, respectivamente, enquanto a vibração Ge-Si tem origem na interface e deve estar localizada ali.

Vamos agora discutir a seção de choque Raman em função da energia do fóton incidente[Araújo Silva, 1994]. Picos na seção de choque Raman da vibração Ge-Ge que não ocorrem na seção de choque do Si-Si indicam transições eletrônicas localizadas nas camadas de Ge e *vice-versa*.

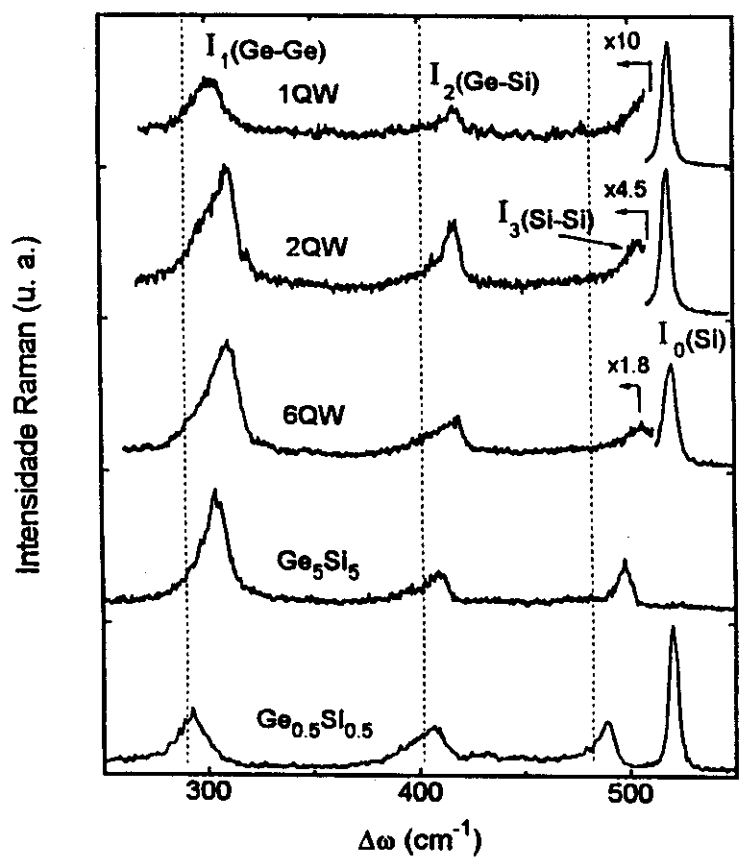


Figura V.2 Espectros Raman representativos de nossas amostras obtidos à temperatura ambiente.

Por outro lado, uma ressonância na seção de choque de ambos os modos indica um estado eletrônico que se estenderá por ambas as camadas. Ao contrário, a seção de choque da vibração Ge-Si será aumentada por qualquer transição eletrônica, independente de seu estado de localização. A Figura V.3 mostra a seção de choque Raman (relativa à linha do Si *bulk*

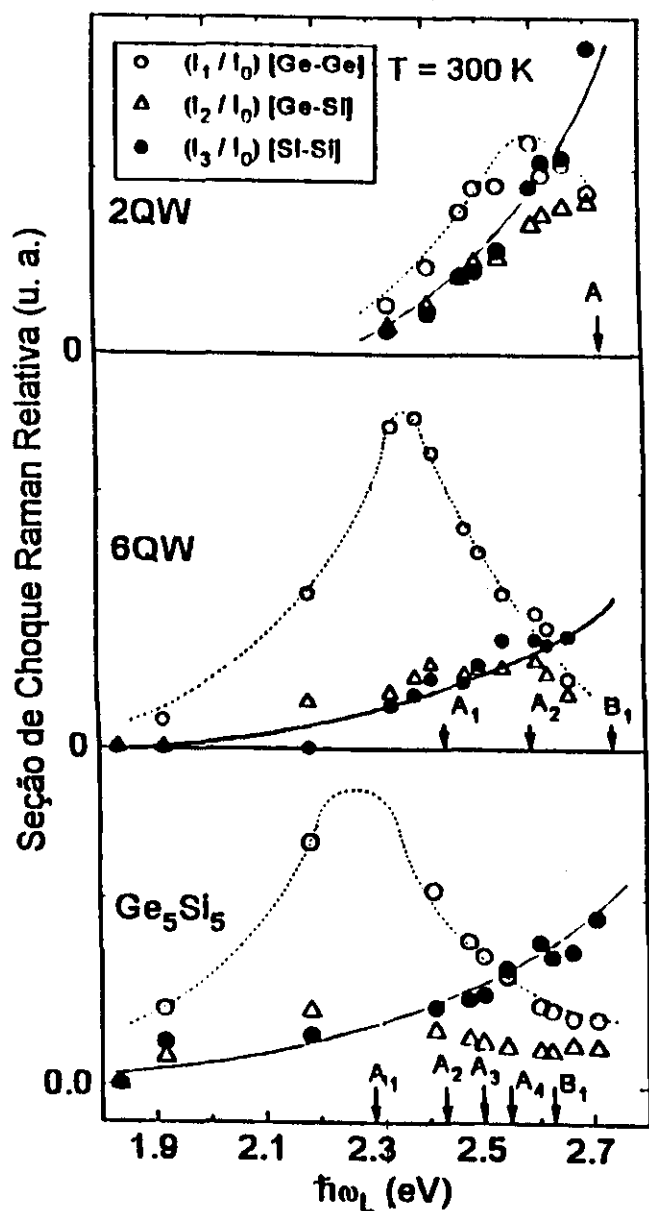


Figura V.3 Seção de choque Raman em função da energia do laser incidente para algumas de nossas amostras obtidas à temperatura ambiente. Intensidades normalizadas em relação ao pico do Si oriundos da camada separadora de 300 Å (para as amostras 2QW e 6QW), camada buffer e substrato de cada amostra. As linhas são guias para a vista.

originárias das partes *bulk* de cada amostra) dos três tipos de vibrações (Ge-Ge, Ge-Si, e Si-Si) para o duplo poço quântico e sétuplo poço quântico, juntamente com a superrede Ge₅Si₅. Os círculos e triângulos representam os resultados experimentais enquanto as linhas são guias para a vista. A seção de choque da vibração Ge-Ge (círculos abertos) tem um pico bem próximo das transições A₁ e A₂ do espectro de eletrorefletância de cada amostra (setas abaixo de cada curva), enquanto a seção de choque Raman da vibração Si-Si (círculos fechados) não mostra nenhum pico nessa região e cresce monotonicamente com o aumento da energia do fóton incidente. A seção de choque Raman da vibração Ge-Si (triângulos abertos) também apresenta uma ressonância em torno da mesma energia que o fônon Ge-Ge. Isto indica que as transições A_i acontecem entre estados eletrônicos localizados nas camadas de Ge, reforçando a identificação das transições A₁ e A₂ como transições dobradas do tipo E₁ do Ge *bulk*[Rodrigues, 1993d]. As linhas A₃ e A₄ na superrede Ge₅Si₅, que são atribuídas a estruturas do tipo E₀ do Ge *bulk*[Rodrigues, 1993b], parecem não contribuírem fortemente para seção de choque Raman, como pode ser visto na Figura V.3. Porém, para uma comparação quantitativa das estruturas da seção de choque Raman com aquelas dos espectros de eletrorefletância seria necessária uma análise mais detalhada. Primeiramente, a seção de choque teria de ser corrigida por efeitos de absorção dentro da microestrutura para cada amostra. Segundo, os mecanismos de espalhamento têm que ser compreendido em maiores detalhes, e finalmente a dependência com a temperatura das transições teriam de ser levados em conta. Mesmo com estas limitações, os presentes resultados servem para reforçar as conclusões de nosso trabalho anterior[Rodrigues, 1993d], quanto à origem das estruturas ópticas nos espectros de eletrorefletância, ou seja, a de que os estados ao longo da linha Γ -L do Ge *bulk* estão confinados nas camadas de Ge nas heteroestruturas. Esta conclusão, entretanto, não pode ser tão categórica porque para superredes de camadas finas, transições eletrônicas originárias de ambas transições tipo E₀ e E₁ do Ge *bulk* estão bastante próximas em

energia. Evidências conflitantes das diferentes contribuições para a seção de choque Raman deste tipo de heteroestrutura tem levado a se atribuir a principal contribuição para a ressonância da vibração Ge-Ge em $\hbar\omega_L \sim 2,4$ eV a um ou outro tipo de ressonância [Alonso, 1989b; Shorer, 1994b; Shorer, 1995]. No próximo Capítulo nós faremos uma análise detalhada desta ressonância para uma de nossas amostras (6QW). Esta análise nos dará maiores subsídios na identificação do tipo de estado responsável por esta ressonância. Na próxima Seção, focalizaremos nossa atenção nos detalhes da forma de linha dos picos B e C dos espectros Raman de nossas amostras.

V.3 Formas de Linha do Espectro Raman e Macrorugosidade: Evidência Experimental

No Capítulo IV nós demos uma interpretação preliminar do espectro Raman na região óptica de nossas heteroestruturas. Alguma atenção foi dirigida para inclusão de efeitos de rugosidade de curto alcance, microrugosidade, mas com pouco sucesso. Cálculos mais detalhados [Alonso, 1989b; de Gironcoli, 1992b] atribuem o pico B no espectro a esse tipo de rugosidade, através da identificação desse pico no espectro experimental com a presença de uma camada de liga de aproximadamente duas monocamadas de espessura na interface Si/Ge. Existe outro tipo de imperfeição interfacial que é encontrado em interfaces de heteroestruturas em sistemas III-V: terraços de dimensões de várias centenas de angstroms em dimensões lineares, de diferentes larguras, que levam ao desdobramento da linha excitônica no espectro de fotoluminescência [Gammon, 1991]. Embora uma evidência desta natureza sobre a existência de terraços possa ser difícil de encontrar em microestruturas de Ge/Si (devido o seu *gap* indireto), este tipo de rugosidade de larga escala (macrorugosidade) pode manifestar-se no espectro Raman através da variação da forma de linha dos fônons, como sugere um recente trabalho teórico de **de Gironcoli & Molinari** [de Gironcoli, 1994]. Estudando a dependência da posição e formas de linha dos picos Raman das vibrações Ge-Ge e Ge-Si em diferentes

amostras para uma frequência fixa do laser incidente e em uma dada amostra para várias frequências do laser incidente, nós obtemos evidência da coexistência de ambos os tipos de rugosidade (microrugosidade e macrorugosidade) nas interfaces de sistemas Ge/Si[Brafman,1995].

A análise que segue pode ser acompanhada com duas proposições em mente:

(i) Dois tipos diferentes de interfaces estão incorporadas em nossas amostras, uma que está entre o poço de Ge e a camada espaçadora de 300Å de Si, e outra entre o poço de Ge e a barreira de cinco (ou sete) monocamadas de Si. A qualidade da primeira é consideravelmente melhor que a da segunda, em relação a homogeneidade da camada de liga e uniformidade da espessura.

(ii) Ambos os modos da vibração Ge-Ge, longitudinal e transversal, decaem dentro da região interfacial e não se propagam na camada de Si. Isto é suposto para os dois tipos de interfaces da proposição (i). A proposição (ii) é independente da (i), embora a extensão da penetração na liga dependa dos detalhes da composição da liga. O primeiro tipo de interface é suportada por uma camada grossa de material do substrato e poderá ser de alta qualidade, especialmente para poços quânticos tensionados. A amostra 1QW possui somente este tipo de interface, a amostra 2QW possui igualmente os dois tipos de interfaces, enquanto a amostra 6QW possui principalmente o segundo tipo de interface.

Iniciamos nossa discussão com o modo Ge-Si, por que ele está relacionado à interface e localizado em torno dela[de Gironcoli, 1992a; de Gironcoli, 1993]. Nas Figuras V.4(a) e V.4(b), nós comparamos os espectros, longe da ressonância, deste modo para as três amostras, nas polarizações longitudinal e transversal. Como vemos, a linha que corresponde ao modo Si-Ge é muito mais larga para a amostra 6QW do que para as outras duas amostras [Fig. V.4(a)]. Este efeito é visto também, porém fracamente, para a polarização transversal [Fig. V.4(b)]. Nos cálculos feitos para esses modos por **de Gironcoli et al.**[de Gironcoli, 1992a; de Gironcoli, 1993], duas camadas de liga $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ separam a região do Si da do Ge, e a composição

e espessura são consideradas constantes. Dentro deste modelo, o modo LO está localizado no plano atômico da camada de liga interfacial no lado do Ge (veja a Fig. IV.3), enquanto o modo TO envolve as duas camadas de liga e espalha-se sobre a primeira camada de Ge e Si puros, em ambos os lados da interface. Se a suposição de homogeneidade (em fração molar e extensão) for relaxada, as contribuições de diferentes extensões e/ou composição darão diferentes pesos para os diversos *clusters* de Ge-Si e a linha será mais larga do que no caso homogêneo. Por causa de sua grande localização, a linha LO será mais sensível a este efeito. Devido ao fato de que a amostra 6QW tem as interfaces menos perfeitas [proposição (i)] então terá uma linha Ge-Si mais larga, como realmente é mostrado[†] na Figura V.1.

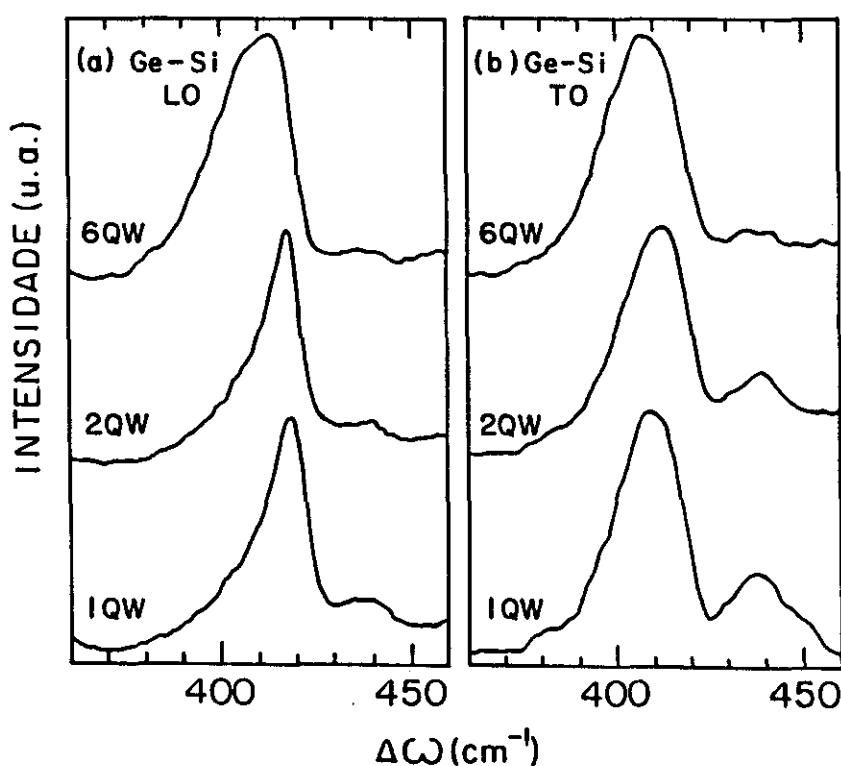


Figura V.4 Espectros Raman experimentais do modo Ge-Si das amostras 1QW, 2QW e 6QW com a energia do laser de excitação em 2,41 eV, LO em (a) e TO em (b).

[†] Embora a forma de linha do modo LO da vibração Ge-Si mostre pequenas variações com a mudança de λ_L , ela é sempre muito mais larga que as duas outras amostras (1QW e 2QW).

Então, o comportamento da linha Ge-Si LO longe de ressonâncias dá uma forte indicação de que a camada de liga interfacial não é homogênea em dimensão e/ou composição da liga. A linha TO, por outro lado, é menos sensível a esses detalhes, por causa da sua extensão além da interface. Entretanto, esta linha possui uma estrutura complexa composta da linha principal, para a qual a discussão acima é válida, e linhas satélites menos intensas no lado de maior energia do espectro [Figura V.1(b)]. De acordo com **de Gironcoli & Baroni**[de Gironcoli, 1992b] essas linhas satélites vêm de *clusters* que são ricos em Si. Em nossas amostras, essas linhas satélites são claramente visíveis na amostra 1QW e vão progressivamente desaparecendo quando passamos para as amostras 2QW e 6QW. Isto pode ser o resultado de uma média sobre uma grande variedade e tipos de *clusters*, reforçando nossa hipótese de maior homogeneidade quando passamos da amostra 6QW, para 2QW e 1QW.

Na Figura V.5 mostramos os espectros Raman das três amostras na região do fônon Ge-Ge, longitudinal[Fig. V.5(a)] e transversal[Fig. V.5(b)]. Os

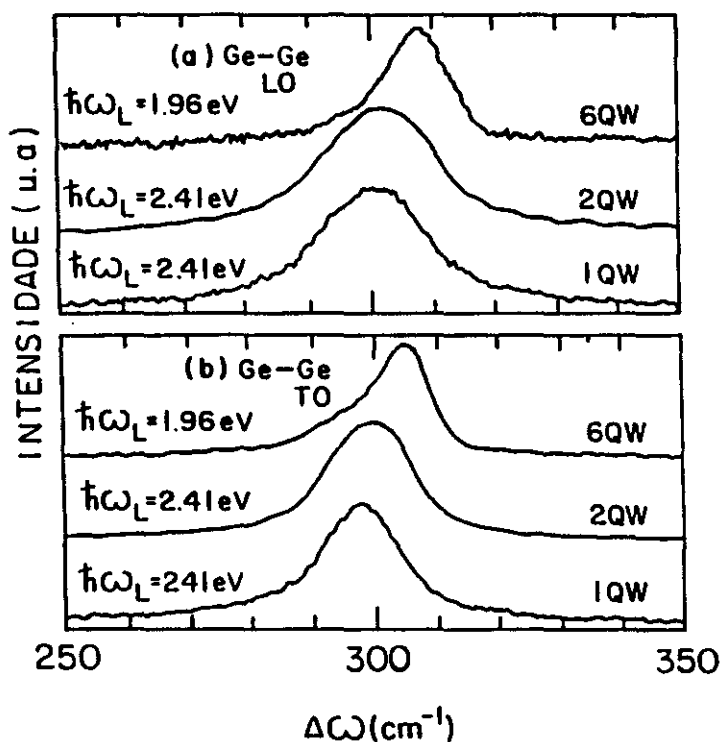


Figura V.5 Espectros Raman experimentais do modo Ge-Ge das amostras 1QW, 2QW e 6QW com a energia do laser de excitação longe da ressonância, LO em (a) e TO em (b).

espectros mostram uma variação de forma de linha (assimetria e largura) e posição do pico para as três amostras. Como anteriormente, esta diferença é mais acentuada para os modos LO que para os TO. A posição dos picos de cada linha move-se sistematicamente de mais alta para mais baixa energia quando passamos de 6QW, para 2QW e 1QW. Isto pode ingenuamente ser atribuído ao tunelamento dos modos Ge-Ge através das barreiras de Si adjacentes, que resultaria em um efeito similar. Enquanto isto é teoricamente possível para o modo LO, não o é para o modo TO. Então, se esta fosse a explicação correta, a linha LO deveria deslocar-se para mais alta energia quando aumentássemos o número de poços quânticos (menor confinamento efetivo) enquanto o modo TO deveria permanecer na mesma energia, independente do número de poços quânticos, ficando sempre confinado em uma única camada de Ge. Este claramente não é o caso, como mostra a Figura V.5(b). Também isto contradiz os resultados de Raman ressonante [Araújo Silva, 1995; Rodrigues, 1993d], que vai a favor da hipótese da proposição (ii), onde o modo LO da vibração Ge-Ge não penetra nas camadas de Si. Vamos continuar discutindo nossa hipótese (ii), onde dizemos que os modos LO e TO do fônon Ge-Ge não tunelam a camada de Si. Melhor ainda, os cálculos de nosso modelo teórico indicam que a posição e forma de linha deste pico no espectro Raman (pico C) deve ser idêntico nas três amostras. Assim, se as interfaces fossem perfeitas ou possuissem apenas microrrugosidade, três linhas espectrais mostradas na Fig. V.5 deveriam ser idênticas. Isto significa que a explicação para as diferenças mostradas nesta Figura precisa ser encontrada em outro lugar. Esta discussão fenomenológica coincide com os resultados do cálculo teórico do Cap. IV. Onde vimos que este pico (pico C) do espectro Raman calculado [Fig. IV.5(a)] para todas as amostras tem a mesma posição em energia. A nossa hipótese é que a existência de rugosidade em larga escala explica este fenômeno. Isto pode ser feito utilizando as nossas proposições (i) e (ii).

As interfaces entre as camadas de Ge e Si aumentam em homogeneidade e uniformidade quando nós passamos de 6QW para 2QW e 1QW. Se a rugosidade de grande escala em múltiplos poços quânticos

incluir uma distribuição de larguras efetivas de confinamento (terraços), a forma de linha observada será composta de vários picos com uma predominância dos picos oriundos das regiões mais largas (efeito volume), i. é., maiores frequências. Assim, a linha será mais assimétrica na amostra 6QW e seus picos serão deslocados para mais altas energias do que aqueles das amostras 2QW e 1QW. As duas últimas amostras têm interfaces mais perfeitas com uma distribuição menor de larguras de poços efetivos. Assim, a forma de linha das amostras 2QW e 1QW tornam-se mais simétricas e deslocadas para mais baixas energias do que a da amostra 6QW. Isto é realmente o resultado mostrado na Figura V.5. Este efeito de terraços afeta mais o modo LO que o modo TO, porque o último penetra mais na camada de liga na interface e é, portanto, menos confinado. Isto resulta em uma linha mais estreita para o modo TO que para o modo LO. Esta diferença é clara no espectro das amostras 2QW e 1QW (Fig. V.5), enquanto é mais difícil de ser visto na amostra 6QW por causa de uma maior distribuição de terraços nesta amostra.

Finalmente, vamos focalizar nossa atenção nas mudanças não usuais nas formas da linha Raman do fônon Ge-Ge na amostra 6QW quando a energia do laser aumenta acima de 2,41 eV (Figura V.6). Como nós falamos anteriormente, em torno desta frequência existe uma ressonância produzida por transições eletrônicas confinadas nas camadas de Ge[Araújo Silva, 1994; Rodrigues, 1993d]. No intervalo entre $\hbar\omega_L = 1,96$ eV e $\hbar\omega_L = 2,41$ eV a posição e a forma de linha permanecem aproximadamente constantes, embora possa ser observado um aumento nítido da intensidade do pico quando a frequência do laser se aproxima de $\hbar\omega_L = 2,41$ eV. Entretanto, quando a frequência do laser é aumentada o pico gradualmente alarga-se e seu “centro de massa” desloca-se para mais baixa energia. Assim, a linha que é altamente assimétrica para $\hbar\omega_L \leq 2,41$ eV, transforma-se em uma linha simétrica e mais larga para maiores $\hbar\omega_L$'s. O efeito é impressionante, mas não é observado nas amostras 2QW ou 1QW.

De acordo com o nosso raciocínio anterior, a principal diferença entre a amostra 6QW e as outras duas amostras é que na amostra 6QW existe uma maior distribuição de larguras de poços quânticos, devido a rugosidade de larga escala. Esta distribuição é a principal causa da assimetria longe da ressonância, como já discutido. A forma de linha assimétrica não reflete de uma maneira simples a distribuição de larguras, porque as larguras maiores (frequências maiores) contribuem com um peso maior na intensidade Raman (efeito volume). Quando a energia do fóton aumenta, condições de ressonância são atingidos para os estados eletrônicos confinados em poços localmente mais estreitos, e assim, os fônons LO que estão localizados nesses poços terão maiores intensidades. Esses fônons LO têm menor frequência quanto mais estreitos sejam os poços. Devido à existência de uma distribuição de tais larguras, a mudança na energia do laser acarreta um

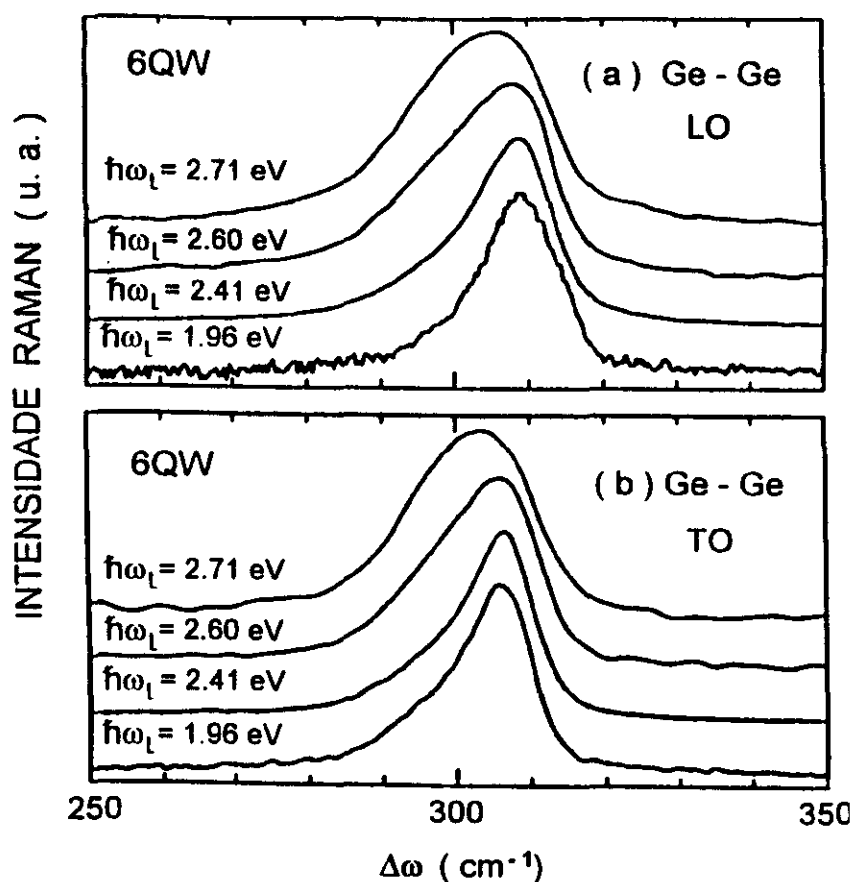


Figura V.6 Espectros Raman experimentais do modo Ge-Ge da amostra 6QW, para várias energias do laser de excitação, LO em (a) e TO em (b).

deslocamento contínuo da posição do pico, que é observado juntamente com uma mudança da forma de linha (um alargamento para mais baixas frequências). Note que, de forma a ter esta ressonância seletiva, as regiões de uma dada largura têm de ser de um tamanho comparável ao comprimento de coerência dos estados envolvidos na transição eletrônica (raio do éxciton ou algum parâmetro similar). Isto significa que o tipo de rugosidade na interface responsável por este efeito é da ordem de 10^2 Å, isto é, esta ressonância seletiva indica a existência de terraços de uma natureza similar àquelas que ocorrem em materiais III-V[Gammon, 1991]. A linha TO também é ressonante, embora não na mesma extensão que a LO, e as contribuições para seu lado de mais baixas frequências venha de sítios menos confinados e portanto o efeito é menos impressionante, mas eles estão, contudo, presentes na Figura V.6(b).

As amostras 2QW e 1QW podem mostrar efeitos similares? Nós não temos ressonâncias tão nítidas para estas amostras. A ressonância em mais altas energias também pode ser compreendida em termos de nossas duas premissas: maior confinamento de estados eletrônicos e consequentemente maiores energias. Isto significa que o efeito não é para ser tão impressionante quanto para amostra 6QW, e se ele estivesse presente, seria mais visível na amostra 2QW. Um efeito muito menor é realmente visto no caso da amostra 2QW, mas não mostramos aqui.[‡] Nós achamos que esta visão da interface Ge/Si explica totalmente nossos resultados experimentais. Nós também podemos inferir que medidas de ressonância em superredes de Ge/Si são bastante dependentes da qualidade interfacial, que é afetada pelo número de monocamadas das barreiras e, naturalmente, pelos parâmetros de crescimento.

Em nossa discussão nós negligenciamos as altas ordens dos modos Ge-Ge confinados pelas seguintes razões: suas frequências são esperadas

[‡] A ausência deste efeito mais nítido nas amostras 1QW e 2QW, prova que o efeito Raman ressonante seletivo origina-se numa distribuição de larguras em cada poço quântico, e não numa flutuação de um poço para outro, pois as três amostras foram crescidas nas mesmas condições.

serem menores que aquelas por nós medidas e também suas intensidades serão muito menores. Além disso, tais fônons, se observados, não serão tão confinados e, portanto, significativamente mais estreitos.

No Capítulo VI nós analisaremos essas questões quantitativamente do ponto de vista de nosso modelo teórico.

CAPÍTULO VI

Espalhamento Raman Ressonante: Comparação dos Dados Experimentais com o Modelo Teórico

VI.1 Introdução

No Capítulo anterior nós vimos que existe uma ressonância na seção de choque Raman do modo óptico Ge-Ge para $\hbar\omega_L \sim 2,4$ eV, que é provocada por uma transição óptica entre estados eletrônicos confinados nas camadas de Ge das estruturas Ge_nSi_m . A natureza precisa desta transição e sua conexão com os estados do Ge bulk não é clara, sendo atribuída a transições tipo E_0 ou tipo E_1 [Schorer, 1994b; Schorer, 1995; Araújo Silva, 1995; Rodrigues, 1993; Cerdeira, 1989] (veja também o Capítulo V). Também vimos que não somente a intensidade, mas que forma de linha alguns picos Raman depende fortemente da energia do fóton incidente (Capítulo V) [Brafman, 1995]. Esta dependência foi atribuída à existência de terraços laterais (com dimensões da ordem de 100 Å), que produz o confinamento do éxciton em poços de larguras diferentes presentes dentro de uma dada camada de Ge (diferentes n 's) na mesma estrutura $(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_N$. Para isso ser verdade uma hipótese é feita: que o modo óptico Ge-Ge quase confinado tem um comportamento monotônico em sua frequência com o aumento de n , exatamente como se espera de um modo óptico verdadeiramente confinado (veja a Seção III.2). Esta hipótese foi feita no Capítulo anterior[Brafman, 1995] usando argumentos puramente fenomenológicos e indicações dadas por cálculos feitos para materiais similares àqueles realmente estudados[Alonso, 1989a; Schorer, 1994a; de Gironcoli, 1993].

Neste Capítulo nós usamos o modelo da cadeia linear para simular o espectro Raman de uma de nossas amostras: 6QW. Esta estrutura é composta de várias repetições de uma sequência $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_5\text{Ge}_5$, separadas

por uma camada grossa de Si ($\sim 300 \text{ \AA}$), (veja a Tabela II.1). No Capítulo III, nós usamos esse modelo para analisar em detalhe o espectro de estruturas desse tipo, nas regiões dos fônons acústicos ($\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) e ópticos ($\omega > 250 \text{ cm}^{-1}$). Onde nós mostramos que na região óptica o espectro depende apenas da estrutura Ge_nSi_m dentro da superestrutura mais complicada, e assim, o espectro Raman nessa região é indistinguível daquele de uma superrede Ge_nSi_m infinita. Consequentemente, os cálculos serão feitos para estas estruturas, uma vez que são mais simples e de mais rápida convergência computacional.

O ponto crucial a ser testado teoricamente é aquele do confinamento das vibrações Ge-Ge e da dependência de sua frequência com a espessura das camadas de Ge. Uma vez que isso for feito, a forma de linha real pode ser reproduzida como uma superposição de diferentes n 's na estrutura Ge_nSi_m . Finalmente, a dependência relativa da contribuição de cada terraço para o espectro Raman com $\hbar\omega_L$ pode ser obtida. Este objetivo será buscado em pequenos passos. Primeiramente, na Seção VI.2, nós examinamos os pontos fortes e fracos do modelo da cadeia linear unidimensional, comparando seus resultados com aqueles obtidos por um modelo mais sofisticado, o modelo do supercubo[Alonso, 1989a; Alonso, 1989b; Schorer, 1994a; de Gironcoli, 1993]. Em seguida (seção VI.3) nós olhamos a questão do confinamento da vibração Ge-Ge examinando os resultados do cálculo para estruturas fictícias do tipo Ge_5Si_m , com $m = 5$ até 60 (de uma superrede a um poço isolado). Com isto nós separamos as predições que são aplicáveis à estrutura real de eventuais artefatos[§] introduzidos pela simplificação ao reduzir o problema real tridimensional a uma cadeia linear

[§] Nós usamos a palavra artefato para designar um resultado que o modelo prediz, mas que não acontece na vida real. Pois, na realidade não existe interface perfeita. Se um cristal pudesse ser crescido com interfaces perfeitamente planas, sem qualquer rugosidade, a predição do modelo poderia ser observada. Neste cristal o modelo também descreveria corretamente o pico B. Por outro lado, tal cristal é impossível de ser obtido já que a interdifusão de Ge e Si durante o crescimento da heteroestrutura sempre vai produzir pelo menos um plano de liga Ge/Si em cada lado do plano ideal que define a interface.

unidimensional. Por último, na seção VI.4 nós explicamos a forma de linha do pico Ge-Ge no espectro Raman, para um dado valor de $\hbar\omega_L$, como uma superposição de linhas produzidas por diferentes espessuras da camada de Ge_n , com diferentes n 's. Ajustando as formas de linhas experimentais para vários $\hbar\omega_L$'s, nós obtemos ressonâncias na seção de choque Raman para modos confinados em terraços de diferentes larguras. Isto nos permite estimar a diferença de energia de confinamento dos estados eletrônicos em função da largura da camada, o que, por sua vez, gera informação a respeito da natureza das transições eletrônicas envolvidas nesta ressonância.

VI.2 Comparação entre o Modelo Cadeia Linear e o Modelo Supercubo

Alonso et al.[Alonso, 1989a] usaram o modelo do supercubo para simular o espectro Raman de uma superrede Ge_4Si_4 . A curva superior na Figura VI.1 mostra o espectro Raman experimental de uma tal superrede, na região dos fônons ópticos, retirado dessa referência. Os picos A, B e C neste espectro são normalmente chamados de Si-Si, Si-Ge, e Ge-Ge, respectivamente[Renucci, 1971], como foi visto no Capítulo III. Tais picos aparecem na estrutura Ge_nSi_m para uma grande variação de n e m (de $n, m \sim 2$ até $n, m \sim 20$)[Araújo Silva, 1995; Alonso, 1989a; Alonso, 1989b; Schorer, 1994a; de Gironcoli, 1993]. Os cálculos do modelo da supercélula de **Alonso et al.**[Alonso, 1989a; Alonso, 1989b], assim como aqueles de outros autores[Schorer, 1994a; de Gironcoli, 1993] também produzem estes três picos. A Figura VI.1(b) reproduz o espectro calculado por **Alonso et al.**[Alonso, 1989a] assumindo interfaces perfeitas. Os deslocamentos dos átomos mostram que as vibrações que produzem o pico A estão inteiramente confinadas nas camadas de Si, enquanto aquelas vibrações que produzem o pico C estão quase confinadas nas camadas de Ge, com um pequeno "vazamento" na camada de Si, onde se propaga como um modo acústico[Araújo Silva, 1995; Alonso, 1989a], assim como mostrado na Fig. IV.2 do Capítulo IV.

A interpretação do pico B é mais delicada. Os deslocamentos atômicos produzidos pelo modelo supercubo com interfaces perfeitas são os mesmos que resultam de nosso modelo da cadeia linear unidimensional, os quais são mostrados na Figura VI.2(e). Para esta vibração particular, os átomos de Si e Ge em cada lado da interface vibram fora de fase, o que levou **Alonso et al.**[Alonso, 1989a] a associar esse modo à vibração Ge-Si na interface. Por outro lado, o movimento atômico retratado na Figura VI.2(e) relembra mais aquele do primeiro *overtone* ($\ell = 2$) do modo óptico do Si confinado que penetra na primeira camada de Ge. Isto levou **Dharma-wardana et al.**[Dharma-wardana, 1990] a chamá-lo de modo Si-Si com $\ell = 2$. A diferença real entre essas duas formas de interpretar esse modo aparece

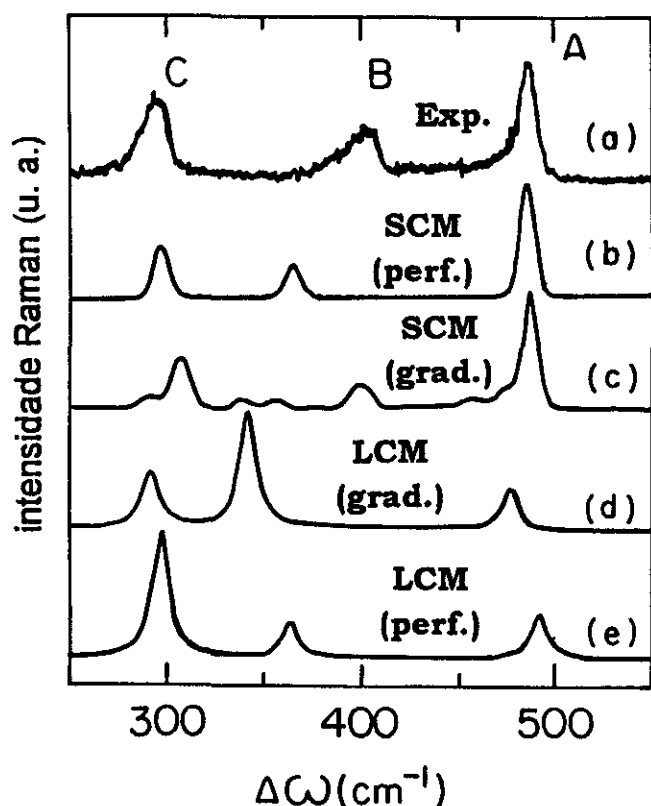


Figura VI.1 Espectro Raman da parte óptica de uma superrede

Ge_4Si_4 : (a) Resultado experimental; (b) cálculo do modelo supercubo com interfaces perfeitas; (c) cálculo supercubo com microrrugosidade; (d) cálculo do modelo da cadeia linear com microrrugosidade ($x = 0,25$); e (e) cálculo da cadeia linear com interfaces perfeitas. (a), (b) e (c) reproduzidos de [Alonso, 1989a].

quando nós levamos em conta o efeito da rugosidade de curto alcance na interface (microrugosidade). A primeira diferença nítida entre as Figuras VI.1(a) e VI.1(b) é que no espectro experimental este pico (pico B) é largo e

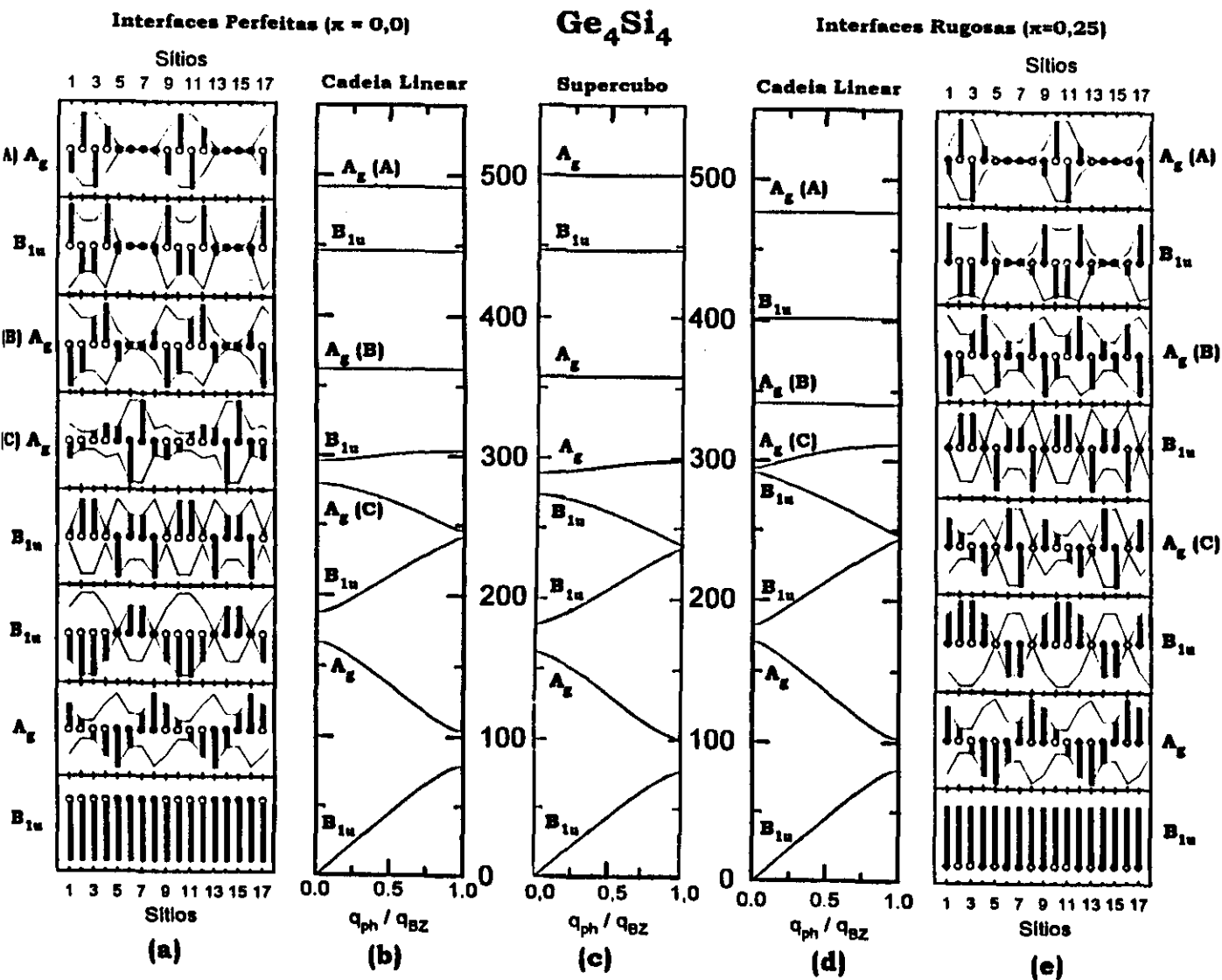


Figura VI.2 Cálculo das dispersões e deslocamentos atômicos do modelo da cadeia linear para uma superrede Ge₄Si₄, comparado com o modelo supercubo de **Alonso** et al.[Alonso, 1989a]. Em (a) e (b) mostramos os resultados da cadeia linear com interfaces perfeitas. Em (c) os resultados do modelo supercubo para as dispersões (as vibrações deste modelo são idênticas aos da cadeia linear em (a), e não são mostrados). Em (d) e (e) mostramos as alterações introduzidas ao incorporar microrugosidade no modelo da cadeia linear da forma explicada no texto.

assimétrico, em contraste com o calculado [Figura VI.1(b)]. E ainda, a posição do pico calculado para interfaces perfeitas é muito diferente do espectro experimental.

Resultados teóricos e experimentais podem ser postos em coincidência (em posição e forma de linha) introduzindo planos desordenados de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ em ambos os lados da interface, o que foi feito por **Alonso et al.**[Alonso, 1989a] e pode ser visto nas Figuras 1(c) e 3, desta referência. Um trabalho mais recente e mais completo, que mostra o efeito da microrugosidade, é o de **de Gironcoli et al.**[de Gironcoli, 1993]. Estes autores mostram que a linha B origina-se em vibrações longitudinais nesses dois planos de liga, e são confinados neles. Assim, esse modo é um modo de interface, pois ele é confinado nesses planos em ambos os lados da interface e também é um modo da ligação Ge-Si presente numa liga desordenada $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Esta visão é reforçada pelo fato experimental de que esta linha aparece na mesma posição e forma de linha em todos os tipos de superredes Ge_nSi_m [de Gironcoli, 1993; de Gironcoli, 1994], assim como em poços quânticos individuais de Ge[Brafman, 1995] onde o conceito de *overtone* do modo do Si perde significado. As tentativas de reproduzir este espectro com o modelo da cadeia linear unidimensional são mostrados nas Figuras VI.1(d) e VI.1(e), para interfaces perfeitas e rugosas (veja o Capítulo IV) (com $x = 0,25$), respectivamente. Nós vemos dessas Figuras que, embora o modelo da cadeia linear seja tão bem sucedido em reproduzir os picos A e C quanto o modelo supercubo, ele falha em reproduzir o pico B mesmo com a introdução de interfaces não-abruptas [Fig. VI.1(b)]. A comparação entre os dois modelos é mostrado também na Figura VI.2, onde as relações de dispersão [Fig. VI.2(b) e VI.2(d)] e os deslocamentos [Fig. VI.2(a) e VI.2(e)] são apresentados. A relação de dispersão de uma superrede Ge_4Si_4 com interfaces perfeitas calculadas pelo modelo da cadeia linear [Fig. VI.2(b)] e pelo modelo supercubo [Fig. VI.2(c)] são muito similares. Os deslocamentos para os picos A e C são os mesmos, mostrando modos confinados e quase confinados, respectivamente. A situação dos deslocamentos que geram o pico B no espectro Raman estão em nítida discordância com o previsto pelos

dois modelos. Para interfaces perfeitas ambos os modelos predizem deslocamentos atômicos idênticos, resultando num modo que é melhor compreendido como o primeiro *overtone* da vibração Si-Si confinada. Introduzindo rugosidade nas interfaces, da maneira descrita no Capítulo IV e por **Dharma-wardana et al.** [Dharma-wardana, 1990], o modelo da cadeia linear não muda a situação, como é mostrado nas Figuras VI.2(d) e VI.2(e). Em contraste, o efeito é drástico na interpretação desse modo quando se introduz rugosidade nas interfaces no modelo supercubo. Em primeiro lugar, o pico calculado [Alonso, 1989a] reproduz o experimental em forma de linha e posição [Fig. VI.1(c)]. Em segundo lugar, o modo está agora confinado dentro das duas camadas interfaciais de liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [de Gironcoli, 1993]. Isto é ilustrado na Figura VI.3, onde os resultados de **de Gironcoli et al.** [de

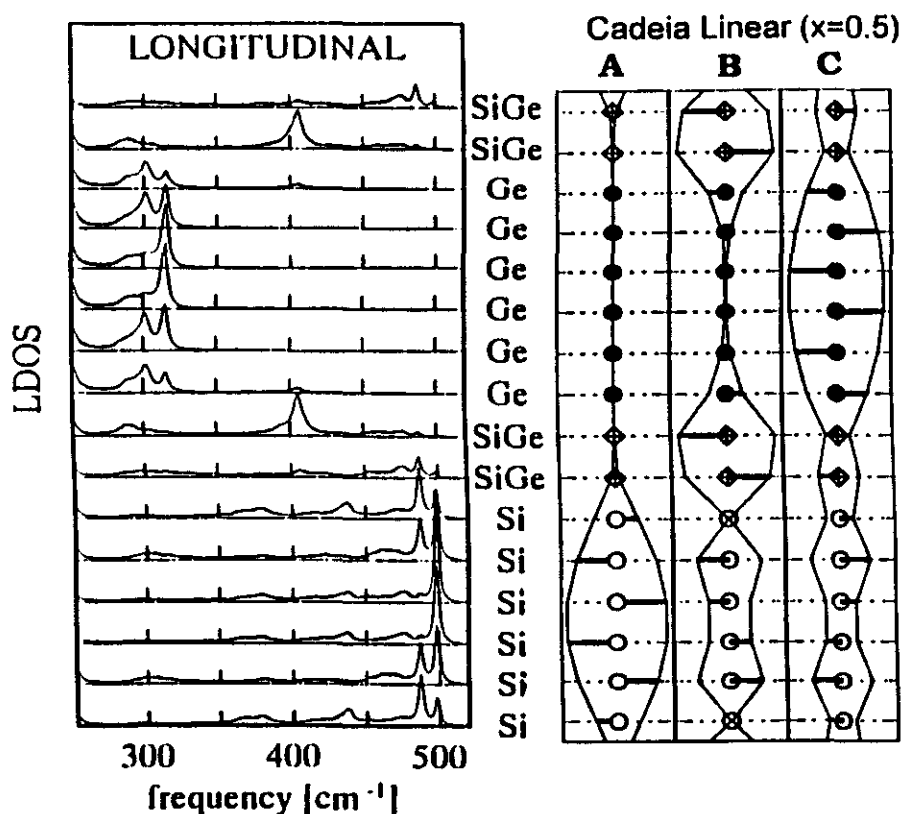


Figura VI.3 Comparação da distribuição espacial das vibrações numa estrutura Ge_8Si_8 com microrugosidade, calculados pelo modelo supercubo [de Gironcoli, 1992] em (a), e pelo modelo da cadeia linear (com $x = 0,5$) em (b).

uma superrede Ge_5Si_5 com interfaces perfeitas ($x = 0$) e rugosas ($x = 0.5$). Apenas modos com simetria B_2 são fortemente Raman ativos, e aqueles que produzem os picos A, B, e C no espectro Raman são explicitamente marcados nesta figura. A situação é a mesma daquela explicada anteriormente, com o pico B correspondendo ao terceiro *overtone* ($\ell = 3$) do modo Si-Si confinado. A desordem é introduzida construindo uma sequência de seis períodos $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_6$ repetida infinitamente. Nós introduzimos a rugosidade em todas as seis interfaces Ge/Si, como explicado no Capítulo IV, mas o valor de x de cada interface é escolhido aleatoriamente entre 0,15, 0,20 e 0,25. Várias configurações aleatórias foram calculadas. Os resultados são mostrados na Figura VI.5(a), onde a curva inferior é uma média das cinco configurações acima. O *inset* mostra um detalhe do pico B, que é agora assimétrico, mas contudo, não reproduz a posição do pico experimental. Os deslocamentos atômicos que dão origem a esse pico são vistos na Figura VI.5(b). Novamente as vibrações não estão confinados na região da interface e podem ser vistas como os *overtones* ($\ell = 3$) para o fônon óptico do Si. Devido a nossa célula primitiva ter seis repetições da unidade Ge_5Si_5 , nós temos seis ramos distintos para o equivalente modo em uma única repetição, porque agora a zona de Brillouin é $1/6$ da original. Esta forma aleatória de introduzir rugosidade não afeta os picos A e C. Está claro então, que o efeito de microrugosidade não é muito bem descrito pelo modelo da cadeia linear unidimensional e, em especial, os resultados obtidos para o pico B com este modelo não podem ser usados para interpretar os espectros experimentais. Por outro lado, este modelo pode ser usado para simular o efeito de terraços nos picos A e C. O primeiro destes origina-se em vibrações inteiramente confinadas nas camadas de Si (Fig. VI.4). Neste caso, o modelo prediz para estruturas Ge_5Si_5 picos simétricos que não dependem do valor de n , e que são muito bem descritos pelo tratamento convencional [Schorer, 1994b] de cortar a relação de dispersão do Si *bulk* em pontos do espaço recíproco (espaço dos $\mathbf{q}$) dados por

$$\omega_A = \omega(q_\ell), \quad (\text{VI.1})$$

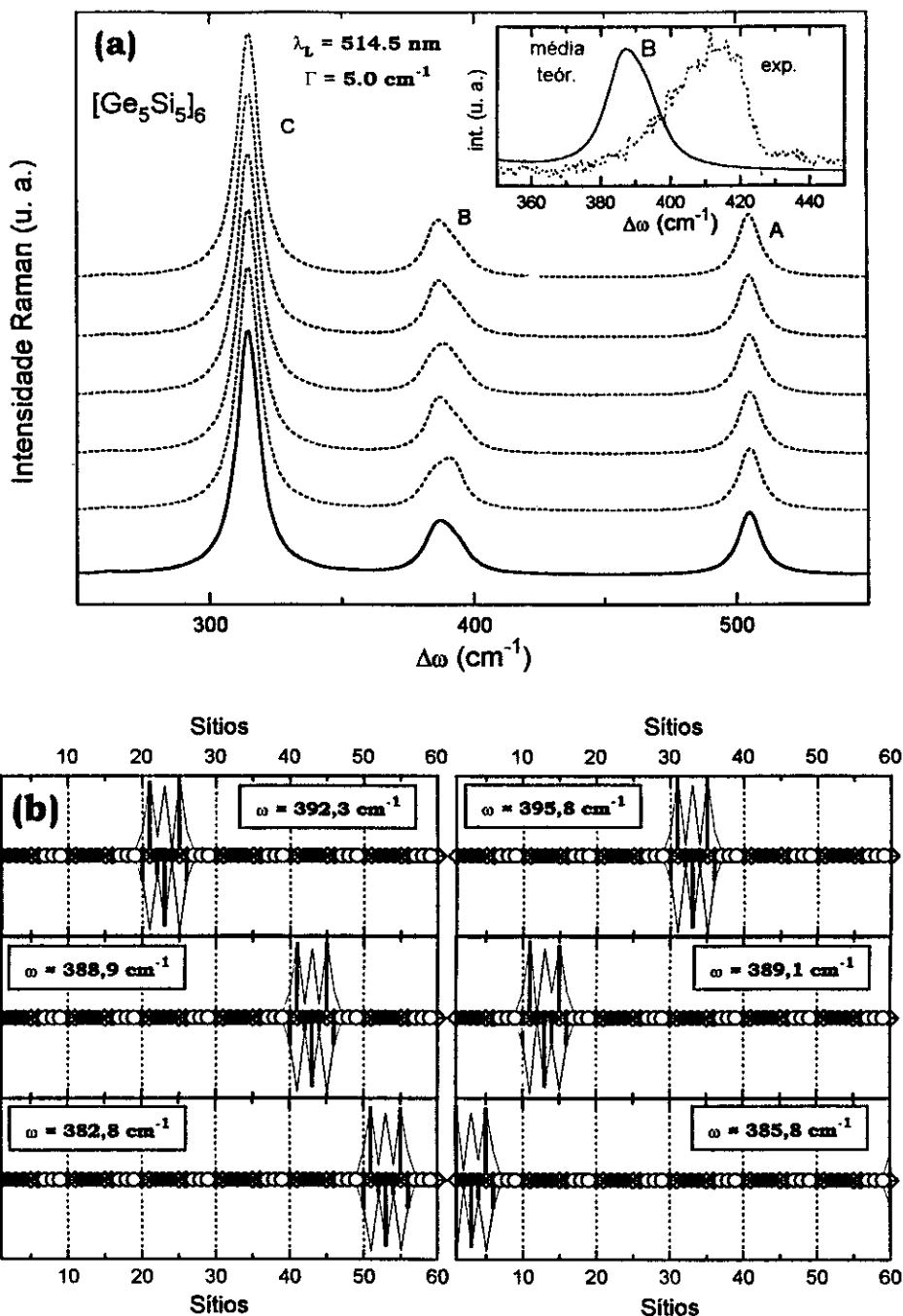


Figura VI.5 Simulação do espectro da região óptica para uma estrutura $(\text{Ge}_5\text{Si}_5)_6$ com interfaces com microrugosidades distribuída aleatoriamente em (a). As curvas pontilhadas são cinco escolhas aleatórias de rugosidade, enquanto a curva contínua é a média das cinco. O inset mostra em detalhe o pico B para esta última curva, comparando com o mesmo pico experimental (pontilhado). Em (b) as vibrações que dão origem ao pico B para uma das curvas pontilhadas de (a).

com

$$q_\ell = 4\pi \ell / [a_0 (m + \delta)], \tag{VI.2}$$

($\ell = 1, 2, 3, \dots$) onde a_0 é o parâmetro de rede, m é o número de monocamadas, δ representa a penetração do modo nas camadas adjacentes, e o sub-índice A, em ω , se refere ao pico A. Uma comparação do modelo da cadeia linear para a estrutura Ge_5Si_m para vários m 's, como previsto acima, é mostrado na Figura VI.6. Excelente concordância é obtida com $\delta = 0,65$, o que coincide com a visão convencional de modos ópticos confinados. O pico C é mais complicado, como veremos na próxima seção.

VI.3 Confinamento do Modo Ge-Ge

O ponto crucial a ser visto agora, é o de como o modelo da cadeia linear unidimensional descreve o efeito de confinamento da vibração Ge-Ge (pico C no espectro Raman). Como discutido anteriormente, este pico está

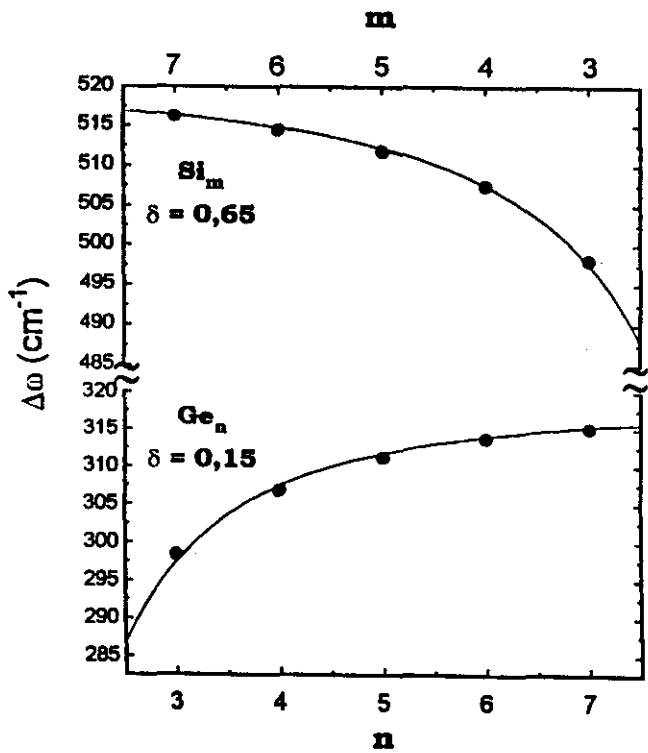


Figura VI.6 Valores das frequências para os picos A (superior) e C (inferior), como uma função das espessuras das camadas de Si (m) e Ge (n), respectivamente. As curvas contínuas são geradas pela Eq. VI.1 com os valores de δ indicados na figura.

principalmente confinado dentro da camada de Ge com um pequeno “vazamento” para as camadas de Si, onde ele se propaga como um modo acústico (Figuras VI.2 e VI.4). Em um cristal perfeito, este “vazamento” produzirá um efeito de interferência numa estrutura periódica Ge_nSi_m que causará uma forte variação (zig-zag) de ω_c como uma função de n ou m . O modelo da cadeia linear unidimensional reproduz esse comportamento, como reportado por **Dharma-wardana et al.**[Dharma-wardana, 1990]. Este zig-zag tem um comportamento periódico em m e n , que depende da razão entre as massas dos átomos constituintes[Dharma-wardana, 1990]. Tal comportamento é exemplificado na Figura VI.7, onde $\omega_c(m)$ é mostrado para várias estruturas Ge_5Si_m . Em uma situação real, nós esperamos que essas interferências possam ser destruídas pela presença dos planos de liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ nas interfaces (perda de coerência). Neste caso, $\omega_c(m)$ será aproximadamente independente de m , e assim, as oscilações calculadas pelo modelo podem ser tratadas como um artefato*. Afim de eliminar este

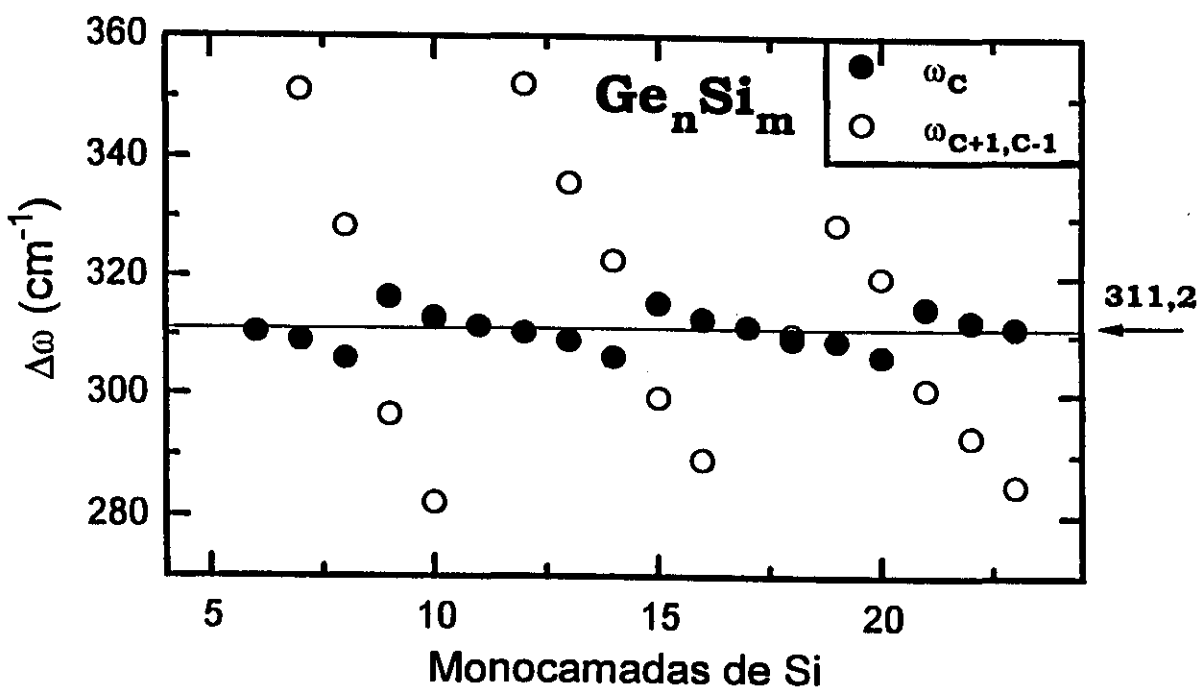


Figura VI.7 Frequência do pico C dos espectros Raman calculados (círculos fechados) e dos picos $C \pm 1$ (círculos abertos) para estruturas Ge_5Si_m para vários valores de m .

* Veja a nota de rodapé na pág. 58.

artefato[#] dos valores calculados para ω_c , examinamos a natureza e periodicidade desta oscilação com maiores detalhes. Na Figura VI.7 nós vemos que o padrão de oscilação se repete com um período $\Delta m = 6$. Na Figura VI.8 nós mostramos as vibrações que originam o pico C juntamente com dois ramos vizinhos (aqueles imediatamente acima e abaixo em energia) para um período completo em m . Comparando as Figuras VI.7 e VI.8, nós vemos que para muitos valores de m , dois desses modos são Raman ativos (ou C e C+1, ou C e C-1). As frequências destes modos são representados na Fig. VI.7, por círculos fechados para o modo C e por círculos abertos para o modo $C \pm 1$. Essas frequências oscilam em um padrão simétrico em torno de seu valor médio, qual seja, $\langle \omega_c \rangle = 311,2 \text{ cm}^{-1}$. Em cada período existe um único ponto (único m) para o qual o modo C é o único modo Raman ativo, cujo valor da frequência cai exatamente em cima da linha média encontrada anteriormente, ou seja, $\omega_c = 311,2 \text{ cm}^{-1}$ (veja a linha horizontal na Fig. VI.7). Após cada um desses pontos (com um único modo Raman ativo), o padrão se repete de forma que os dois modos Raman ativos competem empurrando um ao outro, tal que a média caia sobre a reta horizontal em $\omega_c = 311,2 \text{ cm}^{-1}$, gerando um *anticrossing* nos níveis de energia dos dois modos Raman ativos C e $C \pm 1$. Depois de $\Delta m = 6$, novamente apenas um modo Raman ativo (modo C), com frequência exatamente igual a $311,2 \text{ cm}^{-1}$, aparece. Este comportamento foi acompanhado de $m = 5$ até 50, ou seja, sobre mais de sete períodos, com uma exata reprodução. Os pontos com apenas um único modo Raman ativo ($m = 5, 11, 17, 23, \dots$) têm todos a mesma frequência $\omega_c = 311,2 \text{ cm}^{-1}$ e este é o valor médio das oscilações em cada período, $\langle \omega_c(m) \rangle$. Estes *anticrossings* são o resultado da simetria exata que é destruída pela microrrugosidade no caso tridimensional real. Então, a receita para eliminar esses artefatos[#] é encontrar este valor médio $\langle \omega_c \rangle$ para cada valor de n . Isto pode ser feito reproduzindo uma Figura VI.7 para cada valor de n , ou calculando $\omega_c(n, m)$ para os valores de m nos quais os picos vizinhos a C,

[#] Veja a nota de rodapé na pág. 58.

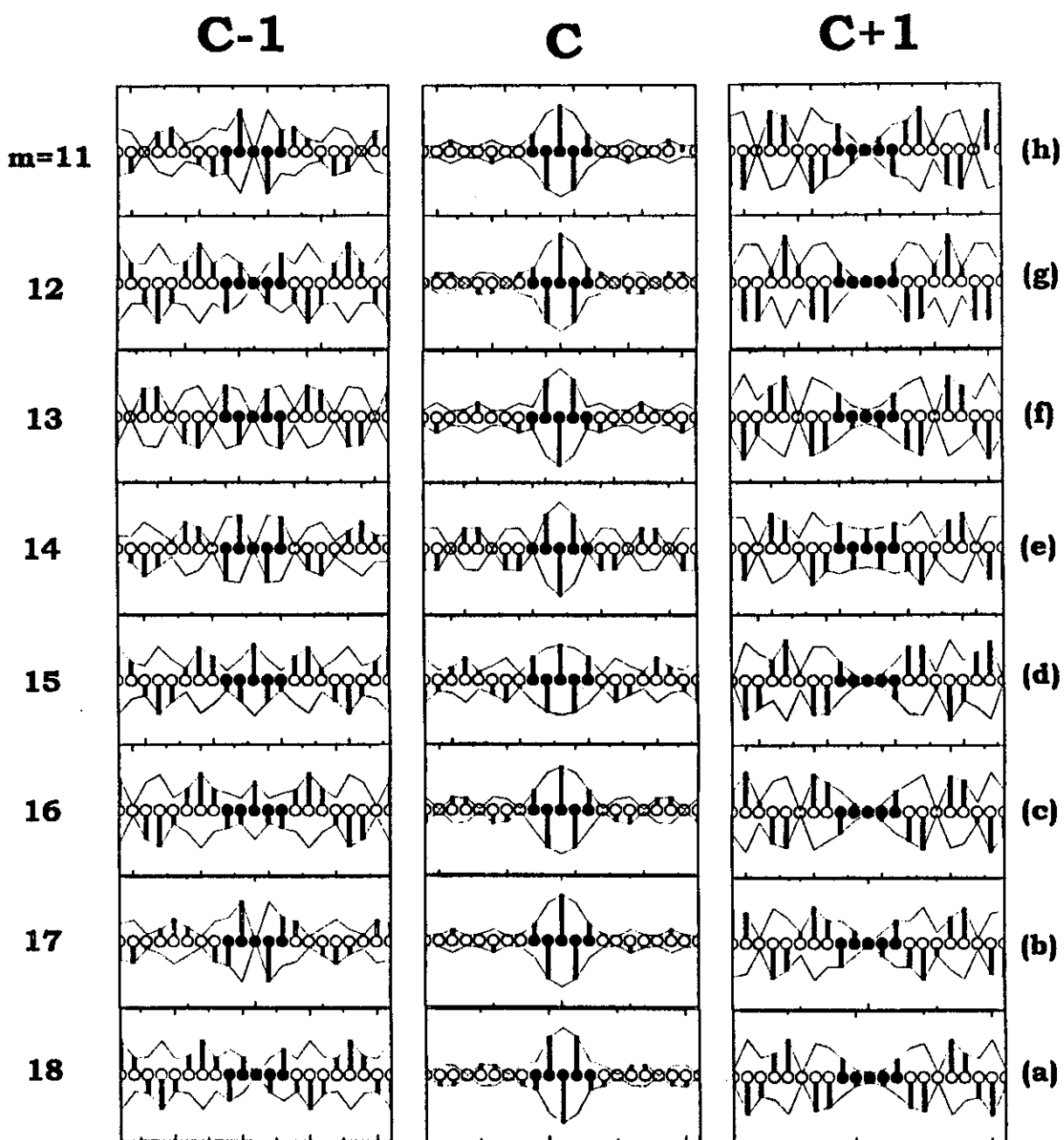


Figura VI.8 Deslocamentos atômicos dos modos normais de vibração correspondentes à linha C do espectro Raman (centro) e os vizinhos em frequência imediatamente superior (C+1, à direita) e inferior (C-1, à esquerda) para Ge_5Si_m para vários valores de m .

$C \pm 1$, não sejam Raman ativos, ou seja, o pico C seja o único modo Raman ativo.

As considerações de **Dharma-wardana et al.** [Dharma-wardana, 1990] sugerem que os átomos de Ge, por terem quase três vezes a massa do Si, possam ser equivalentes a três átomos de Si numa cadeia linear. Por esta regra, uma vez que a frequência média é encontrada para n_0 e m_0 , $\langle \omega_C(n_0) \rangle = \omega_C(n_0, m_0)$, como estes pontos estarão sobre a linha horizontal das frequências $\omega_C(n_0, m)$, os pontos equivalentes para outros valores de n serão: $\omega_C(n_0 \mp 1, m_0 \pm 3)$, $\omega_C(n_0 \mp 2, m_0 \pm 6)$, etc. Esta receita realmente funciona, e os valores de $\omega_C(n)$ encontrados com esta receita são mostrados para $3 \leq n \leq 7$, na parte inferior da Figura VI.6 (círculos fechados). As linhas nessa figura representam as frequências obtidas pelo método usual descrito pela Eq. VI.1 e Eq. VI.2, com δ como parâmetro ajustável. Nós podemos concluir desse resultado, mostrado na Fig. VI.6, que com $\delta = 0,15$ para o melhor ajuste do modo Ge-Ge (inferior), e com $\delta = 0,65$ para o melhor ajuste do modo Si-Si (superior), o mais confinado é aquele com menor δ , ou seja, o modo Ge-Ge (lembramos que o parâmetro δ representa o vazamento do modo nas camadas adjacentes).

VI.4 Seção de Choque Raman Ressonante do Modo Ge-Ge

A discussão da seção anterior mostra que, após contornarmos inevitáveis artefatos^{*}, o modelo da cadeia linear pode ser usado para descrever os resultados da presença de terraços nos espectros Raman de superredes Ge_nSi_m . Em uma amostra real contendo vários terraços, a intensidade Raman será obtida como uma superposição de picos localizados nos vários terraços. Assim, nós podemos escrever a intensidade Raman como

$$I_C(\omega_C(n), \omega) = \sum_n n \alpha_n(\omega_L) L(\omega, \omega_C(n), \Gamma_n), \quad (VI.3)$$

^{*} Veja a nota de rodapé na pág. 58.

com a forma de linha usual Lorentziana

$$L(\omega, \omega_C(n), \Gamma_n) = \frac{\Gamma_n}{[\omega - \omega_C(n)]^2 + \Gamma_n^2} \quad (\text{VI.4})$$

onde ω é a frequência Raman, ω_L é a frequência do laser incidente, $\omega_C(n)$ é a frequência do fônon Ge-Ge confinado no terraço de largura n , Γ_n é seu alargamento homogêneo. O fator n vem do efeito volume, ou seja, terraços mais largos têm maior contribuição na intensidade Raman, que é diretamente proporcional a sua largura n , $\alpha_n(\omega_L)$ contém a parte ressonante da seção de choque Raman para o éxciton confinado dentro do terraço de largura n .

Nós supomos que o alargamento de linha é dominado pela rugosidade de curto alcance das interfaces Ge/Si, que faz Γ_n maior para menores n 's. Uma vez que a fração de Ge tomada por essa microrugosidade é maior para menores n 's. Um ajuste para um espectro Raman representativo é mostrado na Figura VI.9. Onde nós usamos apenas três terraços com $n = 3, 4$, e 5 , e Γ_3

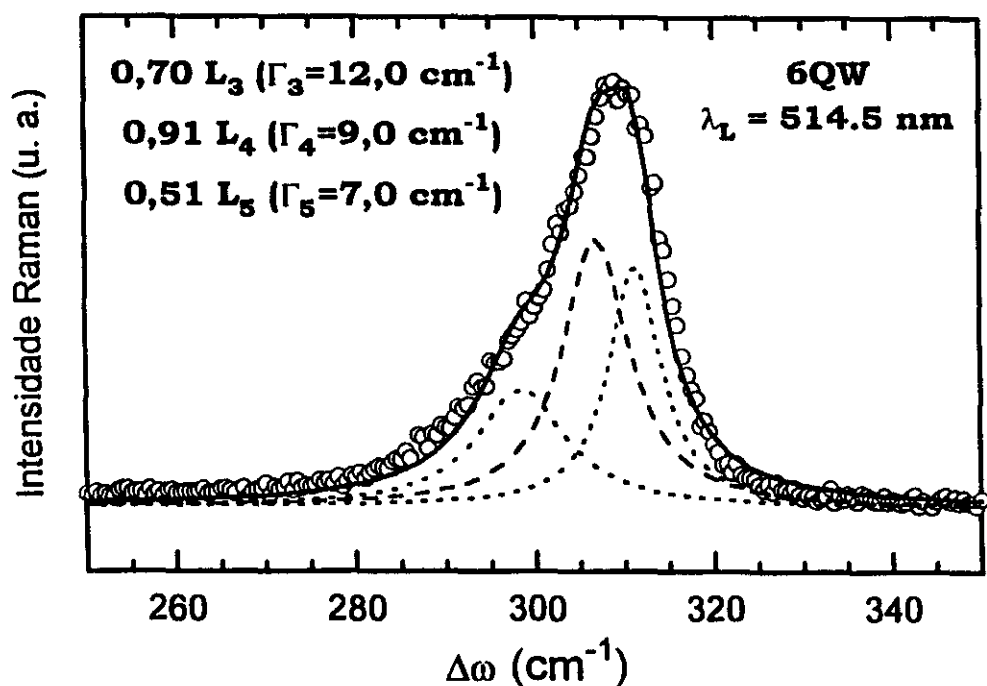


Figura VI.9 Ajuste do pico C da amostra 6QW utilizando a Eq. VI.3 e terraços com $n = 3, 4, 5$. A linha sólida é o ajuste total, as linhas pontilhadas são as contribuições de cada terraço, e os círculos abertos são os dados experimentais.

: $\Gamma_4 : \Gamma_5$ na razão aproximada de 5 : 4 : 3, com os valores de $\omega_c(n)$ da Figura VI.7. O ajuste obtido é excelente. Estes mesmos ajustes foram repetidos para os vários espectros da mesma amostra para diversas frequências dos lasers utilizados no intervalo de $1,92 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 2,7 \text{ eV}$.

Os valores de $\alpha_n(\omega_L)$ obtidos pelo ajuste acima são mostrados na Figura VI.10, para cada largura de terraço. As linhas sólidas são ajustes de mínimos quadrados com Lorentzianas, cujas posições em frequências são as energias e as larguras são os inversos dos tempos de vida do éxciton para cada terraço. Esses valores, E_{exc} e Γ_{exc} , são listados na Tabela VI.1. Não somente o ajuste é bom (Fig. VI.10) mas também os resultados são consistentes com a hipótese, feita fenomenologicamente no Capítulo IV, da ressonância seletiva por éxcitons confinados em diferentes terraços. Esta consistência é confirmada pelo comportamento de E_{exc} e Γ_{exc} em função de n ,

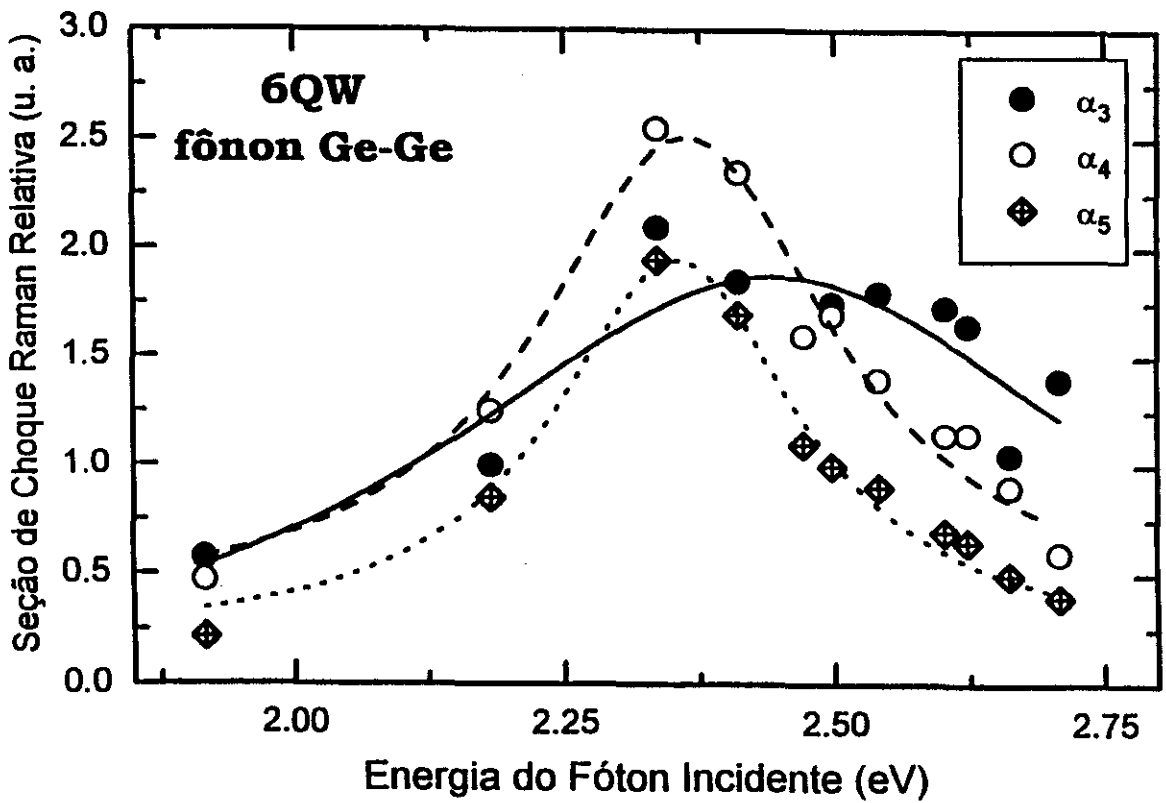


Figura VI.10 Seção de choque Raman [$\alpha_n(\omega_L)$ da Eq. VI.3] em função da $\hbar\omega_L$ para terraços diferentes: $n = 3$ (círculos fechados), $n = 4$ (círculos abertos) e $n = 5$ (diamantes).

Tabela VI.1 Valores de energia e largura (inverso da vida média) do éxciton confinado em cada terraço (n) obtidos do ajuste da Fig. VI.10, comparados com cálculos de função envelope para a transição E_0 [buraco pesado (hh)].

n	Ajuste Experimental		E_0 (eV) hh
	E_{exc} (eV)	Γ_{exc} (eV)	
3	2,44	0,77	3,04
4	2,36	0,34	2,72
5	2,35	0,28	2,43
6	-	-	2,18
7	-	-	1,93

ou seja, $E_{exc}(n)$ e $\Gamma_{exc}(n)$ aumentam quando n diminui. O primeiro é uma consequência de um maior confinamento para menores n 's, e o segundo reflete a maior influência relativa da microrrugosidade em terraços mais estreitos, que reduz o tempo de vida do éxciton.

Finalmente, fazemos uma comparação entre os valores obtidos no Raman ressonante para $E_{exc}(n)$ e aqueles calculados para heteroestruturas Ge_nSi_m , com $n + m = 10$, para diferentes valores de n . Este cálculo é feito pelo método da função envelope e inclui os efeitos de não parabolicidades[Kane, 1966]. Este tipo de cálculo mostrou-se adequado para superredes de camadas grossas de Ge/Ge_xSi_{1-x} [Rodrigues, 1992] e foi também aplicado com sucesso a superredes Ge_nSi_m [Rodrigues, 1993b]. Na última coluna da Tabela VI.1 listamos os valores da transição interbanda E_0 para o buraco pesado (hh). A predição do modelo quase coincide, dentro do erro experimental ($\pm 0,2 \Gamma$), com o valor de E_{exc} obtido do ajuste da Fig. VI.10 para $n = 5$. À medida que a largura da camada de Ge diminui, porém, os valores obtidos do ajuste experimental crescem muito mais lentamente do que a previsão teórica para uma transição tipo E_0 . Isto é mostrado na Figura VI.11, onde a linha sólida representa o valor da transição E_0 calculada para

os diversos valores de n e os círculos fechados são os valores de E_{exc} obtidos do ajuste da Fig. VI.10 e listados na Tabela VI.1. A divergência entre os pontos experimentais e a previsão teórica reforça hipótese de que a transição confinada nas camadas de Ge, que são responsáveis pela ressonância na seção de choque Raman do pico C, não se originam nas transições tipo E_0 do Ge *bulk*. Assim sendo, nossa conclusão reforça a identificação da transição responsável por esta ressonância como proveniente de estados eletrônicos tipo E_1 do Ge *bulk*, o que confirma nossas conclusões anteriores [Rodrigues, 1993d; Araújo Silva, 1994].

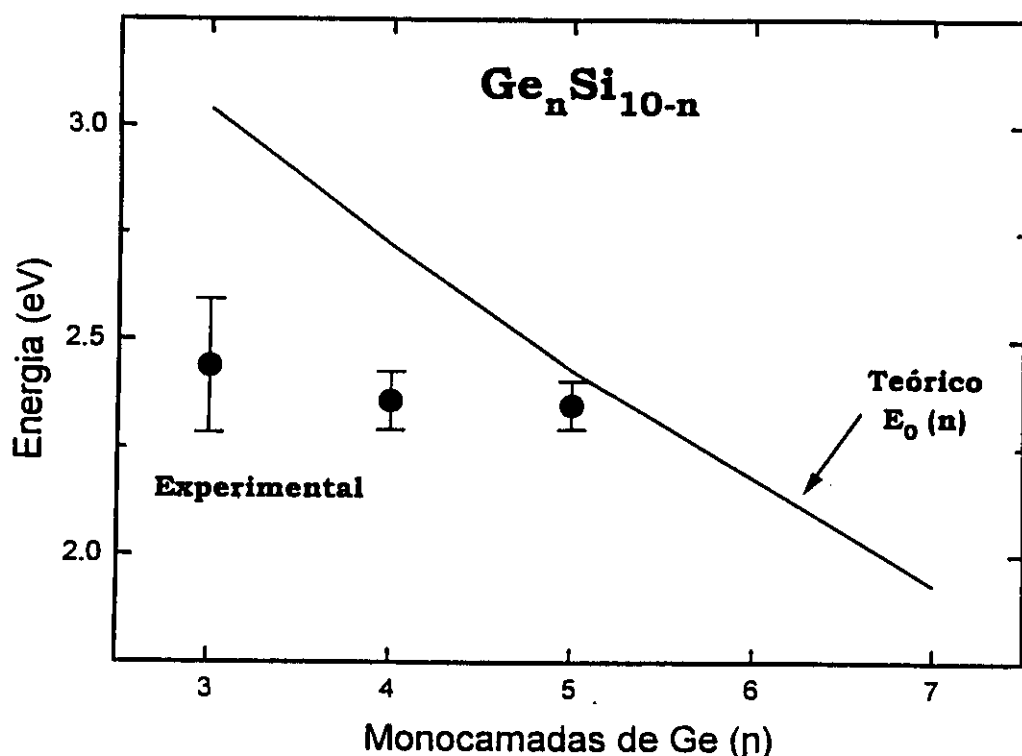


Figura VI.11 Comparação das energias $E_0(n)$ calculados pelo modelo de função envelope (curva sólida) com as energias de transições obtidas do ajuste dos resultados experimentais de Raman ressonante (Fig. VI.10 e Tab. VI.1).

CAPÍTULO VII

Conclusões Gerais

Neste Capítulo faremos um resumo geral de nosso trabalho e um apanhado das principais conclusões obtidas, que são enumeradas abaixo.

(1) Efetuamos medidas de espalhamento Raman e Raman ressonante numa ampla região do espectro (de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ até $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) que abrange diversas vibrações das estruturas complexa $[(\text{Ge}_n\text{Si}_m)_{N-1}\text{Ge}_n\text{Si}_m]_P$.

(2) Implementamos um modelo teórico simples (cadeia linear unidimensional com interações de até segundos vizinhos, com o modelo de *bond-polarizabilities* para gerar as intensidades Raman) que permite estudar as diversas partes do espectro e relacionar as vibrações normais confinadas em diversas porções da microestrutura complexa descrita acima, com os picos observados experimentalmente. O modelo apresenta uma descrição coerente do espectro experimental, dividindo-o em três regiões distintas:

(2.i) Baixas frequências ($\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$): produzido por vibrações acústicas “dobradas” pela superperiodicidade $D [= M + n + (n + m)(N-1)]$. Isto serviu para caracterizar esta superperiodicidade usando o espectro Raman.

(2.ii) Região intermediária ($100 \text{ cm}^{-1} < \omega < 250 \text{ cm}^{-1}$): Um pico característico de uma superrede infinita Ge_nSi_m , vindo do dobramento dos fônons acústicos do Ge e Si na mini zona definida pela menor periodicidade $d (= n + m)$. O resultado mais notável é que este efeito de uma superrede infinita é observado mesmo quando o número de repetições da unidade Ge_nSi_m é de apenas três.

(2.iii) Altas frequências ($\omega > 250 \text{ cm}^{-1}$): Nesta região o espectro pode ser derivado de vibrações ópticas das ligações Ge-Ge, Ge-Si, e Si-Si, e estão confinadas na parte Ge_nSi_m superestrutura, de forma que é indiferente calcular o espectro utilizando uma superrede infinita Ge_nSi_m ou a estrutura real sob estudo.

(3) O estudo do espectro Raman da região óptica revela a existência de ressonâncias na seção de choque Raman do pico Ge-Ge (C), que não aparecem no pico das vibrações Si-Si (A). Isto é interpretado supondo que as vibrações atômicas que geram o pico C estão confinadas nas camadas de Ge, o que nos leva a concluir que as transições ópticas que dão origem à ressonância observada são produzidas por transições entre estados eletrônicos também confinados nestas camadas. Com esta evidência somente resta dúvida sobre a ligação entre estas transições nas superredes e os estados eletrônicos do Ge *bulk* que as originam. Evidências conflitantes atribuem isto tanto a transições do tipo E_1 com confinamento fraco, como a transições do tipo E_0 com confinamento forte.

(4) O estudo do pico C em nossas amostras leva a resultados curiosos. Contrário à previsão teórica, este pico aparece nas amostras, com diferentes valores de N , com frequências e formas de linha diferentes. Mais curioso ainda na amostra com $N = 6$, tanto a posição do pico quanto a forma de linha mudam ao variar a frequência do laser incidente utilizado para obter os espectros. Isto é qualitativamente interpretado como evidência da existência de dois tipos de rugosidades nas interfaces das amostras:

(4.i) Rugosidade de curto alcance: A interdifusão de átomos de Si e Ge através da interface faz aparecer planos, em ambos os lados do plano interfacial, onde átomos de Si e Ge se alternam aleatoriamente. Estes planos podem ser considerados como uma camada muito fina (~ 2 monocamadas) de liga Ge_xSi_{1-x} . Esta rugosidade tem dimensão lateral da ordem atômica.

(4.ii) Rugosidade de longo alcance: dentro de uma mesma camada, a formação de terraços caracterizados por diferentes espessuras (n) e de dimensão lateral igual ou maior do que o raio excitônico.

As suposições acima [(4.i) e (4.ii)] explicam as mudanças de forma de linha como ressonâncias seletivas com os éxcitons localizados em terraços de larguras diferentes.

(5) O modelo teórico é utilizado para explicar quantitativamente as conclusões do item anterior (4). Para isso é necessário analisar criticamente os resultados deste modelo simples, comparando as suas previsões com

aquelas produzidas por modelos mais sofisticados e mais realistas. Esta comparação nos permitiu eliminar artefatos produzidos pelas simetrias exatas do nosso modelo que não existe nas amostras reais. Uma vez corrigidas estas distorções, podemos reproduzir quantitativamente os resultados de Raman ressonante.

(6) Dos ajustes feitos com o modelo, confirmamos a existência de terraços e obtemos uma visão coerente e autoconsistente dos resultados experimentais. Estes resultados permitem-nos estimar as energias de confinamento para o éxciton que participa da ressonância em função da largura do terraço. Comparando estes resultados com cálculos utilizando a teoria de função envelope para uma transição do tipo E_0 , vemos que as energias de confinamento experimentais ficam muito inferiores àqueles calculadas. Assim, concluímos que é muito improvável que este tipo de transição óptica seja aquela responsável pela ressonância observada no pico C. Por eliminação, isto nos permite concluir que os estados eletrônicos envolvidos nesta transição estão associados às transições do tipo E_1 do Ge *bulk*, como tinha sido sugerido, com base em evidências empíricas, em nossos trabalhos anteriores.

Finalmente, como perspectiva futura sugerimos o desenvolvimento de um modelo teórico mais realista, do tipo supercubo, para estudar outras polarizações neste tipo de material em direções cristalográficas diferentes daquela de crescimento.

REFERÊNCIAS

- [Aers, 1989] G. C. Aers, M. W. C. Dharma-wardana, G. P. Schwartz, e J. Bevk, *Phys. Rev. B* **39**, 1092 (1989).
- [Alonso, 1989a] M. I. Alonso, M. Cardona, e G. Kanellis, *Solid State Commun.* **69**, 479 (1989).
- [Alonso, 1989b] M. I. Alonso, F. Cerdeira, D. Niles, e M. Cardona, *J. Appl. Phys.* **66**, 5645 (1989).
- [Araújo Silva, 1994] M. A. Araújo Silva, P. A. M. Rodrigues, F. Cerdeira, e J. C. Bean, em *Proceedings of 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors*, ed. por D. J. Lockwood, (World Scientific, Singapore, 1994), pág. 1540.
- [Araújo Silva, 1995] M. A. Araújo Silva, E. Ribeiro, P. A. Schulz, F. Cerdeira, e J. C. Bean, submetido ao *J. of Raman Spectroscopy*.
- [Asami, 1990] K. Asami, K. Miki, K. Sakamoto, e S. Gonda, *Jap. J. of Appl. Phys.* **29**, L 381 (1990).
- [Asami, 1992] K. Asami, K. Miki, K. Sakamoto, e S. Gonda, *J. of Electronic Materials* **21**, 223 (1992).
- [Aspnes, 1980] D. E. Aspnes, em *Handbook on Semiconductors*, ed. por T. S. Moss (North-Holland, New York, 1980), pág. 109.
- [Baroni, 1987] S. Baroni, P. Giannozzi, e A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [Born, 1954] M. Born, e K. Huang, em *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, London, 1954), pág. 368.
- [Brafman, 1995] O. Brafman, M. A. Araújo Silva, F. Cerdeira, R. Manor, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B* **51**, 17800 (1995).
- [Cardona, 1969] M. Cardona, em *Modulation Spectroscopy, Solid State Physics*, suppl. 11, ed. por Seitz e Turnbull (Academic Press, New York, 1969).
- [Cardona, 1975] M. Cardona (ed.), em *Light Scattering in Solids, Topics in Applied Physics*, vol. 8 (Springer-Verlag, Berlin, 1975).

- [Cardona, 1982] M. Cardona, em *Ligth Scattering in Solids II, Topics in Applied Phys.*, vol. 50, ed. por M. Cardona e G. Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1982), pág. 19.
- [Cerdeira, 1985] F. Cerdeira, A. Pinczuk, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B* **31**, 1202 (1985).
- [Cerdeira, 1989] F. Cerdeira, M. I. Alonso, D. Niles, M. Garriga, M. Cardona, E. Kasper, e H. Kibbel, *Phys. Rev. B* **40**, 1361 (1989).
- [Colvard, 1980] C. Colvard, R. Merlin, M. V. Klein, e A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 298 (1980).
- [Colvard, 1985] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, e A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **31**, 2080 (1985).
- [Dafesh, 1990] P. A. Dafesh, V. Arbet-Engels, e K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1489 (1990).
- [Dafesh, 1992] P. A. Dafesh, e K. L. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 1712 (1992).
- [de Gironcoli, 1992a] S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **46**, 2412 (1992).
- [de Gironcoli, 1992b] S. de Gironcoli, e S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1959 (1992).
- [de Gironcoli, 1993] S. de Gironcoli, E. Molinari, R. Schorer, e G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **48**, 8959 (1993).
- [de Gironcoli, 1994] S. de Gironcoli, e E. Molinari *Solid-State Electronics* **37**, 621 (1994).
- [Dharma-wardana, 1990] M. W. C. Dharma-wardana, G. C. Aers, e J. -M. Baribeau, *Phys. Rev. B* **41**, 5319 (1990).
- [Dharma-wardana, 1993] M. W. C. Dharma-wardana, P. X. Zhang e D. J. Lockwood, *Phys. Rev. B* **48**, 11960 (1993).
- [Eberl, 1991] K. Eberl, W. Egscheider, e G. Abstreiter, *J. Crystal Growth* **111**, 882 (1991).
- [Esaki, 1969] L. Esaki, e R. Tsu, *IBM Research Note*, RC-2418 (1969).
- [Falter, 1988] C. Falter, *Physics Rep.* **164**, 1 (1988).
- [Ferhat, 1994] M. Ferhat, A. Zaoui, B. Khelifa, e H. Aourag, *Solid State Commun.* **91**, 407 (1994).

- [Fasolino, 1991] A. Fasolino, E. Molinari, e A. Qteish, em *Condensed Systems of Low Dimensionality*, ed. por J. L. Beeby et al. (Plenum, New York, 1991), pág. 495.
- [Freeouf, 1990] J. L. Freeouf, J. C. Tsang, L. K. LeGoues, e S. S. Iyer, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 315 (1990).
- [Friess, 1990] E. Friess, E. Eberl, U. Menczigar, e G. Abstreiter, *Solid State Commun.* **73**, 203 (1990).
- [Froyen, 1987] S. Froyen, D. M. Wood, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **36**, 4547 (1987).
- [Froyen, 1988] S. Froyen, D. M. Wood, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **37**, 6893 (1988).
- [Gammon, 1991] D. Gammon, B. V. Shamabrook, e D. S. Katzer, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1547 (1991).
- [Gell, 1988] M. Gell, *Phys. Rev. B* **38**, 7535 (1988).
- [Ghanbari, 1989] R. A. Ghanbari, e G. Fasol, *Solid State Commun.* **70**, 1025 (1989).
- [Giannozzi, 1991] P. Giannozzi, S. de Girocoli, P. Pavone, e S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [Gnutzmann, 1974] U. Gnutzmann, K. Clausecker, *Appl. Phys.* **3**, 9 (1974).
- [He, 1988] J. He, B. Djafari-Rouhan, e J. Sapriel, *Phys. Rev. B* **37**, 4086 (1988).
- [He, 1989] J. He, J. Sapriel, e R. Azoulay, *Phys. Rev. B* **40**, 1121 (1989).
- [Hull, 1991] R. Hull, e J. C. Bean, em *Strained-layer superlattices: Material, Science and Technology*, da coleção *Semiconductors and Semimetals*, vol. 33, ed. por T. P. Pearsall, (Academic Press, New York, 1991), pág. 1.
- [Hybertsen, 1987] M. S. Hybertsen, e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **36**, 9683, (1987).
- [Jaros, 1990] M. Jaros, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 2, ed. por T. P. Pearsall, (Academic Press, New York, 1990), pág. 175.

- [Jusserand, 1989] B. Jusserand, e M. Cardona, em *Light Scattering in Solids V*, ed. por M. Cardona, e G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1989), pág. 49.
- [Kane, 1966] O. Kane, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 1, ed. por R. K. Willardson e A. C. Beer (Academic Press, New York, 1966), pág. 75.
- [Kanellis, 1986] G. Kanellis, *Solid State Commun.* **58**, 93 (1986).
- [Kasper, 1991] E. Kasper, e F. Schäffler, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 33, ed. por T. P. Pearsall, (Academic Press, New York, 1991), pág. 223.
- [Kunc, 1981] K. Kunc, e R. M. Martin, *J. de Physique*, **C6**, 649 (1981).
- [Kunc, 1982] K. Kunc, e R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 406 (1982).
- [L & B, 1982] Landoldt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tecnology, New Series, Semiconductors: Phys. of Group IV Elements and III-V Compounds*, vol. 17a (Springer, Berlin, 1982).
- [Lockwood, 1987] D. J. Lockwood, M. W. C. Dharma-wardana, J. -M. Baribeau, e D. C. Houghton, *Phys. Rev. B* **35**, 2243 (1987).
- [Mazzacurati, 1988] V. Mazzacurati, P. Benassi, e G. Ruocco, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **21**, 798 (1988).
- [Menczigar, 1993] U. Menczigar, G. Abstreiter, J. Olajos, H. Grimmeiss, H. Kibbel, H. Presting, e E. Kasper, *Phys. Rev. B* **47**, 4099 (1993).
- [Merz, 1977] J. L. Merz, A. S. Barker, Jr., A. C. Gossard, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 117 (1977).
- [Molinari, 1986] E. Molinari, A. Fasolino, e K. Kunc, *Superlattices and Microstructures* **2**, 397 (1986).
- [Pearsall, 1986] T. P. Pearsall, F. H. Pollak, J. C. Bean, e R. Hull, *Phys. Rev. B* **33**, 6821 (1986).
- [Pearsall, 1987] T. P. Pearsall, J. Bevk, L. C. Feldman, J. M. Bonar, J. P. Manneats, e A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 729 (1987).
- [Pearsall, 1989a] T. P. Pearsall, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 551 (1989).

- [Pearsall, 1989b] T. P. Pearsall, J. M. Vandenberg, R. Hull, e J. M Bonar, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2104 (1989).
- [Pearsall, 1989c] T. P. Pearsall, J. Bevk, J. C. Bean, J. P. Mannaerts, e A. Ourmazd, *Phys. Rev. B* **39**, 3741 (1989).
- [People, 1987] R. People, e S. A. Jackson, *Phys. Rev. B* **36**, 1310 (1987).
- [Pilla, 1994] O. Pilla, V. Lemos, e M. Montagna, *Phys. Rev. B* **50**, 11854 (1994).
- [Qteish, 1990] A. Qteish, e E. Molinari, *Phys. Rev. B* **42**, 7090 (1990).
- [Renucci, 1971] M. A. Renucci, J. B. Renucci, e M. Cardona, em *Proceedings of the Conference on Light Scattering in Solids*, ed. por M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1971), pág. 326.
- [Richter, 1987] E. Richter, e D. Strauch, *Solid State Commun.* **64**, 867 (1987).
- [Rodrigues, 1992] P. A. M. Rodrigues, F. Cerdeira, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B* **46**, 15263 (1992).
- [Rodrigues, 1993a] P. A. M. Rodrigues, *Tese de Doutorado*, UNICAMP (1993).
- [Rodrigues, 1993b] P. A. M. Rodrigues, F. Cerdeira, M. Cardona, E. Kasper, e H. Kibbel, *Solid State Commun.* **86**, 637 (1993).
- [Rodrigues, 1993c] P. A. M. Rodrigues, M. A. Araújo Silva, F. Cerdeira, e J. C. Bean, *Brasilian J. of Phys.* **24**, 242 (1994).
- [Rodrigues, 1993d] P. A. M. Rodrigues, M. A. Araújo Silva, F. Cerdeira, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B*, **48**, 18024 (1993).
- [Rytov, 1956] S. M. Rytov, *Akust. Zh.* **2**, 71 (1956)[*Sov. Phys.-Acoust.* **2**, 68 (1956)].
- [Sapriel, 1988] J. Sapriel, J. He, B. Djafari-Rouhan, R. Azoulay, e F. Mollot, *Phys. Rev. B* **37**, 4099 (1988).
- [Schmid, 1991] U. Schmid, N. E. Christensen, M. Alouani, e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **43**, 14 597 (1991).

- [Schmid, 1992] U. Schmid, J. Humlicek, F. Lukes, M. Cardona, H. Presting, H. Kibbel, E. Kasper, K. Eberl, W. Wegscheider, e G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **45**, 6793 (1992).
- [Schorer, 1994a] R. Schorer, G. Abstreiter, H. Kibbel, e H. Presting, *Phys. Rev. B* **50**, 18211 (1994).
- [Schorer, 1994b] R. Schorer, G. Abstreiter, S. de Gironcoli, H. Kibbel, e E. Kasper, *Solid-State Electronics* **37**, 757 (1994).
- [Shorer, 1995] R. Schorer, G. Abstreiter, H. Kibbel, H. Presting, C. Tserbak, e G. Theodorou, *Solid State Commun.* **93**, 1025 (1995).
- [Schulman, 1985] J. N. Schulman, e Y. C. Chang, *Phys. Rev. B* **31**, 2056 (1985).
- [Schwartz, 1989] G. P. Schwartz, M. S. Hybertsen, J. Bevk, R. G. Nuzzo, J. P. Mannaerts, G. J. Gualtieri, *Phys. Rev. B* **39**, 1235 (1989).
- [Smith, 1990] D. L. Smith, e C. Mailhot, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 173 (1990).
- [Srivastava, 1990] G. P. Srivastava, em *The Physics of Phonons*, (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- [Sui, 1993] Z. Sui, e I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **48**, 17938 (1993).
- [Tsu, 1972] R. Tsu, e S. S. Jha, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 16 (1972).
- [Tsang, 1989] J. C. Tsang, S. S. Iyer, J. A. Calise, e B. A. Ek, *Phys. Rev. B* **40**, 5886 (1989).
- [Wang, 1988] Z. J. Wang, D. S. Jiang, e K. Ploog, *Solid State Commun.* **65**, 661 (1988).
- [Yin, 1982] M. T. Yin, e M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **25**, 4317 (1982).
- [Yin, 1991] Y. Yin, D. Yan, F. H. Pollak, M. S. Hybertsen, J. M. Vandenberg, e J. C. Bean, *Phys. Rev. B* **44**, 5955 (1991).
- [Yip, 1984] K. Yip, e Y. C. Chang, *Phys. Rev. B* **30**, 7037 (1984).
- [Zachai, 1990] R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter, E. Kasper, e H. Kibbel, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1055 (1990).
- [Zhu, 1987] B. Zhu, e K. A. Chao, *Phys. Rev. B* **36**, 4906 (1987).
- [Zi, 1990a] J. Zi, K. Zhang, e X. Xie, *Phys. Rev. B* **41**, 12862 (1990).

- [Zi, 1990b] J. Zi, K. Zhang, e X. Xie, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 6239 (1990).
- [Zi, 1993] J. Zi, K. Zhang, e X. Xie, *Phys. Rev. B* **47**, 9937 (1993).
- [Zi, 1995] J. Zi, W. Ludwig, K. Zhang, e X. Xie, *Phys. Rev. B* **51**, 7886 (1995).
- [Zucker, 1984] J. E. Zucker, A. Pinczuck, D. Chemla, A. Gossard, e W. Wiegmann, *Phys. Rev. B* **29**, 7065 (1984).