

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Interação plasmon-fônon LO em superredes
semicondutoras*

Ariano De Giovanni Rodrigues

São Carlos
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Interação plasmon-fônon LO em superredes
semicondutoras*

Ariano De Giovanni Rodrigues

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos,
como parte dos requisitos para a obtenção do Tí-
tulo de Doutor em Ciências.

Orientador:

Prof^o. Dr^o. José Claudio Galzerani

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R691ip

Rodrigues, Ariano De Giovanni.

Interação plasmon-fônon LO em superredes
semicondutoras / Ariano De Giovanni Rodrigues. -- São
Carlos : UFSCar, 2008.
70 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2008.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Super redes. 3.
Interação plasmon-fônon. 4. Minibanda. I. Título.

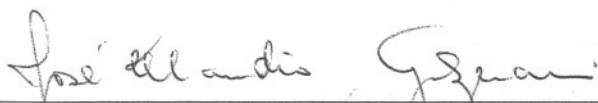
CDD: 535.846 (20^a)

Ariano De Giovanni Rodrigues

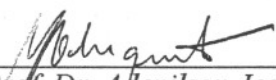
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovada em 07 de Outubro de 2008.

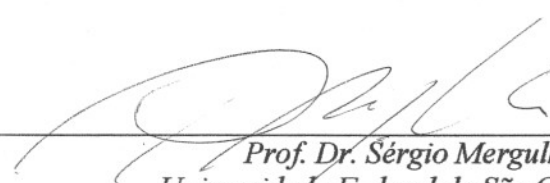
BANCA EXAMINADORA



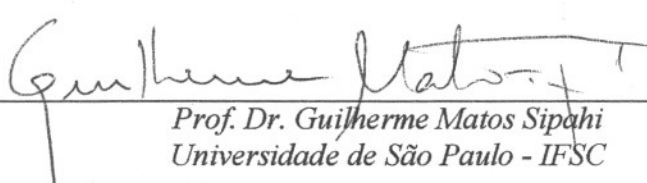
Prof. Dr. José Cláudio Galzerani (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



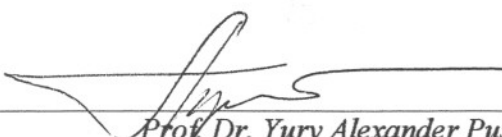
Prof. Dr. Adenilson José Chiquito
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Sérgio Mergulhão
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi
Universidade de São Paulo - IFSC



Prof. Dr. Yury Alexander Pusep
Universidade de São Paulo - IFSC

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Dr. Wilson Rodrigues e
Magda Ferraresi De Giovanni Rodrigues; à Lidiane e Pê;
aos meus irmão Cristiano e Minão
e aos meus amigos de sempre.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Claudio Galzerani pela oportunidade, pela paciência e pela maestria na condução deste e de outros trabalhos.

Ao prof. Dr. Yuri Alexander Pusep pelos ensinamentos e discussões a respeito dos trabalhos presentes e dos vindouros.

À prof^a. Dr^a. Odila Florêncio pelos ensinamentos acadêmicos e profissionais.

Aos professores e colegas do Laboratório de semicondutores pelas ajudas e pelo convívio.

Às agencias de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo das vibrações ópticas em superredes InGaAs/InP e em superredes GaAs/AlGaAs. As superredes InGaAs/InP crescidas com diferentes períodos foram analisadas através da obtenção de espectros Raman polarizados. Em virtude dos defeitos estruturais das camadas constituintes das superredes as regras de seleção Raman esperadas não foram observadas. À medida que o período das superredes diminui, além do modo longitudinal óptico (LO) originado nas barreiras apresentar um considerável deslocamento para maiores valores de energia, as regras de seleção Raman previstas para esse modo vibracional passam a ser respeitadas. Esses efeitos dão indícios da presença do modo acoplado plasmon-fônon LO, que pode ser atribuído à formação de uma estrutura de minibanda no espectro de energia dos elétrons. Análises quantitativas mostraram que o aparecimento das regras de seleção nas superredes de períodos menores deve-se ao aumento significativo do comprimento de correlação dos modos acoplados em comparação com o do fônon longitudinal óptico. As superredes GaAs/AlGaAs estudadas foram crescidas com diferentes níveis de desordem. As superredes com menores parâmetros de desordem também apresentam acoplamento entre plasmon vertical e o fônon LO das barreiras. As análises das formas das linhas dos espectros das superredes com maiores parâmetros de desordem permitiram-nos obter a constante de amortecimento do plasmon, provando que, neste caso, o plasmon apresenta um comportamento superamortecido que acarreta o desacoplamento entre o plasmon e fônon LO. Este trabalho mostra, pela primeira vez, um sistema no qual pode-se controlar o processo de interação plasmon-fônon LO, mudando do regime acoplado para o desacoplado, através da variação do nível de desordem. Graficando o comprimento de correlação do modo acoplado tipo A1As e as constantes de amortecimento de plasmon em função do parâmetro de desordem, pudemos traçar algumas conclusões a respeito da transição entre as fases acoplada e desacoplada e também obter o comportamento da relaxação do plasmon em função da desordem.

Abstract

This work presents a Raman investigation of the optical vibrations in highly doped InGaAs/InP and GaAs/AlGaAs superlattices (SL's). The InGaAs/InP SL's grown with different periods were analyzed using polarized Raman techniques. No Raman selection rules were found in the long period InGaAs/InP SL's due to the structural defects in the bulk materials constituting the layers. With the decrease of the SL period the selection rules emerges and considerable blue shift of the longitudinal optical mode originated in the barriers were observed, as a manifestation of the coupled plasmon-LO phonon vibrations propagating along the growth axis. The observed effect can be attributed to the formation of the miniband electron energy structure. A quantitative analysis showed that the selection rules noticed in the longitudinal optical vibrations of the short period SL's occur due to the increasing of the coherence length of the coupled modes with respect to the coherence length of the optical phonon. The GaAs/AlGaAs SL's studied were growth with different disorder strengths. In weakly disordered SL's we also observed the coupling between the vertical plasmon and the longitudinal optical phonons of the barriers. The lineshape analysis of the spectra measured in the strongly disordered SL's allowed us to obtain the plasmon damping constant, proving that in these samples the plasmon presents an overdamping behavior, that provokes the decoupling between the plasmon and the LO-phonon. For the first time we have shown a physical system in which we can control the plasmon-LO phonon interaction, changing from a coupled regime to a decoupled one, by varying the disorder strength. Plotting both the coherence lengths of the AIs-like coupled modes and the plasmon damping constants versus the disorder strengths we could draw some conclusion about the process of the transition from the coupled to uncoupled phase and to obtain the behavior of the plasmon relaxation as a function of the disorder.

Conteúdo

1	Introdução	10
2	Espectroscopia Raman	11
2.1	Natureza do espalhamento de radiação	12
2.2	O espalhamento Raman	14
2.3	Tensor Raman e regras de seleção	16
3	Aspectos teóricos do efeito Raman envolvidos nas análises do presente trabalho ..	19
3.1	Acoplamento fônon LO-plasmon	19
3.2	Efeito de superamortecimento do plasmon	24
3.3	Modos interfaciais	27
3.4	Aproximação de fase aleatória	29
3.5	Modelo do contínuo dielétrico	31
3.6	Modelo de Correlação espacial	32
4	Aparatos experimentais	36
4.1	Amostras	36
4.1.1	Epitaxia de feixe molecular	36
4.2	Super-redes semicondutoras	38
4.3	Amostras estudadas neste trabalho	40
4.4	Experimentos Raman	41
5	Resultados e discussões	45

5.1	Modos acoplados LO-plasmon em superredes altamente dopadas	45
5.2	Efeito da formação de minibandas de energia nas vibrações longitudinais ópticas . . .	49
5.2.1	Superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$	49
5.2.2	Superredes $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	56
5.3	Efeitos de desordem no processo de acoplamento entre o fônon LO e o plasmon	57
6	Conclusões	66
	Referências	68

1 Introdução

O aprimoramento das técnicas de crescimento epitaxial que permitem controle de crescimento na ordem de monocamadas atômicas tornou possível a produção de super-redes semicondutoras - estruturas que consistem de arranjos periódicos de camadas de materiais semicondutores diferentes. Nessas estruturas as propriedades dinâmicas dos elétrons podem ser sintonizadas na direção perpendicular às camadas pela variação de suas espessuras e composições, o que promove mudanças substanciais nas propriedades ópticas e eletrônicas dessas estruturas em relação ao “bulk” correspondente, fazendo desses materiais candidatos à aplicação em uma grande gama de dispositivos opto-eletrônicos. Para que isso seja possível o entendimento do comportamento de entes físicos, como elétrons e fônons, em seu interior são de extrema necessidade. Na presença de uma densidade de cargas livres as propriedades das vibrações ópticas dos semicondutores podem ser alteradas quando as oscilações coletivas dos portadores (plasmon) interagem com o fônnon longitudinal óptico (LO) blindando seu campo elétrico associado. Como será mostrado neste trabalho as modificações causadas nos espectros Raman (regras de seleção e forma de linha) pelo processo de acoplamento entre o plasmon e o fônnon LO permite-nos, através desta técnica, inferir sobre a presença da estrutura de minibanda no espectro de energia dos elétrons de uma super-rede.

A possibilidade da observação do plasmon vertical em superredes onde há a formação de minibandas de energia, abre caminho para que se possa estudar os efeitos dinâmicos das oscilações coletivas dos portadores nesses sistemas. Conforme proposto na referência ¹ as superredes semicondutoras podem ser utilizadas para controlar artificialmente a intensidade da desordem de um sistema. Então produzindo-se superredes com diferentes níveis de desordem foi possível estudar qual o papel desempenhado pela variação aleatória do potencial na localização e relaxação das oscilações coletivas dos portadores de carga. Além disso mostraremos que por meio do controle da desordem pode-se produzir sistemas em que o plasmon vertical apresenta um caráter superamortecido. Com isso pode-se agir diretamente no processo de interação plasmon-fônnon, promovendo uma transição entre as fases no qual existe o acoplamento plasmon-fônnon LO para a fase onde esses dois entes físicos desacoplam-se.

2 *Espectroscopia Raman*

Como será mostrado a seguir o efeito principal que rege o espalhamento Raman está baseado na modificação da radiação excitante devido às interações com os íons da matéria constituintes do meio espalhador de luz.

Antes da observação experimental deste fenômeno Smekal (1923), Kramers e Heisenberg (1925), Schrödinger (1926) e Dirac (1927) haviam previsto teoricamente sua ocorrência em estudos de aplicação de mecânica quântica em moléculas.

Procurando por um análogo óptico do efeito Compton, em fevereiro de 1928, C. V. Raman e K. S. Krishnan observaram modificações na luz do sol espalhada por alguns líquidos e gases, que foram publicadas em um breve artigo intitulado *A new type of secondary radiation*². Ligeiramente depois Landsberg e Mandelstam reportaram a observação de mudanças na frequência da radiação espalhada por quartzo. No mesmo ano J. Cabannes³ e Y. Rocard⁴ confirmaram a observação do efeito. No que se seguiu, utilizando uma lâmpada de arco de mercúrio e tendo a luz espalhada analisada por um espectrógrafo, Raman e Krishnan publicaram um série de artigos relatando os resultados obtidos com vários líquidos, alguns gases, cristais e substâncias amorfas como o vidro, nos quais reportaram a observação de linhas tanto de menor quanto de maior comprimento de onda do que as linhas de excitação do mercúrio, mostrando que as diferenças entre as frequências da radiação emitida e da radiação excitante coincidiam com as frequências das bandas de absorção de infravermelho das mesmas substâncias. Segundo Long⁵ até o final do ano de 1928 cerca de 60 artigos associados ao efeito Raman haviam sido publicados.

Todavia, àquela época, cálculos que permitissem a verificação teórica do efeito Raman eram impossíveis, pois isso requeria informações de todos os autoestados de energia do meio espalhador. Em 1934 Placzek introduziu uma aproximação semi-clássica em sua teoria de polarizabilidade, fornecendo uma base para estudos teóricos comparativos.

Por ter sido o primeiro a publicar um espectro de radiação espalhada que continha linhas com frequências diferentes da luz incidente C. V. Raman foi laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1930.

Em 21 de novembro de 1970, em Bangalore, sir Chandrasekhara Venkata Raman morreu, deixando como legado o estopim que acendeu a técnica que permitiu que cientistas trouxessem à luz suas mais profundas especulações a respeito da matéria, firmando um dos mais poderosos métodos de caracterização de materiais que leva honradamente o seu sobrenome.

2.1 Natureza do espalhamento de radiação

Se um feixe de radiação monocromática for interceptado por um meio espalhador uma parcela da radiação será espalhada com mesma frequência e comprimento de onda da radiação incidente; a esse efeito dá-se o nome de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Uma outra fração de radiação será espalhada com frequência diferente da incidente em um processo de espalhamento inelástico, que recebe o nome de *espalhamento Raman* ou *Brillouin* no qual a frequência da radiação espalhada pode ser maior (anti-Stokes) ou menor (Stokes) que a do feixe incidente. Na situação descrita outros efeitos como reflexão, absorção e transmissão da radiação podem também ocorrer simultaneamente.

Para melhor compreender esses fenômenos, vamos analisar como o meio atingido pela radiação responde à influência de campos elétricos externos.

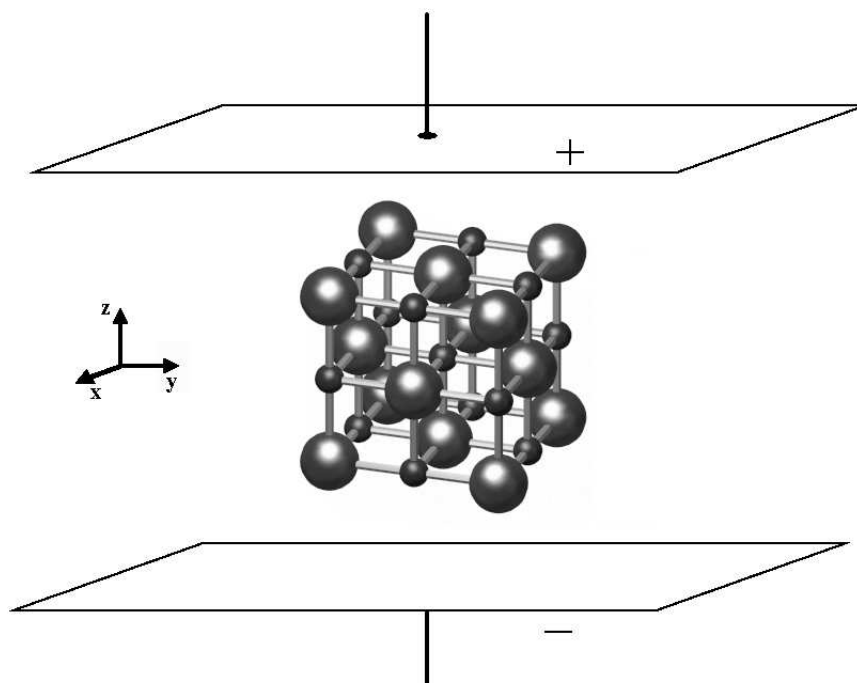


Figura 2.1: Representação pictórica do processo de indução da variação de polarizabilidade em um cristal.

Suponhamos um fragmento de cristal localizado entre as duas placas paralelas de um capacitor carregado, conforme ilustrado na figura 2.1. As cargas negativas da placa do capacitor

atrairão os núcleos dos átomos, enquanto que a placa positiva do capacitor atrairá os elétrons do cristal, induzindo um momento de dipolo no material. As componentes do vetor campo elétrico gerado pelo capacitor podem ser denotadas por E_x , E_y e E_z em coordenadas cartesianas com referencial fixo no cristal, que, por comodidade, é melhor definido de acordo com as propriedades de simetria do cristal. A indução da polarização depende da capacidade das nuvens eletrônicas serem defletidas com relação aos íons em cada uma das direções espaciais. Tal propriedade é conferida ao material por uma grandeza chamada polarizabilidade, que de maneira mais geral, isto é, considerando que o cristal não seja necessariamente isotrópico, é definida como um tensor \mathbf{a} . O campo elétrico induz um momento de dipolo \mathbf{P} cujas componentes são:

$$\begin{aligned} P_x &= a_{xx}E_x + a_{xy}E_y + a_{xz}E_z \\ P_y &= a_{yx}E_x + a_{yy}E_y + a_{yz}E_z \\ P_z &= a_{zx}E_x + a_{zy}E_y + a_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.1)$$

Os coeficientes a_{ij} são componentes do tensor polarizabilidade \mathbf{a} que projetam o vetor campo elétrico \mathbf{E} para produzir o vetor momento de dipolo induzido \mathbf{P} , numa operação que pode ser representada por:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

ou como:

$$\mathbf{P} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{E} \quad (2.3)$$

Invertendo-se a carga do capacitor a polarização induzida no material também se inverte, em resposta ao campo elétrico externo. Se alternamos a polarização do capacitor, ora em um sentido, ora em outro, com uma frequência ω_0 , o momento de dipolo induzido no material também oscilará com a mesma frequência ω_0 . A teoria eletromagnética mostra que um dipolo oscilante emite radiação de intensidade $I \propto \omega^4 \sin^2 \theta$, em que ω é a frequência de oscilação e θ o ângulo entre a polarização da radiação e o eixo do dipolo. Em nosso caso, o fragmento de cristal sujeito ao campo gerado pelo capacitor emitirá radiação eletromagnética com frequência ω_0 , comportando-se como uma antena emissora.

Se considerarmos agora que o campo elétrico externo oscilante, que produz a indução oscilatória do momento de dipolo do cristal, é devido a uma onda eletromagnética cujo campo elétrico pode ser dado por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.4)$$

teremos o momento de dipolo induzido oscilando com a mesma frequência ω da onda incidente e, conseqüentemente, emitindo radiação com a mesma frequência da radiação que atingiu o cristal, ou seja, um espalhamento elástico de luz: o espalhamento Rayleigh.

2.2 O espalhamento Raman

Na situação descrita na figura 2.1 é de se esperar que a polarizabilidade seja dependente das posições dos centros atômicos. Assim, é importante analisarmos como a polarizabilidade varia com as vibrações dos íons.

Assumindo que os íons descrevem movimentos harmônicos, cada uma das componentes de seu vetor posição pode ser denotada por:

$$u_k = u_k^0 \cos(\omega_k t) \quad (2.5)$$

onde u_k^0 é o deslocamento máximo relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos.

Como os deslocamentos atômicos são pequenos, podemos expandir as componentes do tensor polarizabilidade \mathbf{a} em uma série de Taylor e, com isso, obtermos uma expressão que descreve a modulação para polarizabilidade, na forma:

$$\mathbf{a}_k = \mathbf{a}_0 + \left(\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial u_k} \right) u_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{a}}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l + \dots \quad (2.6)$$

Em consequência das expressões 2.4 e 2.6, o meio espalhador apresentará um momento de dipolo induzido com componentes:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_k = & \mathbf{a}_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial u_k} \right) u_k \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos(\omega_k t) + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{a}}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos(\omega_k t) \cdot \cos(\omega_l t) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

que é equivalente a:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_k = & \mathbf{a}_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial u_k} \right) u_k \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_0 \pm \omega_k) t] + \\ & + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{a}}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_0 \pm \omega_k \pm \omega_l) t] + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

O primeiro termo da equação 2.8 refere-se ao espalhamento Rayleigh, pois o momento de dipolo oscilante dá origem à radiação oscilando a ω_0 , mesma frequência que a radiação incidente. O segundo membro descreve o espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), respectivamente, que são produzidos quando o dipolo oscilando com ω_0 é modulado pela molécula oscilando com ω_k . O próximo termo é referente ao espalhamento Raman de segunda ordem, no qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado, e assim sucessivamente, para termos de ordem superior.

O campo elétrico da radiação interage com os elétrons do material. O movimento de oscilação dos núcleos à frequência ω_k , que dita a energia da radiação espalhada inelasticamente, depende do rearranjo espacial dos íons com relação aos elétrons, que é o que impõe a variação harmônica da polarizabilidade.

Como 2.8 visa apenas descrever o processo de espalhamento da radiação pelo meio, não se espera encontrar nesta expressão termos referentes à radiação refletida, ou que tenha sofrido qualquer outro processo.

Quanticamente, o processo Raman de primeira ordem pode ser explicado da seguinte forma: Um elétron é excitado de seu estado fundamental por um fóton incidente de frequência e momento (ω_i, k_i) . O elétron excitado interage com a rede cristalina criando ou aniquilando um fônon (ω_0, \vec{q}_0) . Quando o elétron retorna ao seu estado inicial, um fóton (ω_s, k_s) é espalhado, de acordo com o diagrama de energia representado pela figura 2.2.

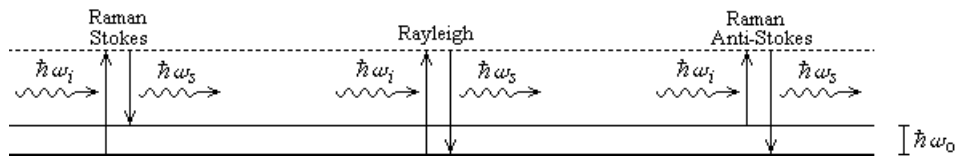


Figura 2.2: Diagrama de energia para o processo de espalhamento Raman de primeira ordem.

Quanto às conservações de energia e de momento, temos no processo Raman de primeira ordem:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_0 \quad k_s = k_i \pm q \quad (2.9)$$

onde o sinal positivo corresponde ao processo no qual o fônon envolvido é aniquilado (anti-S-

tokens) e o negativo refere-se ao processo em que o fônon é criado (Stokes).

Em experimentos convencionais de espectroscopia Raman, assumindo-se que se utiliza luz visível ($\lambda \sim 500nm$) os momentos das radiações incidente e espalhada serão da ordem de $10^5 cm^{-1}$. Esse valor é muito menor que a extensão típica da Zona de Brillouin ($2\pi/a_0 \approx 10^8 cm^{-1}$) de um semiconductor. Portanto o espalhamento Raman de primeira ordem envolve apenas oscilações com momentos próximos do centro da Zona de Brillouin, isto é, $q \simeq 0$.

2.3 Tensor Raman e regras de seleção

Enquanto a polarizabilidade da molécula dá origem ao espalhamento elástico Rayleigh, a variação da polarizabilidade durante o movimento molecular é responsável pelo espalhamento Raman. No caso mais geral de uma molécula anisotrópica (assimétrica), o momento de dipolo não necessariamente oscila na mesma direção do vetor campo elétrico incidente.

A intensidade da radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização induzida e depende da polarização da luz espalhada \hat{e}_s da forma $|\mathbf{P} \cdot \hat{e}_s|^2$. Tomando a aproximação anteriormente referida em que $q = 0$ e denotando a polarização da luz incidente por \hat{e}_i , a intensidade da luz espalhada em primeira ordem pode ser escrita como:

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial u_k} \right) u_k \cdot \hat{e}_s \right|_{q=0}^2 \quad (2.10)$$

Fazendo $\hat{Q} = \frac{\mathbf{u}}{|\mathbf{u}|}$ o versor paralelo à direção do deslocamento atômico, podemos definir um tensor \mathbf{R} como:

$$\mathbf{R} = \left(\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \hat{Q}} \right) \hat{Q} \quad (2.11)$$

de maneira que a intensidade da luz espalhada possa ser escrita como:

$$I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (2.12)$$

\mathbf{R} , neste caso, é chamado de *tensor Raman*.

Se, para uma dada combinação de polarizações das radiações incidente e espalhada, a intensidade da radiação espalhada é diferente de zero dizemos que o modo de vibração é Raman ativo. Ao contrário, se a intensidade da luz que é oriunda do processo de espalhamento que envolve um determinado modo vibracional for nula, o modo é dito não ativo. Das equações 2.12 e 2.11 vemos que a atividade Raman é dependente da direção de propagação das oscilações, ditas pelo tensor Raman, e da polarização das radiações incidente e espalhada. Esse conjunto de

combinações que leva em consideração a geometria de espalhamento recebe o nome de *regras de seleção*.

Nota-se da expressão 2.11 que o tensor Raman é dependente da simetria da polarização oscilante. Então esse tensor pode ser obtido através da matriz de representação irredutível da simetria do cristal. Com efeito, os tensores Raman para uma estrutura cristalina do tipo blenda de zinco referentes à oscilações polarizadas nas direções x , y e z , respectivamente, são ⁶:

$$R_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad R_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad R_z = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

A geometria de espalhamento é geralmente descrita pela notação de Porto $k_i(e_i, e_s)k_s$, em que k_i e k_s são as direções das radiações incidente e espalhada; e e_i e e_s suas respectivas polarizações, conforme ilustrado na figura 2.3.

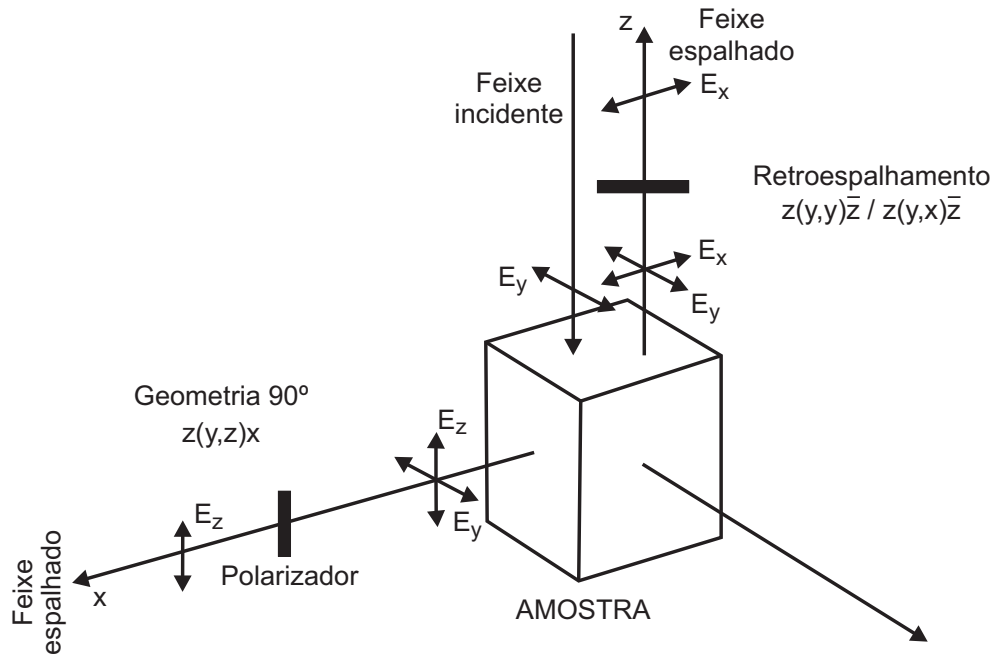


Figura 2.3: Representação esquemática de geometria de espalhamento: direções e polarizações das radiações incidente e espalhada numa amostra.

Os elementos não nulos do tensor Raman para os modos de vibração transversal óptico (TO) e longitudinal óptico (LO) podem ser diferentes nas expressões 2.13 porque as constantes elásticas do material são fundamentalmente distintas nos dois modos. Para haver distinção, os elementos dos tensores referentes aos modos TO e LO serão denotados por d_{TO} e d_{LO} , respectivamente.

Finalmente, como exemplo, as regras de seleção para cristais de estrutura do tipo blenda

de zinco utilizando a geometria de retroespalhamento (“backscattering”) são apresentadas na tabela 2.1.

Geometria de espalhamento	regra de seleção	
	modo TO	modo LO
$x(y, y)\bar{x}; x(z, z)\bar{x}$	0	0
$x(y, z)\bar{x}; x(z, y)\bar{x}$	0	$ d_{LO} ^2$
$x(y', z')\bar{x}; x(z', y')\bar{x}$	0	0
$x(y', y')\bar{x}; x(z', z')\bar{x}$	0	$ d_{LO} ^2$
$y'(x, x)\bar{y}'$	0	0
$y'(z', x)\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
$y'(z', z')\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
$x''(z'', z'')\bar{x}''$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	$\frac{1}{3} d_{LO} ^2$
$x''(z'', y'')\bar{x}''$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	0

Tabela 2.1: Regras de seleção Raman para geometrias de retroespalhamento em cristais tipo blenda de zinco. d_{TO} e d_{LO} denotam os elementos não nulos dos tensores Raman para os modos TO e LO respectivamente. y' e z' representam os eixos $[011]$ e $[0\bar{1}1]$, enquanto que x'' , y'' e z'' denotam os eixos (mutuamente perpendiculares) $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ e $[11\bar{2}]$ ⁶.

3 *Aspectos teóricos do efeito Raman envolvidos nas análises do presente trabalho*

3.1 Acoplamento fônon LO-plasmon

Num meio dielétrico a aplicação de um campo elétrico externo do tipo $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ resulta no deslocamento das cargas eletrônicas negativas com relação ao núcleo positivo, o que provoca um momento de dipolo oscilante que influi na permissividade do material. O deslocamento relativo das cargas cria uma força eletrostática restauradora e, portanto, podemos descrever a interação das cargas negativas com os núcleos sujeitos ao campo oscilante, como um conjunto de osciladores harmônicos simples iguais, de massa M e carga Q . A equação de movimento para esses osciladores é:

$$M \left(\frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} \right) = -M \omega_T^2 \mathbf{u} + Q\mathbf{E} \quad (3.1)$$

onde \mathbf{u} é o deslocamento relativo dos elétrons com relação à sua posição de equilíbrio e ω_T é a frequência natural de vibração de cada oscilador. A solução estacionária de 3.1 pode ser expressa como:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.2)$$

Substituindo-a em 3.1 obtemos a solução para \mathbf{u}_0 :

$$\mathbf{u}_0 = \frac{Q\mathbf{E}_0}{M(\omega_T^2 - \omega^2)} \quad (3.3)$$

Como todos os osciladores sofrem deslocamentos \mathbf{u} , uma polarização macroscópica \mathbf{P} oscilando à frequência ω é produzida:

$$\mathbf{P} = NQ\mathbf{u} \quad (3.4)$$

em que N é quantidade de osciladores.

O vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} do meio pode ser escrito como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon\mathbf{E} \quad (3.5)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio.

Substituindo 3.2, 3.3 e 3.4 em 3.5 pode-se obter ε :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi Q^2 N}{M(\omega_T^2 - \omega^2)} \quad (3.6)$$

É conveniente separarmos as contribuições dos osciladores harmônicos (íons da rede) e dos elétrons de valência para a função dielétrica ε do meio, que serão denotadas por ε_r e ε_e (r e e referindo-se à rede e aos elétrons, respectivamente). Assumiremos o “gap” do material $E_g \gg \hbar\omega$, então o campo elétrico da radiação será estático para os elétrons de valência e $\varepsilon_e(\omega)$ pode ser aproximado para $\varepsilon_e(0)$. Todavia se $\omega \gg \omega_T$ os osciladores não sentirão o campo da radiação e 3.6 tornar-se-á $\varepsilon_r = 1$. Logo, se tivermos $(E_g/\hbar) \gg \omega \gg \omega_T$ teremos a função dielétrica total $\varepsilon \approx \varepsilon_e(0)$, que é habitualmente representada por ε_∞ e chamada de *constante dielétrica de alta frequência* ou constante dielétrica fundamental. Quando ε_∞ é incluída em 3.6 temos:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi Q^2 N}{M(\omega_T^2 - \omega^2)} \quad (3.7)$$

Se não há cargas livres no meio, o vetor deslocamento elétrico deve satisfazer à lei de Gauss

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (3.8)$$

e

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (3.9)$$

Considerando um cristal cúbico no qual devemos assumir que tanto \mathbf{P} quanto \mathbf{D} são paralelos ao campo elétrico \mathbf{E} o qual, por sua vez é descrito na forma $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, podemos escrever:

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{E} \\ \mathbf{P} \end{Bmatrix} = \text{Re} \begin{Bmatrix} \mathbf{D}_0 \\ \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{P}_0 \end{Bmatrix} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.10)$$

Para que 3.8 seja satisfeita é necessário que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}_0 = 0$, o que impõe as condições:

$$\mathbf{D} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathbf{D}, \mathbf{E} \text{ e } \mathbf{P} \perp \mathbf{k} \quad (3.11)$$

Por outro lado, 3.9 exige que $\mathbf{E} \times \mathbf{k} = 0$, o que torna necessário que:

$$\mathbf{E} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathbf{E}, \mathbf{D} \text{ e } \mathbf{P} \parallel \mathbf{k} \quad (3.12)$$

Em um modo longitudinal óptico a polarização \mathbf{P} é paralela à direção de deslocamento dada por \mathbf{k} . Então, para que 3.11 seja verdadeira, a hipótese escolhida é $\mathbf{D} = 0$. Isso é consistente com 3.5 somente se:

$$\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}, \quad \varepsilon = 0 \quad (\text{modo longitudinal}) \quad (3.13)$$

Por outro lado, no modo transversal óptico a polarização \mathbf{P} é transversal à \mathbf{k} . Logo 3.12 nos deixa a opção $\mathbf{E} = 0$, que através de 3.5 obtemos:

$$\mathbf{E} = 0, \quad \varepsilon = \infty \quad (\text{modo transversal}) \quad (3.14)$$

De acordo com 3.14, para o modo transversal óptico, $\varepsilon = \infty$. Segundo a equação 3.7 ε diverge quando ω aproxima-se de ω_T , que pode ser identificada como a frequência natural do modo transversal óptico de oscilação.

Vimos que para o modo longitudinal óptico ε deve se anular. Por meio de 3.7 vemos que isso pode ocorrer a uma frequência ω_L , definida por $\varepsilon(\omega_L) = 0$. Por consequência 3.7 poderia ser escrita como:

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{4\pi Q^2 N}{M\varepsilon_\infty} \quad \text{ou} \quad \frac{4\pi Q^2 N}{M} = (\omega_L^2 - \omega_T^2)\varepsilon_\infty \quad (3.15)$$

que pode ser substituída em 3.7 para gerar:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty \left(\frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) \quad (3.16)$$

Por depender das frequências dos modos transversal óptico (TO) e longitudinal óptico (LO), a equação 3.16 expressa a dependência da constante dielétrica de um material em relação às propriedades oscilatórias de sua rede cristalina.

Para que a equação 3.8 pudesse ser usada assumimos um meio onde não existissem cargas livres. Como a função dielétrica mede a facilidade que um meio tem de se polarizar em resposta à aplicação de um campo elétrico externo, é de se esperar que ela seja modificada se considerarmos uma densidade significativa de portadores livres.

Em um meio onde exista excesso de portadores livres as cargas interagem entre si através de forças coulombianas desenvolvendo um movimento coletivo chamado de plasma. A frequência

de ressonância desse modo de oscilação coletivo é dada por:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 N}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

onde e , N e m são a carga, a concentração e a massa dos elétrons livres no material, respectivamente.

Em um semicondutor altamente dopado um quantum das oscilações das cargas livres, que recebe o nome de *plasmon*, pode interagir com o fônon LO resultando no modo acoplado LO-plasmon. Este modo é gerado quando a flutuação da densidade de cargas livres blinda o campo elétrico macroscópico associado ao modo LO. As expressões 3.13 e 3.14 nos mostra porque apenas o modo LO é alterado pela presença das cargas. Enquanto $\mathbf{E} = 0$ para o modo TO, o campo elétrico associado ao modo LO interage através de forças coulombianas com o plasmon.

Segundo Varga⁷, no limite de comprimentos de onda longos, para que levemos em conta os efeitos do excesso de portadores livres na função dielétrica do material, basta que consideremos na expressão da função dielétrica total um termo referente aos elétrons, dado por⁸:

$$\chi_e = -\varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (3.18)$$

desprezando-se os efeitos de amortecimento das vibrações eletrônicas. Com isso a função dielétrica total assume a forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.19)$$

As frequências dos modos acoplados fônon LO-plasmon são obtidas fazendo $\text{Re}\{\varepsilon\} = 0$ que, por ser uma equação quadrática em ω , admite duas soluções⁸ da forma:

$$\omega_\pm^2 = \{(\omega_p^2 + \omega_L^2) \pm [(\omega_p^2 - \omega_L^2)^2 + 4\omega_p^2(\omega_L^2 - \omega_T^2)]^{1/2}\} \quad (3.20)$$

que obedecem às inequações $\omega^+ > \omega_L, \omega_p$ e $\omega^- < \omega_T, \omega_p$.

Intuitivamente esperaríamos que o efeito de blindagem do campo elétrico do modo LO que acarreta o acoplamento entre o fônon e o plasmon dependa da densidade de portadores de cargas. A expressão 3.20 exprime essa dependência através dos termos ω_p , evidenciando que a frequência do modo acoplado fônon LO-plasmon cresce com o aumento da frequência de plasma. Mooradian e McWhorter⁹ obtiveram a relação entre os modos acoplados LO-plasmon e a concentração de cargas para o GaAs com dopagem tipo n , mostrada na figura 3.1 onde, além dos modos assinalados por L_+ e L_- que referem-se aos dois ramos dos modos acoplados

fônon LO-plasmon, estão representadas as curvas referentes à frequência de plasma ω_p e às frequências dos modos longitudinal (ω_L) e transversal ópticos (ω_T) puros.

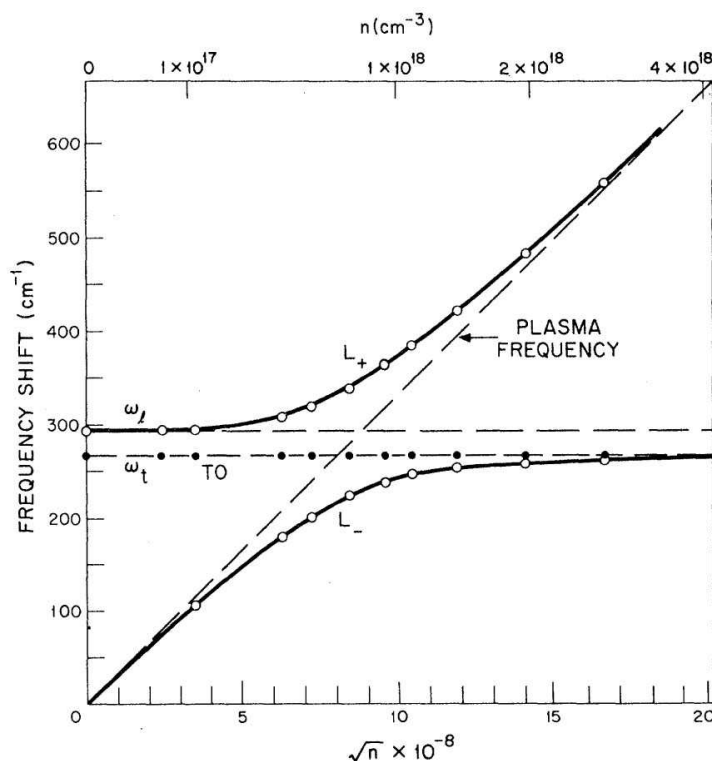


Figura 3.1: Modos acoplados L_+ e L_- (linhas sólidas) calculados em função da concentração de portadores n ⁹.

Interpretando fisicamente os dados apresentados na figura 3.1 decorre que para frequências de plasma menores que a frequência do modo LO, o ramo do modo acoplado de mais baixa frequência (ω^-) mostra um caráter do tipo plasmon, enquanto que ω^+ tem comportamento de fônon. Para altas densidades de cargas livres, situação na qual a frequência do plasmon é maior que a frequência do modo LO, ω^- assume um comportamento do tipo fônon com sua frequência aproximando-se do modo TO; enquanto isso, ω^+ apresenta comportamento do tipo plasmon, indicando que o campo elétrico macroscópico associado ao modo LO é, neste caso, quase que completamente blindado pelas cargas livres do material. Ao modo vibracional resultante do processo da interação coulombiana entre as oscilações coletivas dos portadores livres e o campo elétrico associado ao modo LO dá-se o nome de modo acoplado fônon LO-plasmon, cuja frequência tem estreita dependência com a concentração de portadores (frequência de plasma ω_p).

3.2 Efeito de superamortecimento do plasmon

Como discutido na seção 3.1 em semicondutores polares altamente dopados, um quantum de energia das oscilações coletivas das cargas livres (plasmon) pode interagir com o fônon longitudinal óptico (LO), blindando seu campo elétrico macroscópico. O então chamado modo acoplado fônon LO-plasmon apresenta um ramo de baixa (ω^-) e outro de alta (ω^+) energia, com frequências que dependem da concentração de cargas livres.

Porém, em situações em que os portadores de carga possuem menor mobilidade, como no caso dos semicondutores polares do tipo- p , a situação se torna mais complicada e o processo de acoplamento LO-plasmon dependerá fortemente não apenas da frequência de ressonância do modo de oscilação coletivo das cargas ω_p , mas também da constante de amortecimento do plasmon Γ_p , que não pode mais ser desconsiderada como em 3.18. Alguns trabalhos sobre estudos Raman em amostras tipo- p altamente dopadas reportam que o comportamento de dois ramos de energias (ω^+ e ω^-) desaparece, dando origem a um único modo vibracional com frequência situada entre o modo TO e LO¹⁰⁻¹².

Para interpretar os efeitos por trás dos fatos reportados pela literatura é necessário compreendermos como as propriedades dinâmicas das oscilações coletivas das cargas podem influenciar a eficiência de espalhamento Raman.

No espalhamento Raman de modos acoplados LO-plasmon dois mecanismos de interação elétron-rede devem ser considerados: A *interação de potencial de deformação* é devida à modulação do potencial cristalino pelo deslocamento relativo dos átomos da célula unitária. A *interação de Fröhlich* das cargas com o campo elétrico longitudinal dos fônons polares LO causam a outra contribuição a ser considerada. A seção de choque de espalhamento de luz pode ser escrita em termos dos elementos de matriz do operador transição de susceptibilidade e pode ser dada por⁸:

$$I = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\omega_s}{c}\right)^4 \left(\frac{\omega_s}{\omega_i}\right)^2 \frac{V^2}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle i | \delta\chi(\mathbf{q}, t) \delta\chi^\dagger(\mathbf{q}, t) | i \rangle \quad (3.21)$$

onde $\omega = \omega_i - \omega_s$ é a frequência de espalhamento, ω_i é a frequência da radiação incidente, ω_s é a frequência da radiação espalhada, V é o volume de espalhamento e Ω o ângulo sólido. O vetor de onda de espalhamento \mathbf{q} é dado por $\mathbf{q} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_s$. $\delta\chi$ é o operador transição de susceptibilidade, que para a interação de potencial de deformação (IPD) é dado por:

$$\delta\chi_u = \left(\frac{\delta\chi}{\delta u}\right) u(\mathbf{q}) = \sum_{i,j,k} e_i^j e_j^s e_k^q \left(\frac{\delta\chi_{ij}}{\delta u_k}\right) u(\mathbf{q}) \quad (3.22)$$

A interação de Fröhlich (IF) das cargas com o campo elétrico macroscópico longitudinal \mathbf{E}^L as-

sociado com os fônons polares LO causa outra contribuição $\delta\chi_E^L$ à transição da susceptibilidade dada por:

$$\delta\chi_E^L = \left(\frac{\delta\chi}{\delta E^L} \right) E^L(\mathbf{q}) = \sum_{i,j,k} e_i^j e_j^s e_k^q \left(\frac{\delta\chi_{ij}}{\delta E_k^L} \right) E^L(\mathbf{q}) \quad (3.23)$$

Aqui \mathbf{e}^i (\mathbf{e}^s) é o vetor unitário da polarização dos fótons incidentes (espalhados); $e^q = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ é o vetor unitário paralelo ao deslocamento longitudinal. $\left(\frac{\delta\chi_{ij}}{\delta u_k} \right)$ e $\left(\frac{\delta\chi_{ij}}{\delta E_k^L} \right)$ são os elementos do tensor Raman e o tensor Raman eletro-óptico, respectivamente.

Para valores de \mathbf{q} pequenos e assumindo efeitos de amortecimento das cargas livres em 3.18, a função dielétrica 3.19 assume a forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_p)} \right) \quad (3.24)$$

Então a eficiência de espalhamento Raman do modos acoplados LO-plasmon pode ser dada por¹³:

$$I = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\omega_s}{c} \right)^4 \left(\frac{\omega_s}{\omega_l} \right)^2 \frac{\hbar(n_\omega + 1)}{\pi} \text{Im}(S_{\text{IDP}} + S_{\text{IF}}) \quad (3.25)$$

em que n_ω é o fator de Bose-Einstein $[\exp(\hbar\omega/k_B T)]^{-1}$ e S_{IDP} e S_{IF} são as contribuições devidas às interações de potencial de deformação e de Fröhlich, respectivamente, cujas partes imaginárias podem ser dadas por¹³:

$$\text{Im}(S_{\text{IDP}}) = \frac{V}{\varepsilon_0} \left[\sum_{i,j,k=1}^3 e_i^j e_j^s e_k^q \left(\frac{\delta\chi_{ij}}{\delta E_k^L} \right) \right]^2 \left[\frac{\omega_T^2(1+C) - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]^2 \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (3.26)$$

e

$$\text{Im}(S_{\text{IF}}) = V \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_\infty^2}{m^{*2}} \left(\frac{eq}{4\pi\varepsilon_0 m_0 \omega_s^2} \right)^2 \left[\sum_{i,j,k=1}^3 e_i^j e_i^s \right]^2 \left(\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)^2 \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (3.27)$$

onde m^* é a massa efetiva isotrópica. Na expressão 3.26 é introduzido o coeficiente de Faust-Henry C que determina a razão de espalhamento entre os fônons LO e TO em um cristal não dopado,

$$\frac{(\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega)_{\text{LO}}}{(\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega)_{\text{TO}}} = \left(\frac{\omega_i + \omega_L}{\omega_i + \omega_T} \right)^4 \frac{\omega_T}{\omega_L} \left(1 + \frac{\omega_T^2 - \omega_L^2}{C\omega_T^2} \right)^2 \quad (3.28)$$

Se considerarmos também os efeitos de amortecimento dos fônons, expresso pela constante de amortecimento fenomenológica γ , a expressão 3.19 assume a forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_p)} \right) \quad (3.29)$$

Se considerarmos que o plasmon é fortemente amortecido a contribuição S_{IF} devida à flutuação da densidade de carga (interação de Fröhlich) ao espalhamento de luz pode ser desconsiderada. Como consequência a eficiência S_{IDP} referente ao efeito de deformação do potencial dominará o processo de espalhamento. Neste caso o pré fator de $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ da expressão 3.26 deve ser modificado da seguinte forma:

$$\left[\frac{\omega_T^2(1+C) - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right] \implies \frac{1+2C\omega_T^2[\omega_p^2\Gamma_p(\omega_T^2 - \omega^2) - \omega^2\gamma(\omega^2 + \Gamma_p^2 - \omega_p^2)]}{N} \quad (3.30)$$

$$+ \frac{C^2 \left(\frac{\omega_T^4}{\omega_L^2 - \omega_T^2} \right) \omega_p^2 [\Gamma_p(\omega_L^2 - \omega_T^2) + \gamma(\omega_p^2 - 2\omega^2)] \omega^2 \gamma (\omega + \Gamma_p)}{N}$$

com

$$N = \omega_p^2 \Gamma_p [(\omega_T^2 - \omega^2)^2 \omega^2 \Gamma_p^2] + \omega^2 \gamma (\omega_L^2 - \omega_T^2) (\omega^2 + \Gamma_p^2) \quad (3.31)$$

Se considerarmos o caso do plasmon superamortecido em que $\Gamma_p \gg \gamma$ podemos negligenciar os termos dependentes de γ no numerador. Assim a expressão para intensidade Raman que considera o superamortecimento do plasmon pode ser escrita como¹⁴:

$$I(\omega) = \frac{A\omega\Gamma_p\omega_p^2[\omega_T^2(1+C) - \omega^2]^2}{[\omega^2(\omega_L^2 - \omega^2) - \omega_p^2(\omega_T^2 - \omega^2) + \gamma\Gamma_p\omega^2]^2 + [\Gamma_p\omega(\omega_L^2 - \omega^2) + \gamma\omega(\omega_p^2 - \omega^2)]^2} \quad (3.32)$$

onde A congrega os termos independentes de ω .

Empregando esse formalismo Irmer et al.¹³ calcularam a frequência do modo acoplado LO-plasmon em função da concentração de cargas (frequência de plasma) para o GaAs com dopagem tipo- p utilizando diferentes valores de Γ_p ; o resultado é mostrado na figura 3.2.

A figura 3.2 mostra que para constantes de amortecimento de plasma com valores da ordem da frequência de vibração dos modos ópticos ou superiores o caráter de dois ramos do modo acoplado LO-plasmon (ω^+ e ω^-) dá lugar a um único modo vibracional, cuja frequência muda do modo LO para o modo TO com o aumento da concentração de cargas. O comportamento superamortecido do plasmon impede que a flutuação da densidade de cargas livres tenham mobilidade suficiente para blindar o campo elétrico oscilatório associado ao modo LO. Esse fato provoca o desacoplamento entre o modo LO e o plasmon concernente aos portadores de carga livres.

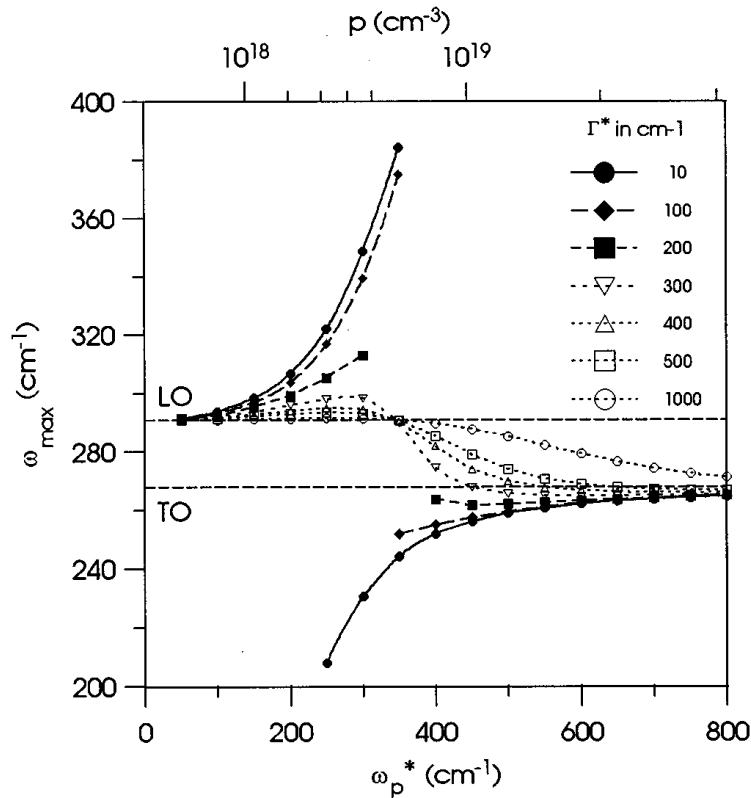


Figura 3.2: Máximos dos modos vibracionais do GaAs tipo- p em função da frequência de plasma ω_p , mostrada na região dos fônons ópticos. O parâmetro variado é a constante de amortecimento do plasmon¹³.

3.3 Modos interfaciais

Em uma heterojunção de dois materiais semicondutores III-V o caráter polar das ligações iônicas faz com que modos vibracionais de energias de vibração singulares se formem na interface entre os dois materiais. Para estudarmos a natureza dos chamados *modos interfaciais* assumiremos que a junção entre dois semicondutores A e B tem forma planar.

Pela aproximação de comprimento de ondas longos ($q \rightarrow 0$) a natureza ondulatória dos campos elétricos associados com as vibrações iônicas na interface pode ser desprezada; então podemos assumir que esses campos têm caráter eletrostático, de maneira que as equações 3.8 e 3.9 devem novamente ser obedecidas. Isso implica que o campo elétrico \mathbf{E} pode ser derivado de um potencial escalar $\phi(\mathbf{r})$ de acordo com a equação de Laplace:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.33)$$

Em consequência de nossa aproximação as condições de continuidade de $D_{\perp} = \epsilon E_{\perp}$ para a componente do vetor deslocamento elétrico perpendicular à interface D_{\perp} e a continuidade da

componente paralela do campo elétrico E_{\parallel} devem ser válidas, tal que na interface teremos:

$$E_{\parallel A} = E_{\parallel B} \quad (3.34)$$

$$\varepsilon_A E_{\perp A} = \varepsilon_B E_{\perp B} \quad (3.35)$$

onde ε_A e ε_B são as constantes dielétricas dos semicondutores A e B , respectivamente, assumidas como sendo isotrópicas.

Resolvendo 3.33 em ambos os meios (lembrando que $E = -\nabla\phi$) e aplicando a condição de continuidade para a componente paralela do campo 3.34, teremos como soluções:

$$\begin{aligned} \phi_A &= C_A e^{iq_x x} e^{+q_x z} & \text{para } z \leq 0 \\ \phi_B &= C_B e^{iq_x x} e^{-q_x z} & \text{para } z \geq 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

onde o plano $z = 0$ foi convenientemente escolhido como a interface e o meio A abrigando a parte negativa de z . Também assumiu-se a direção x como paralela ao vetor de onda \mathbf{q} . Ocorre então um resultado interessante; as soluções 3.36 apresentam invariância translacional nas direções x e y , podem ser consideradas como funções de Bloch e decaem exponencialmente na direção de z ; fato que reflete que os modos vibracionais descritos por essas funções estão localizados em uma porção estreita nas vizinhanças da interface.

A condição de contorno 3.34 aplicada a 3.36 leva a $C_A = C_B$, enquanto que 3.35 resulta em uma equação através da qual é possível determinar a frequência dos modos de interface ω_{IF} .

$$\varepsilon_A(\omega_{IF}) = -\varepsilon_B(\omega_{IF}) \quad (3.37)$$

A equação 3.37 tem solução apenas para frequências nas quais as funções dielétricas dos dois materiais constituintes da heterojunção ε_A e ε_B têm sinais opostos. Em semicondutores polares a constante dielétrica pode assumir sinais negativos para frequências no intervalo $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$. Com isso esperamos encontrar dois modos de interface em junções formadas por dois materiais desse tipo: um do tipo A e outro do tipo B , cada um deles com frequências localizadas entre as vibrações longitudinais e transversais ópticas de cada um dos materiais.

Vimos que a função dielétrica de um material pode ser representada pela expressão 3.16. A figura 3.3 representa graficamente as soluções de 3.37 para dois semicondutores polares.

Os materiais estudados neste trabalho são super-redes formadas pela junção de dois materiais semicondutores polares arranjados periodicamente. Por isso, a contribuição de modos interfaciais aos espectros Raman dessas estruturas é esperada. Um estudo mais aprofundado dos

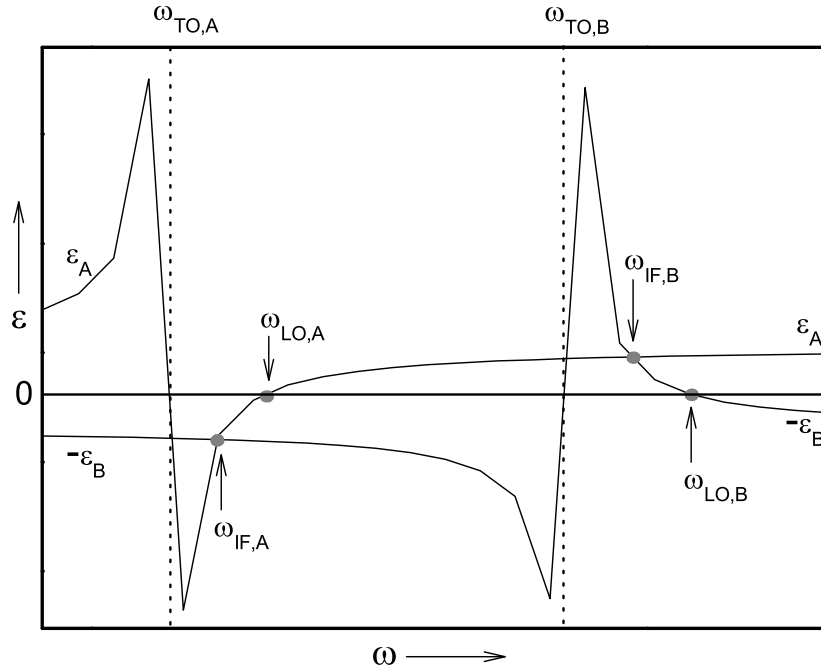


Figura 3.3: Modos de interface para uma heterojunção formada por dois semicondutores polares A e B.

modos interfaciais foge do escopo deste trabalho, porém vale lembrar que uma análise pormenorizada dessas oscilações pode fornecer informações a respeito das características estruturais das interfaces entre as camadas, como rugosidade, defeitos, segregação etc.

3.4 Aproximação de fase aleatória

A função dielétrica de Lindhard, que é mais comumente chamada de *aproximação de fase aleatória* (RPA) consiste de um modelo para descrever a função dielétrica estática $\epsilon(q)$ ou dinâmica $\epsilon(q, \omega)$ que pode ser utilizado com êxito nas previsões das propriedades de um gás de elétrons, como o plasmon. Com base no modelo, a função dielétrica dinâmica pode ser dividida em suas partes real e imaginária da forma:

$$\epsilon_{RPA}(q, \omega) = \epsilon_1(q, \omega) + i\epsilon_2(q, \omega) \quad (3.38)$$

Os valores explícitos de $\epsilon_1(q, \omega)$ e $\epsilon_2(q, \omega)$ foram obtidos primeiramente por Lindhard em

1954, que encontrou para a parte real^{15, 16}:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(q, \omega) = & 1 + \frac{q_{TF}^2}{2q^2} \left\{ 1 + \frac{m^2}{2k_F q^3} [4E_F E(q) - (E(q) + \omega)^2] \ln \left| \frac{E(q) + qv_F + \omega}{E(q) - qv_F + \omega} \right| + \right. \\ & \left. + \frac{m^2}{2k_F q^3} [4E_F E(q) - (E(q) - \omega)^2] \ln \left| \frac{E(q) + qv_F - \omega}{E(q) - qv_F - \omega} \right| \right\} \end{aligned} \quad (3.39)$$

onde k_F é o vetor de onda da partícula com energia de Fermi E_F e v_F é o potencial da partícula com essa energia. A energia $E(q)$ é dada por:

$$E(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \quad (3.40)$$

q_{TF} é o chamado vetor de onda de Thomas-Fermi que é definido por:

$$q_{TF}^2 = \frac{6\pi e^2 n_0}{E_F} \quad (3.41)$$

onde n_0 é a densidade de carga de equilíbrio.

A fim de obter a energia das oscilações coletivas das cargas livres, procedimento no qual apenas a parte real da função dielétrica é relevante, a parte imaginária da equação 3.38 será desprezada em nosso desenvolvimento. No limite de comprimento de onda longos ($q \rightarrow 0$), condição usual em experimentos Raman, podemos assumir $E(q) \ll \omega$ e $qv_F \ll \omega$. Nesse limite a expressão 3.39 pode ser reescrita como¹⁵:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon_1(q, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2} \left[\frac{3}{5} (qv_F)^2 + E(q)^2 \right] + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\omega^4} \right) \right\} \quad (3.42)$$

onde ω_p é a frequência de plasma. Ainda utilizando a mesma aproximação podemos fazer $E(q) = 0$. Então teremos:

$$\varepsilon(q \rightarrow 0, \omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left[1 + \frac{3}{5} \frac{(qv_F)^2}{\omega^2} \right] \quad (3.43)$$

A energia do pico referente ao plasmon é obtida resolvendo a equação $\varepsilon(q \rightarrow 0, \omega) = 0$, cuja solução é^{15, 16}:

$$\omega_p(q) = \omega_p \left[1 + \frac{3}{10} \frac{q^2 v_F^2}{\omega_p^2} + \dots \right] \quad (3.44)$$

A expressão 3.44 constitui então a dispersão do plasmon, que será extremamente necessária nos cálculos relacionados aos modos acoplados LO-plasmon que serão realizados adiante.

3.5 Modelo do contínuo dielétrico

Alguns trabalhos que reportam efeitos de anisotropia dos fônons ópticos de super-redes semicondutoras utilizam-se de modelos microscópicos detalhados para a descrição do fenômeno^{17, 18}. Agranovich e Kravtsov¹⁹ desenvolveram um modelo macroscópico simples no qual a constante dielétrica é obtida considerando que, para comprimentos de onda longos ($\lambda \gg d$), as super-redes comportam-se como um cristal uniaxial com o eixo ao longo da direção de crescimento.

Consideremos que a super-rede é formada por camadas opticamente isotrópicas, tal que a função dielétrica pode ser representada por um tensor da forma¹⁹:

$$\epsilon_{SL} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

onde $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_z(\omega)$ é a componente do tensor função dielétrica na direção do eixo de crescimento e $\epsilon_{\perp} = \epsilon_x(\omega) = \epsilon_z(\omega)$ as componentes paralelas às interfaces.

Considerando que a super-rede é formada por camadas alternadas de materiais com espessura d_1 e d_2 com constantes dielétricas $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$, respectivamente, por definição o valor da componente x do vetor deslocamento dielétrico mediado sobre o período da super-rede d é dado por¹⁹:

$$\bar{D}_x = \frac{1}{d_1 + d_2} (\epsilon_1 E_x^{(1)} d_1 + \epsilon_2 E_x^{(2)} d_2) \quad (3.46)$$

onde $E_x^{(1)}$ e $E_x^{(2)}$ são as componentes x do campo elétrico nas camadas 1 e 2 respectivamente. Desde que E_x é contínuo nas interfaces no limite $d_{1,2} \ll \lambda$ sua variação dentro de cada camada pode ser desconsiderada e podemos escrever $E_x^{(1)} = E_x^{(2)} = \bar{E}_x$. Com isso a expressão 3.46 assume a forma:

$$\bar{D}_x = \epsilon_x \bar{E}_x \quad (3.47)$$

onde:

$$\epsilon_x = \epsilon_x(\omega) = \frac{1}{d_1 + d_2} [\epsilon_1(\omega) d_1 + \epsilon_2(\omega) d_2] \quad (3.48)$$

Analogamente o valor médio da componente z do campo elétrico é:

$$\bar{E}_z = \frac{1}{d_1 + d_2} \left(\frac{D_z^{(1)}}{\varepsilon_1} d_1 + \frac{D_z^{(2)}}{\varepsilon_2} d_2 \right) \quad (3.49)$$

Considerando D_z contínuo por meio da aproximação $\lambda \ll d$, tal que $D_z^{(1)} = D_z^{(2)} = \bar{D}_z$, teremos:

$$\bar{E}_z = \varepsilon_z^{-1} \bar{D}_z \quad (3.50)$$

onde:

$$\varepsilon_z^{-1} = \varepsilon_z^{-1}(\omega) = \frac{1}{d_1 + d_2} \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1(\omega)} + \frac{d_2}{\varepsilon_2(\omega)} \right] \quad (3.51)$$

Neste modelo, para obter as energias dos modos vibracionais, segue-se a simetria do tensor função dielétrica da forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x,y}(\omega) = 0 &\rightarrow \text{modos } TO_{x,y} \\ \varepsilon_z^{-1}(\omega) = 0 &\rightarrow \text{modo } LO_z \end{aligned} \quad (3.52)$$

3.6 Modelo de Correlação espacial

A conservação do momento do fônon \mathbf{q} durante o processo de espalhamento inelástico, conforme abordado na seção 2.2 é uma característica de materiais puramente cristalinos nos quais os autoestados dos fônons podem ser tomados como ondas planas. Com isso, os modos vibracionais Raman ativos estão localizados apenas no centro da zona de Brillouin e, como resultado, o processo de espalhamento inelástico resulta em picos Raman estreitos cuja frequência é definida pela energia do modo vibracional para $q = 0$ (ponto Γ).

Em materiais amorfos a perda da ordem de longo alcance promove a quebra desta regra de seleção para o vetor de onda, permitindo que o processo de espalhamento inelástico de luz envolva modos normais de oscilação com números de onda diferentes de zero. Nessa situação o espectro Raman deve conter informação a respeito da densidade de fônons que participa do processo. Como consequência, enquanto os espectros Raman de materiais cristalinos devem conter picos estreitos e simétricos, as linhas espectrais dos materiais com defeitos de estrutura terão formas assimétricas que dependem da dispersão de energia dos modos vibracionais.

No intuito de tratar espectros Raman com caráter intermediário entre aqueles obtidos de

materiais amorfos e os cristalinos, Richter et al²⁰. propuseram uma forma de linha Raman que baseia-se em um modelo que leva em conta a contribuição de fônons com $q \neq 0$. A desobediência à regra de seleção para o momento do fônons, proposta anteriormente por Shuker e Gammon²¹, prevê que tal efeito estaria baseado na quebra da invariância translacional do cristal, qualquer que seja a sua natureza: defeitos localizados na rede, fronteiras de grãos, limites de cristalitos etc.

Analisando espectros Raman de Si microcristalino, Richter²⁰ propôs que os fônons ópticos do Si estariam confinados em uma região delimitada pelas fronteiras dos microcristais de Si, o que confere aos espectros picos assimétricos e alargados na direção de mais baixas energias, em decorrência da dispersão negativa dos fônons ópticos do Si e a consequente contribuição de fônons de mais baixa energia aos espectros. Segundo esse modelo, consideremos a função de onda relativa a um fônons de vetor de onda \mathbf{q}_0 , propagando-se em um cristal perfeito e infinito, que será representada por uma função de onda de Bloch como:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}) \quad (3.53)$$

onde $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ representa a periodicidade da rede.

Assumindo que os microcristais dentro do quais os fônons estão confinados têm formatos de esferas de diâmetro L_c , teremos:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) &= W(\mathbf{q}_0, L_c) \cdot u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}) \\ &= \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}, L_c) \cdot u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.54)$$

com localização imposta pela função envelope

$$W = A \cdot \exp \left[-\frac{r^2}{\left(\frac{L_c}{2}\right)^2} \right]. \quad (3.55)$$

Assim,

$$|\Psi'|^2 = A^2 \cdot \exp \left[\frac{-r^2}{\left(\frac{L_c}{2}\right)^2} \right], \quad (3.56)$$

o que mostra que os fônons estão localizados em uma forma de distribuição Gaussiana com $|\mathbf{r}| \leq L_c$ e valor da amplitude máxima do fônons na fronteira escolhida arbitrariamente como sendo $e^{(-1)}$.

Podemos expandir Ψ' em série de Fourier da forma:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}, L_c) = \int C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c) \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3q \quad (3.57)$$

com os coeficientes de Fourier $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c)$ dados por:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}, L_c) \cdot \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3q \quad (3.58)$$

Substituindo Ψ' da expressão 3.54 em 3.58 teremos:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c) = \frac{AL_c}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{L_c}{2} \right)^2 \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2 \right] \quad (3.59)$$

Assim Ψ' e, conseqüentemente Ψ , não são mais autofunções apenas do vetor de onda \mathbf{q} como em 3.53, mas uma superposição de funções de onda com autovetores \mathbf{q} centrados em \mathbf{q}_0 . Como consequência, os elementos de matriz de transição dos fônons $|\langle \mathbf{q}_0 | \hat{O} | \mathbf{q} \rangle|^2$ que antes eram anulados pela regra de seleção dos momentos, podem agora ser ativos, com pesos dados pelos coeficientes $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c)$ da forma:

$$|\langle \mathbf{q}_0 | \hat{O} | \mathbf{q} \rangle|^2 = |\langle \mathbf{q}_0 | \hat{O} | \mathbf{q}_0 \rangle|^2 \cdot |C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c)|^2 \quad (3.60)$$

onde \hat{O} é um operador interação fóton-fônon.

Como consequência temos que o efeito de localização de fônons implica na relaxação da regra de seleção $\Delta q = 0$

Considerando que os vetores de onda que participam do processo de espalhamento contribuem para o espectro Raman com formas de linha Lorentzianas iguais com mesma largura intrínseca Γ e sendo ponderadas pela função peso $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c)$, a intensidade Raman esperada será:

$$I(\omega, L_c) = \int \frac{|C(0, \mathbf{q}, L_c)|^2}{[\omega - \omega_\mu(\mathbf{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q \quad (3.61)$$

onde $\omega_\mu(\mathbf{q})$ é a relação de dispersão dos fônons.

A expressão 3.61 nos revela que as informações sobre confinamento de fônons no espaço direto estão contidas na função peso $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}, L_c)$, na qual o tipo de decaimento que melhor se adapta é o Gaussiano; as transições adicionais que contribuem para o espectro Raman têm suas frequências definidas pela relação de dispersão $\omega_\mu(q)$. Isto é, para materiais que apresentam dispersão negativa de fônons (como o caso do Si cristalino) as linhas Raman resultantes de confinamentos espaciais apresentarão assimetrias para valores mais baixos de energia; ao

contrário, se as vibrações apresentarem dispersão positiva, as transições adicionais imprimirão uma forma assimétrica na direção de maiores valores de energia. Ademais, à medida que L_c diminui, esses efeitos se acentuam.

Como apenas uma pequena região em torno do centro da Zona de Brillouin contribui significativamente para a intensidade Raman, a ZB pode ser aproximada por uma esfera e a relação de dispersão pode ser considerada isotrópica. Com isso a dispersão de fônons pode ser representada por uma função unidimensional.

Assim, a intensidade Raman de oscilações que apresentam efeitos de localização pode ser dada por:

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(-\frac{q^2 L_c^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega_\mu(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.62)$$

Com seu modelo conhecido como Teoria da Correlação Espacial, a idéia de Richter tornou possível determinar o comprimento da correlação espacial L_c das vibrações de um material.

A determinação do comprimento de correlação espacial dos modos vibracionais constituirá uma parte importante das análises que nos permitirão inferir sobre a natureza das excitações e sobre os processos dinâmicos presentes nos materiais estudados neste trabalho.

4 *Aparatos experimentais*

4.1 Amostras

4.1.1 Epitaxia de feixe molecular

As amostras utilizadas neste estudo foram preparadas através da técnica de deposição de epitaxia de feixe molecular (MBE). Esse processo de crescimento foi desenvolvido na primeira metade da década de 1970²² na busca pela produção de camadas epitaxiais de compostos semicondutores de alta pureza. O MBE é uma técnica de crescimento epitaxial através da interação de feixes atômicos ou moleculares que ocorrem na superfície de um substrato cristalino. A figura 4.1 mostra o esquema de uma máquina de MBE. Os reagentes são colocados em estado sólido em células de efusão (ou células de Knudsen) para serem evaporados para o interior da câmara de deposição. O substrato é aquecido até a temperatura desejada e, quando necessário, gira continuamente para promover a homogeneidade do crescimento.

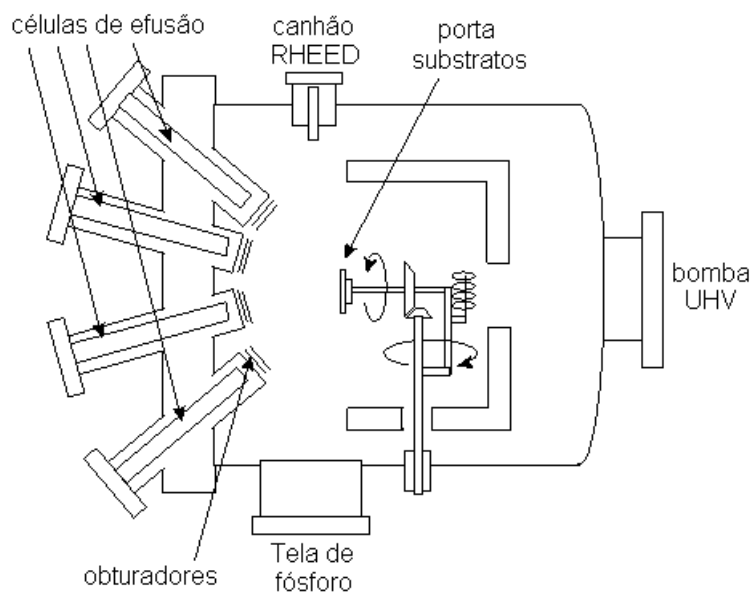


Figura 4.1: Diagrama esquemático de uma máquina de MBE.

As condições de pressão câmara de deposição são essenciais para o controle do processo

de crescimento em MBE. Para que se produza amostras livre de contaminantes que possam se incorporar ao material é necessário que o livre caminho médio das partículas seja maior que as dimensões geométricas da câmara de deposição. Isso exige que a pressão no interior da câmara não exceda 10^{-5} torr . Além disso para que se garanta interfaces abruptas no crescimento epitaxial de camadas com constituições diferentes é necessário que, durante a troca de gases na preparação de uma heteroestrutura, o reator não contenha vapores residuais do fluxo de reagente anterior. Isso exige condições de ultra alto vácuo (UHV) menores que 10^{-11} torr .

O feixe molecular é formado quando o vapor do reagente dentro célula aquecida escapa através de um pequeno orifício para a atmosfera de ultra alto vácuo, formando um feixe bem colimado que pode percorrer metros de distância sem sofrer colisões.

Mesmo com a possibilidade de se produzir feixes moleculares com composição controlada, é difícil controlar a concentração dos reagentes que chegam ao substrato incorporando-se ao filme. Boa parte do sucesso da técnica deve-se ao fato da condição de UHV permitir a utilização de feixes elétrons para o monitoramento da superfície de filme durante o processo de crescimento. O método de monitoramento *in situ* mais utilizado em MBE é o RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction). Nesse sistema um feixe de elétron alta energia atinge o substrato formando um ângulo rasante com a superfície. O padrão de difração dos elétrons refletidos pela superfície é projetado em uma tela de fósforo localizada do lado oposto da câmara. Cada oscilação do sinal RHEED corresponde ao tempo necessário para que uma monocamada seja crescida e o padrão de oscilação lido pela tela de fósforo indica o estado da superfície, conforme ilustrado na figura 4.2.

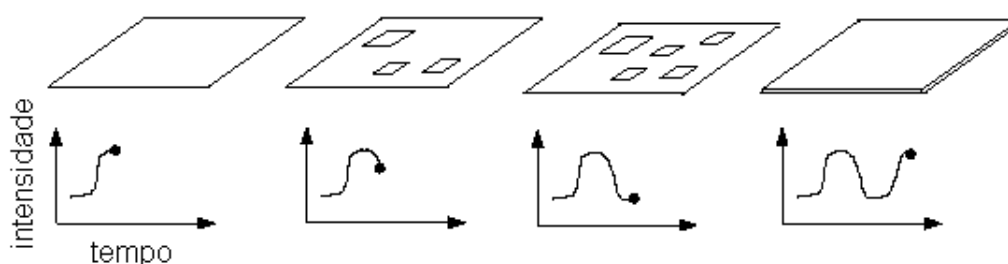


Figura 4.2: Oscilações RHEED em função da fração de cobertura da superfície.

Uma outra característica importante é que as taxas de crescimento são tipicamente da ordem de poucos $\text{\AA}/\text{s}$ e o controle dos obturadores permite que o feixe molecular que emerge das células de efusão seja interrompido em frações de segundos. Esse fato aliado ao monitoramento do crescimento por meio das oscilações RHEED, permite um controle de transição abrupta entre um material e outro durante o processo de crescimento, o que faz do MBE uma das técnicas

mais indicadas para a produção de super-redes semicondutoras.

4.2 Super-redes semicondutoras

O aprimoramento das técnicas de crescimento epitaxial que permitem controle de crescimento na ordem de monocamadas atômicas tornou possível a produção de sistemas de camadas periódicas perfeitas. O material com alternância periódica de camadas com diferentes composições onde uma camada age como poço e a adjacente como barreira de potencial, recebe o nome de *super-rede*. As mudanças substanciais nas propriedades ópticas e eletrônicas desse tipo de material, em relação ao seus compostos “bulks” correspondentes, torna as super-redes aplicáveis à produção de vários tipos de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos. Nesta seção abordaremos as propriedades eletrônicas básicas das super-redes semicondutoras.

Unindo camadas sucessivas de materiais que possuem níveis de energia diferentes, as fronteiras das bandas de condução e de valência das camadas descreverão um perfil de potencial alternando entre poços e barreiras retangulares de potencial ao longo da direção de crescimento da estrutura, conforme ilustrado em 4.3. A função de onda de um elétron confinado em um dos poços de potencial é não nula na região da barreira, de modo que o elétron apresenta probabilidade finita de penetrar as barreiras da heteroestrutura. Se as barreiras da super-rede são suficientemente estreitas e altas a possibilidade do elétron em tunelar entre poços resulta na quebra de degenerescência dos níveis de energias que tem funções de onda comuns a todos os poços. Como efeito cada um dos níveis eletrônicos de um poço de potencial isolado dá origem a um banda de energia, chamada de *minibanda*, que depende das características de tunelamento do sistema.

A função de onda de uma super-rede com N poços de potencial pode ser construída a partir da função de onda de um poço de potencial isolado ψ utilizando o análogo do teorema de Bloch. Assim a função de onda da banda i que é originada a partir do nível de energia i , pode ser escrita como:

$$\chi_i(z, q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqnd} \psi_i(z - nd) \quad (4.1)$$

onde $\psi_i(z - nd)$ é a i -ésima função de onda do poço de potencial centrada em $z = nd$. Substituindo a função 4.1 na equação de Schrödinger com o potencial da super-rede $V(z) = \sum_n V(z - nd)$ obtém-se a energia da i -ésima minibanda²³:

$$\varepsilon_i(q) = \varepsilon_i(q) + s_i + 2t_i \cos qd \quad (4.2)$$

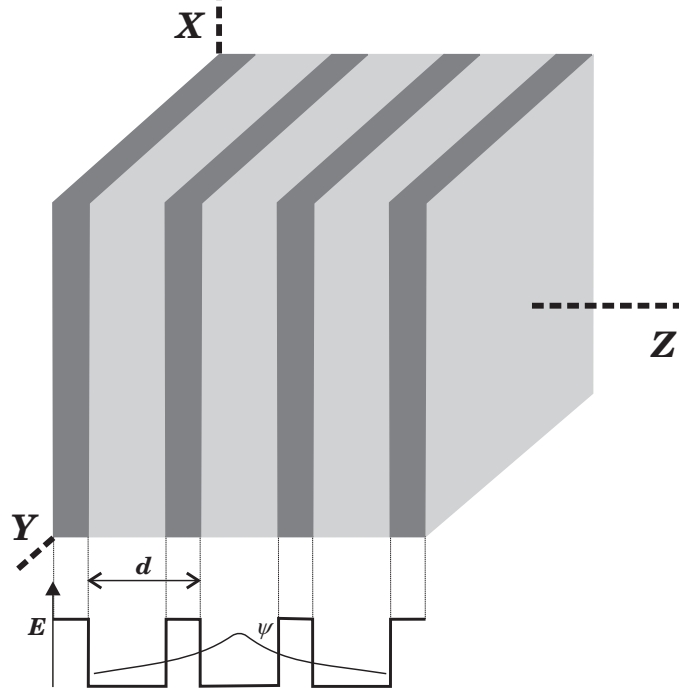


Figura 4.3: Arranjo estrutural e diagrama de energia de uma super-rede semicondutora.

em que ε_i é a energia do nível discreto e

$$\begin{aligned}
 s_i &= - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(z - d/2) V(z + d/2) \psi_i(z - d/2) dz \\
 t_i &= - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(z - d/2) V(z - d/2) \psi_i(z + d/2) dz
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

A largura da minibanda de energia, que dentro de amplos limites não depende do número de poços da super-rede, é dada por $\Delta\varepsilon_i = 4|t_i|$. O último termo da equação 4.2 dá a dispersão de energia da i -ésima minibanda de energia.

A possibilidade de produzir materiais cujas energias dos níveis eletrônicos podem ser ajustada através dos controle das espessuras das camadas faz das super-redes semicondutoras materiais promissores para aplicações em dispositivos cujo princípio de funcionamento esteja baseado em transições eletrônicas. Do ponto de vista científico as super-redes semicondutoras podem ser utilizadas com um artifício de controle de desordem.

Em um sistema desordenado, onde a invariância translacional do potencial é quebrada, a presença de centros espalhadores influenciam diretamente as propriedades de transporte eletrônico. Se a desordem é fraca, a função de onda eletrônica estende-se por todo o material. No limite de desordem forte a função de onda é localizada devido ao fato de que a concentração de centros espalhadores N_d é maior do que uma concentração crítica N_c . Nessa situação a desordem pode fazer com que os elétrons descrevam trajetórias fechadas que correspondem a efeitos

de localização dos portadores, conforme ilustrado na figura 4.4

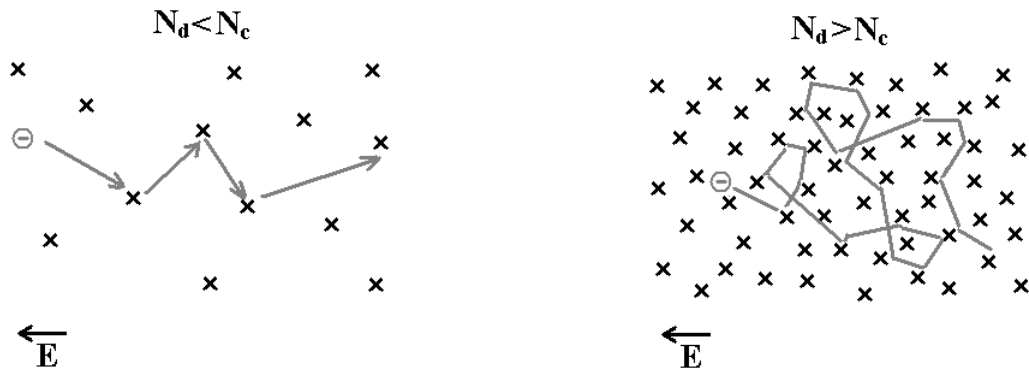


Figura 4.4: Representação da trajetória de um elétron na presença de desordens.

Exemplos de materiais que apresentam desordem aleatória são os semicondutores altamente dopados, onde cada átomo do elemento dopante incorporado à rede constitui um centro espalhador. Como a distribuição aleatória da desordem e consequente modificação do vetor de onda dos elétrons ocorre nas três direções espaciais, o estudo dos estados localizados nesses materiais é uma tarefa não habitual. As super-redes semicondutoras intencionalmente desordenadas são propostas como uma alternativa para diminuir os graus de liberdade das funções de onda dos portadores e poder estabelecer um controle do nível de desordem do sistema²⁴. A produção de desordem intensional em uma super-rede consiste em variar aleatoriamente as larguras das camadas referentes aos poços de potencial em torno de um valor nominal durante o processo de crescimento. Cada camada por si só apresenta invariância translacional nas direções perpendiculares ao eixo de crescimento x e y . Na direção vertical z as funções de onda dos portadores serão tão localizadas quanto maior for o desvio das espessuras dos poços em torno do valor nominal. Com isso pode-se variar o nível de desordem do sistema durante o processo de crescimento, produzindo-se um sistema com desordem unidimensional com a intensidade desejada.

4.3 Amostras estudadas neste trabalho

Nos estudos realizados neste trabalho analisamos dois tipos de super-redes semicondutoras. O primeiro conjunto consiste de super-redes $(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_m(\text{InP})_m$ crescidas por MBE em substratos semi-isolantes InP (001), onde m é a espessura das camadas. As amostras analisadas têm valores de $m = 6, 7, 10, 15, 68$ monocamadas (ML's) onde $1 \text{ ML} = 2,9 \text{ \AA}$. A concentração de Ga na liga ternária InGaAs é escolhida de maneira que os parâmetros de rede dos dois constituintes sejam casados. Nessas super-redes a liga InGaAs age como poço enquanto que

as camadas de InP exercem a função de barreira de potencial. A fim de se formar um gás de elétrons degenerados as barreiras foram dopadas com Si, fornecendo um densidade de cargas livres $N = 5,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

O segundo conjunto estudado é formado por super-redes do tipo $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As})_n$ dopadas homoganeamente com Si durante o crescimento por MBE sobre substratos de GaAs (100). Dentro desse tipo de super-rede analisamos dois conjuntos. O primeiro foi preparado com concentração de portadores $N = 5,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, largura dos poços constante $m = 10$ ML's e largura de barreira n com valores 8, 10, 25, 50 e 100 ML's. O segundo conjunto consiste de super-redes $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As})_6$ intencionalmente desordenadas. A desordem vertical das super-redes é obtida variando aleatoriamente a largura dos poços de GaAs em torno de um valor nominal de 17 ML's, enquanto a largura das barreiras é mantida constante em $m = 6$ ML's. O nível de desordem é caracterizado pelo parâmetro de desordem $\delta = \Delta/W$ onde Δ é a largura à meia altura da distribuição gaussiana do nível menos energético dos elétrons não interagentes, calculados em cada poço quântico isolado; W é a largura da minibanda menos energética da super-redes nominal (na ausência de desordem) calculada pela aproximação da função envelope^{25, 26} com valor obtido de $W = 55 \text{ meV}$. Os parâmetros dos quais a desordem depende são ilustrados na figura 4.5.

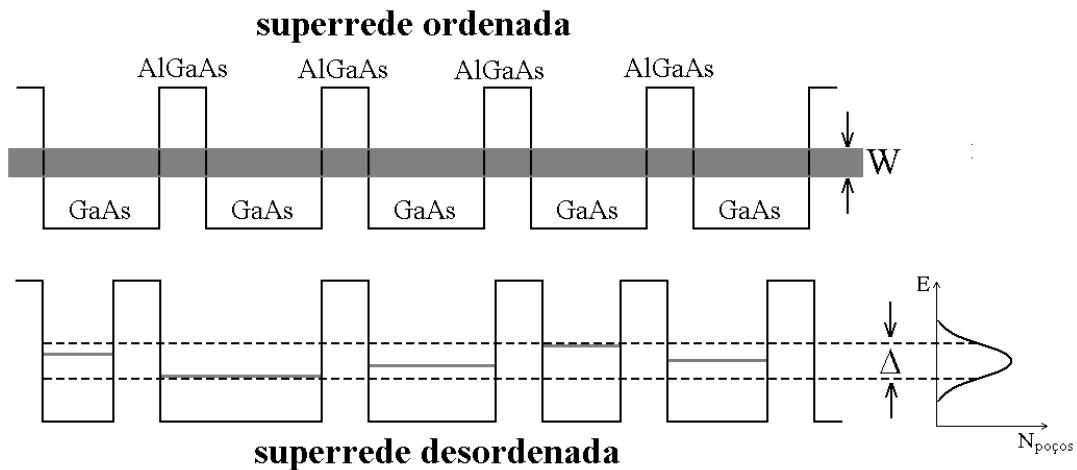


Figura 4.5: Estrutura de minibanda de energia na super-rede ordenada $(\text{GaAs})_{17}(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As})_6$ e distribuição dos níveis de energia dos poços em uma super-rede desordenada $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As})_6$.

4.4 Experimentos Raman

Basicamente em um experimento Raman objetiva-se medir a modificação que os modos vibracionais de um material causam na energia da radiação incidente, conforme podemos notar da equação 2.9. Para isso um dos requisitos é que se tenha disponível uma fonte de radiação

cujo comprimento de onda possa ser bem definido e preferencialmente, que se possa controlar a potência da radiação excitante. Usualmente essa demanda vem sendo cumprida por fontes de radiação laser que, além de apresentarem boa resolução espacial e largura de linha estreita, são bastante estáveis, requisito essencial para que se possa excitar o material por longos períodos sem que as medidas sofram interferência.

Atualmente existe uma grande gama de lasers comerciais que podem ser aplicados em espectroscopia Raman. A escolha do equipamento apropriado depende fundamentalmente das linhas de emissão nas quais se tem interesse e na potência que pode ser gerada por cada linha. Os espectros apresentados neste trabalho foram realizados utilizando-se a linha 514,5 nm de um laser de gás argônio ionizado (Ar^+).

O processo Raman é considerado um efeito de espalhamento de radiação de baixa eficiência. Estima-se que a densidade de fótons espalhadas elasticamente é por volta de seis ordens de grandeza menor que a densidade de fótons incidentes do material. Para que o sinal Raman seja detectado é necessário que as medidas sejam realizadas com detectores de alta sensibilidade. Os detectores mais utilizados em espectrômetros Raman são as válvulas fotomultiplicadoras e as câmeras CDD (Charge-Coupled Device), em especial, as refrigeradas por nitrogênio líquido. Com as inovações no campo da microeletrônica e na interpretação do sinal lido do detector, os dois tipos de dispositivos podem ser considerados com eficiência equivalentes, porém existe bastante diferença entre os princípios de funcionamento de cada um deles. Enquanto a fotomultiplicadora é um detector do tipo mono-canal, isto é, ela lê separada e progressivamente cada um dos comprimentos da radiação difratada pelo monocromador, a câmera CCD "fotografa" toda a faixa espectral da radiação dispersada pelas grades. Fatores experimentais como resolução e tempo de aquisição, farão o operador optar por um dos dois tipos de detectores.

Como a energia das excitações do material que participam do processo Raman são muito pequenas é de se esperar que a diferença entre a frequência da radiação incidente e espalhada seja bastante sutil. Para que se possa identificar a modificação da energia da radiação incidente causada pelo processo de espalhamento inelástico (deslocamento Raman) é necessário que a radiação colhida pelo espectrômetro seja decomposta (difratada) em grandes ângulos. Um outro aspecto característico dos espectrômetros Raman está relacionado à alta eficiência dos detectores, que faz com que efeitos de radiação espúria possam interferir negativamente na leitura do sinal efetivamente gerado pelo processo Raman. A soma desses dois fatores exige que os espectrômetros Raman sejam fabricados a partir de projetos ópticos nos quais os fatores externos não prejudiquem o experimento, ao mesmo tempo em que a resolução espectral e eficiência de leitura do sinal sejam mantidas. Equipamentos que atendem bem essa necessidade são os

espectrômetros triplos, cuja designação é atribuída ao fato deles operarem com três grades de difração que podem ser arranjadas de duas maneiras diferentes chamadas de modo subtrativo e modo aditivo.

Conforme ilustra o diagrama da figura 4.6 no modo subtrativo as duas primeiras grades pela qual a radiação colhida passará executam a função de um filtro ajustável com região espectral definida pelas grades e aberturas das fendas. Radiação policromática entra no espectrômetro através da fenda de entrada S_1 e é dispersada pela grade 1. A fenda $S_{i1/2}$ posicionada entre a grade 1 e a grade 2 seleciona a região espectral entre os comprimento de onda λ_1 e λ_2 . A grade 2 recombina a radiação decomposta na abertura da fenda $S_{i2/3}$, resultando novamente em radiação policromática, porém limitada apenas pelas região espectral no intervalo entre λ_1 e λ_2 escolhido pelo operador.

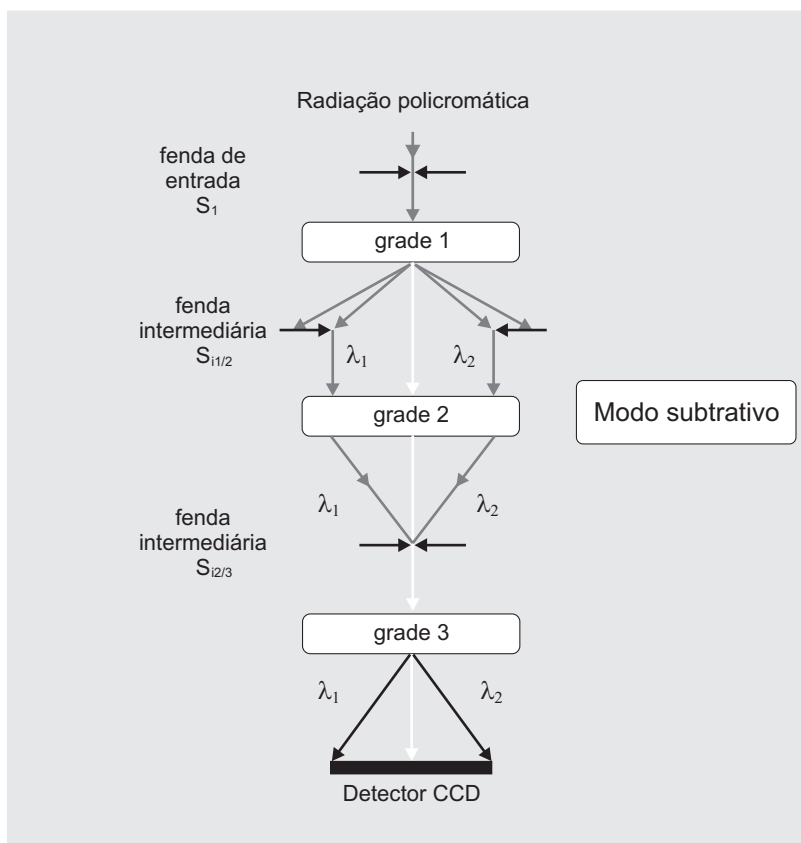


Figura 4.6: Modo subtrativo de operação de um espectrômetro triplo.

A figura 4.7 mostra o diagrama de operação do modo aditivo. Esse modo permite que se obtenha alta resolução espectral. Enquanto que no modo subtrativo apenas a grade 3 age decompondo a radiação, no modo aditivo as três grades têm o efeito dispersivo somado, aumentando a distância focal em aproximadamente três vezes. As vantagens deste modo de operação em relação ao modo subtrativo estão associadas à notável melhora na resolução espectral. Porém sob essas condições de operação não existem efeitos de filtro e a baixa rejeição à radiação com

comprimento de onda diferente do escolhido, impossibilita a análise em baixas frequências. Esse fato apresenta-se como uma desvantagem importante.

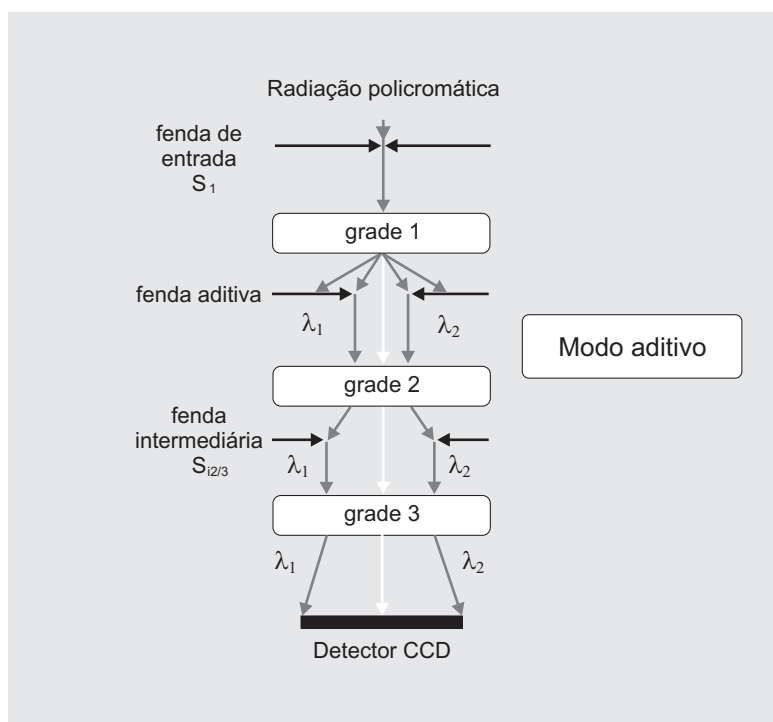


Figura 4.7: Modo aditivo de operação de uma espectrômetro triplo.

Além dos espectrômetros triplos também são bastante utilizados os espectrômetros compostos por duas grades de difração. Também apresentam boa resolução espectral operando com detectores monocanais, porém não dispõem de mecanismos ópticos que possam fazer as vezes de filtro. Existem também os espectrômetros não dispersivos que funcionam por transformada de Fourier. Em geral eles apresentam rapidez da aquisição de dados, porém operam com linhas de excitação restritas.

Os espectros estudados neste trabalho foram obtidos utilizando-se um espectrômetro triplo modelo T64000 Jobin Yvon equipado com um CCD refrigerada por nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas no modo subtrativo o qual, considerando a linha de excitação do laser e as aberturas de fenda, fornece uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . Para resolver melhor os espectros e evitar efeitos de temperatura na energia dos modos vibracionais, todas as medidas foram realizadas com um criostato de ciclo fechado de hélio à temperatura de aproximadamente 10 K.

5 *Resultados e discussões*

5.1 Modos acoplados LO-plasmon em superredes altamente dopadas

Nesta seção será mostrado como foram obtidas as relações de dispersão dos modos acoplados LO-plasmon que serão aplicadas em cálculos posteriores. Apesar da variação aleatória da largura dos poços de potencial com a finalidade de se produzir superredes desordenadas, vale lembrar que o máximo da distribuição gaussiana da densidade de estados eletrônicos dos poços das superredes desordenadas coincide com o centro da minibanda de energia de uma superrede nominal $(\text{GaAs})_{17}(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6$. Com isso a dispersão dos modos acoplados para a superrede nominal ordenada serve como uma boa aproximação para as dispersões das demais.

Neste trabalho nos preocuparemos em calcular a relação de dispersão do modo vibracional resultante do acoplamento entre o fônon LO e o plasmon vertical (direção z de crescimento da superredes). Com isso nos importaremos apenas com a componente do tensor função dielétrica na direção z que, como visto na seção 3.5, pode ser escrita como:

$$\varepsilon_z^{-1}(\omega, q) = \frac{1}{d_1 + d_2} \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1(\omega, q)} + \frac{d_2}{\varepsilon_2(\omega, q)} \right] \quad (5.1)$$

onde d_1 e d_2 são as espessuras das camadas de GaAs e AlGaAs, respectivamente. As funções dielétricas $\varepsilon_1(\omega, q)$ e $\varepsilon_2(\omega, q)$ são análogas às obtidas na expressão 3.16, porém com suas dependências do vetor de onda q impressas pelas relação de dispersão de energia dos modos LO ($\omega_L(q)$) e do modo TO ($\omega_T(q)$), que em uma aproximação parabólica podem ser dadas por²⁷:

$$\omega_L(q) \simeq \omega_L(q \rightarrow 0) - A_L \cdot q^2 \quad (5.2)$$

$$\omega_T(q) \simeq \omega_T(q \rightarrow 0) - A_T \cdot q^2 \quad (5.3)$$

onde $\omega_L(q \rightarrow 0)$ e $\omega_T(q \rightarrow 0)$ são as frequências dos modos LO e TO no centro da zona de Brillouin, respectivamente. Seus valores, junto com os coeficientes longitudinais A_L e transver-

sais A_T foram estimados para o GaAs como²⁷

$$\begin{aligned}\omega_L(q \rightarrow 0) &= 294 \text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_L = 52,9 \text{cm}^{-1} \\ \omega_T(q \rightarrow 0) &= 272 \text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_T = 20,1 \text{cm}^{-1}\end{aligned}\quad (5.4)$$

e para o AlAs,

$$\begin{aligned}\omega_L(q \rightarrow 0) &= 410 \text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_L = 20,5 \text{cm}^{-1} \\ \omega_T(q \rightarrow 0) &= 362 \text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_T = 28,0 \text{cm}^{-1}\end{aligned}\quad (5.5)$$

A exemplo do que foi feito na seção 3.1, para que as oscilações das cargas livres sejam consideradas na função dielétrica, devemos adicionar a ela uma contribuição referente ao plasma da forma^{15, 28}:

$$\varepsilon_z^{-1}(\omega, q) = \frac{1}{d_1 + d_2} \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1(\omega, q)} + \frac{d_2}{\varepsilon_2(\omega, q)} \right] - v_q^\infty \cdot P(q, \omega) \quad (5.6)$$

onde v_q^∞ é o potencial de interação elétron-elétron dado por $v_q^\infty = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_\infty q^2}$ e $P(q, \omega)$ é a função de polarização do gás de elétrons¹⁵.

A contribuição eletrônica para a função dielétrica total pode ser obtida da aproximação RPA desenvolvida na seção Aproximação de Fase Aleatória. Então para valores pequenos de q teremos, de acordo com a expressão 3.43:

$$v_q^\infty \cdot P(q, \omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left[1 + \frac{3}{5} \frac{(qv_F)^2}{\omega^2} \right] \quad (5.7)$$

Com isso a componente z do tensor função dielétrica assume a forma:

$$\varepsilon_z^{-1}(\omega, q) = \frac{1}{d_1 + d_2} \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1(\omega, q)} + \frac{d_2}{\varepsilon_2(\omega, q)} \right] - \frac{\omega_p^2}{\omega^4} [\omega^2 + a_p^2 \cdot q^2] \quad (5.8)$$

onde o coeficiente eletrônico a_p é dado por:

$$a_p \simeq 8,26 \times 10^{-4} \frac{n^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{m^*}{m_0}\right)} \quad (5.9)$$

Na equação 5.9 o termo $\frac{m^*}{m_0}$ é a relação entre a massa efetiva e a massa de repouso do elétron. Expressando $\varepsilon_1(\omega, q)$ e $\varepsilon_2(\omega, q)$ em termos das contribuições da rede às funções dielétricas de cada componente do material a equação 5.8 assume a forma:

$$\varepsilon_z^{-1}(\omega, q) = \frac{1}{d_1 + d_2} \left[\frac{d_1(\omega^2 - \omega_{T1}^2)}{\varepsilon_{\infty 1}(\omega^2 - \omega_{L1}^2)} + \frac{d_2(\omega^2 - \omega_{T2}^2)}{\varepsilon_{\infty 2}(\omega^2 - \omega_{L2}^2)} \right] - \frac{\omega_p^2}{\omega^4} [\omega^2 + a_p^2 \cdot q^2] \quad (5.10)$$

As frequências dos modos vibracionais no limite de comprimento de onda longo podem ser obtidas através dos zeros da componente z do tensor função dielétrica, ou seja, resolvendo a equação $\varepsilon_z^{-1}(\omega, q) = 0$, cujas soluções são obtidas através das soluções de:

$$A(q)\omega^8 - B(q)\omega^6 + C(q)\omega^4 + D(q)\omega^2 - E(q) = 0 \quad (5.11)$$

onde os coeficientes $A(q)$, $B(q)$, $C(q)$, $D(q)$ e $E(q)$ são:

$$A(q) = \varepsilon_{\infty 1} \varepsilon_{\infty 2} (d_1 + d_2)$$

$$B(q) = A(q)[\omega_{L1}^2(q) + \omega_{L2}^2(q)] + \omega_p^2(d_1 \varepsilon_{\infty 2} + d_2 \varepsilon_{\infty 1})$$

$$C(q) = A(q)\omega_{L1}^2(q)\omega_{L2}^2(q) + \omega_p^2[d_1 \varepsilon_{\infty 2}(\omega_{T1}^2(q) + \omega_{L2}^2(q)) + d_2 \varepsilon_{\infty 1}(\omega_{L1}^2(q) + \omega_{T2}^2(q))] - a_p^2 q^2 (d_1 \varepsilon_{\infty 2} + d_2 \varepsilon_{\infty 1})$$

$$D(q) = \omega_p^2 \{ a_p^2 q^2 [d_1 \varepsilon_{\infty 2}(\omega_{T1}^2(q) + \omega_{L2}^2(q)) + d_2 \varepsilon_{\infty 1}(\omega_{L1}^2(q) + \omega_{T2}^2(q))] - d_1 \varepsilon_{\infty 2} \omega_{T1}^2(q) \omega_{L2}^2(q) - d_2 \varepsilon_{\infty 1} \omega_{T2}^2(q) + \omega_{L1}^2(q) \}$$

$$E(q) = \omega_p^2 a_p^2 q^2 [d_1 \varepsilon_{\infty 2} \omega_{T1}^2(q) \omega_{L2}^2(q) + d_2 \varepsilon_{\infty 1} \omega_{T2}^2(q) + \omega_{L1}^2(q)]$$

Resolvendo numericamente o polinômio 5.11 para cada valor de q podemos encontrar as relações de dispersão dos modos acoplados LO-plasmon em uma superrede nominal $(\text{GaAs})_{17}(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6 \cdot \text{Si}$ com concentração de portadores $n = 1, 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, representado pela linha em cor preta na figura 5.1. As dispersões dos modos longitudinais e transversais ópticos são dadas pelas expressões 5.2 e 5.3 com os parâmetros convenientemente escolhidos para o GaAs e para o AlAs. Para provar a confiabilidade dos dados obtidos, as dispersões foram calculadas para concentrações maiores ($n = 1, 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) que a nominal, representada na cor verde. Como previsto na seção 3.1 a dispersão de energia dos modos acoplados aumenta conforme a concentração de portadores livres cresce. Analogamente, diminuindo o valor de n para $1, 0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ a dispersão diminui (linha azul). Ainda, para concentração nula de portadores ($n = 0$) retomamos as dispersões dos modo TO e LO puros, representadas pelas linhas vermelhas, conforme esperado.

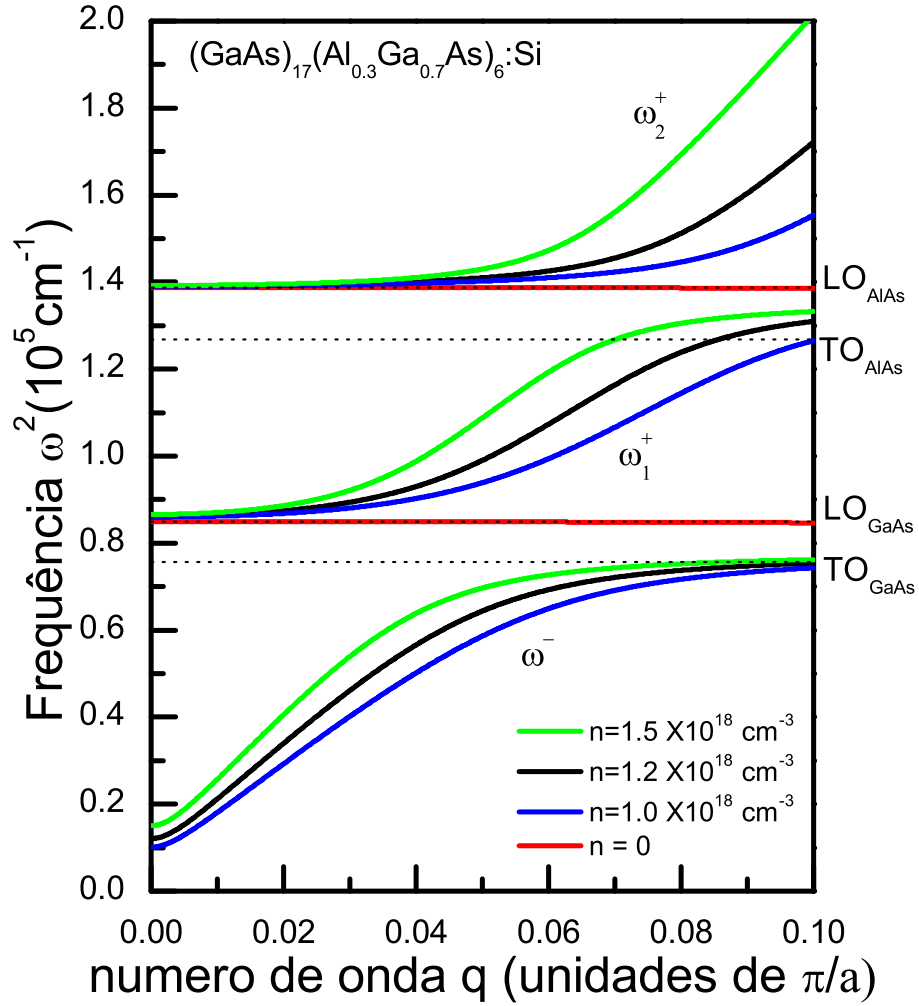


Figura 5.1: Curvas de dispersão dos modos acoplados LO-plasmon para uma superrede $(\text{GaAs})_{17}(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6$ obtida através da solução do polinômio 5.11 para várias concentrações de cargas livres. As linhas tracejadas mostram as frequências dos modos LO e TO do GaAs e AlAs.

O cálculo das frequências dos modos acoplados LO-plasmon para as superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ segue a mesma idéia desenvolvida para as superredes $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$. Nesse caso a expressão para a funções dielétrica $\epsilon_1(\omega, q)$ para as camadas de InGaAs tem a forma:

$$\epsilon_1(\omega, q) = \epsilon_{\infty 1} \left(\frac{\omega_{L1}^2 - \omega^2}{\omega_{T1}^2 - \omega^2} + \frac{\omega_{L2}^2 - \omega^2}{\omega_{T2}^2 - \omega^2} \right) \quad (5.12)$$

enquanto que a função dielétrica $\epsilon_2(\omega, q)$ para as camadas de InP é:

$$\epsilon_2(\omega, q) = \epsilon_{\infty 1} \left(\frac{\omega_{L3}^2 - \omega^2}{\omega_{T3}^2 - \omega^2} \right) \quad (5.13)$$

onde $\epsilon_{\infty 1}$ e $\epsilon_{\infty 2}$ são as constantes dielétricas do InGaAs e do InP, respectivamente. ω_{Ln} e ω_{Tn} são as frequências dos modos longitudinal e transversal ópticos do InAs para $n = 1$, do GaAs para $n = 2$ e do InP para $n = 3$.

Substituindo 5.12 e 5.13 na expressão para a constante dielétrica total dada pelo modelo do contínuo dielétrico 5.8, o espectro das vibrações ópticas longitudinais para a superrede $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ altamente dopada será composto de quatro modos vibracionais: o modo acoplado de baixa frequência ω^- , o modo acoplado LO-plasmon do tipo InAs ω_1^+ , o modo resultante do acoplamento entre o fônon LO do tipo GaAs e o plasmon ω_2^+ e o modo acoplado do tipo InP ω_3^+ .

Como no caso das superredes $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ as dependências de $\epsilon_1(\omega, q)$ e $\epsilon_2(\omega, q)$ em relação a q , são devidas às relações de dispersão de fônons dos modos LO e TO que, em uma aproximação parabólica, são dadas por 5.2 e 5.3. As frequências dos modos LO e TO no centro da ZB e os valores dos coeficientes A_L e A_T foram estimados como:

$$\begin{aligned}\omega_{LO}(q \rightarrow 0) &= 234\text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_L = 40\text{cm}^{-1} \\ \omega_{TO}(q \rightarrow 0) &= 220.7\text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_T = 10\text{cm}^{-1}\end{aligned}\tag{5.14}$$

para o InAs²⁹ e

$$\begin{aligned}\omega_{LO}(q \rightarrow 0) &= 354\text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_L = 10\text{cm}^{-1} \\ \omega_{TO}(q \rightarrow 0) &= 318\text{cm}^{-1} \quad ; \quad A_T = -16\text{cm}^{-1}\end{aligned}\tag{5.15}$$

para o InP³⁰. Para as dispersões de fônons dos modos ópticos do GaAs foram usados os valores 5.4.

Com as dispersões dos fônons LO e TO substituídas em 5.12 e 5.13 podemos determinar as frequências dos modos acoplados e suas dispersões encontrando os zeros de 5.8 para este caso.

5.2 Efeito da formação de minibandas de energia nas vibrações longitudinais ópticas

5.2.1 Superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$

A figura 5.2 apresenta espectros Raman das superredes dopadas $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_m/\text{InP}_m$ com valores de $m = 6, 10$ e 68 monocamadas (ML's), medidos em configuração de retroespalhamento ao longo da direção de crescimento das superredes, usando as geometrias de espalha-

mento com polarizações cruzadas $z(x', y')\bar{z}$ (linha espessa) e com polarizações paralelas $z(y', y')\bar{z}$ (linha delgada). As direções x' , y' e z são paralelas aos eixos cristalográficos $[110]$, $[1\bar{1}0]$ e $[001]$, respectivamente. Os espectros foram medidos a 10K com linha de excitação 514,5 nm. De acordo com as regras de seleção Raman para este caso as vibrações longitudinais ópticas são Raman ativas para a configuração de polarização cruzada, enquanto que nenhum modo vibracional óptico deve contribuir para o processo de espalhamento na configuração de polarização paralela³¹. Alguns modos vibracionais podem ser identificados na superrede de InGaAs/InP de período mais longo com espessura de poços e barreiras $m = 68$. Em ambas geometrias de espalhamento nota-se o aparecimento de linhas espectrais referentes às vibrações LO e TO do tipo InAs (índice 1) e do tipo GaAs (índice 2) que são originadas dos poços de InGaAs. Também observa-se picos bastante pronunciados, assinalados com índice 3, que são devido aos modos TO e LO do tipo InP, oriundos do espalhamento nas barreiras. Além disso o modo em 274 cm^{-1} pode ser identificado como um modo interfacial do tipo GaAs (IF_2), também proibido pelas regras de seleção.

Por estar associada à simetria da rede cristalina, para que a regra de seleção Raman seja respeitada é necessário que a oscilação propague-se descrevendo um comprimento de correlação maior que o período de invariância translacional da estrutura, isto é, para que um fônon obedeça à regra de seleção é necessário que ele tenha ordem de longo alcance e que a oscilação se estenda por algumas células unitárias. Por esse motivo não se deve esperar observar regras de seleção Raman em materiais com estruturas defeituosas ou amorfas. A presença dos picos associados às vibrações longitudinais nas duas geometrias de espalhamento, como indicativo da ausência das regras de seleção Raman, e o aparecimento dos modos proibidos TO e IF são manifestações da violação da simetria translacional nos materiais bulks constituintes das superredes.

A figura 5.2 também mostra que para superredes de períodos menores ($m = 10$ e $m = 6$) a regra de seleção para as vibrações ópticas passa a ser respeitada para os modos assinalados por ω_1^+ , ω_2^+ e ω_3^+ . O comportamento dos fônons ópticos do tipo InP nas superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/InP}$ com período variando entre $6 \leq m \leq 68$ é mostrado em detalhes na figura 5.3 para as configurações de espalhamento $z(x', y')\bar{z}$ (linha espessa) e $z(y', y')\bar{z}$ (linha delgada). Além da manifestação das regras de seleção (que podem claramente ser confirmadas para valores de $m \leq 8$ para os modos vibracionais assinalados por ω_3^+) à medida que o período das superredes diminuiu, a posição dos máximos apresenta um progressivo deslocamento para maiores energias; ao mesmo tempo em que sua forma assimétrica se acentua. Em contrapartida a frequência da linha associada ao modo TO_3 permanece praticamente constante com a variação do período. A compreensão das modificações progressivas apresentadas pelos espectros Raman das superrede demanda um estudo mais aprofundado dos efeitos físicos que as ocasionam. Em

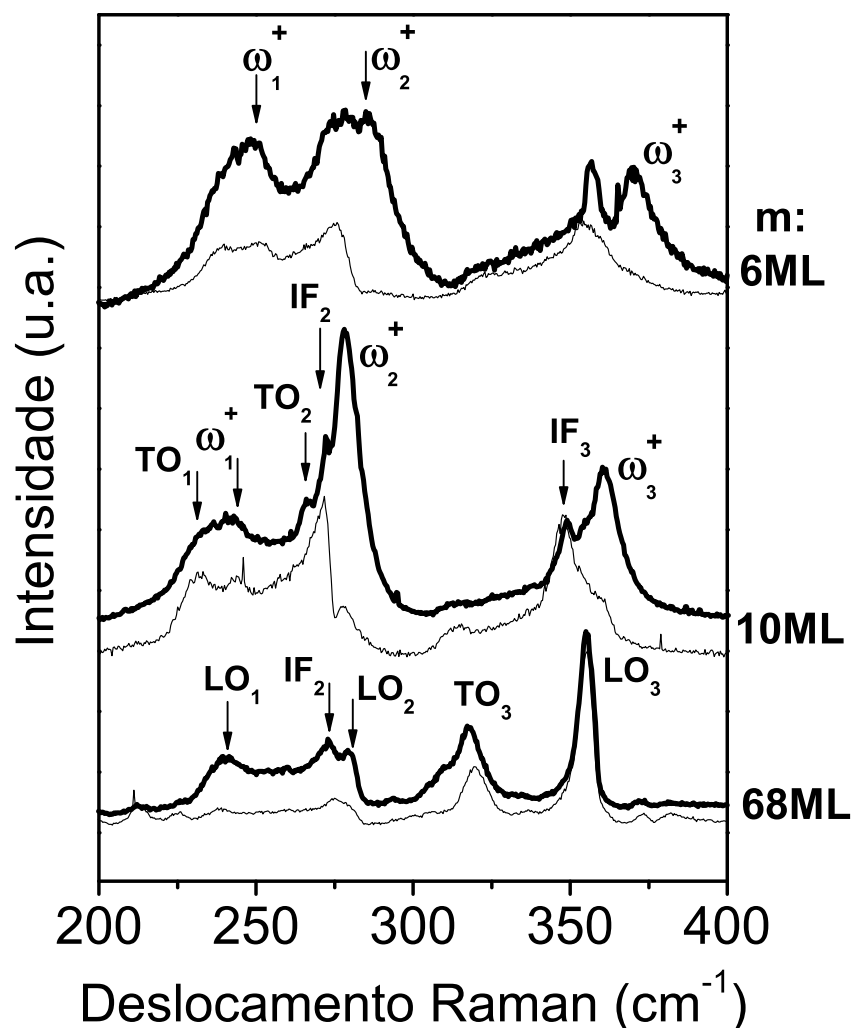


Figura 5.2: Espectros Raman de superredes $(\text{InGaAs})_m(\text{InP})_m$ para $m = 6, 10$ e 68 ML's, medidos em geometria de espalhamento $z(x', y')\bar{z}$ (linha espessa) e $z(y', y')\bar{z}$ (linha delgada)

primeiro lugar voltaremos nossas atenções para a análise da modificação da forma de linha (assimetria) das oscilações longitudinais ocasionada pela variação dos períodos das superredes.

Além da possibilidade de determinação de propriedades estruturais, a análise das formas das linhas Raman também pode ser usada para distinguir a natureza das excitações vibracionais em um material. Conforme mostrado na seção 3.6 o efeito de localização espacial de fônons leva à relaxação da regra de seleção para os momentos $\Delta q = 0$, permitindo que fônons fora do centro da zona de Brillouin participem do processo de espalhamento inelástico. Como a maioria dos modos vibracionais ópticos de semicondutores apresentam relação de dispersão negativa,

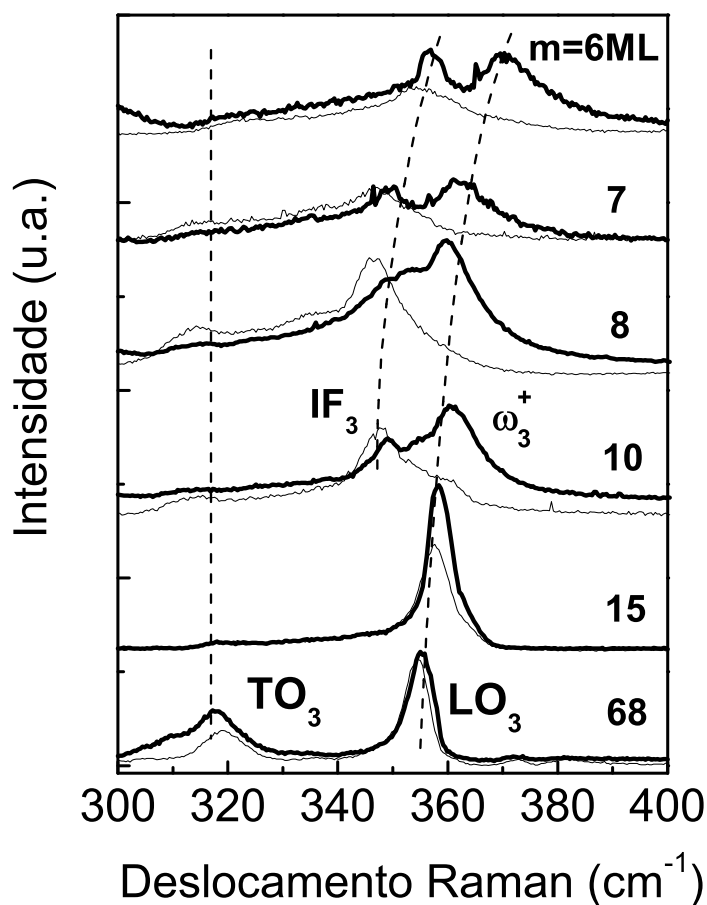


Figura 5.3: Espectros Raman das superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ mostrados na região dos fônons ópticos do tipo InP. Os espectros foram medidos em geometria de espalhamento $z(x', y')\bar{z}$ (linha espessa) e $z(y', y')\bar{z}$ (linha delgada)

cada vetor de onda que agora participa do processo contribuirá com uma forma de linha Lorentziana com energia ligeiramente inferior àquela do pico que se refere ao fônon com $q = 0$. A contribuição das Lorentzianas convolucionadas, com intensidade diminuindo exponencialmente à medida que se afastam do pico central, conferem à linha Raman resultante forma assimétrica com um ombro se estendendo para menores energias.

Por outro lado, linhas Raman assimétricas alargadas no sentido de maiores valores de energia (assimetria para a direita) são comumente associadas a efeitos de acoplamento entre fônons LO e plasmon³². Como os modos acoplados LO-plasmon possuem dispersão positiva de energia (figura 5.1), quando as vibrações apresentam efeitos de localização, as excitações com vetor de onda diferente de zero que participam do processo de espalhamento em virtude da relação da regra de seleção $\Delta q = 0$, contribuem com linhas espectrais de energias ligeiramente maiores

que a do pico principal correspondente a $q = 0$. Como resultado as linhas Raman referentes a essas excitações coletivas apresentam formas assimétricas com ombros que se estendem no sentido de maiores energias (assimetria para a direita).

Em suma, na presença de efeitos de localização que delimitam o comprimento de correlação da excitação vibracional, as linhas Raman do fônon e do modo acoplado plasmon-fônon LO mostram assimetrias opostas em virtude da oposição dos sinais de suas dispersões de energia.

O efeito observado nas superredes aqui analisadas pode ser causado pela formação da estrutura de minibanda no espectro de energia dos elétrons das superredes com menores períodos. Conforme mostrado na seção 4.2 se o período de uma superrede semicondutora for suficientemente pequeno a ponto de permitir que as funções de onda dos elétrons situados nos poços superponham-se com as funções de onda dos poços adjacentes, teremos a formação de uma minibanda de energia, na qual os portadores com energia dentro da faixa definida pela minibanda são livres para viajar livremente por toda a extensão do material, possibilitando a formação de plasmons verticais que oscilam paralelamente ao eixo de crescimento da superrede. Em nosso caso, com a diminuição do valor de m e conseqüente surgimento da estrutura de minibanda, o fônon LO_3 acopla-se com o plasmon vertical, dando origem ao modo acoplado ω_3^+ . A mudança na assimetria das linhas espectrais deve-se à diferença entre as dispersões dos modo LO_3 puro e do modo acoplado ω_3^+ , mostrados nas figuras 5.2.1 a) e 5.2.1 b), respectivamente. A relação de dispersão para o modo LO_3 foi obtida da referência ³⁰, enquanto que a dispersão para o modo ω_3^+ foi calculada através da expressão 5.8 para a superrede $In_xGa_{1-x}As/InP$ com $m = 6$.

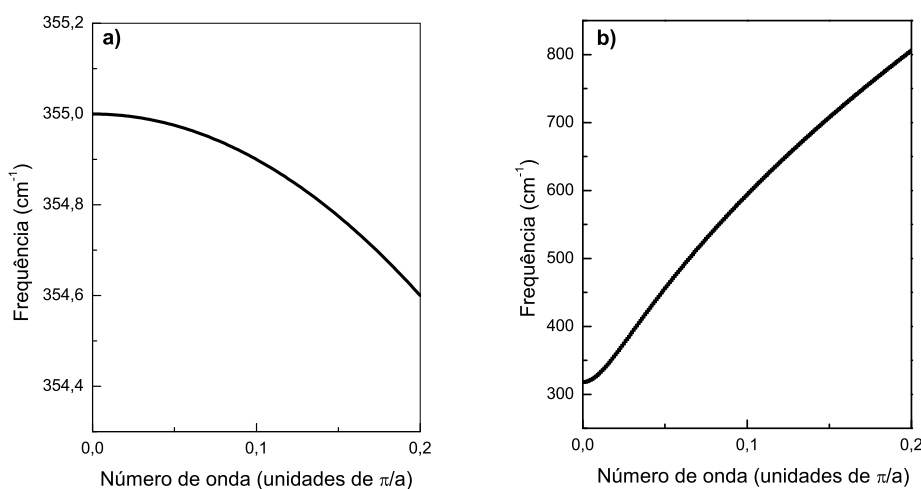


Figura 5.4: Curvas de dispersão para os modos longitudinais do tipo InP: a) modo longitudinal óptico obtido da referência ³⁰. b) modo acoplado LO-plasmon calculado através da equação 5.8 para o caso da superrede $In_xGa_{1-x}As/InP$ com $m = 6$.

As propriedades dinâmicas dos elétrons que se propagam na direção de crescimento da superrede são determinadas pela dispersão de energia da minibanda $E(k_z)$, onde k_z é o número de onda ao longo da direção vertical z . Com a diminuição do período das superredes a dispersão da minibanda aumenta, conforme discutido na seção 4.2. Como consequência a massa efetiva dos elétrons que se propagam nessa direção (m_z) diminui, resultando no aumento da frequência do plasmon polarizado na direção vertical, de acordo com $\omega_{p_z} = (4\pi e^2 N / m_z)^{\frac{1}{2}}$, onde N é a concentração dos elétrons. O aumento da frequência de plasma (densidade de cargas, neste caso) provoca um aumento na energia dos modos acoplados em $q \rightarrow 0$ e em suas dispersões, como pode ser notado na figura 4 da referência ³³, que mostra a dependência da frequência dos modos acoplados em relação a ω_{p_z} . Com isso é de se esperar que o modo ω_3^+ tenha sua energia deslocada para maiores valores tanto quanto menor for o período da superrede. Do mesmo modo o efeito de alargamento da linha decorre do aumento da dispersão.

Essas análises qualitativas nos levam a atestar sobre a formação das estruturas de minibandas de energia nas superredes de períodos menores. Tal efeito poderia explicar a tendência que as regras de seleção Raman têm de emergir com a diminuição do período das superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$. Em geral os modos acoplados plasmon-fônon LO apresentam as mesmas regras de seleção que os modos LO puros ³¹, como de fato pode ser observado pela comparação entre os espectros das superredes de períodos curtos medidos em polarização cruzada e paralela. Como dito anteriormente, o espalhamento Raman referente a uma oscilação da rede obedecerá à regra de seleção se o comprimento de correlação espacial da excitação for consideravelmente maior que o tamanho da célula unitária do cristal. A manifestação das regras de seleção nas superredes de períodos menores nos faz supor que as excitações coletivas dos elétrons propagam-se por vários períodos e, em decorrência de seus acoplamentos com o fônon LO, as oscilações longitudinais do tipo InP terão seu comprimento de correlação espacial aumentado em relação aos fônons LO puros, presentes nas superredes de períodos maiores.

Para comprovar essa hipótese vamos determinar e comparar os comprimentos de correlação dos fônons LO puros e dos modos acoplados.

A figura 5.5 mostra a região das vibrações ópticas do InP dos espectros Raman medidos nas superredes com $m = 6$ em a) e $m = 68$ em b), onde fica evidente que os picos associados às vibrações longitudinais do InP para $m = 6$ e $m = 68$ apresentam assimetrias opostas. Como discutido no início desta seção, a forma de linha Raman reproduz a densidade de estados das excitações que contribuem para o processo de espalhamento. Seguindo essa idéia, a intensidade Raman pode ser calculada por meio da expressão 3.62 que foi desenvolvida na seção Modelo de Correlação Espacial, onde a assimetria da linha será dependente da relação de dispersão da

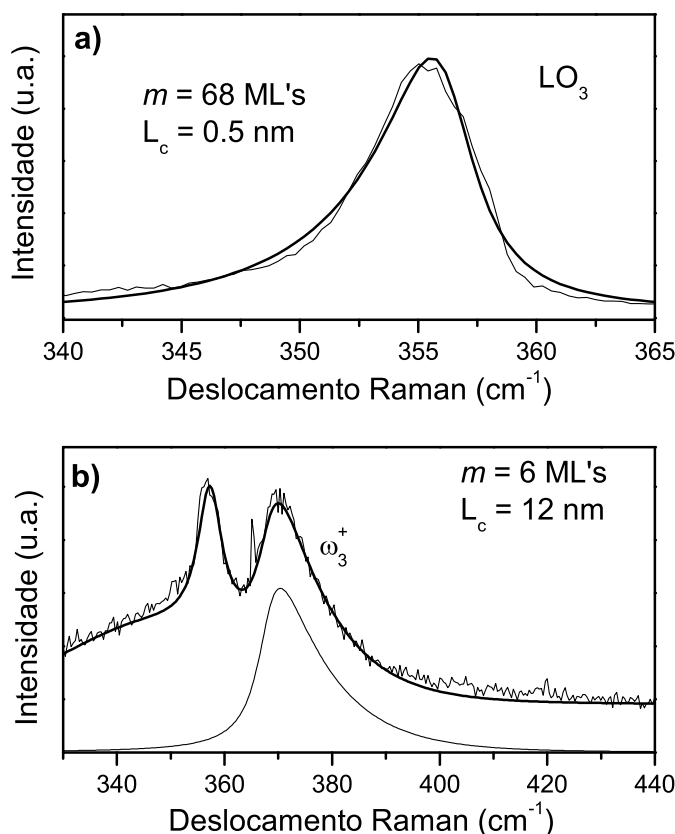


Figura 5.5: Espectros Raman experimentais e calculados (linha espessa) na região dos fônons ópticos do tipo InP: a) para a superrede com $m = 6$, junto com a contribuição do modo ω_3^+ ; b) para a superrede com $m = 68$, considerando a contribuição do fônion LO_3 puro.

excitação $\omega_\mu(q)$. Ajustando o espectro teórico com o experimental podemos obter o comprimento de correlação espacial L_c de cada uma das excitações. Para o cálculo do espectro da figura 5.5 a) utilizou-se a dispersão para o fônion LO_3 mostrado na figura 5.2.1 a). O cálculo do espectro da figura 5.5 b) foi realizado tomando a relação de dispersão do modo acoplado ω_3^+ , mostrada na figura 5.2.1 b). Os valores dos comprimentos de correlação espacial das oscilações, obtidos por meio dessas análises, são 12 nm para o fônion longitudinal óptico puro e 0.5 nm para o modo acoplado. Claramente o comprimento de correlação do fônion LO é da ordem do tamanho da célula unitária do cristal e, portanto, o espalhamento Raman associado a ele não deve apresentar regras de seleção. Por outro lado, a formação da estrutura de minibanda nas superredes de períodos menores permite que os elétrons propaguem-se por vários períodos e seus plasmons associados acoplem-se com os fônions LO, formando modos acoplados que apresentam comprimento de correlação significativamente maior que o dos modos LO puro e simetria determinada pela rede cristalina. Como consequência o espalhamento gerado por essas oscilações devem seguir regras de seleção Raman. O deslocamento progressivo do modo IF_3 com a diminuição do período da superrede, acompanhando a tendência apresentada pelo modo ω_3^+ , indica o caráter longitudinal do seu campo elétrico associado.

Nesta seção demonstramos como as análises Raman podem ser qualitativa e quantitativa-mente utilizadas para evidenciar a formação de minibandas de energias em superredes semicondutoras, constituindo um técnica pertinente para a caracterização elétrica deste tipo de estrutura. Vimos que, alterando o período das superredes, podemos fazer com que o modos longitudinais ópticos originados nas barreiras de InP (LO_3) mudem o seu comportamento de tipo fônon para tipo plasmon. Em outras palavras, as excitações longitudinais das barreiras têm sua natureza alterada de fônon puro para modo acoplado LO-plasmon, em decorrência da possibilidade das cargas viajarem livremente na direção de crescimento da estrutura. Como consequência esse efeito promove o aparecimento das regras de seleção Raman cuja origem está no aumento do comprimento de correlação dessas vibrações.

5.2.2 Superredes $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$

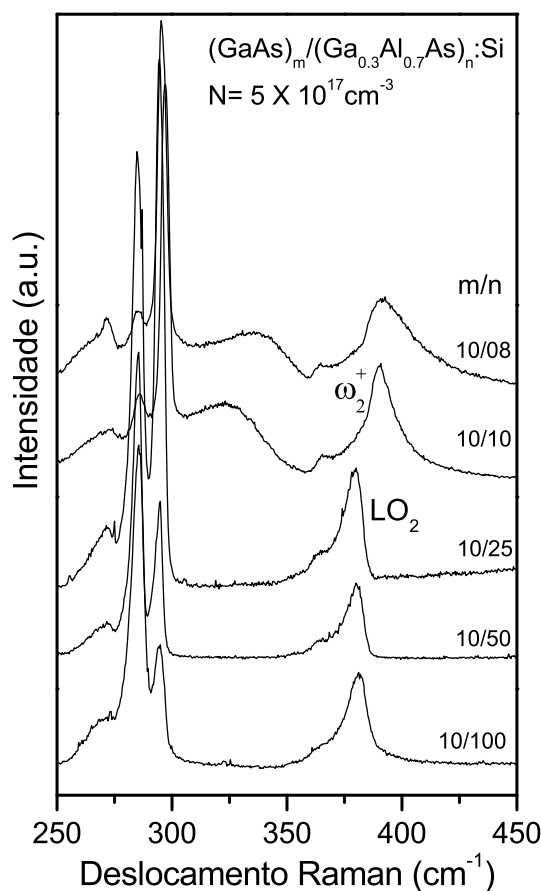


Figura 5.6: Região dos fônons ópticos do espectro Raman das superredes $(GaAs)10(Al_{0.3}Ga_{0.7}As)_n$ com n variando entre 8 e 100 ML's, medidos em geometria de espalhamento $z(x,y)\bar{z}$ com $x//[100]$ e $y//[010]$.

A figura 5.6 mostra a região dos fônons ópticos de superredes $(\text{GaAs})_{10}(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_n:\text{Si}$ com densidade de cargas $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e largura de barreira n variando entre 8 e 100 monocamadas (ML's). Os espectros Raman apresentados foram medidos utilizando-se linha de excitação de comprimento de onda 514,5 nm e com geometria de espalhamento $z(x,y)\bar{z}$ com $x//[100]$ e $y//[010]$. Além dos picos referentes aos modos TO e LO do GaAs no intervalo entre 265 e 300 cm^{-1} , os espectros apresentam um pico pronunciado em torno de 380 cm^{-1} que é devido ao modo LO do AlAs, denotado por LO_2 , originado nas barreiras das superredes. A figura mostra que para as superredes com n entre 100 e 25 ML's a linha referente ao modo LO_2 apresenta assimetria para valores de energia mais baixos. Essa característica exprime os efeitos de localização de fônons em decorrência de desordens estruturais da liga $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. O tipo de assimetria é conferido à linha espectral por causa da dispersão negativa do fônon óptico do AlAs (expressão 5.5). Quando as larguras das barreiras são diminuídas para 10 e depois para 8 ML's, o pico referido apresenta mudança em sua assimetria e um considerável deslocamento para maiores energias. Esse efeito dá indícios de que os modos longitudinais ópticos do tipo AlAs poderiam ter se transformado em modos acoplados LO-plasmon, assinalados por ω_2^+ , nas superredes com menores espessuras de barreira. Como no caso das superredes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ esse efeito é causado pela formação da estrutura de minibanda no espectro de energia dos elétrons em decorrência da superperiodicidade da heteroestrutura. Nesta situação os elétrons que propagam-se na direção vertical por toda extensão do material acoplam-se com os fônons LO das barreiras originando o modo acoplado ω_2^+ . O efeito de acoplamento aumenta a dispersão dos modos acoplados com relação ao modo LO puro, conforme pode ser notado na figura 5.1, o que, como no caso anterior, explica a deslocamento do máximo e mudança de assimetria da linha ω_2^+ .

A análise preliminar das superredes do tipo $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ mostrada nesta seção, foi importante para que pudéssemos determinar quais devem ser os períodos das superredes para os quais podemos observar o efeito de acoplamento entre o modo LO_2 e o plasmon vertical causado pela ocorrência da estrutura minibanda. O estudo que será mostrado na seção posterior depende essencialmente da possibilidade de se poder observar com clareza nos espectros Raman modificações causadas pelo aparecimento do plasmon vertical.

5.3 Efeitos de desordem no processo de acoplamento entre o fônon LO e o plasmon

Os estudos descritos na seção anterior foram importantes para conhecermos para quais espessuras de barreiras das superredes $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ o efeito de acoplamento entre o plasmon

vertical e o modo LO do AIAs é relevante a ponto de exprimir assinaturas pronunciadas nos espectros, que nos permitisse fazer um estudo minucioso das formas de linha Raman, como será mostrado a seguir. Isso feito, pudemos voltar as atenções para os espectros Raman medidos em um outro conjunto de amostras, com a finalidade de se estudar os efeitos que a desordem estrutural pode provocar no processo de acoplamento entre o fônon LO e as excitações coletivas dos elétrons que se propagam na direção de crescimento da superrede.

A figura 5.7 mostra a região dos fônons ópticos dos espectros Raman das superredes de $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6$ preparadas com parâmetros de desordem δ (vide seção 4.3) variando entre 0.18 e 1.13. Durante o processo de crescimento as estruturas foram dopadas com Si produzindo uma densidade de portadores livres $N = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Esses espectros foram obtidos em geometria de retroespalhamento com polarização cruzada $z(x,y)\bar{z}$ com x paralelo a $[100]$ e y paralelo a $[010]$, na qual os modos vibracionais com caráter longitudinal são permitidos pela regra de seleção Raman³¹. Atentando para o espectro da superrede com $\delta = 0.18$ (parte inferior da figura) algumas linhas Raman pronunciadas podem ser identificadas. O pico em torno de 269 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo transversal óptico (TO) do GaAs que, embora proibido para essa geometria de espalhamento, é ativado por desordem. Em 295 cm^{-1} podemos ver um pico bastante pronunciado devido ao modo LO do GaAs, originado parte nas regiões de depleção de cargas, parte no substrato de GaAs. Uma banda centrada em aproximadamente 340 cm^{-1} e assinalada como ω_1^+ , pode ser atribuída a um modo gerado pelo acoplamento entre o modo LO do GaAs e o plasmon. O pico denotado por ω_2^+ é o modo acoplado LO-plasmon do tipo AIAs, discutido na seção anterior. Podemos observar que tanto a intensidade como a assimetria da linha ω_2^+ sofrem mudanças à medida que o parâmetro de desordem das superredes δ aumenta. Para entendermos os efeitos físicos por trás das modificações dessa linha, que é o cerne desta seção, a partir de agora focaremos nossas atenções na investigação da forma de linha Raman desses elementos espectrais.

A análise das modificações nas formas de linha Raman induzidas no mecanismo de interação fônon-plasmon é um poderoso método para caracterização eletrônica e estrutural de materiais semicondutores, podendo ser usado tanto na determinação da densidade de cargas, quanto no estudo de propriedades dinâmicas das oscilações coletivas dos portadores. Como exemplo, na referência²⁸ é mostrado que em superredes dopadas intencionalmente desordenadas, a análise da assimetria das linhas dos modos acoplados LO-plasmon pode ser usada para inferir sobre os efeitos de localização do plasmon. Na presença de desordem a invariância translacional do potencial é destruída, levando as oscilações coletivas a descreverem um comprimento de coerência característico, dependendo do nível da desordem. Então as funções de onda associadas com as oscilações coletivas tornar-se-ão localizadas em uma extensão espa-

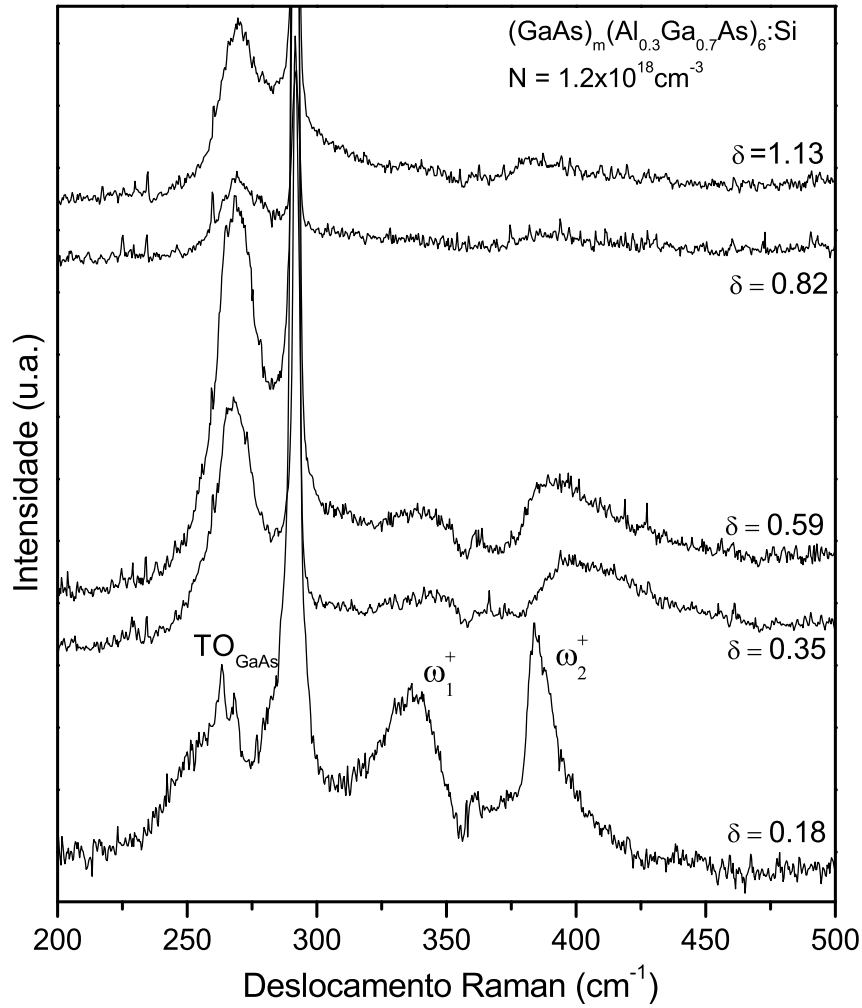


Figura 5.7: Região dos fônons ópticos do espectro Raman das superredes $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6$ preparadas com diferentes parâmetros de desordem δ , medidos em geometria de espalhamento $z(x,y)\bar{z}$.

cial finita, que provoca uma incerteza do vetor de onda. Nesse caso a regra de seleção para conservação do momento não é mais obedecida, permitindo que excitações com vetor de onda pertencente a todo intervalo dado pela incerteza contribuam para a intensidade Raman, com energias dadas por suas relações de dispersão. Assim, a intensidade Raman das vibrações localizadas pode ser dada pela expressão 3.62 (vide seção 3.6) na qual L_c é o comprimento de correlação da excitação coletiva, Γ é a constante de amortecimento e $\omega_\mu(q)$ é a relação de dispersão da respectiva excitação. Usando a aproximação de fase aleatória (RPA) e seguindo a idéia desenvolvida na seção 5.1, a relação de dispersão para o modo ω_2^+ foi calculada para uma superrede $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6:\text{Si}$ padrão com largura de poço e barreira 17 e 6 ML's, respectivamente, conforme mostrado na figura 5.1 para o caso de $N_{\text{Si}} = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A equação 3.62 permite calcular o espectro Raman para a região de ω_2^+ e ajustando-o com os espectros experimentais, conforme mostrado nas figuras 5.8, obter os comprimentos de correlação dos modos acoplados LO-plasmon do tipo A1As para cada superrede.

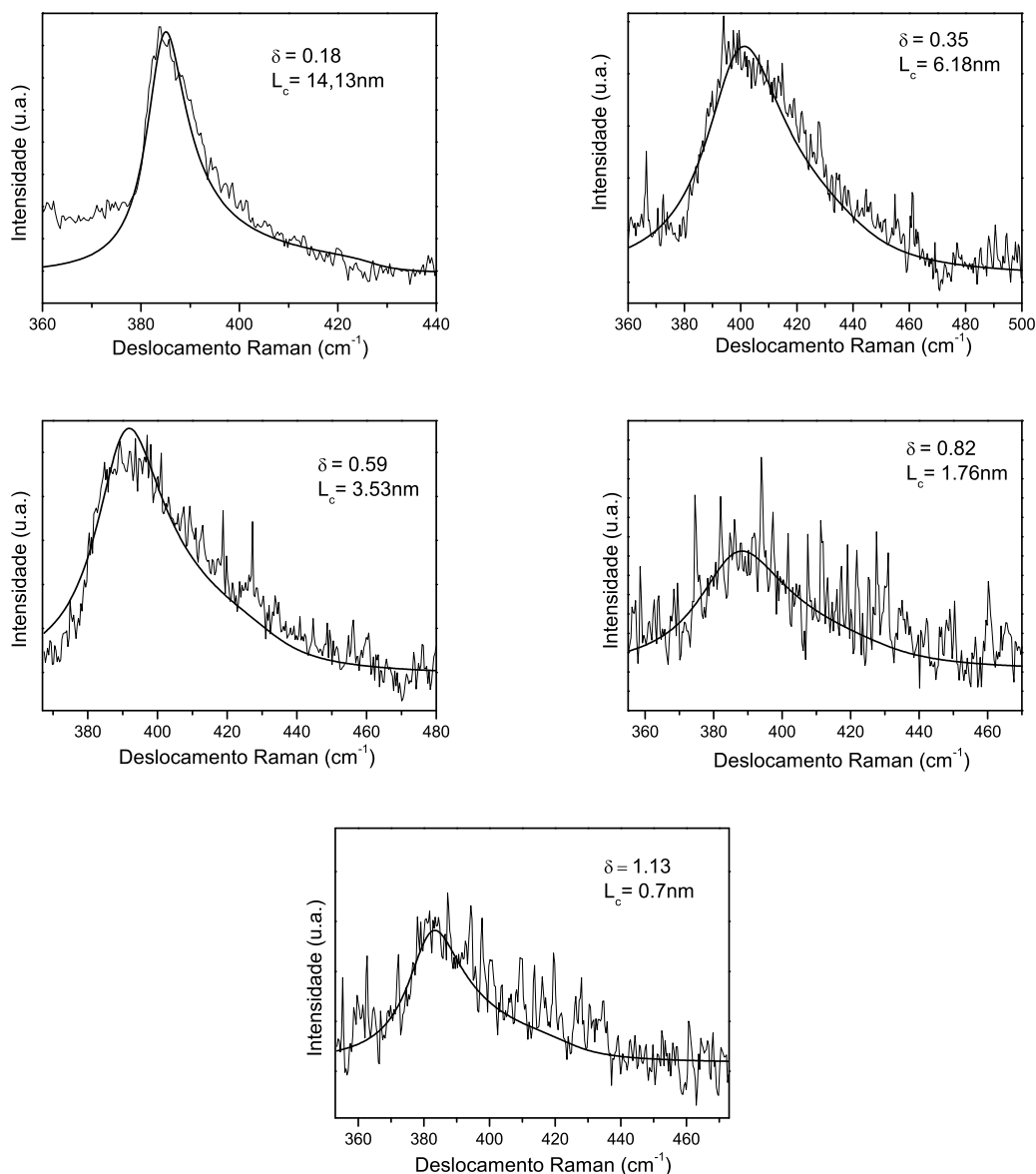


Figura 5.8: Espectros experimentais (linhas delgadas) das superredes $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6\text{Si}$ com $\delta = 0.18, 0.35, 0.59, 0.82$ e 1.13 na região de ω_2^+ junto com seus melhores ajustes usando a equação 3.62 (linhas espessas).

Na figura 5.9 os comprimentos de correlação L_c obtidos dos espectros calculados com a equação 3.62 são graficados em função dos parâmetros de desordem das superredes. Podemos observar que os valores de L_c diminuem progressivamente a medida que a desordem da superrede aumenta. Essa tendência nos fornece evidências de que a desordem estrutural influencia diretamente o comprimento de correlação para uma excitação com caráter do tipo plasmon, comprovando as previsões de que quanto mais forte a desordem do sistema mais localizadas estarão as oscilações coletivas dos portadores livres. Além disso esse tipo de análise é importante para que possamos estabelecer um comportamento entre o comprimento de localização do plasmon vertical e o nível de desordem de sistemas desordenados.

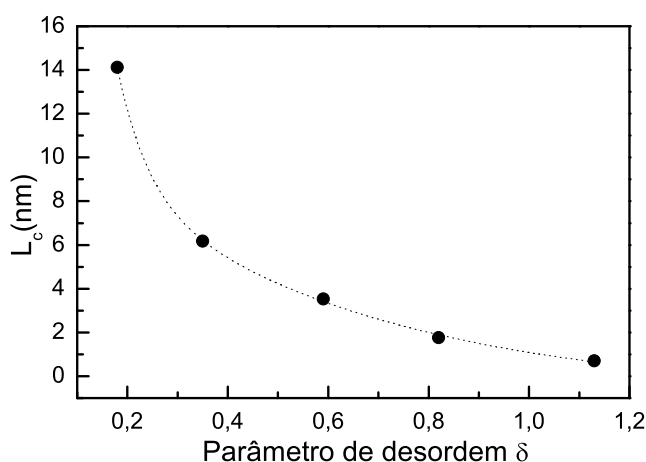


Figura 5.9: Comprimento de coerência L_c dos modos ω_2^+ obtido dos espectro calculados para cada superrede. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Os espectros mostrados na figura 5.7 revela um outro aspecto interessante. Com o aumento da desordem das superredes o pico referente ao modo ω_2^+ torna-se menos intenso comparado com as outras linhas espectrais; ao mesmo tempo, o pico com frequência próxima do modo TO do GaAs claramente tem sua simetria mudada com o ombro estendendo-se para a região de frequências mais elevadas.

É bem estabelecido que semicondutores III-V com estruturas não exatamente cristalinas podem apresentar picos referentes a modos TO com formas assimétricas tendendo para menores frequências (lado esquerdo). A quebra da invariância translacional permite que as densidades de estados de fônons ativados pela desordem participem do processo Raman. Como o modo TO desse material apresenta dispersão negativa, a contribuição de fônons com frequências menores que aquelas do centro da zona de Brillouin ao espectro Raman fornecerão assimetrias tendendo para o lado esquerdo do pico referente ao modo TO do GaAs.

Alguns estudos Raman feitos em amostras de GaAs com dopagens do tipo-*p* relatam a ocorrência de linhas espectrais com assimetrias que se estendem para maiores frequência (lado direito) e energias nas vizinhanças do modo TO do GaAs^{13, 14}. Nesse trabalho essas características foram associadas ao comportamento superamortecido do plasmon, primeiramente reportado por Olego e Cardona³⁴. A partir de cálculos teóricos Irmer et al.¹³ examinaram como o amortecimento do plasmon pode influenciar o processo de acoplamento entre o plasmon e o fônon LO. Os autores puderam concluir que em GaAs tipo-*p* altamente dopado o comportamento de dois ramos (ω^+ e ω^-) típico do modo acoplado LO-plasmon, mostrado da seção 3.1, desaparece quando assume-se valores grandes para a constante de amortecimento do plasmon. Como resultado o único modo vibracional remanescente apresenta um máximo cuja energia muda das

vizinhanças da energia do modo LO para a energia do modo TO, à medida que a densidade de carga (frequência de plasma) aumenta. Conforme descrito na seção 3.2 ao levar em conta o efeito de superamortecimento do plasmon, a intensidade Raman das excitações pode ser dada pela expressão 3.32 na qual ω_L e ω_T são as frequências dos fônons LO e TO, respectivamente; Γ_p é a constante de amortecimento do plasmon, C é o coeficiente de Faust-Henry tomados da referência ³⁵ para nossos parâmetros experimentais, ω_p é a frequência de ressonância do plasma e γ é a constante de amortecimento do fônon LO. O fator A é independente da frequência ω .

Usando os parâmetros físicos de nossas amostras pudemos calcular os espectros Raman através da equação 3.32 e, ajustando-os com os espectros experimentais, obtivemos as constantes de amortecimento de plasma para cada super-rede. Antes de iniciar os cálculos o valor de γ foi tomado como a largura a meia altura do pico referente ao modo LO não blindado oriundo das regiões de depleção de cargas.

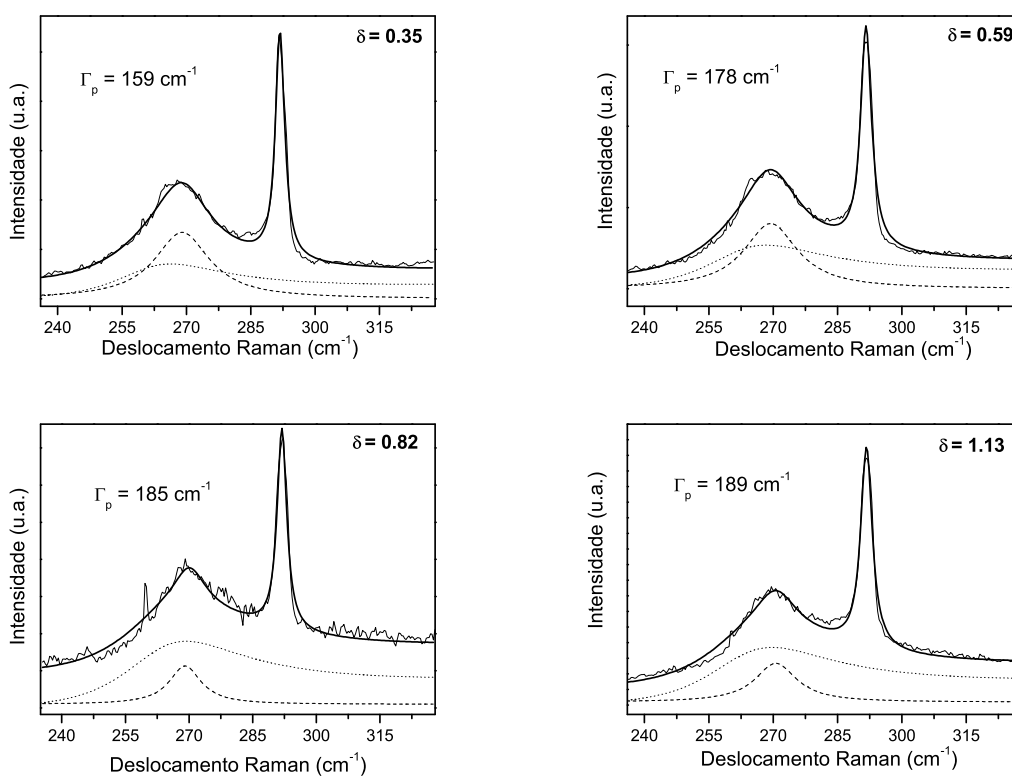


Figura 5.10: Região espectral dos fônons ópticos dos espectros Raman das super-redes com $\delta = 0.18, 0.35, 0.59, 0.82$ e 1.13 (linhas delgadas) e seu melhores ajustes (linhas espessas). As linhas pontilhadas são as contribuições às intensidades Raman dadas pela equação 3.32 enquanto que as linhas tracejadas são referentes aos picos do modo TO do GaAs.

As figuras 5.10 mostram os espectros experimentais das super-redes intencionalmente desordenadas (linhas delgadas) e seus melhores ajustes (linhas espessas). As linhas pontilhadas são as contribuições aos ajustes dadas pela equação 3.32. Melhores ajustes são obtidos considerando-se a contribuição do modo TO do GaAs ativado pela desordem, representado pela

linha tracejada. A partir dos ajustes dos espectros calculados e experimentais pudemos obter as constantes de amortecimento de plasmon Γ_p e graficá-las com relação ao parâmetro de desordem δ para cada super-rede, conforme mostra o gráfico da figura 5.11. Como pode ser notado, os valores os valores de Γ_p apresentam um tendência em diminuir a medida que a desordem do sistema é reduzida.

Interpretando fisicamente podemos dizer que se a constante de amortecimento (largura de linha) do plasmon for da ordem da frequência das excitações coletivas, o caráter superamortecido impede que as cargas livres presentes no sistema blindem o campo elétrico macroscópico associado ao modo vibracional LO. Como consequência o modo LO e o plasmon tornam-se desacoplados. Na figura 5.11 os valores calculados de Γ_p e o comportamento dessa grandeza com relação a δ , mostram que em nossas super-redes mais desordenadas a magnitude da constante de amortecimento do plasmon torna-se comparável à frequência das excitações coletivas ($\omega_p \sim 380\text{cm}^{-1}$). Com isso as cargas livres não apresentam mobilidade suficiente para promover a blindagem do campo elétrico associado ao modo LO, resultando em um crescente desacoplamento entre o fônon LO e o plasmon à medida que a desordem do sistema se torna mais forte. Note que no gráfico da figura 5.11 os valores obtidos da constante de plasmon são plotados apenas para as super-redes com $\delta = 0.35$ ou parâmetros de desordem superiores. O espectro referente a super-rede com $\delta = 0.18$ não pode ser ajustado pela expressão 3.32 na qual o efeito de amortecimento do plasmon é considerado. O comportamento dos valores de Γ_p apresentado no gráfico da figura 5.11 mostra que, como os valores calculados para a constante de amortecimento de plasmon decaem rapidamente com a diminuição de δ esperamos que para super-redes com parâmetros de desordem inferiores a 0.35, o amortecimento do plasmon não seja notável o bastante para promover o desacoplamento entre o fônon LO e o plasmon. Nesse casos os dois entes devem ainda permanecem acoplados o que comprova que o plasmon vertical de um sistema com esse nível de desordem não apresenta efeito de superamortecimento.

Nesta seção cada um dos espectros Raman das super-redes desordenadas foi analisado à luz de duas teorias diferentes. Em primeiro lugar, utilizando o modelo de correlação espacial, pudemos estudar os efeitos de localização das vibrações coletivas das cargas livres presentes nas super-redes altamente dopadas. Os valores encontrados a partir da aplicação desse modelo teórico permitiu-nos estimar como a desordem estrutural intensional das super-redes pode influenciar o comprimento de correlação espacial dos modos acoplados LO-plasmon. Em uma segunda etapa, estudando as formas de linha Raman que trazem informações sobre efeitos de superamortecimento do plasmon pudemos determinar a dependência da constante de amortecimento das excitações coletivas em função da desordem. Vimos que esses dois estudos Raman, resumidos nos gráficos 5.9 e 5.11, são concordantes na análise do papel representado pela de-

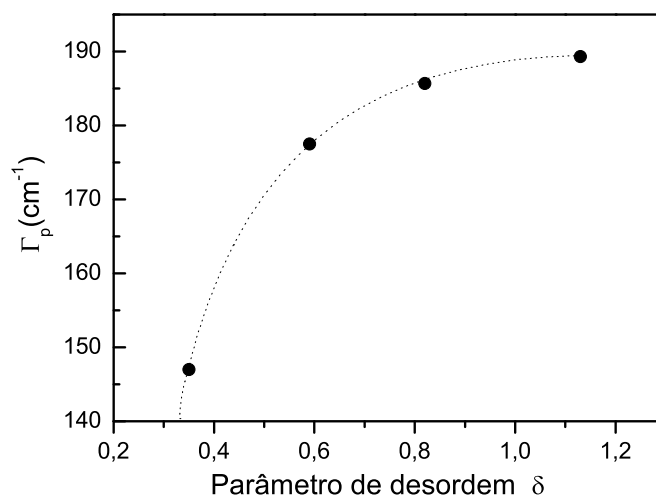


Figura 5.11: Constante de amortecimento do plasmon obtido Γ_p calculando os espectros teoricamente e ajustando-os com os espectros experimentais para cada uma das super-redes. A linha pontilhada é uma guia para os olhos.

sordem nas propriedades de mobilidade do plasmon vertical e, conseqüentemente, no processo de acoplamento entre o fônon LO e o plasmon. Os resultados obtidos da determinação de L_c nos mostra que a quebra da periodicidade do potencial (causada pelo aumento da desordem) intensifica a localização das vibrações coletivas dos portadores. O aumento na localização (diminuição do comprimento de correlação) traz como consequência um maior amortecimento do plasmon, que, por sua vez, pode ser provado pela obtenção dos valores das constantes de amortecimento de plasmon Γ_p em função de δ . As duas análises são concordantes em indicar que, à medida que o parâmetro de desordem aumenta, as excitações coletivas das cargas livres tornam-se menos eficientes no processo de blindagem do campo elétrico do modo LO.

Esses estudos - principalmente o da forma da linha apresentada na figura 5.11 - originalmente nos levam a conhecer qual o comportamento da relaxação das vibrações coletivas das cargas em função do nível de desordem de um sistema. É importante destacar que este trabalho mostra, pela primeira vez, um sistema físico no qual o processo de interação plasmon-fônon LO pode ser controlado através da modificação de apenas um dos parâmetros de crescimento das amostras, qual seja, a desordem intensional das super-redes. Ainda, a modificação gradual das assinaturas de cada um dos processos nos espectros Raman (diminuição da intensidade do modo ω_2^+ e realce da assimetria da linha próxima ao modo TO_{GaAs}), somada às tendências mostradas pelos gráficos 5.9 e 5.11 indica que existe uma transição entre uma fase onde o modo acoplado LO-plasmon é dominante e uma fase na qual prepondera o efeito de desacoplamento ocorrendo continuamente a desordem cresce; em seus extremos, apenas uma das duas fases existe; já para uma faixa intermediária os dois fenômenos coexistem com suas intensidades ponderadas pelo

nível de desordem estrutural.

6 *Conclusões*

Neste trabalho empregamos a espectroscopia Raman ao estudo das propriedades vibracionais ópticas de super-redes semicondutoras altamente dopadas. Utilizando dois tipos de análises quantitativas pudemos estudar os efeitos causados nessas excitações em decorrência da modificação das espessuras das camadas (larguras de poços e barreiras) das heteroestruturas.

Claras evidências da formação de estrutura de minibanda no espectro de energia dos elétrons foram observadas. O deslocamento e a mudança de assimetria das linhas espectrais referentes às oscilações longitudinais ópticas evidenciam a presença do efeito de acoplamento entre os modos LO originados nas barreiras e o plasmon vertical nas super-redes de períodos menores. As regras de seleção Raman não foram detectadas para os fônons LO nas super-redes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ de períodos longos. Nas super-redes de períodos curtos as regras de seleção puderam claramente ser verificadas para os modos acoplados LO-plasmon que se propagam ao longo do eixo de crescimento das super-redes. Os dois fatos em conjunto indicam que o comprimento de correlação dos modos vibracionais acoplados é significativamente maior que o do modo longitudinal óptico puro. Essa hipótese foi confirmada através da determinação e comparação dos comprimentos de correlação espacial dos dois tipos de oscilação. Para que isso fosse possível, foi necessário determinar a relação de dispersão do modo acoplado LO-plasmon do tipo InP, obtida calculando-se os zeros da função dielétrica para a super-rede dopada, cuja expressão é formada de duas partes: a contribuição da rede cristalina, tomada do modelo do contínuo dielétrico; e a contribuição do plasmon, tomada dentro da aproximação de fase aleatória. Essas análises nos permitem concluir que, apesar dos defeitos estruturais das camadas constituintes das super-redes, a superperiodicidade das heteroestruturas é bem definida.

As modificações notadas nos espectros Raman das super-redes $(\text{GaAs})_m(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})_6$ com relação ao nível de desordem intensional dão indícios de que nas amostras com maior desordem o plasmon vertical apresenta um caráter superamortecido. A fim de constatar esse efeito utilizamos separadamente dois tipos de análises quantitativas, que foram: a determinação do comprimento de correlação espacial dos modos acoplados e o cálculo da constante de amortecimento do plasmon. Para os cálculos do comprimento de correlação espacial do

modo acoplado do tipo AIs aplicamos a mesma sistemática utilizada no estudo das super-redes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$.

Nossos cálculos mostraram que, a quebra na simetria translacional do potencial em decorrência do aumento da desordem intensional provoca uma diminuição gradativa no comprimento de coerência das excitações. Com as excitações coletivas mais fortemente localizadas, espera-se um aumento do amortecimento do plasmon - fato confirmado pelo cálculo da constante de amortecimento do plasmon em função da desordem do material. Nas amostras em que plasmon expressa um caráter superamortecido, com constante de amortecimento da ordem da frequência do modo LO, as vibrações coletivas dos portadores que oscilam paralelamente ao eixo de crescimento das super-redes não apresentam mobilidade suficiente para blindar o campo elétrico longitudinal associado ao fônon longitudinal óptico, provocando o desacoplamento entre o fônon LO e o plasmon.

Este trabalho apresenta, pela primeira vez, um sistema no qual, apesar da densidade de cargas ser mantida constante (fator determinante para propriedades dinâmicas do plasmon e, conseqüentemente, para o processo de acoplamento) pudemos agir diretamente no processo de acoplamento entre o fônon LO e plasmon. Mostramos que, controlando a desordem estrutural do sistema, podemos produzir um transição entre a fase na qual o fônon LO e plasmon são acoplados e a fase onde os dois entes desacoplam-se. Vimos que o processo de transição dá-se de maneira contínua em função da desordem. Nos extremos apenas uma das fases deve ocorrer. Para níveis de desordem intermediários as duas fases coexistem.

Um outro resultado importante deste trabalho é a obtenção do comportamento da relaxação do plasmon em função da desordem. Segundo nosso conhecimento esse comportamento ainda não foi reportado pela literatura.

Referências

- 1 SARMA, S. D.; KOBAYASHI, A.; PRANGE, R. E. Proposed experimental realization of Anderson localization in random and incommensurate artificial structures. **Physical Review Letters**, v. 56, p. 1280, 1986.
- 2 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501, 1928.
- 3 CABANNES, J. New optical phenomenon; pulsations produced when anisotropic molecules in rotation and vibration diffuse visible and ultra-violet light. **Comptes Rendus**, v. 186, p. 1201, 1928.
- 4 ROCARD, Y. New diffused radiations. **Comptes Rendus**, v. 186, p. 1107, 1928.
- 5 LONG, D. A. **Raman Spectroscopy**. London: McGraw-Hill International Book Co., 1977.
- 6 YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. 3°. ed. Berlin ; New York: Springer, 2001.
- 7 VARGA, B. B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors. **Physical Review**, v. 1, n. 6A, p. 1896, 1965.
- 8 CARDONA, M.; GÜNTHERODT, G. **Light scattering in solids IV**. 2°. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- 9 MOORADIAN, A.; MCWHORTER, A. L. Polarization and intensity of Raman scattering from plasmons and phonons in gallium arsenide. **Physical Review Letters**, v. 19, n. 15, p. 849, 1967.
- 10 KAMIJOH, T. et al. Inelastic light-scattering from heavily doped and highly compensated GaAs-Si. **Journal of Applied Physics**, v. 59, n. 7, p. 2382, 1986.
- 11 YUASA, T.; ISHII, M. Raman-scattering study of coupled hole-plasmon - LO-phonon modes in *p*-type GaAs and *p*-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. **Physical Review B**, v. 35, n. 8, p. 3962, 1987.
- 12 WAN, K.; YOUNG, J. F. Interaction of longitudinal-optic phonons with free holes as evidenced in Raman spectra from Be-doped *p*-type GaAs. **Physical Review B**, v. 41, n. 15, p. 10772, 1990.
- 13 IRMER, G.; WENZEL, M.; MONECKE, J. Light scattering by a multicomponent plasma coupled with longitudinal-optical phonons: Raman spectra of *p*-type GaAs:Zn. **Physical Review B**, v. 56, n. 15, p. 9524, 1997.
- 14 MLAYAH, A. et al. Raman-study of longitudinal optical phonon-plasmon coupling and disorder effects in heavily Be-doped GaAs. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 7, p. 4064, 1991.

- 15 MAHAN, G. D. **Many-particle physics**. 2^o. ed. New York: Plenum Press, 1990.
- 16 PINES, D. **Elementary excitations in solids**. New York,: W. A. Benjamin, 1963.
- 17 REN, S. F.; CHU, H. Y.; CHANG, Y. C. Anisotropy of optical phonons in GaAs-AlAs superlattices. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 16, p. 1841, 1987.
- 18 SOOD, A. K. et al. Interface vibrational-modes in GaAs-AlAs superlattices. **Physical Review Letters**, v. 54, n. 19, p. 2115, 1985.
- 19 AGRANOVICH, V. M.; KRAVTSOV, V. E. Notes on crystal optics of superlattices. **Solid State Communications**, v. 55, n. 1, p. 85, 1985.
- 20 RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman-spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, n. 5, p. 625, 1981.
- 21 SHUKER, R.; GAMMON, R. W. Raman-scattering selection-rule breaking and density of states in amorphous materials. **Physical Review Letters**, v. 25, n. 4, p. 222, 1970.
- 22 CHO, A. Y. Film deposition by molecular-beam techniques. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 8, n. 5, p. S31, 1971.
- 23 WEISBUCH, C.; VINTER, B. **Quantum semiconductor structures : fundamentals and applications**. Boston: Academic Press, 1991.
- 24 CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI, F. J. Super-redes semicondutoras : Um laboratório de mecânica quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 24, n. 4, p. 315, 2004.
- 25 PUSEP, Y. A. et al. Collective plasma response of interacting electrons localized in disordered GaAs/Al_xGa_{1-x}As superlattices. **Physical Review B**, v. 63, n. 11, p. 115311, 2001.
- 26 CHIQUITO, A. J. et al. Quantum interference in intentionally disordered doped GaAs/Al_xGa_{1-x}As superlattices. **Physical Review B**, v. 66, n. 3, p. 035323, 2002.
- 27 PUSEP, Y. A. et al. Spectroscopy of the optical vibrational modes in GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures with monolayer-wide Al_xGa_{1-x}As barriers. **Physical Review B**, v. 52, n. 4, p. 2610, 1995.
- 28 PUSEP, Y. A. et al. Effect of dispersion of “vertically” polarized collective plasmon-LO-phonon excitations on Raman scattering of strongly coupled GaAs/AlAs superlattices. **Physical Review B**, v. 61, n. 7, p. 4441, 2000.
- 29 BORCHERDS, P. H.; KUNC, K. Lattice-dynamics of indium pnictides. **Journal of Physics C - Solid State Physics**, v. 11, n. 20, p. 4145, 1978.
- 30 FRITSCH, J.; PAVONE, P.; SCHRÖDER, U. Ab initio calculation of the phonon dispersion in bulk InP and in the InP(110) surface. **Physical Review B**, v. 52, n. 15, p. 11326, 1995.
- 31 CARDONA, M.; GÜNTHERODT, G. **Light Scattering in Solids V**. New York: Springer-Verlag, 1989.
- 32 PUSEP, Y. A. et al. Coherence of elementary excitations in a disordered electron system. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 13, p. 136407, 2005.

-
- 33 PUSEP, Y. A. et al. Miniband effect on optical vibrations in short-period $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ superlattices. **Physical Review B**, v. 73, n. 23, p. 235344, 2006.
- 34 OLEGO, D.; CARDONA, M. Raman scattering by coupled LO-phonon—plasmon modes and forbidden TO-phonon raman scattering in heavily doped p -type GaAs. **Physical Review B**, v. 24, n. 12, p. 7217, 1981.
- 35 BIELLMANN, J.; PREVOT, B.; SCHWAB, C. 1st-order Raman line intensity ratio in GaAs - a potential lattice perfection scale. **Journal of Physics C - Solid State Physics**, v. 16, n. 6, p. 1135, 1983.