

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

**ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DA HETEROESTRUTURA  
SEMICONDUCTORA  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$**

RÔMULO RONAN OLIVEIRA DE MORAIS

São Carlos – SP

Março de 2005

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

**ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DA HETEROESTRUTURA  
SEMICONDUCTORA  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$**

RÔMULO RONAN OLIVEIRA DE MORAIS

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ CLÁUDIO  
GALZERANI

São Carlos – SP

Março de 2005

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

M827ee

Morais, Rômulo Ronan Oliveira de.  
Estudos por espectroscopia Raman da heteroestrutura  
semicondutora  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$  / Rômulo Ronan Oliveira de  
Morais. -- São Carlos : UFSCar, 2006.  
90 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2005.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Tensão. 3.  
Ordenamento. 4. Semicondutores. I. Título.

CDD: 535.846 (20ª)

ATA DA 93ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

MESTRANDO:	<b>Rômulo Ronan Oliveira de Moraes</b>
DATA:	24/03/2005
HORÁRIO:	10:00 h
LOCAL:	Sala de Seminários "Jorge André Swieca"
TÍTULO:	<i>Estudos por Espectroscopia Raman da Heteroestrutura Semicondutora In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P/GaAs</i>

**BANCA EXAMINADORA:**

<i>Prof. Dr. José Cláudio Galzerani</i>	- Presidente	- DF/UFSCar
<i>Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso</i>	- Membro	- IFGW/UNICAMP
<i>Profa. Dra. Yara Galvão Gobato</i>	- Membro	- DF/UFSCar

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do artigo 25 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, para *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título "*Estudos por Espectroscopia Raman da Heteroestrutura Semicondutora In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P/GaAs*", do candidato *Rômulo Ronan Oliveira de Moraes*. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – Prof. Dr. José Cláudio Galzerani. Após a explanação do candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreveram:

<i>Prof. Dr. José Cláudio Galzerani</i>	conceito =	<u>  A  </u>
<i>Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso</i>	conceito =	<u>  A  </u>
<i>Profa. Dra. Yara Galvão Gobato</i>	conceito =	<u>  A  </u>

De acordo com o parágrafo 1º do artigo 26 do Regimento Interno do PPG-FIS, o candidato foi considerado aprovado com o conceito:   A  .

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu Benedito Wilson de Oliveira, lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora.

*Prof. Dr. José Cláudio Galzerani*  
Presidente

*Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso*  
Membro

*Profa. Dra. Yara Galvão Gobato*  
Membro

*Sr. Benedito Wilson de Oliveira*  
Secretário do PPG-FIS

*Prof. Dr. José Cláudio Galzerani*  
\_\_\_\_\_  
*Lisandro Pavie Cardoso*  
\_\_\_\_\_  
*Yara Galvão Gobato*  
\_\_\_\_\_  
*Benedito Wilson de Oliveira*  
\_\_\_\_\_

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Rômulo e Arminda, em especial à  
minha mãe, e às minhas irmãs  
Daniella e Nathália.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Galzerani, por compartilhar seu conhecimento e experiência durante a orientação, pela dedicação, entusiasmo e amizade.

Ao Giovani, pelas inúmeras discussões tão frutíferas, pelos ensinamentos e amizade, dedicação e auxílio imprescindível nas medidas.

Ao Prof. Lisandro, por ter cedido as amostras estudadas.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Semicondutores, Willian, Ariano, Miryan e outros, pelas discussões e apoio.

Aos amigos do Departamento de Física, Vívian, Rodrigo, Cacheffo e tantos outros, pelo apoio, amizade e descontrações nos inúmeros churrascos e festas.

À Profa. Yara e ao Camps pelas medidas de Fotoluminescência, discussões e apoio durante estes dois anos de trabalho.

Ao Prof. Pisani, por compartilhar de sua experiência e por sua amizade.

Ao amigo Edson Laureto, por ter cedido a amostra InGaP “bulk” utilizada como referência.

Aos meus Familiares, pelo incentivo e carinho.

Aos meus eternos amigos de Rondonópolis: Aline, Gustavo, Luderson, Vanessa, Patrícia, Élson, Thiago, Claudionor e Cássio; de Londrina: Elder, Marilene, Josefa, Manuela, Anderson, Natasha, Ricardo e Fernando; e de São Carlos: Leonardo, por todos os momentos de alegria, dedicação, amizade e pelos ensinamentos, sejam eles científicos ou de vida.

À Fabiana, pelo companheirismo, dedicação, apoio e carinho.

Ao pessoal da Pós-Graduação pela realização das tarefas administrativas e burocráticas.

À CAPES pela bolsa de estudos.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho a técnica de espectroscopia Raman é utilizada para o estudo de heteroestruturas semicondutoras finas com camadas de espessuras variáveis de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  de rede cristalina casada à do substrato GaAs (001). As amostras foram crescidas pela técnica de Epitaxia por Feixe Químico (CBE – do inglês, Chemical Beam Epitaxy). Dois conjuntos diferentes foram analisados, sendo o primeiro com camada buffer de 3000 Å e o segundo com 1800 Å.

A análise sobre os modos vibracionais desta liga permitiu concluir que para concentrações de Índio próximas a 50 % ocorre o comportamento denominado “a dois modos”.

Realizamos medidas de Raman polarizado para estimarmos o grau de ordenamento de tais amostras. Pode-se observar uma forte desordem em todas as amostras analisadas, com  $0,126 \leq \eta \leq 0,443$ . Medidas de Fotoluminescência também foram realizadas confirmando o desordenamento.

A partir da variação das frequências dos modos vibracionais foi feita uma estimativa, através da análise das tensões, dos parâmetros de rede e das concentrações dos elementos que compõem a liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  de rede casada à do GaAs. Nesta análise estudamos, ainda, a interdifusão de átomos de Fósforo na camada “buffer” formando a liga GaAs:P. Este fenômeno também foi observado anteriormente, por medidas de raios-X nas mesmas amostras.

Por fim, um estudo comparativo levou-nos a concluir que existe uma sensível diferença entre os modos vibracionais das ligas de cada conjunto (com diferentes espessuras da camada “buffer”). Além disso os coeficientes de absorção, estimados através da análise dos gráficos da razão das áreas sob a curva dos modos LO-GaAs e LO-GaP em função da espessura do filme, também apresentam-se diferentes para cada conjunto de amostras.

Palavras-Chave: Espectroscopia Raman, Ordenamento, Tensão.

## Abstract

In this work, the technique Raman spectroscopy is used in order to study  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  films grown with different thickness on GaAs (001). Two sets of samples grown by CBE (Chemical Beam Epitaxy) were analyzed: the first a GaAs buffer layer of 3000 Å and the second with an 1800 Å buffer layer.

Concerning vibrational modes, it was possible to conclude that for In concentrations around 50 % this alloy has a two mode behaviour.

Polarized Raman spectra allowed to estimate the ordering degree of the samples. It was possible to observe strong disorder for all of them, with  $0,126 \leq \eta \leq 0,443$ . Photoluminescence measurements confirmed the disordering.

The stress, the lattice parameters and the concentrations in the alloys were obtained from the variations of the vibrational modes. The interdiffusion of P atoms through the GaAs buffer layer previously observed by X-Ray measurements was confirmed.

Finally, a comparative study showed that a sensible difference occur between the vibrational modes of the alloys belonging to each set (with different buffer layer thicknesses). Besides, the absorption coefficients, was also shown to be different for each set.

KeyWords: Raman Spectroscopy, Ordering, Stress.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2_I</b> – <i>Espectrógrafo utilizado por Raman em 1928 em seu primeiro experimento de espalhamento de luz.</i> .....	18
<b>Figura 2_II</b> – <i>Espalhamento Raman: a) Stokes e b) Anti-Stokes.</i> .....	24
<b>Figura 2_III</b> – <i>Diagrama de Feynmann do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem pelas vibrações da rede para os estados do elétron.</i> .....	26
<b>Figura 2_IV</b> – <i>Cinemática do espalhamento inelástico da luz. a) define o ângulo de espalhamento, b) representa a magnitude de <math>\vec{q}</math> para geometrias de espalhamento direto, ângulo reto e retroespalhamento.</i> .....	27
<b>Figura 2_V</b> – <i>Distorção tetragonal sofrida pela liga ao se ajustar ao substrato.</i> .....	35
<b>Figura 3_I</b> – <i>Estrutura da rede ‘zincblend’ formada por ligas binárias dos materiais III-V.</i> .....	42
<b>Figura 3_II</b> – <i>Figura ilustrativa da arquitetura das amostras.</i> .....	44
<b>Figura 4_II</b> – <i>Configuração experimental para medidas de <u>Raman Polarizado</u>.</i> .....	46
<b>Figura 5_I</b> – <i>Espectros Raman. (a) e (b) correspondem, respectivamente, aos picos do InGaP e GaAs “bulk” medidos a temperatura de 296 K com linha de excitação 514,5 nm.</i> .....	49
<b>Figura 5_II</b> – <i>Espectro Raman de uma amostra cristalina.</i> .....	52
<b>Figura 5_III</b> – <i>Espectro Raman de uma amostra com desordem local.</i> .....	52
<b>Figura 5_IV</b> – <i>Espectros dos modos vibracionais da liga <math>In_xGa_{1-x}P</math> ajustados por 4 e 3 curvas através do programa “Peakfit”, para cada uma das amostras.</i> .....	54
<b>Figura 5_V</b> – <i>Estrutura blenda de zinco desordenada.</i> .....	57
<b>Figura 5_VI</b> – <i>Estrutura blenda de zinco ordenada.</i> .....	57
<b>Figura 5_VII</b> – <i>Comparação entre os espectros dos dados experimentais nas duas polarizações. As curvas em preto e verde representam os dados experimentais nas configurações <math>\bar{Z}(XX)Z</math> e <math>\bar{Z}(YY)Z</math>, respectivamente; e as linhas vermelha e azul seus respectivos ajustes.</i> .....	62
<b>Figura 5_VIII</b> – <i>Espectro de PL do GaAs (buffer) da liga <math>In_{0,5}Ga_{0,5}P/GaAs</math> a 4,2K, com linha de excitação de 676 nm<sup>[57]</sup>.</i> .....	64

<b>Figura 5_IX</b> – Espectros de fotoluminescência do GaAs da camada “buffer” para todas as amostras dos conjuntos N3000 e S1800. As medidas foram realizadas à temperatura de 10 K com linha de excitação 488 nm e baixa potência. O pico em torno de 1,49 corresponde à recombinação devido a aceitadores de carbono e o pico em torno de 1,52 corresponde ao “gap” do GaAs. ....	66
<b>Figura 5_X</b> – Espectro do modo vibracional LO-GaP da liga $In_xGa_{1-x}P$ da amostra S14CBE, a linha preta representa os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. ....	68
<b>Figura 5_XI</b> – Espectro do modo vibracional LO-GaAs da camada “buffer”. A linha preta representa os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste dos dados. ....	72
<b>Figura 5_XII</b> – Gráfico (a) representa o modo LO-GaAs da amostra S11CBE e (b) sua primeira derivada. ....	74
<b>Figura 5_XIII</b> – Espectros das amostras analisadas, separadas aos pares de acordo com a espessura. ....	76
<b>Figura 5_XIV</b> – Variação dos modos vibracionais entre as amostras de cada conjunto em função da espessura da liga. ....	77
<b>Figura 5_XV</b> – Gráfico comparativo entre os parâmetros de rede das ligas dos dois conjuntos em função da concentração de Índio. ....	78
<b>Figura 5-XVI</b> – Gráficos das razões entre as áreas sob as curvas dos modos LO-GaAs e o modo LO-GaP em função da espessura das amostras nos dois conjuntos de amostras. ....	79
<b>Figura B1</b> – Cinemática do espalhamento de luz. ....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2_I</b> – <i>Tensores Raman para simetrias <math>T_d</math>.</i> .....	31
<b>Tabela 2_II</b> – <i>Regras de seleção Raman para geometrias de retroespalhamento em cristais tipo ‘zincblend’. <math>d_{TO}</math> e <math>d_{LO}</math> denotam os elementos não nulos dos tensores Raman para os modos TO e LO, respectivamente. <math>x</math>, <math>y</math> e <math>z</math> representam os eixos <math>[100]</math>, <math>[010]</math>, <math>[001]</math>, respectivamente. <math>y'</math> e <math>z'</math> representam os eixos <math>[011]</math> e <math>[0\bar{1}1]</math>, enquanto <math>x''</math>, <math>y''</math> e <math>z''</math> representam os eixos (mutuamente perpendiculares) <math>[111]</math>, <math>[\bar{1}\bar{1}0]</math> e <math>[1\bar{1}\bar{2}]</math>, respectivamente.</i> .....	33
<b>Tabela 4_I</b> – <i>Amostras e respectivas espessuras nominais e por Raios-X<sup>[30]</sup>.</i> .....	44
<b>Tabela 5_I</b> – <i>Diferença em intensidade entre os picos nas polarizações <math>Z(XX)\bar{Z}</math> e <math>Z(YY)\bar{Z}</math> (<math>\alpha</math>), intensidade do pico mais intenso dentre as duas polarizações (<math>\beta</math>) e grau de ordenamento (<math>\eta</math>).</i> .....	55
<b>Tabela 5_II</b> – <i>Valores das constantes de dureza elástica (<math>C_{11}</math> e <math>C_{12}</math>), parâmetro de Grüneisen (<math>\gamma</math>) e a componente hidrostática da deformação (<math>K_{11} - K_{12}</math>), para os binários presentes na heteroestrutura InGaP/GaAs.</i> .....	63
<b>Tabela 5_III</b> – <i>Valores das frequências medidas experimentalmente (<math>\omega_L^{GaP}</math>), estimativa dos parâmetros de rede da liga (<math>a_L</math>) e concentração dos elementos na liga <math>In_xGa_{1-x}P</math>, utilizando-se a Lei de Vegard.</i> .....	67
<b>Tabela 5_IV</b> – <i>Comparação entre os valores do parâmetro de rede e concentração da liga <math>In_xGa_{1-x}P</math> obtidos por Raman e Raios-X<sup>[30]</sup>.</i> .....	69
<b>Tabela 5_V</b> – <i>Valores das frequências medidas experimentalmente (<math>\omega_L^{GaAs}</math>), estimativa dos parâmetros de rede da liga (<math>a_L</math>) e concentração de Fósforo na possível camada de <math>GaAs_yP_{1-y}</math>, utilizando-se a Lei de Vegard.</i> .....	70
<b>Tabela 5_VI</b> – <i>Comparação entre os valores dos parâmetros de rede da liga <math>GaAs:P</math> obtidos por Raman e Raios-X<sup>[30]</sup>.</i> .....	72

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. EFEITO E ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	17
2.1. INTRODUÇÃO HISTÓRICA .....	17
2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	18
2.2.1. TRATAMENTO CLÁSSICO .....	18
2.2.2. TRATAMENTO QUÂNTICO .....	23
2.2.3. LEIS DE CONSERVAÇÃO .....	25
2.2.4. REGRAS DE SELEÇÃO .....	29
2.2.4.1. TENSOR RAMAN .....	30
2.2.4.2. GEOMETRIA DE ESPALHAMENTO .....	32
2.2.5. EFEITO DA TENSÃO .....	34
3. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS .....	41
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	45
4.1. MÉTODO E EQUIPAMENTO .....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
5.1. COMPORTAMENTO DOS MODOS VIBRACIONAIS DA LIGA $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .....	49
5.2. SIMETRIA DO ARRANJO ATÔMICO DA LIGA $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .....	55
5.3. EFEITO DA TENSÃO NOS MODOS VIBRACIONAIS .....	66
6. CONCLUSÕES .....	81
7. BIBLIOGRAFIA .....	84
APÊNDICE A .....	89
APÊNDICE B .....	91

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da pesquisa em optoeletrônica tem exigido cada vez mais a produção de materiais de alta qualidade. A mistura de dois ou mais materiais semicondutores na preparação de uma liga e a junção de dois ou mais materiais semicondutores diferentes na composição de uma heterojunção, são os ingredientes fundamentais para se variar continuamente as propriedades físicas destas estruturas. Com esses materiais, camadas de diferentes compostos podem ser utilizadas para o confinamento de portadores de carga através de uma barreira de potencial. Essas propriedades são essenciais para a fabricação de uma série de dispositivos optoeletrônicos empregados na indústria moderna. Podemos citar, como exemplo, diodos lasers<sup>[1]</sup>, lasers de alta potência<sup>[2]</sup>, transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs – do inglês, High Electron Mobility Transistors)<sup>[3]</sup>, transistores de heterojunção bipolar (HBTs – do inglês, Heterojunction Bipolar Transistors)<sup>[4]</sup>, células solares<sup>[5]</sup>, etc.

Dentre os vários tipos de estruturas que podem ser construídas hoje, podemos destacar heteroestruturas formadas pelo crescimento de uma camada do tipo  $A_xB_{1-x}C$  sobre um substrato. As propriedades físicas destas heteroestruturas podem variar com a espessura da camada, o tipo de elemento que a forma e a concentração 'x' desses. Essas características tornam estas estruturas muito interessantes do ponto de vista tecnológico.

Como um exemplo muito conveniente de heteroestrutura, citemos a liga  $In_xGa_{1-x}P$  crescida sobre GaAs (001). Esta liga, em concentrações em torno de 50 %, apresenta estrutura de rede casada ao substrato GaAs, isto é, a diferença no parâmetro de rede entre estes dois materiais é muito pequena,  $\varepsilon \cong 0,1\%$ .

Esta heteroestrutura aparece como uma alternativa ao AlGaAs/GaAs. Esta última é largamente estudada e atualmente, este sistema é utilizado em inúmeros dispositivos à base de heteroestruturas como, HBTs e diodos lasers. Para estas aplicações a liga InGaP/GaAs apresenta-se como substituto do AlGaAs/GaAs para aplicações que requeiram um semiconductor de “bandgap” largo. Outras vantagens como baixa oxidação devido à ausência de Alumínio (Al), ausência de centros DX quando dopados com silício (Si)<sup>[6, 7]</sup>, e baixa velocidade de recombinação interfacial<sup>[8]</sup>, tornam esta heteroestrutura uma forte candidata à produção de diversos dispositivos optoeletrônicos. No entanto, as interfaces do InGaP não são tão bem controladas quanto as de AlGaAs, pois GaAs e InGaP compartilham apenas um ânion (Ga) e não possuem nenhum cátion em comum. Sendo assim, deve-se considerar movimentos de elementos do grupo III e V que podem se interdifundir na camada “buffer”, o que dificulta o controle da interface<sup>[9, 10]</sup>.

A análise de materiais semicondutores e de estruturas desenvolvidas com estes materiais é realizada geralmente através de técnicas como Espectroscopia Raman, Raios-X, Fotoluminescência, Fotorefletância, entre outras. Estas técnicas se destacam pelas ricas informações proporcionadas (cristalinidade, defeitos na interface, tensão, “gap” de energia, etc.) e pelo caráter não destrutivo. Assim cada método tem seu mérito e suas particularidades e, portanto, em geral uma combinação de diferentes métodos de caracterização é necessária para se obter uma completa compreensão da estrutura analisada.

Destas técnicas hoje empregadas, a espectroscopia Raman (espalhamento inelástico da luz pela matéria) tem adquirido uma proeminente posição como técnica de caracterização de camadas e interfaces. Isto se deve à grande variedade de propriedades, as quais esta técnica pode detectar. Sua utilização mais comum é na análise da dinâmica da rede pelo espalhamento de fônons. A medida de suas frequências, larguras espectrais, formas de linha e intensidades revelam características da rede, tais como a qualidade estrutural, orientações de

camadas e a composição de ligas mistas ternárias e quaternárias, mostrando a versatilidade desta técnica na caracterização de materiais semicondutores. Além disso, portadores de carga livres podem ser detectados através dos fônons longitudinais ópticos dos modos acoplados fônnon-plasmon.

A importância da espectroscopia Raman em sólidos é extensivamente mostrada numa grande variedade de resultados experimentais e aspectos teóricos enfatizados, por exemplo, nos livros de revisão da série “Light Scattering in Solids” Vol. 1-6 e em centenas de trabalhos realizados pelos cientistas ao longo dos anos desde que o efeito de espalhamento da luz foi descoberto.

Neste trabalho, o objetivo é a utilização da técnica de espectroscopia Raman para a caracterização da heteroestrutura semicondutora  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$  ( $x \cong 0,5$ ), considerando-se efeitos de tensão presentes. Os principais alvos do estudo realizado são os comportamentos dos modos vibracionais, a simetria da rede e os efeitos de tensão. No primeiro caso, é feita uma discussão abrangente com base na literatura e análises das amostras. O tipo de comportamento apresentado, a 1 ou 2-modos, pelo  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  é ainda dúbio e nenhuma regra geral explica satisfatoriamente seu comportamento.

A segunda característica a ser analisada diz respeito ao grau de ordenamento da estrutura formada pela subrede FCC dos elementos do grupo III (In e Ga). Estes elementos podem estar ordenados, formando uma estrutura CuPt, ou desordenados neste material. Este fenômeno pode mudar as propriedades do material, o que torna importante a identificação do grau de ordenamento presente. Esta análise é possível de se realizar com espectroscopia Raman devido ao fato de que estruturas ordenadas (CuPt) possuem simetria ‘ $C_{3v}$ ’ diferentemente das desordenadas que são de simetria ‘ $T_d$ ’. Desta forma quanto maior o grau de ordenamento, maior é

a anisotropia da amostra e medidas de Raman polarizado são capazes de identificar tal ordenamento. Por fim analisaremos o efeito de tensão na heteroestrutura devido à diferença dos parâmetros de rede entre a liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e o substrato de GaAs. Apesar da pequena variação nas concentrações, em torno de 0,5, as diferenças levam a deslocamentos mensuráveis dos modos vibracionais da heteroestrutura, o que possibilita uma estimativa da concentração dos elementos na liga e na conclusão sobre existência de contaminação da camada “buffer” por átomos de Fósforo (P) (formando a liga GaAs:P com baixa concentração de Fósforo), também identificada por estudos de raios-X.

## 2. EFEITO E ESPECTROSCOPIA RAMAN

### 2.1.INTRODUÇÃO HISTÓRICA

Quando uma luz de frequência  $\omega_i$  incide num meio material podem ocorrer quatro processos distintos: reflexão, transmissão, absorção, emissão e espalhamento. Todos estes processos podem ocorrer simultaneamente. No entanto, em determinados casos um ou outro é mais evidente que os demais. Porém, em geral o processo de espalhamento é o menos intenso.

A espectroscopia Raman deu seu primeiro passo quando em 1922 Brillouin<sup>[11]</sup> predisse o espalhamento de luz pela matéria. Aproximadamente um ano depois, em 1923, Smekal<sup>[12]</sup> desenvolveu a teoria do espalhamento de luz. Esta teoria continha as características essenciais do fenômeno que mais tarde seria observado por Chandrasekhara Venkata Raman<sup>[13]</sup> e independentemente por Landsberg e Mandelstan<sup>[14]</sup> em 1928. Raman descobriu que parte da luz espalhada por um material muda de comprimento de onda. Em seus experimentos, Raman utilizou líquidos como material espalhador, filtros e a luz solar como fonte de radiação. A observação do efeito de espalhamento, que mais tarde recebeu seu nome, passando a se chamar “Efeito Raman”, era apenas visual e desta maneira analisava a mudança de cores na luz espalhada<sup>[15]</sup>. Os espectros destes líquidos puderam ser registrados usando uma lâmpada de mercúrio e um espectrógrafo. Na *Figura 2\_I* é mostrado o equipamento utilizado por Raman em seus primeiros experimentos.



*Figura 2\_I - Espectrógrafo utilizado por Raman em 1928 em seu primeiro experimento de espalhamento de luz.*

Esta descoberta constituía uma excelente ferramenta para se estudar as excitações das moléculas e estruturas moleculares.

No entanto, a realização do experimento não era tão fácil e eficiente devido à fraca intensidade do efeito de espalhamento (da ordem de  $10^{-8}$  da intensidade da radiação incidente) e às dificuldades em se obter uma boa estabilidade e suficiente intensidade da fonte.

Com o desenvolvimento dos lasers, a partir dos anos 60 a situação mudou drasticamente. Sua monocromaticidade, coerência, colimação e potência tornaram as fontes de mercúrio obsoletas na espectroscopia de espalhamento de luz. Assim, a espectroscopia Raman tornou-se viável e extremamente eficiente. Foi possível, então, obter espectros de amostras pequenas, sólidos, líquidos e gases em variadas condições experimentais, como Temperatura, pressão, etc<sup>[13, 16, 17]</sup>.

## **2.2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.2.1. TRATAMENTO CLÁSSICO**

Basicamente, o efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria.

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, pode ocorrer a excitação eletrônica, desde que haja energia suficiente para tal excitação. Caso contrário, a luz pode ser espalhada de duas maneiras:

i. Elasticamente, ou seja, sem perda ou ganho de energia. A radiação espalhada possui a mesma energia da radiação incidente. Este espalhamento é também chamado de espalhamento Rayleigh.

ii. Inelasticamente, ou seja, recebendo ou perdendo energia. Quando a radiação espalhada possui menor energia que a radiação incidente, o processo é chamado de espalhamento Raman Stokes; em contra-partida, se a radiação espalhada possuir maior energia que a incidente o processo é chamado de espalhamento Raman Anti-Stokes.

Do ponto de vista clássico, em uma rede cristalina os átomos executam vibrações harmônicas simples<sup>[13]</sup> com frequência  $\omega_p$ , devido à ação do campo elétrico da onda eletromagnética incidente sobre o material.

Assim, quando uma molécula é submetida a um campo elétrico  $\vec{E}$ , os elétrons são deslocados em relação ao seu núcleo, gerando um momento de dipolo induzido. Considerando-se então, valores pequenos de  $\vec{E}_i$ , a polarização  $\vec{P}_{ind}$  é diretamente proporcional ao campo elétrico  $\vec{E}_i$ :

$$\vec{P}_{ind} = \vec{\chi}(\omega_i) \vec{E}_i \quad (2_1)$$

onde  $\vec{\chi}(\omega_i)$  é a polarizabilidade (ou susceptibilidade) eletrônica do material e mede quão facilmente a nuvem eletrônica pode ser distorcida.

Toda radiação eletromagnética possui campo elétrico  $\vec{E}$  oscilante; portanto ao incidir sobre o material origina-se um dipolo oscilante de mesma frequência de oscilação de  $\vec{E}$ .

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \hat{e}_i E_0^i \exp[-i(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})] \quad (2_2)$$

$$\vec{E}_s(\vec{r}, t) = \hat{e}_s E_0^s \exp[-i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})] \quad (2_3)$$

onde  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_s$  são as direções de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente,  $E_0^i$  e  $E_0^s$  são as amplitudes correspondentes e  $\omega_i$  e  $\omega_s$  são as frequências e  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$  são os vetores de onda correspondentes.

Como a amplitude de vibração da rede em torno do centro de massa da molécula que forma o dipolo, é muito pequena ( $\mu_i - \mu_0 = \Delta\mu \rightarrow 0$ ), a susceptibilidade eletrônica pode ser expandida em séries de Taylor<sup>[18]</sup> com relação ao deslocamento da rede  $\mu(\vec{r}, t)$ .

$$\vec{\chi}(\omega_i, \vec{\mu}) = \vec{\chi}_0(\omega_i) + \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \mu} \cdot \vec{\mu} + \dots \quad (2_4)$$

onde  $\vec{\chi}_0(\omega_i)$  é o termo constante da susceptibilidade eletrônica, ou seja, independente do deslocamento da rede  $\mu(\vec{r}, t)$ , e está relacionado a um material cujas vibrações da rede são nulas.

Na descrição clássica, aproximação de vibrações harmônicas, as excitações vibracionais são descritas por ondas planas. Portanto,  $\mu(\vec{r}, t)$  é dado por:

$$\bar{\mu}(\vec{r}, t) = \bar{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) \exp\left[\pm i(\omega_p t + \vec{q} \cdot \vec{r})\right] \quad (2_5)$$

onde  $\left|\bar{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p)\right|$  é a amplitude do deslocamento,  $\omega_p$  e  $\vec{q}$  são a frequência e o vetor de onda da vibração harmônica da rede, respectivamente.

Assim, substituindo a Equação 2\_5 em 2\_4, tem-se:

$$\bar{\chi}(\omega_i, \bar{\mu}) = \bar{\chi}_0(\omega_i) + \frac{\partial \bar{\chi}}{\partial \bar{\mu}} \bar{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) \exp\left[\pm i(\omega_p t + \vec{q} \cdot \vec{r})\right] + \dots \quad (2_6)$$

A expressão será truncada no segundo termo, pois se pretende estudar o espalhamento por uma única vibração da rede, isto é, os termos de ordem maior representam espalhamento por duas vibrações (termo de segunda ordem), três vibrações (termo de terceira ordem), etc.

Substituindo, então, as Equações 2\_6 e 2\_2 em 2\_1, chega-se à expressão:

$$\bar{P} = \bar{\chi}_0 \bar{E}_i + \frac{\partial \bar{\chi}}{\partial \bar{\mu}} \bar{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) E_0^i \exp\left\{-i\left[(\omega_i \pm \omega_p)t - (\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r}\right]\right\} \hat{e}_i \quad (2_7)$$

convém salientar que a polarização possui dois termos:

$$\bar{P} = \bar{P}_0 + \bar{P}_{ind} \quad (2_8)$$

onde

$$\vec{P}_0 = \vec{\chi}_0 \vec{E}_i \quad (2_9)$$

$$\vec{P}_{ind} = \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \mu} \vec{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) E_0^i \exp\left\{-i\left[(\omega_i \pm \omega_p)t - (\vec{k}_i \pm \vec{q}) \bullet \vec{r}\right]\right\} \hat{e}_i \quad (2_{10})$$

i. O primeiro termo  $(\vec{P}_0)$  corresponde ao espalhamento Rayleigh, pois não há variação da susceptibilidade elétrica com relação ao deslocamento  $\mu(\vec{r}, t)$  da rede, e portanto:

$$\omega_i = \omega_s \quad (2_{11})$$

ii. O segundo termo  $(\vec{P}_{ind})$  corresponde ao espalhamento Raman por uma vibração da rede, sendo Anti-Stokes (sinal positivo) ou Stokes (sinal negativo), pois há variação da susceptibilidade eletrônica devido ao deslocamento da rede. Sendo assim:

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_p \quad (2_{12})$$

No apêndice A o desenvolvimento de  $\vec{P}_{ind}$  é feito em termos dos ramos Stokes e Anti-Stokes.

Desta forma é necessário que  $\left.\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \mu_0}\right)_0 \neq 0$  para que ocorra espalhamento Raman.

De acordo com a teoria eletrodinâmica, todo dipolo elétrico oscilante emite luz de mesma frequência de oscilação deste dipolo, e intensidade proporcional ao quadrado do momento de dipolo. Portanto para o espalhamento Raman tem-se:

$$I_s = \frac{4\omega^4}{3c^3} |\vec{P}_{ind}|^2 \quad (2_{13})$$

onde  $I_s$  é a intensidade da radiação espalhada.

Ou seja, a modulação da susceptibilidade eletrônica  $\vec{\chi}(\omega_i, \vec{\mu})$ , pelas excitações (vibrações) presentes no cristal, é responsável pelo efeito Raman.

Assim, se durante a vibração da rede a polarizabilidade  $\vec{\chi}$  variar, diz-se que tal vibração é ativa no espectro Raman.

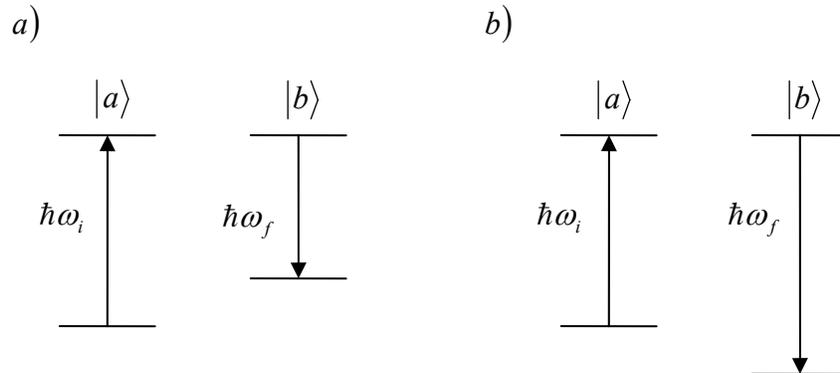
### 2.2.2. TRATAMENTO QUÂNTICO

Nesta descrição não se pode mais considerar vibrações harmônicas na rede. A radiação e as vibrações são quantizadas em fótons e fônons, respectivamente. Assim, um quantum de radiação incidente é totalmente absorvido e um quantum de radiação é espalhado.

Neste processo, uma excitação cristalina (fônon) pode ser criada (espalhamento Stokes, a radiação espalhada possui menor energia que a radiação incidente) ou aniquilada (espalhamento Anti-Stokes, a radiação espalhada possui maior energia que a radiação incidente).

Tomando inicialmente  $|a\rangle$  como o estado ligado do átomo e  $|n_i, n_f\rangle$  o estado inicial do campo de radiação, onde  $n_i$  e  $n_f$  são os fótons de momentum  $\hbar\vec{k}_i$  e polarização  $\hat{e}_i$ ,  $\hbar\vec{k}_f$  e  $\hat{e}_f$ , respectivamente, o auto-vetor do sistema radiação-campo é  $|a; n_i, n_f\rangle$  com energia  $\varepsilon_a + n_i\hbar\omega_i + n_f\hbar\omega_f$ .

Após o espalhamento o átomo se encontrará no estado  $|b\rangle$  e o campo no estado  $|n_i - 1, n_f + 1\rangle$ , com auto-vetor  $|b; n_i - 1, n_f + 1\rangle$  e energia  $\varepsilon_b + (n_i - 1)\hbar\omega_i + (n_f + 1)\hbar\omega_f$ , veja a *Figura 2\_II*.



**Figura 2\_II** – Espalhamento Raman: a) Stokes e b) Anti-Stokes.

O número médio de fônons em equilíbrio térmico no cristal a uma temperatura  $T$  é dado pela função distribuição de Bose-Einstein<sup>[19]</sup>.

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_p}{k_B T}\right)} - 1} \quad (2_{-14})$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Esta expressão mostra claramente que a altas temperaturas,

$k_B T \gg \hbar\omega_p$ ,  $\bar{n} \cong \frac{k_B T}{\hbar\omega_p}$  e o número médio de fônons aumenta linearmente com a temperatura. Com

isto a probabilidade de ocorrer o processo correspondente ao efeito Raman Anti-Stokes cresce

com o aumento da temperatura. A baixas temperaturas,  $k_B T \ll \hbar\omega_p$ ,  $\bar{n} \cong e^{\frac{-\hbar\omega_p}{k_B T}}$  e existe uma

pequena probabilidade exponencial do fônion estar presente no cristal. Nesta condição o processo

correspondente ao efeito Raman Anti-Stokes tem intensidade muito menor que o efeito Raman Stokes.

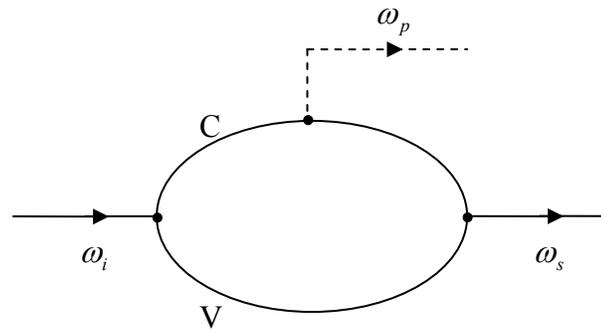
É conveniente, então, a baixas temperaturas estudar o espectro correspondente ao efeito Raman Stokes ao invés do Raman Anti-Stokes<sup>[18, 19]</sup>.

### 2.2.3. LEIS DE CONSERVAÇÃO

No espalhamento Raman de primeira ordem, somente um fônon participa do processo de espalhamento da luz, podendo ser criado ou destruído.

Devido à alta energia dos fótons em comparação com a energia dos fônons ópticos, a radiação não interage diretamente com estes, o processo dominante neste caso é a interação elétron-radiação.

Os fótons acoplam-se em geral apenas com os elétrons via a Hamiltoniana de interação elétron-radiação. Neste processo o elétron da banda de Valência interage com o fóton de energia  $\hbar\omega_i$  e, então, interage com os íons da rede criando ou aniquilando um fônon. Em seguida decai para o estado fundamental emitindo um fóton de energia  $\hbar\omega_s$ . Este processo é descrito no diagrama de Feynmann na *Figura 2\_III*.



**Figura 2\_III** – Diagrama de Feynmann do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem pelas vibrações da rede para os estados do elétron.

- i. A primeira transição eletrônica para um estado intermediário, elétron-buraco, ocorre com a aniquilação do fóton incidente;
- ii. A segunda transição para outro estado elétron-buraco ocorre com a criação ou destruição de um fônon;
- iii. A terceira transição, ao estado fundamental, ocorre com a criação de um fóton espalhado.

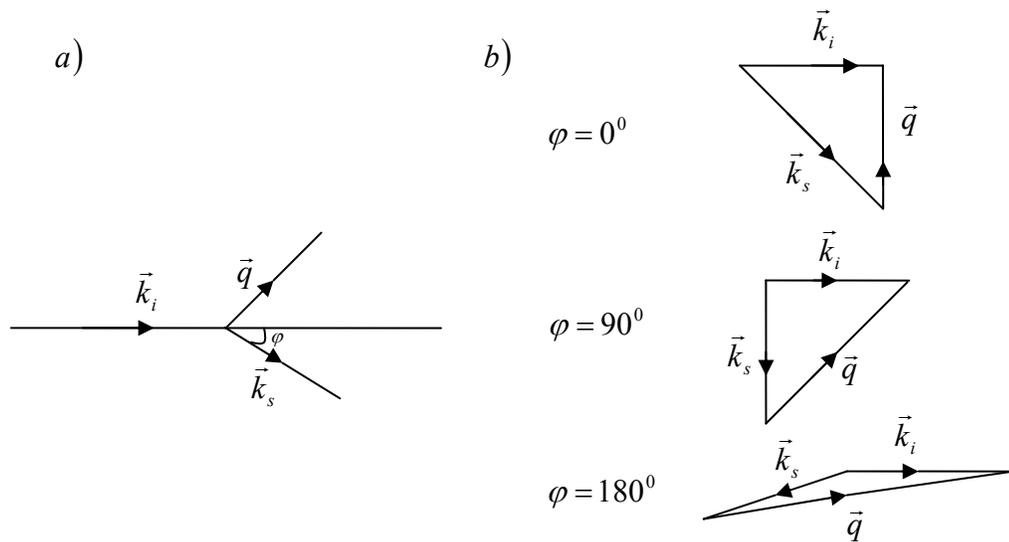
Em todo processo da natureza as leis de conservação da energia e momento devem ser respeitadas. No efeito de espalhamento não poderia ser diferente e neste caso as leis são expressas como:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_p \text{ (Conservação da energia)} \quad (2_{15})$$

$$\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q} \text{ (conservação do momento)} \quad (2_{16})$$

onde,  $\hbar\omega_{i,s}$  e  $\hbar\vec{k}_{i,s}$ , são as energias e os momentos do fóton incidente e espalhado, respectivamente.  $\pm\hbar\omega_p$  e  $\pm\hbar\vec{q}$  são, respectivamente, a energia e o momento para os fônons criados (-) ou aniquilados (+).

Na *Figura 2\_IV* é mostrada a configuração de espalhamento inelástico.



**Figura 2\_IV** – Cinemática do espalhamento inelástico da luz. a) define o ângulo de espalhamento, b) representa a magnitude de  $\vec{q}$  para geometrias de espalhamento direto, ângulo reto e retroespalhamento.

Portanto, desta configuração de espalhamento e usando a lei de conservação do momento, pode-se definir a magnitude do vetor de onda  $\vec{q}$  do fônon estudado em função do ângulo de espalhamento e da magnitude dos vetores  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$ , como descrito no apêndice B:

$$|\vec{q}| = \sqrt{k_i^2 + k_s^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_s \cos \varphi} \quad (2_{17})$$

Como mencionado anteriormente, a frequência do fóton incidente, usualmente utilizada em experimentos Raman, é muito maior que a do fônon típico; portanto, é possível fazer a seguinte aproximação<sup>[13, 20]</sup>:

$$\vec{k}_i \cong \vec{k}_s = \frac{2\pi}{\lambda_{i,s}} n_{i,s} \quad (2\_18)$$

onde  $n_{i,s}$  e  $\lambda_{i,s}$  são os índices de refração e comprimentos de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente.

Como resultado da conservação do momento, o vetor de onda  $\vec{q}$  deve ser menor que duas vezes o vetor de  $\vec{k}_{i,s}$  do fóton<sup>[18]</sup> (veja o apêndice B).

De acordo com a *Figura 2\_IV* o maior valor de  $\vec{q}$  ocorre no retroespalhamento ( $\varphi = 180^\circ$ ), portanto:

$$|\vec{q}| \cong 2|\vec{k}_i| \quad (2\_19)$$

Para experimentos típicos de espalhamento de luz (dentro ou próximo da região espectral do visível) o vetor de onda  $\vec{k}_i$  é:

$$\vec{k}_i = 10^6 \text{ cm}^{-1}$$

Assim,  $|\vec{q}| \cong 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , que é muito menor que a extensão da Zona de Brillouin

$|\vec{q}_{ZB}|$ . Como exemplo, num composto ‘bulk’ III-V,  $\left( |\vec{q}_{ZB}| \leq \frac{2\pi}{a} \cong 10^8 \text{ cm}^{-1} \right)$ , que é pelo menos

100 vezes mais extensa que o vetor de onda do fônon típico de espalhamento de luz de primeira ordem.

Desta forma, somente os fônons ópticos do centro da zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ) podem ser investigados com espalhamento Raman de primeira ordem, já que podemos tomar  $|\vec{q}| \cong 0$ , uma vez que  $|\vec{q}_{zB}| \gg |\vec{q}|$ .

#### 2.2.4. REGRAS DE SELEÇÃO

Considerações de simetria impõem condições as quais são necessárias para a observação de um fônem em espalhamento Raman. Então, elas definem as combinações das direções de polarização  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_s$  da luz incidente e espalhada, respectivamente, para as quais intensidades não nulas de espalhamento Raman podem ocorrer. O tratamento das considerações de simetrias é baseado na teoria de grupo. Estas considerações são especialmente importantes para a utilização da técnica de espectroscopia Raman na análise da qualidade cristalina das camadas e interfaces.

Tomemos a *Equação 2\_13*. Vemos que:

$$I_s \alpha \left| \hat{e}_s \cdot \vec{P}_{ind} \right|^2 \quad (2_{20})$$

$$I_s \alpha \left| \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{\mu}} \vec{\mu}_0(\omega_p) E_0^i \exp \left\{ -i \left[ (\omega_i \pm \omega_p) t - (\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} \right] \right\} \hat{e}_i \right|^2 \quad (2_{21})$$

Assim:

$$I_s \alpha \left| \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{\mu}} \mu_0(\omega_p) \hat{e}_i \right|^2 \quad (2\_22)$$

Considere agora, um vetor unitário  $\hat{e}_p$  paralelo ao deslocamento da vibração da rede, tal que:

$$\hat{e} = \frac{\vec{\mu}_0}{|\vec{\mu}_0|} \quad (2\_23)$$

A Equação 2\_22 fica:

$$I_s \alpha \left| \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{\mu}} \hat{e}_p \cdot \hat{e}_i \right|^2 \quad (2\_24)$$

Define-se agora, um tensor de segunda ordem:

$$\vec{R} = \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{\mu}} \hat{e}_p \quad (2\_25)$$

De forma que:

$$I_s \propto \left| \vec{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_i \right| \quad (2\_26)$$

#### 2.2.4.1. TENSOR RAMAN

A simetria do tensor Raman depende da estrutura da rede analisada; por exemplo, as componentes não nulas do tensor Raman para elementos do grupo IV (simetria  $O_h$ ) e compostos III-V e II-VI (simetria  $T_d$ ) podem ser deduzidas do modelo “bond-polarizability”<sup>[21]</sup>. Aqui, assume-se que a mudança da polarizabilidade das ligações eletrônicas, induzidas pelos fônons, consiste de uma contribuição devido a um alongamento das ligações entre os compostos e outra à distorção destas.

Aplicando as considerações de simetria  $T_d$ , obtemos então, um tensor Raman para o potencial de deformação devido aos fônons com vetor de onda próximos de zero. No sistema de eixos principais do cristal ( $x = [100]$ ;  $y = [010]$ ;  $z = [001]$ ) o tensor Raman somente possui elementos não nulos fora da diagonal principal<sup>[22]</sup>.

Na *Tabela 2\_I* mostra-se matricialmente os tensores  $\vec{R}$  para simetria  $T_d$ .

*Tabela 2\_I – Tensores Raman para simetrias  $T_d$ .*

$$\vec{R}(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}; \vec{R}(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}; \vec{R}(z) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

onde os índices  $x$ ,  $y$  e  $z$  denotam a direção de deformação da rede provocada pelo fônon.

Em materiais com simetria  $O_h$  estas representações são triplamente degeneradas, ou seja, apenas um pico é observado no espectro, representando os dois modos Transversais Ópticos (TO) e o modo Longitudinal Óptico (LO) com mesma frequência. Quando algum tipo de desordem e/ou agentes externos estão presentes no material, a degenerescência é levantada e os modos se separam. Como exemplo tomemos compostos III-V; nestas estruturas a rede é blenda de zinco, que possui simetria  $T_d$ . Neste caso a degenerescência entre os modos TO e LO é levantada e podemos observar um modo TO duplamente degenerado e um modo LO. A aplicação

de tensão, variação do tamanho e da massa dos átomos que compõem a rede, o tipo de ligação, etc., também geram a quebra da degenerescência, possibilitando estudar como cada um desses fatores influencia os modos vibracionais do cristal.

#### 2.2.4.2. GEOMETRIA DE ESPALHAMENTO

Para facilitar a descrição da geometria de espalhamento, Porto<sup>[23]</sup> desenvolveu uma notação prática e muito conveniente. Nesta notação são especificados os vetores de onda  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$ , e as direções de polarização  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_s$ ; onde os índices ‘i’ e ‘s’ correspondem a radiação incidente e espalhada, respectivamente, representadas na forma  $\vec{k}_i(\hat{e}_i, \hat{e}_s)\vec{k}_s$ . Como exemplo, imagine a geometria de espalhamento representada por  $z(x, y)\bar{z}$ , esta notação indica que a luz incidente está na direção ‘ $\hat{z}$ ’ com polarização na direção ‘ $\hat{x}$ ’ e que a luz foi espalhada na direção ‘ $-\hat{z}$ ’ com polarização na direção ‘ $\hat{y}$ ’, esta notação representa o ‘retroespalhamento da luz’, pois as direções da luz incidente e espalhada são as mesmas, porém, em sentido contrário.

Na *Tabela 2\_II* são mostradas algumas regras de seleção para cristais do tipo blenda de zinco para algumas geometrias de retroespalhamento.

**Tabela 2\_II** – 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.  $x$ ,  $y$  e  $z$  representam os eixos  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ , respectivamente.  $y'$  e  $z'$  representam os eixos  $[011]$  e  $[0\bar{1}1]$ , enquanto  $x''$ ,  $y''$  e  $z''$  representam os eixos (mutuamente perpendiculares)  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  e  $[11\bar{2}]$ , respectivamente.

Geometria de Espalhamento	Regras 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 ^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 ^2$
$y'(x, x)\bar{y}'$	0	0
$y'(z', x)\bar{y}'$	$ d ^2$	0
$y'(z', z)\bar{y}'$	$ d ^2$	0
$x''(z'', z'')\bar{x}''$	$\frac{2}{3} d ^2$	$\frac{1}{3} d ^2$
$x''(z'', y'')\bar{x}''$	$\frac{2}{3} d ^2$	0

Deve-se notar que o efeito Raman só é possível se além das condições de simetria do tensor Raman, onde apenas alguns modos (de acordo com a estrutura da rede analisada) permitem a modulação da susceptibilidade eletrônica, as condições de geometria de espalhamento forem favoráveis à modulação de, pelo menos, uma componente deste tensor. Ou seja, as condições de simetria e as condições de geometria de espalhamento são duas regras de seleção independentes que devem ser, simultaneamente, respeitadas para que se possa observar o espalhamento inelástico da luz.

Assim, quando um fóton (quantum de luz) incide sobre a molécula, ele pode ou não excitar um destes modos vibracionais. Quando há esta excitação um fônon é criado e  $\omega_i$  (frequência da

radiação incidente) é maior que  $\omega_s$  (frequência da radiação espalhada). Em contrapartida fônons existentes na rede podem ser aniquilados pela interação com a radiação incidente e  $\omega_s > \omega_i$ .

### 2.2.5. EFEITOS DE TENSÃO

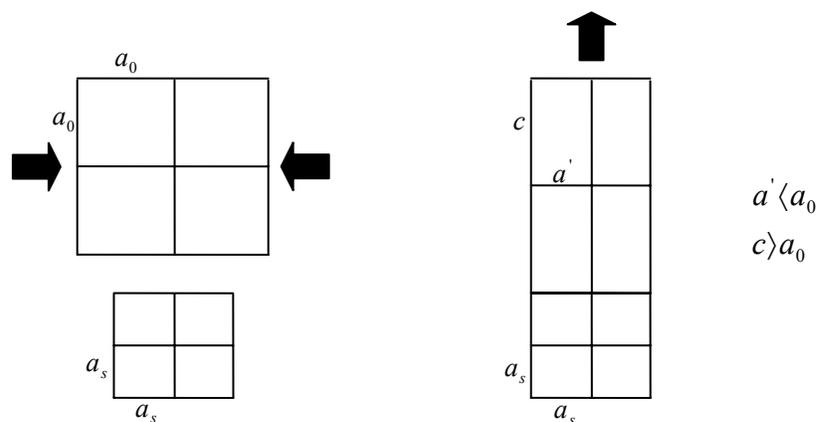
Dentre os diversos fatores que podem influenciar na frequência dos modos vibracionais, podemos destacar a tensão.

A tensão é um fenômeno muito comum em heteroestruturas, porque em geral as camadas consistem de materiais que possuem diferentes parâmetros de rede. Para combinações dos elementos do grupo IV, III-V e II-VI, pertencentes a uma mesma linha da tabela periódica, Ge/GaAs, ZnSe/GaAs, CdS/InP, InAs/GaSb, etc., a diferença no parâmetro de rede é de aproximadamente 1%. No entanto, camadas que consistem de átomos de diferentes linhas, por exemplo, Si/Ge, InAs/GaAs, apresentam diferença no parâmetro de rede muito além de 1%, exceto para AlAs/GaAs, AlSb/GaSb, etc., os quais são combinações de rede casada. Em ligas ternárias esta diferença no parâmetro de rede depende da concentração dos elementos, podendo apresentar rede casada ou não com relação ao substrato. Um exemplo de liga ternária de rede casada é o  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}/\text{GaAs}$  (001) cuja diferença é de aproximadamente 0,1%. Além da tensão induzida pela diferença no parâmetro de rede, uma tensão induzida termicamente pode ocorrer quando os coeficientes de expansão térmica dos materiais das camadas são diferentes.

Para parâmetros de rede moderados com relação ao substrato, a tensão biaxial leva a um crescimento pseudomórfico da camada tensionada, que pode ser crescida até uma espessura

crítica, então, ocorrem deslocamentos os quais acarretam numa gradual relaxação dos parâmetros de rede das camadas. A espessura crítica depende fortemente da constante de rede.

Esta tensão biaxial gera uma distorção tetragonal na camada tensionada, veja a *Figura 2\_V*. Assim, de acordo com a teoria clássica, a constante de rede paralela à interface  $a_{//}$  é igual ao parâmetro de rede do substrato  $a_s$ .



**Figura 2\_V** – Distorção tetragonal sofrida pela liga ao se ajustar ao substrato.

Através da tensão devido à pequena diferença no parâmetro de rede entre o substrato e a liga, foi possível o estudo composicional e estrutural desses materiais através da espectroscopia Raman.

A dependência da frequência dos fônons com a tensão é dada em termos dos Potenciais de Deformação do Fônon (PDF).

Segundo a teoria clássica da elasticidade<sup>[24, 25, 26]</sup>, os parâmetros de rede  $a_{//}$  (paralelo) e  $a_{\perp}$  (perpendicular) de uma camada tensionada, são diferentes do parâmetro de rede  $a$  de uma camada não-tensionada. Esta diferença é ocasionada devido a uma característica

intrínseca do material (diferença no parâmetro de rede entre a camada e o substrato). Para este processo, a equação de movimento pode ser escrita como:

$$\overline{m}\ddot{u}_i = -\sum_{\kappa} K_{i\kappa} u_{\kappa} = \left( K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{\kappa lm} \frac{\partial K_{i\kappa}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm} u_{\kappa} \right) \quad (2\_27)$$

onde  $u_i$  é a  $i$ -ésima componente do deslocamento relativo entre dois átomos na célula unitária,  $\overline{m}$  é a massa reduzida dos dois átomos,  $K_{ii}^{(0)} = \overline{m}\omega_0^2$  é a constante de mola efetiva na ausência de tensão,

$$\frac{\partial K_{i\kappa}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm} = K_{i\kappa lm}^{(1)} \varepsilon_{lm} \equiv K_{i\kappa ml}^{(1)} \varepsilon_{ml} \quad (2\_28)$$

é a variação da constante de mola devido à deformação  $\varepsilon_{lm}$  e ‘ $i$ ’, ‘ $\kappa$ ’, ‘ $l$ ’ e ‘ $m$ ’ correspondem aos eixos  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Para um cristal cúbico existem apenas três componentes independentes do tensor  $K_{i\kappa lm}^{(1)}$  [24].

$$K_{11}^{(1)} = K_{xxxx}^{(1)} = K_{yyyy}^{(1)} = K_{zzzz}^{(1)} \quad (2\_29)$$

$$K_{12}^{(1)} = K_{xxyy}^{(1)} = K_{yyzz}^{(1)} = K_{zzxx}^{(1)} \quad (2\_30)$$

$$K_{44}^{(1)} = K_{xyxy}^{(1)} = K_{yzyz}^{(1)} = K_{zxzx}^{(1)} \quad (2\_31)$$

onde  $K_{11}^{(1)}$ ,  $K_{12}^{(1)}$  e  $K_{44}^{(1)}$  são os potenciais de deformação do fônon (PDF).

Segundo H. Lee e colaboradores<sup>[24]</sup>, o Hamiltoniano de tensão efetivo em termos dos PDF’s e deformações da rede  $\varepsilon_{lm}$  é:

$$H = A(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + B \left[ \left( L_x^2 - \frac{1}{3} \vec{L}^2 \right) \varepsilon_{xx} + \left( L_y^2 - \frac{1}{3} \vec{L}^2 \right) \varepsilon_{yy} + \left( L_z^2 - \frac{1}{3} \vec{L}^2 \right) \varepsilon_{zz} \right] \oplus \quad (2\_32)$$

$$C \left[ (L_x L_y + L_y L_x) \varepsilon_{xy} + (L_y L_z + L_z L_y) \varepsilon_{yz} + (L_z L_x + L_x L_z) \varepsilon_{zx} \right]$$

onde  $\vec{L}$  é o operador de momento angular e

$$A = \frac{\omega_0}{6} (K_{11}^{(1)} + 2K_{12}^{(1)}) \quad (2\_33)$$

$$B = -\frac{\omega_0}{2} (K_{11}^{(1)} - K_{12}^{(1)}) \quad (2\_34)$$

$$C = -\omega_0 K_{44}^{(1)} \quad (2\_35)$$

‘A’ corresponde à componente hidrostática, ‘B’ e ‘C’ correspondem à componente de cisalhamento devido à distorção tetragonal e romboédrica, respectivamente. ‘A’ ainda pode ser expressa como:

$$A = -\omega_0 \gamma \quad (2\_36)$$

onde  $\gamma$  é o parâmetro de Grüneisen, definido como a mudança na frequência do fônon pela variação de volume<sup>[27]</sup>:

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \Delta \omega}{\partial \ln V} = -\frac{\Delta \omega}{\omega} \varepsilon_i \quad (2\_37)$$

Com base nesta teoria vários autores<sup>[24, 25, 26]</sup>, encontraram a relação entre a variação da frequência do fônon e os potenciais de deformação para uma rede sob tensão biaxial tetragonal:

$$\omega_L = \omega_{0L} + \Delta\Omega_H - \frac{1}{3}\Delta\Omega \quad (2\_38)$$

$$\omega_{T+} = \omega_{0T} + \Delta\Omega_H + \frac{2}{3}\Delta\Omega \quad (2\_39)$$

$$\omega_{T-} = \omega_{0T} + \Delta\Omega_H - \frac{1}{3}\Delta\Omega \quad (2\_40)$$

Das equações acima, nota-se que o dubleto do modo TO perde sua degenerescência. Apesar de serem proibidos na configuração de retroespalhamento, estes modos foram observados devido a alguma desordem no material. No entanto, não pudemos verificar a perda da degenerescência, pois estes modos são pouco intensos e muito largos.

Nas expressões de 2\_38 a 2\_40,  $\Delta\Omega_H$  e  $\Delta\Omega$  são dados por<sup>[24]</sup>:

$$\Delta\Omega_H = \frac{\omega_0(K_{11}^{(1)} + 2K_{12}^{(1)})}{3} \left( 2 - 2\frac{C_{11}}{C_{12}} \right) \delta \quad (2\_41)$$

$$\Delta\Omega = \frac{\omega_0(K_{11}^{(1)} - K_{12}^{(1)})}{3} \left( 1 + 2\frac{C_{11}}{C_{12}} \right) \delta \quad (2\_42)$$

onde  $C_{ij}$  é a constante de dureza elástica e  $\delta$  é definido como:

$$\delta = \frac{a_L - a_s}{a_s} \quad (2\_43)$$

onde  $\alpha_L$  e  $\alpha_s$  são os parâmetros de rede da liga e do substrato, respectivamente. Com esta definição podemos escrever ainda:

$$\varepsilon_{//} = -\delta \quad (2\_44)$$

$$\varepsilon_{\perp} = 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \delta \quad (2\_45)$$

$\Delta\Omega_H$  e  $\Delta\Omega$  são as componentes hidrostáticas e de cisalhamento, respectivamente.

De acordo com Anastassakis<sup>[26]</sup>, as constantes de dureza elástica  $C_{ij}$  são dadas pelas seguintes expressões, em função das constantes elásticas  $S_{ij}$ , largamente utilizadas em vários trabalhos<sup>[26]</sup>:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (2\_46)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (2\_47)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (2\_48)$$

$S_{ij}$  mede a “susceptibilidade” elástica das ligações atômicas à tensão na rede, enquanto  $C_{ij}$  mede a “dureza” destas ligações à tensão aplicada.

Substituindo as equações 2\_41 e 2\_42 em 2\_38 temos:

$$\omega_L = \omega_{0L} \left\{ 1 - \left[ 4\gamma \left( 1 - \frac{C_{11}}{C_{12}} \right) + \frac{(K_{11}^{(1)} - K_{12}^{(1)})}{9} \left( 1 + 2 \frac{C_{11}}{C_{12}} \right) \right] \delta \right\} \quad (2\_49)$$

Substituindo agora 2\_43 em 2\_49 e reorganizando os termos, obtemos a relação entre o valor do parâmetro de rede do material e a frequência do modo vibracional  $\omega_L$ :

$$a_L = a_s \left\{ 1 + \frac{\left( \frac{\omega_L}{\omega_{0L}} - 1 \right)}{\left[ 4\gamma \left( 1 - \frac{C_{11}}{C_{12}} \right) + \frac{(K_{11}^{(1)} - K_{12}^{(1)})}{9} \left( 1 + 2 \frac{C_{11}}{C_{12}} \right) \right]} \right\} \quad (2_50)$$

### 3. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

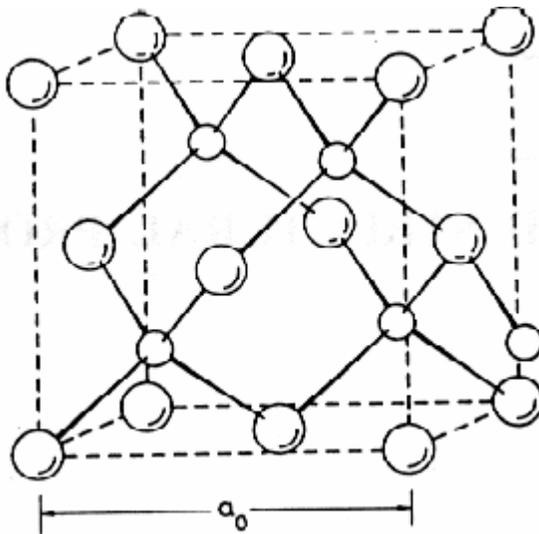
Nos últimos 50 anos, foi possível um avanço significativo na compreensão da estrutura interna da matéria, graças ao desenvolvimento de instrumentos e técnicas que permitem mapear detalhes do ordenamento dos átomos nos materiais. A estreita colaboração entre engenheiros e cientistas possibilitou o desenvolvimento de um grande número de ligas de diferentes materiais, a partir de informações precisas das diversas configurações atômicas encontradas nos materiais existentes. Destes, pode-se destacar os semicondutores que são interessantes por serem base de vários dispositivos ópticos e eletrônicos, como por exemplo, transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e fotocélulas.

Geralmente, a resistividade elétrica de semicondutores situa-se no intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^9$  Ohm-cm à temperatura ambiente. Esta faixa de resistividade encontra-se entre condutores ( $10^{-6}$  Ohm-cm ) e isolantes ( $10^{14}$  a  $10^{22}$  Ohm-cm ), ou seja, o “gap” – intervalo de energia proibida – é pequeno, sendo maior que o de condutores e menor que o de isolantes. Portanto, excitações sob diferentes formas, tais como calor, campo elétrico e radiação eletromagnética, são capazes de promover elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), impondo um caráter condutor ao semicondutor. A energia mínima necessária para a criação de cargas em materiais semicondutores, elétrons na BC e buracos na BV, é a energia de “gap”, característica do material. Em materiais semicondutores como o Silício (Si) e o Germânio (Ge), por exemplo, este intervalo de energia é de 1,14 eV e 0,67 eV<sup>[28]</sup>, respectivamente.

Em geral materiais semicondutores são formados por elementos do grupo IV da tabela periódica ou são ligas formadas pelos elementos dos grupos II-VI e III-V. Chamados de

semicondutores III-V os materiais formados pelos elementos do grupo III e V são dos mais empregados e estudados atualmente. Estes elementos podem formar ligas binárias, ternárias e quaternárias como GaAs, InP, InGaP, AlGaAs, InGaAsP, GaAsSbN, etc.

Estas ligas em sua maioria, se cristalizam na forma blenda de zinco, que é uma estrutura cristalina que consiste de duas redes FCC interpenetradas, deslocadas de  $\frac{a}{4}$  na direção [111], com sua base consistindo de um átomo em (0, 0, 0) e outro átomo de diferente tipo em  $\mathbf{a}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , onde  $\mathbf{a}$  é o parâmetro de rede da estrutura. Cada átomo nesta estrutura é ligado tetraedricamente com quatro átomos de outro tipo<sup>[29]</sup>, mostrado na *Figura 3\_I*.



**Figura 3\_I** – Estrutura da rede blenda de zinco formada por ligas binárias dos materiais III-V.

Além de formar materiais “bulk”, pode-se juntar dois ou mais materiais semicondutores para formar estruturas com propriedades diferenciadas, as chamadas heteroestruturas semicondutoras.

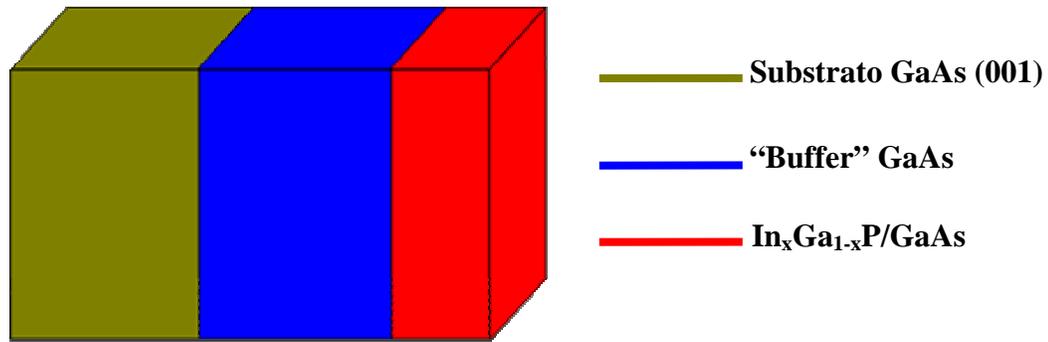
Uma típica heteroestrutura é aquela formada pelo crescimento de camadas de ligas semicondutoras sobre um substrato de um material diferente daqueles das camadas epitaxiais. Em

tais estruturas as propriedades ópticas e eletrônicas podem ser modificadas de acordo com os elementos que formam as camadas e o substrato, bem como a espessura das camadas epitaxiais.

Neste trabalho utilizamos a espectroscopia Raman para estudar heteroestruturas como as citadas acima, que consistem de uma camada da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ( $x \cong 0,5$ ) depositada sobre uma camada “buffer” de GaAs, que por sua vez está depositada sobre um substrato de GaAs (001), através da técnica CBE (Epitaxia por feixe químico, do inglês - Chemical Beam Epitaxy) (*Figura 3\_II*). Estas amostras foram crescidas no laboratório CBE/IFGW/UNICAMP, com o sistema CBE da Riber com fontes de Trimetil-Índio (TMIn), Trietil-Gálio (TEGa) e Fosfina ( $\text{PH}_3$ ). A fosfina foi decomposta em uma célula de craqueamento à temperatura de  $1050^\circ$ . A temperatura de crescimento das camadas foi fixada em  $540^\circ\text{C}$ .

Desta forma foram crescidos dois grupos de amostras:

- i. Conjunto N3000 formado por quatro amostras (N21, N25, N26, N27CBE) crescidas sobre uma camada “buffer” de GaAs com espessura de  $3000 \text{ \AA}$ ;
- ii. Conjunto S1800 formado por quatro amostras (S11, S12, S13, S14CBE) crescidas sobre uma camada “buffer” de GaAs com espessura de  $1800 \text{ \AA}$ .



**Figura 3\_II** – Figura ilustrativa da arquitetura das amostras.

Na *Tabela 4\_I* são especificadas as amostras, assim como as respectivas espessuras nominais e aquelas medidas por Raio-X<sup>[30]</sup>, das camadas de semicondutores.

**Tabela 3\_I** – Amostras e respectivas espessuras nominais e por Raios-X<sup>[30]</sup>.

<b>Conjunto</b>	<b>Amostra</b>	<b>Espessura “buffer” (Å)</b>	<b>Espessura nominal InGaP (Å)</b>	<b>Espessura InGaP por Raio-X (Å)</b>
N3000	N21CBE	3000	53	60
	N25CBE	3000	132	135
	N26CBE	3000	264	310
	N27CBE	3000	528	490
S1800	S11CBE	1800	53	55
	S12CBE	1800	174	190
	S13CBE	1800	290	300
	S14CBE	1800	607	605

Foram ainda realizadas medidas em amostras de InGaP e GaAs, ambas “bulk”, e que serão usadas como referência para os dados tomados nas amostras. A liga InGaP de rede casada ao GaAs, foi crescida nas mesmas condições das amostras que serão analisadas e possui espessura de 1µm.

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

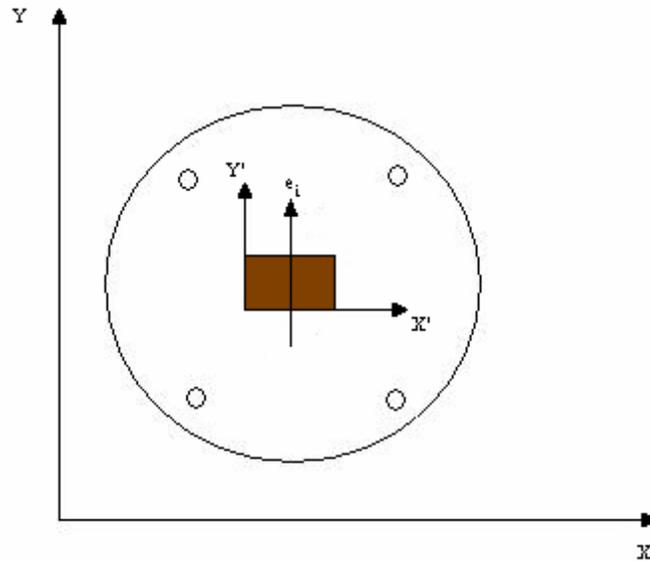
A espectroscopia Raman é extremamente versátil do ponto de vista da preparação de amostras e condições de medidas. Amostras muito pequenas podem ser investigadas e uma resolução local da ordem de “ $\mu\text{m}$ ” é possível quando o micro-Raman é utilizado. Nenhum tratamento especial da superfície é necessário. A análise pode ser realizada a baixa temperatura em um criostato ou a temperatura ambiente. Além disto, estudos “in situ” em uma câmara UHV ou ambiente gasoso, podem ser realizados a altas temperaturas. No entanto, deve-se ressaltar que temperaturas elevadas levam a um alargamento dos picos do fônion no espectro Raman.

Uma típica configuração experimental consiste de um laser, um espectrômetro com alta supressão de luz espúria e um detector de fótons de alta sensibilidade. O último é muito relevante quando se quer estudar camadas finas e analisar interfaces.

### **4.1.MÉTODO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

Todo o experimento foi realizado na configuração de retroespalhamento, ou seja, a luz espalhada foi coletada na mesma direção da luz incidente, porém, em sentido oposto. No Macro-Raman foram realizadas medidas à temperatura de 296 K e 8 K utilizando um criostato e sistema de Hélio fechado para as medidas em baixa temperatura. Nesta configuração foram feitas

medidas de Raman polarizado ( $z(x,x)\bar{z}$  e  $z(y,y)\bar{z}$ ). Onde os planos de clivagem [111] das amostras, são dispostos paralelamente à polarização do feixe do laser, como mostra a *Figura 4\_I*.



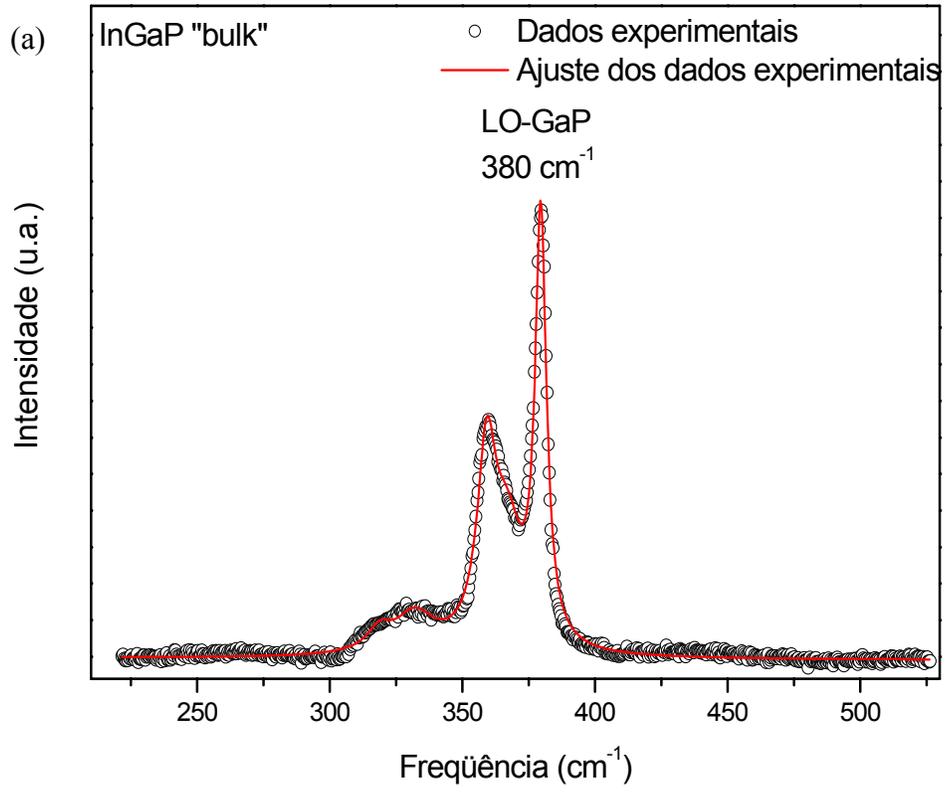
**Figura 4\_I** – Configuração experimental para medidas de Raman Polarizado.

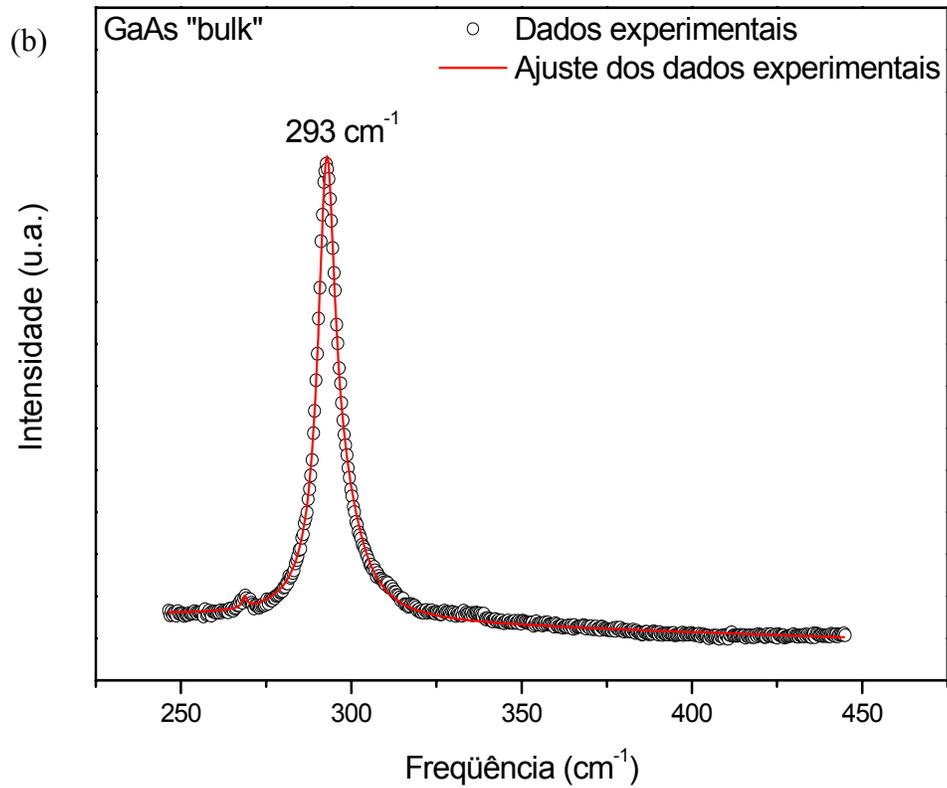
A abertura da fenda foi de 200  $\mu\text{m}$ , tanto na entrada quanto na saída de um triplo monocromador, modelo T64000 da Jobin-Yvon/Spex.

O laser utilizado como fonte de excitação foi um “Innova 70-4 series” de Argônio ( $\text{Ar}^+$ ) na linha de excitação 514,5 nm, com potência de 60 mW. O sistema de detecção da luz espalhada foi uma típica CCD.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas análises feitas nesta seção tomamos como referência os materiais GaAs “bulk” e InGaP/GaAs de rede casada. Esta última foi crescida pela técnica de CBE nas mesmas condições de crescimento das amostras aqui estudadas, o que dá maior credibilidade aos resultados encontrados. A liga InGaP possui espessura de  $1\mu\text{m}$ ; sendo considerada, portanto, “bulk”, livre de tensão devido à relaxação ocasionada pela grande espessura da camada. Os espectros das ligas GaAs e InGaP/GaAs são mostrados a seguir na *Figura 5\_I* e servirão de referência nas análises subseqüentes.





**Figura 5\_I** – Espectros Raman, (a) InGaP “bulk” e (b) GaAs “bulk”, medidos à temperatura de 296 K com linha de excitação 514,5 nm.

## 5.1. COMPORTAMENTO DOS MODOS VIBRACIONAIS DA LIGA $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$

Quando falamos em comportamento dos modos vibracionais em ligas ternárias, estamos mais especificamente falando do tipo de interação existente entre os fônons ativos e do possível surgimento de modos ativados por desordem em tal estrutura, ou seja, quão acoplados estão os osciladores dos compostos binários que formam esta liga.

Tais estruturas semicondutoras podem, então, ser classificadas de acordo com o número de modos ópticos observados, em duas categorias: comportamento a 1-modo e comportamento a 2-modos.

O comportamento a 1-modo é caracterizado pela presença de apenas dois modos ópticos, um transversal (TO) e um longitudinal (LO), cujas intensidades permanecem constantes em todo o intervalo de concentração ( $x$  de 1 a 0). Já o comportamento a 2-modos se caracteriza pela presença de quatro modos ópticos, dois TO's e dois LO's. Cada par de modos, TO + LO, corresponde a um dos binários que formam a liga, portanto, possuem frequências próximas às do material binário "bulk" que formam o ternário e suas intensidades variam com a concentração  $x$ .

No caso da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , a diferença entre estes dois comportamentos se encontra na frequência do modo de impureza de Ga (In) no 'bulk' InP (GaP); isto determina se o modo de impureza acopla-se ao modo LO-GaP (LO-InP) (comportamento a 2-modos) ou ao modo LO-InP (LO-GaP) (comportamento a 1-modo)<sup>[31]</sup>.

A maioria das ligas III-V apresenta comportamento a 2-modos nos seus espectros vibracionais. No entanto, no caso da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  existe ainda discussão na literatura com respeito ao tipo de comportamento que este sistema apresenta.

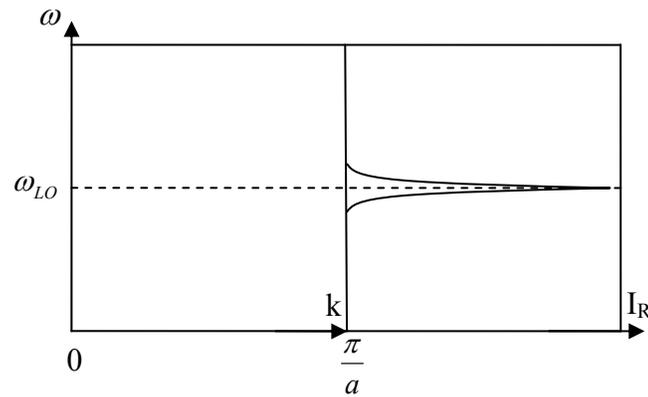
Muitas tentativas foram feitas a fim de se estabelecer um critério para determinar o comportamento de ligas ternárias. Matossi<sup>[32]</sup> considerou uma cadeia diatômica linear, a qual considera somente a força entre os vizinhos próximos, para discutir o comportamento a 1-modo do  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ . Posteriormente Langer, Park e Euwema<sup>[33]</sup> estenderam o modelo de Matossi para descrever o comportamento a 2-modos do  $\text{Cd}_{1-x}\text{S}_x\text{Se}$ . Outros pesquisadores como Verleur e Barker<sup>[34, 35]</sup> desenvolveram um modelo baseado no agrupamento de curto alcance para descrever o comportamento a 2-modos de cristais mistos. No entanto, o modelo mais utilizado hoje, é o desenvolvido por Chang e Mitra<sup>[36]</sup>, chamado MREI (Modified Random Element

Isodisplacement), o qual é originado do modelo REI (Random Element Isodisplacement) desenvolvido por Chen e colaboradores<sup>[37]</sup>. Porém, este modelo não prediz bem os resultados para algumas ligas com concentração  $x = 0,5$ , como  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$  e  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{As}$ <sup>[31]</sup>. Isto ocorre porque tal modelo se baseia nos modos dos compostos binários que compõem a liga, ou seja, sua aplicação para o estudo do comportamento dos modos em semicondutores ternários III-V se limita às concentrações em torno de  $x = 1$  e  $0$ . Luckovsky, Brodsky e Burstein<sup>[38]</sup>, ainda, revisaram alguns resultados experimentais e sugeriram um critério baseado em modos localizados e modos de ‘gap’ que corresponde à observação de modos de impureza em composições próximas de  $x = 1$  e  $0$ , para prever o comportamento dos fônons ópticos em cristais mistos.

Baseando-se neste critério e no modelo MREI, apesar de sua deficiência, Luckovsky e colaboradores<sup>[39]</sup> encontraram comportamento a 1-modo para a liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ; eles atribuíram a uma estrutura adicional observada no espectro Restralhen, a transição de um fônon induzido por desordem. Baserman e colaboradores<sup>[40]</sup> também consideraram a desordem como a responsável por uma banda adicional no espectro Raman e atribuíram, portanto, comportamento a 1-modo a esta liga e indicaram que os resultados são consistentes com o modelo de Genzel e colaboradores<sup>[41]</sup>.

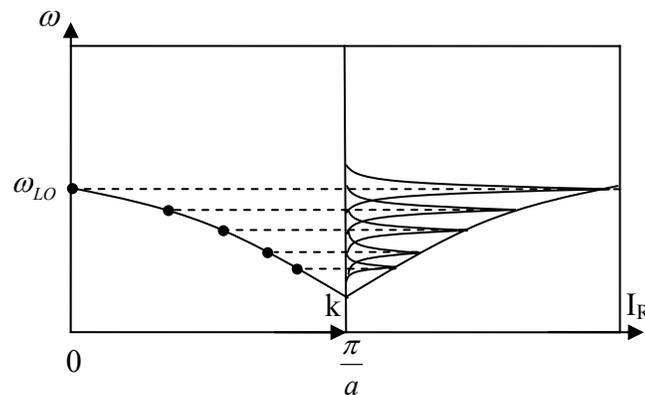
Este defeito de desordem, ao qual foi atribuído o comportamento a 1-modo, origina-se da relaxação das regras de seleção do material. Na *Figura 5\_II* é mostrado de forma ilustrativa o modo vibracional de uma dada estrutura, onde as regras de seleção são respeitadas.

Vemos que apenas uma banda estreita em  $\left| \vec{q} \right| \approx 0$  (ponto  $\Gamma$ ) pode ser observada.



**Figura 5\_II** – Espectro Raman de uma amostra cristalina.

No entanto, quando ocorre relaxação das regras de seleção devido a desordem, outros fônons com número de onda  $|\vec{q}|$  diferente de zero, podem ser ativados e a banda torna-se mais larga e assimétrica na direção de baixas energias. Esta situação é ilustrada na *Figura 5\_III*.



**Figura 5\_III** – Espectro Raman de uma amostra com desordem local.

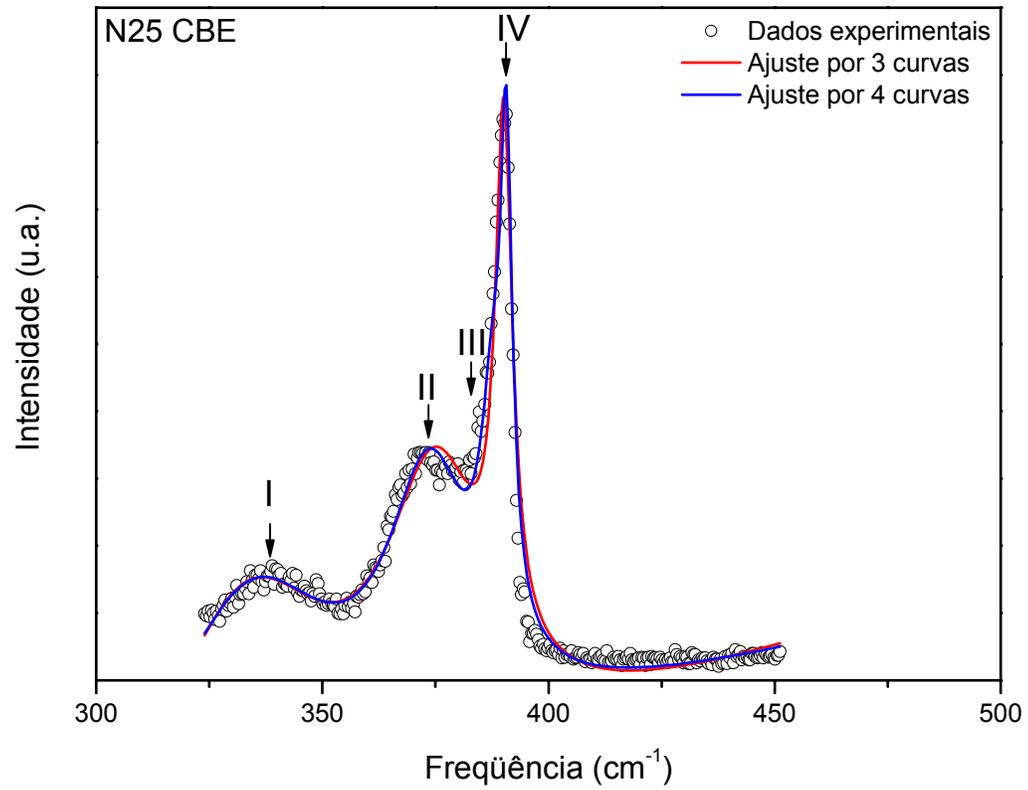
Deve-se ressaltar que os resultados das referências [39], [40] e [41], foram obtidos a partir de materiais policristalinos.

Segundo Abdelouhab e colaboradores<sup>[42]</sup> a presença de tensão interna devido ao tamanho variado de cada grão, tanto quanto a tensão interfacial entre as camadas epitaxiais e o substrato, em semicondutores policristalinos, podem influenciar a posição e o número de modos

observados no espectro Raman. Os primeiros a estudarem ligas monocristalinas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  foram Jusserand e Slemptes<sup>[43]</sup> e atribuíram um comportamento modificado para este material, observando que este sistema apresenta comportamento a 2-modos somente em algumas faixas de concentração<sup>[31]</sup>, para  $x$  em torno de 0,5.

Observa-se que esta questão é ainda muito discutida e um discernimento a este respeito ainda não se encontra bem estruturado. Não há ainda como, através das teorias desenvolvidas até hoje, predizer de maneira global quais ligas se comportam a 1 ou 2-modos. Sendo assim, cada caso deve ser analisado individualmente. Contudo, segundo a pesquisa bibliográfica aqui feita, uma característica comum em todos os estudos realizados é a de que esta liga apresenta comportamento a 1-modo em concentrações próximas de 1 e 0 e comportamento a 2-modos para concentrações em torno de 0,5.

No gráfico apresentado na *Figura 5\_IV* a seguir, foram feitos ajustes pelo programa “Peakfit” através de 3 e 4 curvas e visualmente podemos notar que o melhor ajuste dos dados se deu através de quatro curvas, correspondendo aos quatro modos vibracionais (2 LO’s e 2 TO’s). Este resultado é comprovado pelo erro  $\chi^2$  fornecido pelo programa no ajuste entre 3 e 4 curvas, os quais são mostrados na *Tabela 5\_I* para todas as amostras. Os dados desta tabela confirmam que o melhor ajuste corresponde àquele por 4 curvas.



**Figura 5\_IV** – Espectro dos modos vibracionais da liga  $In_xGa_{1-x}P$  da amostra N25CBE, ajustado por 4 e 3 curvas através do programa “Peakfit”.

**Tabela 5\_I** – Erro  $\chi^2$  nos ajustes por 3 e 4 curvas para cada uma das amostras.

<i>Amostra</i>	$\chi^2$ (3 curvas) ( $10^{-5}$ )	$\chi^2$ (4 curvas) ( $10^{-5}$ )
N21CBE	8,2536	0,2365
N25CBE	7,9058	1,2350
N26CBE	13,2534	0,1256
N27CBE	10,2389	0,2748
S11CBE	5,5680	1,1103
S12CBE	6,8647	1,0347
S13CBE	10,3714	0,9210
S14CBE	8,8490	0,8493

Os picos II e IV correspondem aos modos LO-InP e LO-GaP, respectivamente, enquanto os picos I e III são os modos TO-InP e TO-GaP, respectivamente<sup>[31, 44, 24, 45]</sup>. Este último é pouco intenso, mas sua presença provoca um visível alargamento do modo LO-GaP, que é melhor ajustado quando consideramos a contribuição deste modo. Os dois modos TO's deveriam ser nulos na configuração de retroespalhamento, mas aparecem, possivelmente, devido a um não exato retroespalhamento ou a efeito de desordem.

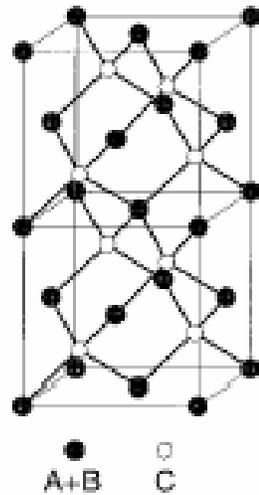
O melhor ajuste por 4 curvas deixa claro o comportamento a 2-modos destas ligas e confirma para nossas amostras, resultados anteriores na literatura<sup>[43]</sup>, para o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com concentração  $x$  em torno 0,5.

## 5.2.SIMETRIA DO ARRANJO ATÔMICO DA LIGA $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$

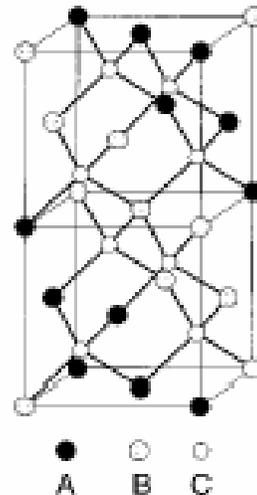
A simetria de uma rede depende da posição que cada átomo ocupa na mesma; portanto, quando ocorre uma variação na estrutura de uma dada configuração, a simetria desta pode ser alterada e conseqüentemente as propriedades ópticas e eletrônicas do material podem ser modificadas.

Em materiais semicondutores III-V formando ligas ternárias, a distribuição dos átomos de um mesmo grupo pode ser aleatória ou ordenada na sub-rede a que estes pertencem.

Suponhamos ligas III-V do tipo  $(\text{III}_A)_x(\text{III}_B)_{1-x}\text{V}$ ; estas apresentam uma estrutura do tipo blenda de zinco onde uma subrede  $\text{FCC}_{(\text{V})}$ , formada pelos átomos do grupo V, é interpenetrada por uma subrede  $\text{FCC}_{(\text{III})}$ , formada pelos átomos do grupo III. Nesta última, os átomos A e B (pertencentes ao grupo III) estão distribuídos de tal forma que os planos da liga ternária podem ser representados por  $(\text{III}_A)_{x+\eta/2}(\text{III}_B)_{1-x-\eta/2}\text{V}/(\text{III}_A)_{x-\eta/2}(\text{III}_B)_{1-x+\eta/2}\text{V}$ , onde  $\eta$  é o parâmetro de ordenamento. Note que para  $\eta=0$  os átomos estão distribuídos aleatoriamente nos planos (*Figura 5\_V*). Para  $\eta = 1$  há o predomínio de um dos átomos em cada plano. Isto gera uma estrutura ordenada na sub-rede  $\text{FCC}_{(\text{III})}$  chamada de CuPt (*Figura 5\_VI*). Nesta estrutura os átomos A e B se arranjam em planos monoatômicos na direção [111] ou equivalente.



*Figura 5\_V – Estrutura blenda de zinco desordenada.*



*Figura 5\_VI – Estrutura blenda de zinco ordenada.*

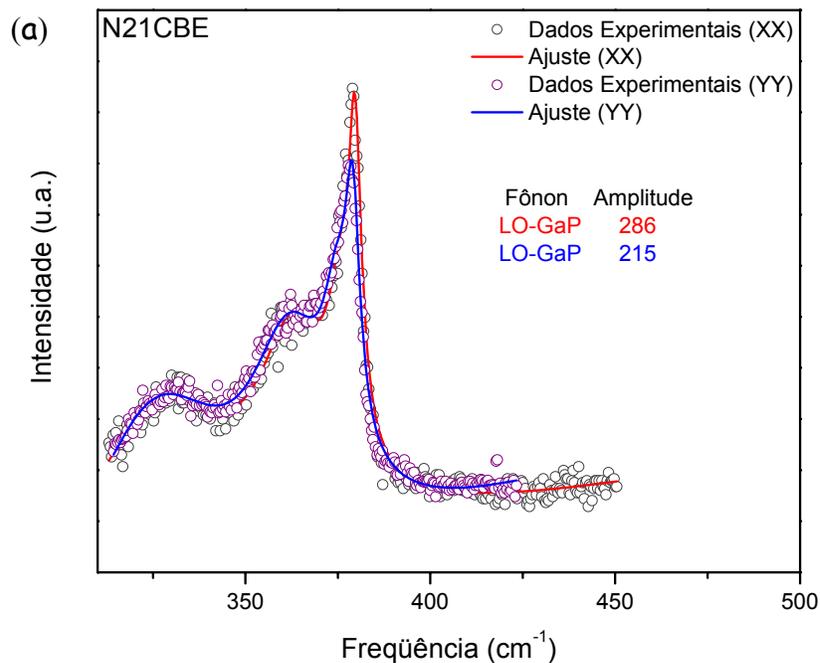
Em estruturas blenda de zinco formadas por ligas ternárias completamente desordenadas, a simetria da Zona de Brillouin é ‘ $T_d$ ’. No entanto, quando esta liga forma uma estrutura ordenada (CuPt), a célula unitária é duplicada, a Zona de Brillouin é reduzida pela metade e a simetria do grupo pontual é modificada de ‘ $T_d$ ’ para ‘ $C_{3v}$ ’<sup>[46]</sup>.

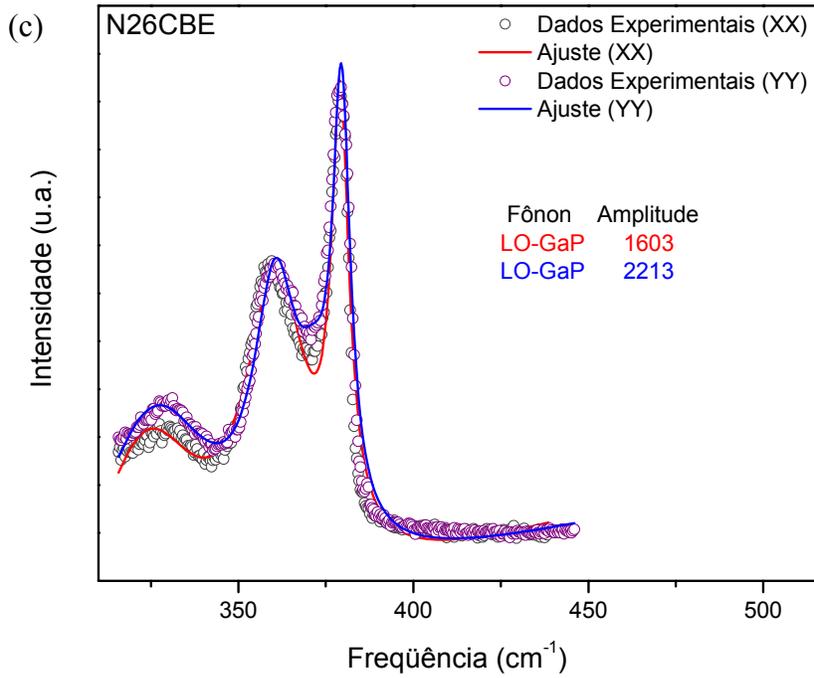
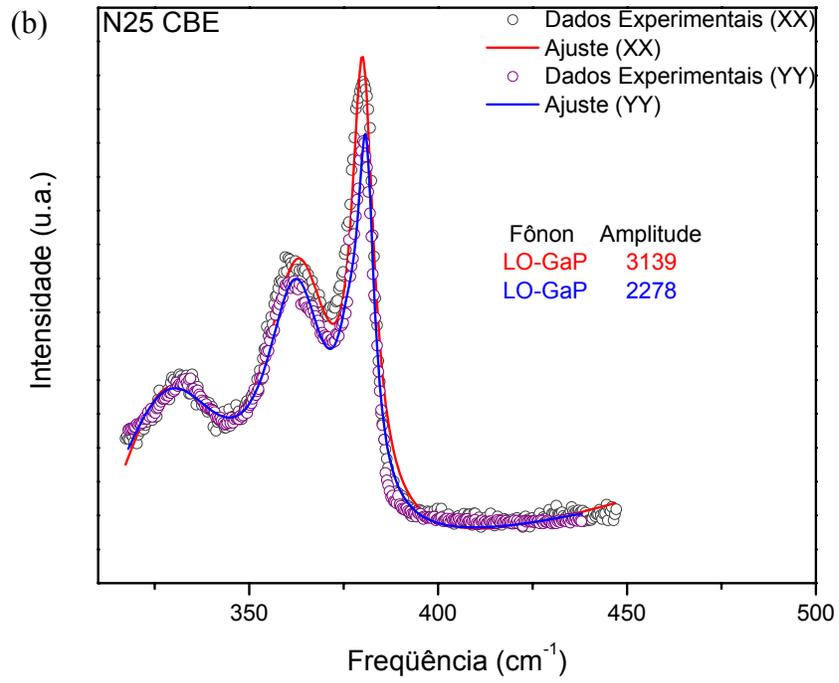
Esta mudança na simetria leva a uma série de alterações nas propriedades ópticas e elétricas do material<sup>[47, 48, 49]</sup>. Dentre elas, a quebra da degenerescência da banda de Valência e a redução do intervalo de energia proibida do material, “bandgap”, da estrutura<sup>[46]</sup>. Assim, como exemplo, o controle do grau de ordenamento possibilita a construção de dispositivos com emissão em pequenos comprimentos de onda (material desordenado, que possui alto “bandgap”) até dispositivos com emissão em grandes comprimentos de onda (material ordenado, que possui menor “bandgap”)<sup>[46]</sup>. Este controle pode ser realizado através do controle da temperatura de crescimento, temperatura e orientação do substrato, razão do fluxo III/V, taxas de crescimento e dopagem<sup>[46, 47, 51, 52]</sup>.

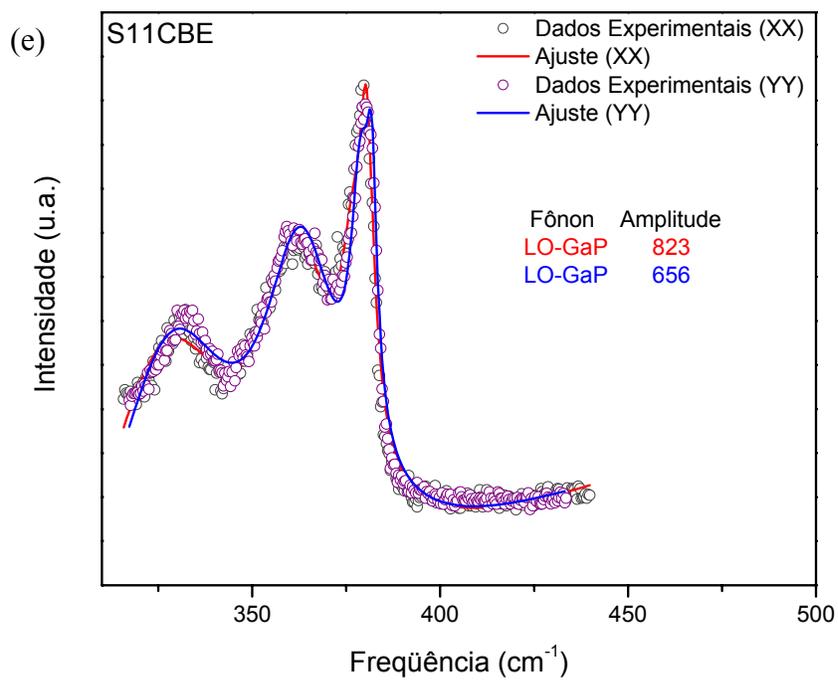
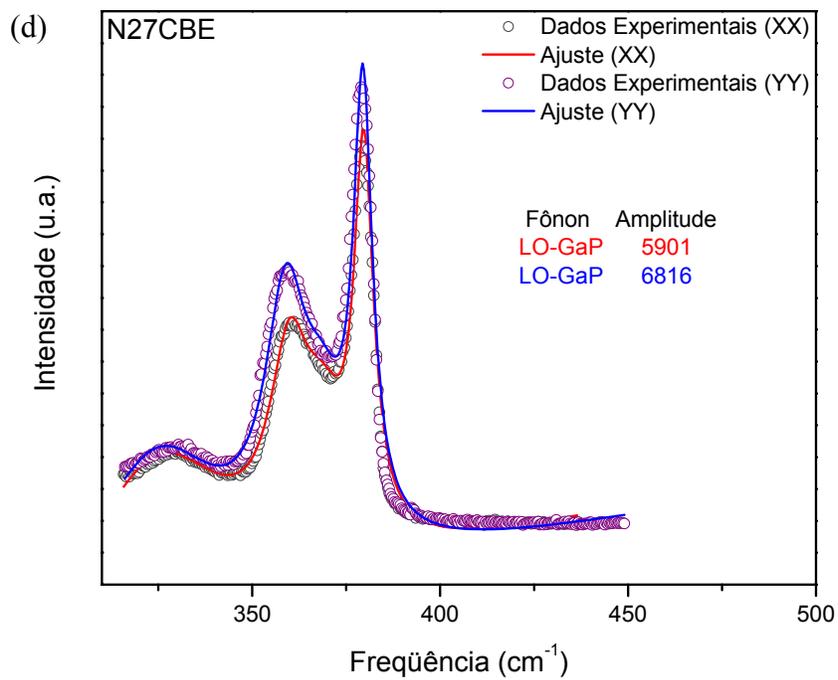
A espectroscopia Raman é uma excelente ferramenta para se estudar o grau de ordenamento em ligas semicondutoras. L. Y. Huang e colaboradores<sup>[53]</sup> demonstraram e outros

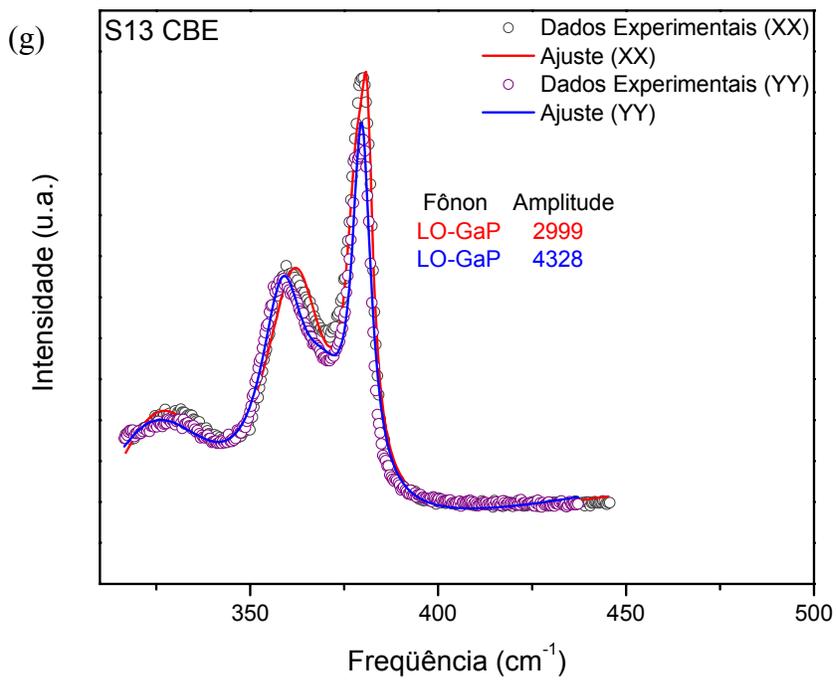
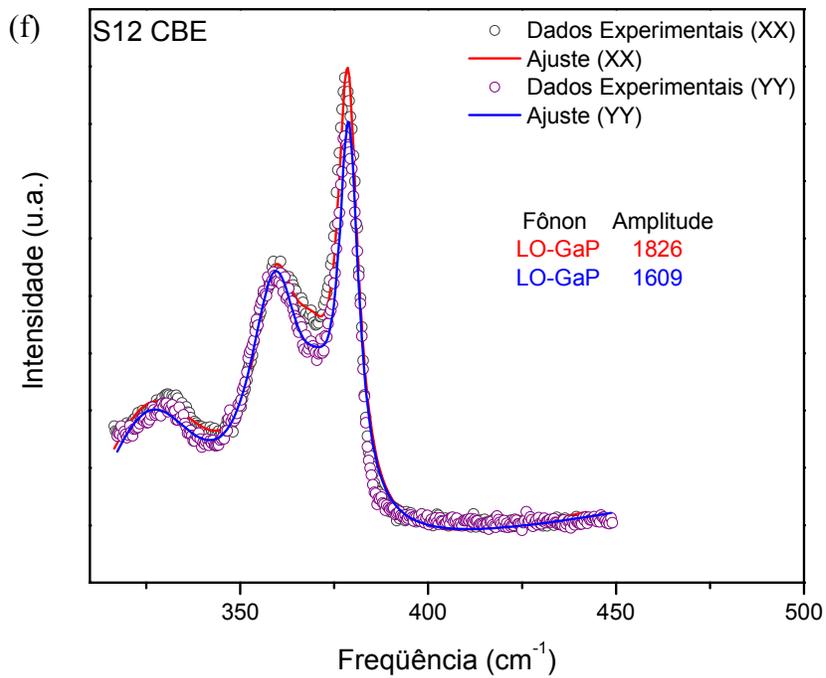
autores indicaram<sup>[31, 54]</sup>, que o espalhamento Raman polarizado pode ser utilizado para se estudar o ordenamento nestes materiais, pois existe uma grande diferença no espectro Raman medido na configuração de retroespalhamento entre as ligas ordenadas e desordenadas. Isto ocorre porque materiais com maior parâmetro  $\eta$  de ordenamento são mais anisotrópicos, o que resulta na redução da simetria. Desta forma, medidas realizadas na configuração  $Z(XX)\bar{Z}$  e  $Z(YY)\bar{Z}$  apresentam diferenças nas intensidades dos modos vibracionais observados.

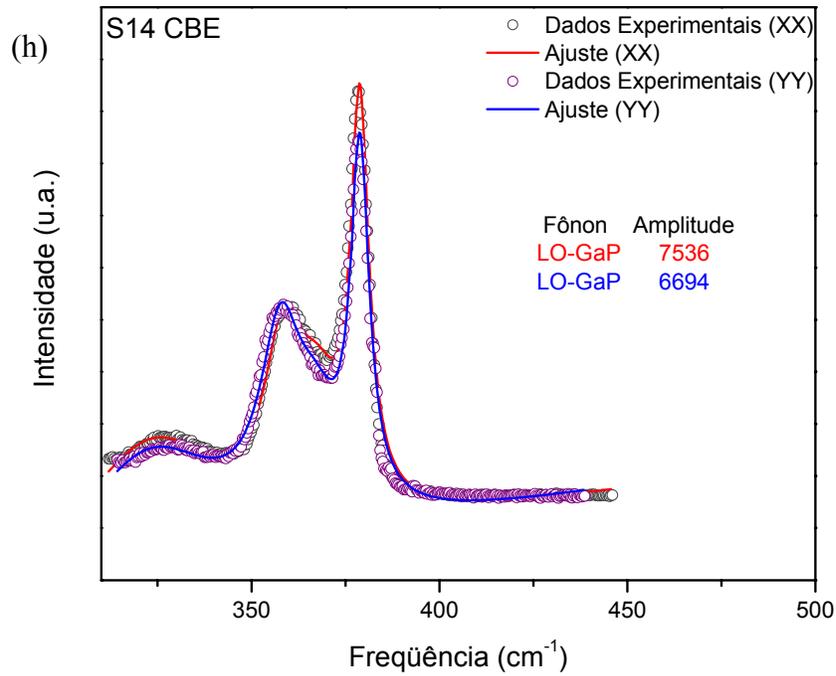
Com base nesta idéia realizamos medidas de Raman nestas configurações de espalhamento; os espectros apresentados na *Figura 5\_VII* a seguir, mostram os ajustes dos modos vibracionais da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  por 4 curvas nas duas polarizações. Nestes espectros são comparadas as intensidades dos modos LO-GaP de cada polarização de acordo com o ajuste dos dados experimentais.











**Figura 5\_VII** – (a-h) Comparação entre os espectros dos dados experimentais nas duas polarizações. Os círculos em roxo e preto representam os dados experimentais nas configurações  $\bar{Z}(XX)Z$  e  $\bar{Z}(YY)Z$ , respectivamente, e as linhas vermelha e azul seus respectivos ajustes.

O parâmetro  $\eta$  pode ser definido como:

$$\eta = \alpha / \beta \quad (5_1)$$

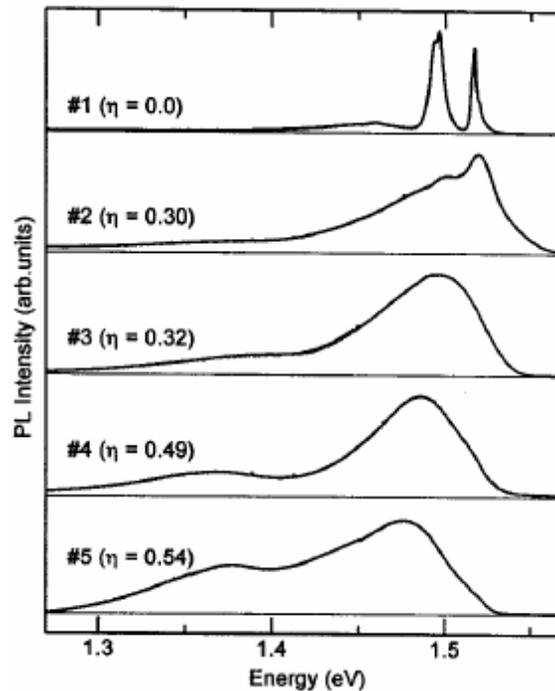
onde  $\alpha$  é a diferença entre as intensidades das bandas LO-GaP nas duas polarizações e  $\beta$  a amplitude da banda menos intensa entre as duas. Na *Tabela 5\_II* a seguir são mostrados os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\eta$  para cada uma das amostras estudadas.

**Tabela 5\_II** – Diferença em intensidade entre os picos nas polarizações  $Z(XX)\bar{Z}$  e  $Z(YY)\bar{Z}$  ( $\alpha$ ), intensidade do pico menos intenso dentre as duas polarizações ( $\beta$ ) e grau de ordenamento ( $\eta$ ).

Amostra	$\alpha$ (u.a.)	$\beta$ (u.a.)	$\eta$ (%)
N21CBE	71	215	33,0
N25CBE	861	2278	37,8
N26CBE	610	1603	38,0
N27CBE	915	5901	15,5
S11CBE	167	656	25,5
S12CBE	217	1609	13,5
S13CBE	1329	2999	44,3
S14CBE	842	6694	12,6

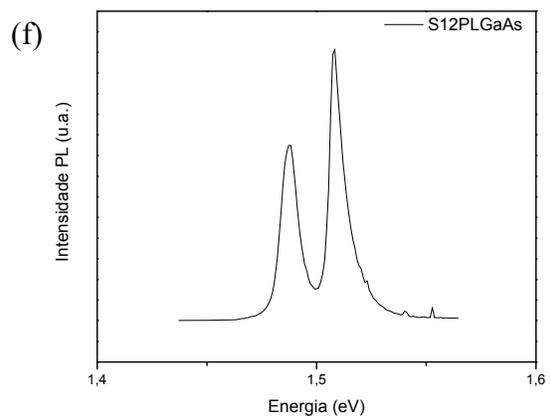
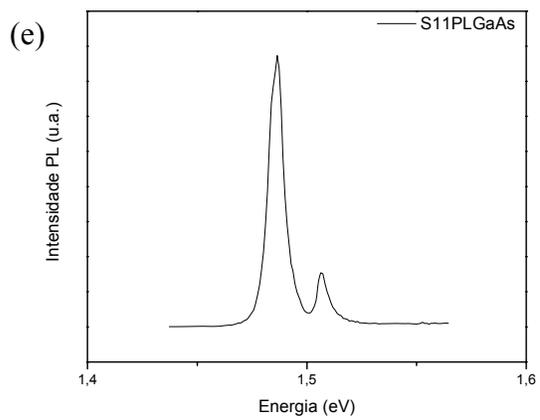
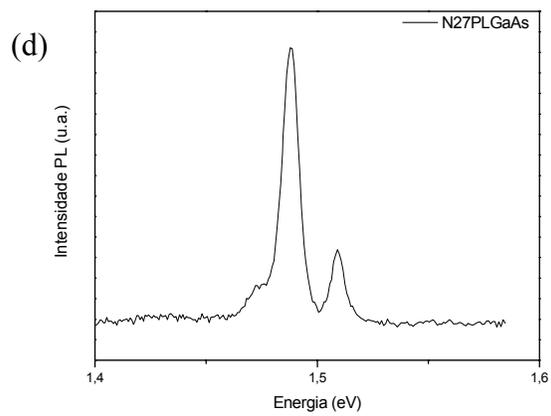
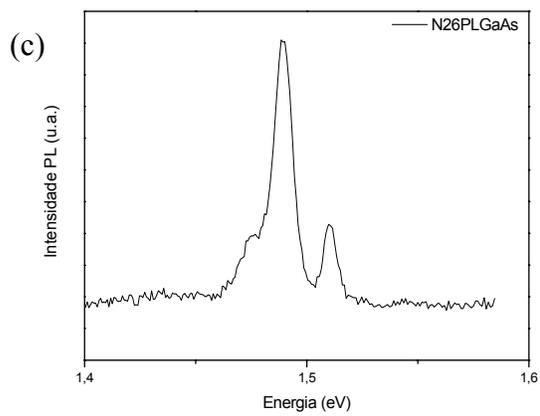
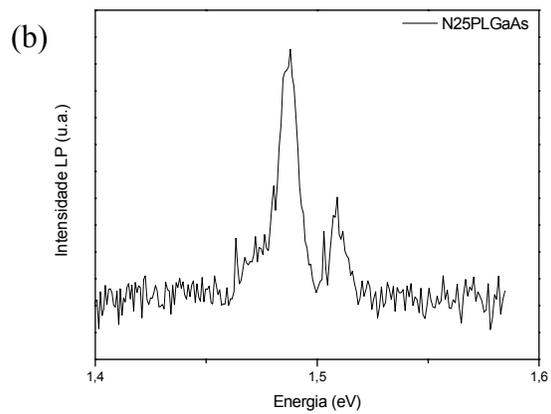
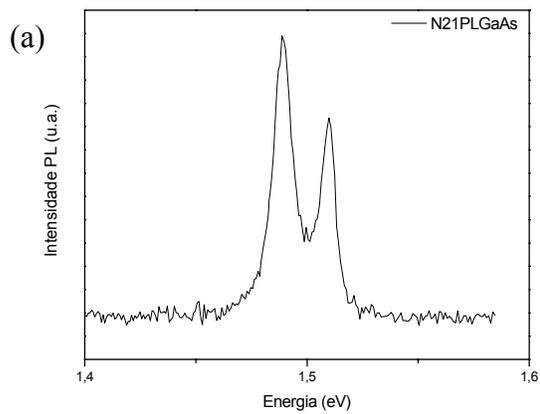
Observa-se que as amostras de ambos os conjuntos, N3000 e S1800, possuem baixo grau de ordenamento, em média menores que 50%, com valor máximo para a amostra S13CBE de 44,3% e valor mínimo para a amostra S14CBE de 12,6%. Nota-se que o grau de ordenamento não possui relação com as espessuras das amostras, uma vez que os resultados não possuem um padrão bem definido. Como estas amostras foram crescidas em condições semelhantes, possivelmente o ordenamento seja muito sensível às mudanças no padrão de crescimento, levando a uma considerável flutuação no grau de ordenamento destas.

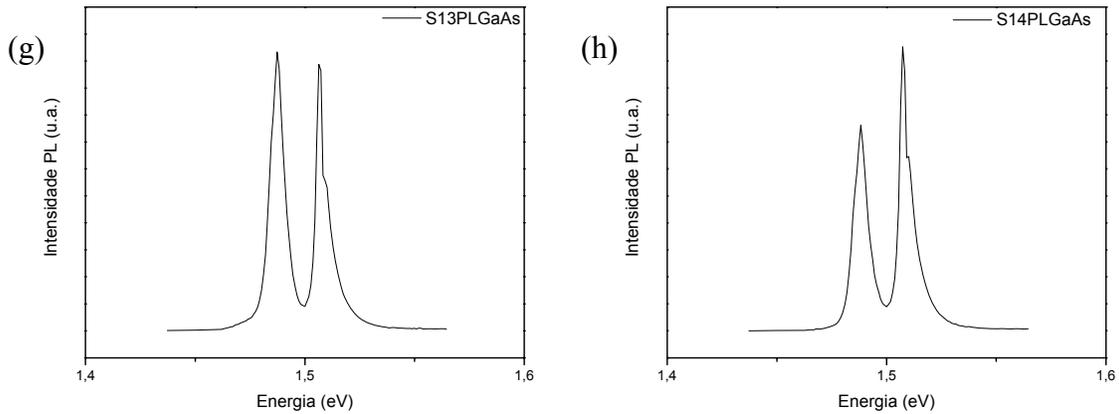
Como uma análise auxiliar, apresentaremos agora resultados obtidos em experiências de fotoluminescência. Esta técnica é largamente empregada no estudo do ordenamento dos materiais semicondutores. K. Yamashita e colaboradores<sup>[55]</sup> observaram que o alto ordenamento em ligas  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$  causa uma certa anomalia na luminescência do GaAs (“buffer”). Veja a *Figura 5\_VIII* a seguir.



**Figura 5 VIII** – Espectro de PL do GaAs (“buffer”) da liga  $In_{0,5}Ga_{0,5}P/GaAs$  a 4,2K, com linha de excitação de 676 nm<sup>[53]</sup>.

Isto nos motivou a realizar medidas de PL na região do “gap” do GaAs. As medidas foram realizadas à temperatura de 10K e linha de excitação 480 nm, em baixa potência. Nossos espectros são mostrados na *Figura 5\_IX* a seguir, onde podemos observar claramente dois picos muito próximos. O primeiro em torno de 1,49 eV corresponde às recombinações devido a aceitadores de carbono que se incorporam ao GaAs durante o crescimento e o segundo em torno de 1,52 eV corresponde ao “gap” do GaAs<sup>[55]</sup>.





**Figura 5\_IX** – Espectros de fotoluminescência do GaAs da camada “buffer” para todas as amostras dos conjuntos N3000 e S1800. As medidas foram realizadas à temperatura de 10 K com linha de excitação 488 nm e baixa potência. O pico em torno de 1,49 eV corresponde à recombinação devido a aceitadores de carbono e o pico em torno de 1,52 eV corresponde ao “gap” do GaAs.

Observamos nos espectros (a) – (h) que os picos são bem definidos, apresentando um pequeno ombro no sentido de baixas energias, mas não suficiente para alargá-los. Comparando nossos espectros com aqueles da *Figura 5\_VIII*, podemos observar a semelhança quando o ordenamento é baixo, o que comprova junto aos resultados de Raman que as amostras aqui estudadas possuem baixo grau de ordenamento. Isto leva à conclusão de que o arranjo possui simetria ‘ $T_d$ ’, o qual corresponde a uma rede blenda de zinco desordenada. Desta forma as regras de seleção já discutidas na seção 2.2.4.1, são as regras que regem quais modos vibracionais podem ser ativados numa dada configuração de espalhamento.

### 5.3.EFEITO DA TENSÃO NOS MODOS VIBRACIONAIS

A teoria discutida na seção 2.2.5 é a base dos estudos do efeito de tensão nos modos vibracionais; assim utilizaremos nesta análise os resultados teóricos e experimentais para entender melhor como tais efeitos interferem nas características do material e as informações que podemos obter através deste estudo.

Desta forma, utilizando a *Equação 2\_50* e os valores de  $C_{ij}$ ,  $K_{II} - K_{I2}$  e  $\gamma$ , relativos ao GaP, apresentados na *Tabela 5\_III*, é possível estimar a composição da liga  $In_xGa_{1-x}P$ .

**Tabela 5\_III** – Valores das constantes de dureza elástica ( $C_{11}$  e  $C_{12}$ ), parâmetro de Grüneisen ( $\gamma$ ) e a componente hidrostática da deformação ( $K_{II} - K_{I2}$ ), para os binários presentes na heteroestrutura InGaP/GaAs.

a: Attolini<sup>[56]</sup>      c: Ozasa<sup>[57]</sup>      b: Wickboldt<sup>[58]</sup>      d: H. Lee<sup>[24]</sup>

Liga	Parâmetro de rede (Å)	$C_{11}$ ( $10^{12}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$C_{12}$ ( $10^2$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$	$K_{II} - K_{I2}$
GaAs	5,653 <sup>c</sup>	1,235 <sup>a</sup>	0,533 <sup>a</sup>	1,23 <sup>b</sup>	0,7 <sup>b</sup>
InP	5,869 <sup>c</sup>	1,022 <sup>c</sup>	0,576 <sup>c</sup>	-	-
GaP	5,451 <sup>c</sup>	1,412 <sup>c</sup>	0,625 <sup>c</sup>	1,13 <sup>d</sup>	1,13 <sup>d</sup>

O parâmetro de rede da liga  $In_xGa_{1-x}P$  pode ser encontrado através da expressão:

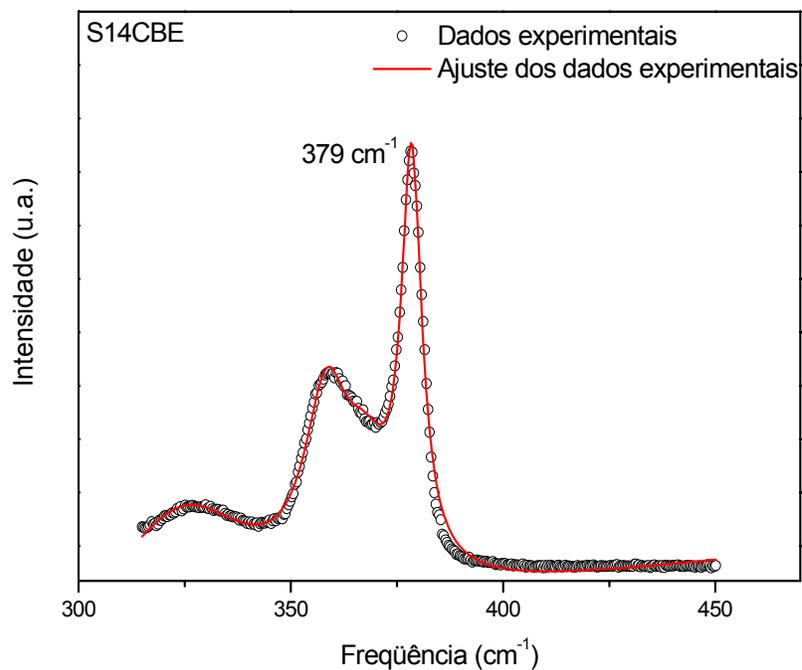
$$a_L^{InGaP} = a_s \left[ 1 + 0,20 \left( \frac{\omega_L^{GaP}}{\omega_{0L}^{GaP}} - 1 \right) \right] \quad (5_2)$$

onde  $\omega_{0L}^{GaP} = 380 \text{ cm}^{-1}$  é a frequência do fônon LO-GaP da liga InGaP livre de tensão, apresentado na *Figura 5\_I*,  $a_s = 5,653 \text{ Å}$  é o parâmetro de rede da camada “buffer”. Assim, calculado o valor de  $a_L$ , utilizamos a Lei de Vegard<sup>[59]</sup> para estimar a concentração dos elementos na liga. A Lei de Vegard é largamente utilizada para se calcular os parâmetros de rede ( $a_L$ ) de ligas ternárias e quaternárias<sup>[24]</sup>. Em ligas ternárias  $A_xB_{1-x}C$  esta lei é dada por:

$$a_L = a_{AC}x + a_{BC}(1 - x) \quad (5_3)$$

onde  $a_{AC}$  e  $a_{BC}$  são os parâmetros de rede dos binários AC e BC, respectivamente.

Na *Figura 5\_X* a seguir é apresentado o espectro da amostra S14 CBE com o valor da frequência do modo vibracional LO-GaP correspondente. Para as demais amostras os valores da frequência são mostrados na *Tabela 5\_IV*, juntamente com os valores dos parâmetros de rede e concentrações estimadas.



**Figura 5\_X** – Espectro do modo vibracional LO-GaP da liga  $In_xGa_{1-x}P$  da amostra S14CBE, os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste.

**Tabela 5\_IV** – Valores das frequências medidas experimentalmente ( $\omega_L^{GaP}$ ), estimativa dos parâmetros de rede da liga ( $a_L$ ) e concentração dos elementos na liga  $In_xGa_{1-x}P$ , utilizando-se a Lei de Vegard.

Amostra	$\omega_L^{GaP}$ (cm <sup>-1</sup> )	$a_L$ (Å)	x (In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> P)
Bulk	380	-	-
N21 CBE	383	5,662	0,51
N25 CBE	384	5,665	0,51
N26 CBE	384	5,665	0,51
N27 CBE	382	5,659	0,50
S11 CBE	380	5,653	0,48
S12 CBE	378	5,647	0,47
S13 CBE	380	5,653	0,48
S14 CBE	379	5,650	0,48

Observa-se dos valores das frequências um pequeno deslocamento dos modos, em relação ao valor da frequência do modo livre de tensão, 380 cm<sup>-1</sup>.

Os valores do parâmetro de rede e concentração estão bem próximos dos valores encontrados pela técnica de Raios-X, veja a *Tabela 5\_V*.

**Tabela 5\_V** – Comparação entre os valores do parâmetro de rede e concentração da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  obtidos por Raman e Raios-X<sup>[30]</sup>.

Amostra	Parâmetro de rede		Concentração de In	
	$a_L$ (Å)	$a_L$ (Å)	x ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ )	x ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ )
	Raman	Raios-X	Raman	Raios-X
N21 CBE	5,662	5,655	0,51	0,49
N25 CBE	5,665	5,655	0,51	0,49
N26 CBE	5,665	5,666	0,51	0,52
N27 CBE	5,659	5,655	0,50	0,49
S11 CBE	5,653	5,663	0,48	0,51
S12 CBE	5,647	5,655	0,47	0,49
S13 CBE	5,653	5,669	0,48	0,52
S14 CBE	5,650	5,666	0,48	0,52

Os resultados obtidos por Raman estão em bom acordo com aqueles obtidos por Raios-X, principalmente na comparação entre os parâmetros de rede, onde a maior diferença é de apenas 0,3%; levando a uma maior confiabilidade na teoria elástica e técnica de medida adotadas nesta análise. Já na comparação entre as concentrações, onde foi utilizada a Lei de Vegard, uma maior diferença foi encontrada, 8%. Porém, estes resultados estão em bom acordo com os valores nominais e de Raios-X, como pode ser visto na *Tabela 5\_V*.

Uma característica interessante observada nos espectros é o deslocamento do modo LO-GaAs da camada “buffer” para baixas frequências, uma vez que a frequência do fônon LO-GaAs do material “bulk” é  $293 \text{ cm}^{-1}$  a 296 K, como mostra a *Figura 5\_I*. Este é um comportamento comum em ligas ternárias e quaternárias tensionadas, que contenham o binário GaAs<sup>[60]</sup>. Este fato sugere uma contaminação da camada “buffer” por átomos de Fósforo (P) e/ou Índio (In), podendo formar as ligas  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ou  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ . Porém, o modo LO-InAs em aproximadamente  $235 \text{ cm}^{-1}$  não foi observado em nenhuma das amostras estudadas,

o que nos leva a descartar a formação das duas primeiras ligas na interface. Entretanto, uma leve contaminação da camada “buffer” por átomos de Fósforo (P), pode ainda estar ocorrendo.

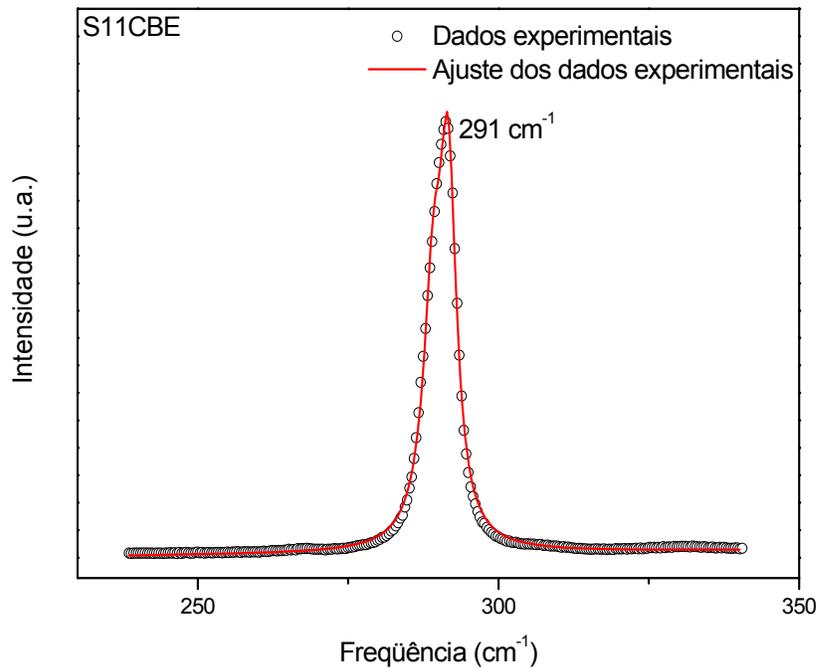
Esta possível contaminação por Fósforo é a responsável pela variação da frequência do modo vibracional. Isto acontece porque a liga  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  com baixa concentração de Fósforo, possui parâmetro de rede ligeiramente menor que o da camada de GaAs “buffer”, sofrendo, então, uma tensão distensiva e, portanto, o deslocamento do modo LO-GaAs para baixas energias. Sendo assim, é possível calcular o parâmetro de rede e a concentração dos elementos nesta liga utilizando o mesmo procedimento adotado anteriormente para a liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Assim, substituindo os valores relativos ao GaAs da *Tabela 5\_II* na *Equação 2\_50*, obtemos:

$$a_L^{\text{GaAsP}} = a_s \left[ 1 + 0,17 \left( \frac{\omega_L^{\text{GaAs}}}{\omega_{0L}^{\text{GaAs}}} - 1 \right) \right] \quad (5_4)$$

É então possível calcular o parâmetro de rede da liga  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  e a partir deste parâmetro de rede calcular a concentração dos elementos que a compõem através da lei de Vegard.

Na *Figura 5\_XI* é mostrado o espectro da camada “buffer” da amostra S11CBE; os valores das frequências das demais amostras são mostrados na *Tabela 5\_VI*, logo após a figura, juntamente com os valores dos parâmetros de rede e concentrações.



**Figura 5\_XI** – Espectro do modo vibracional LO-GaAs da camada “buffer”. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste dos dados.

**Tabela 5\_VI** – Valores das frequências medidas experimentalmente ( $\omega_L^{GaAs}$ ), estimativa dos parâmetro de rede da liga ( $a_L$ ) e concentração de Fósforo na possível camada de  $GaAs_yP_{1-y}$ , utilizando-se a Lei de Vegard.

Amostra	$\omega_L^{GaAs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$a_L$ (Å)	(1-y) (GaAs <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub> )
N21 CBE	290	5,643	0,051
N25 CBE	290	5,643	0,051
N26 CBE	292	5,650	0,016
N27 CBE	291	5,647	0,031
S11 CBE	291	5,647	0,031
S12 CBE	290	5,643	0,051
S13 CBE	291	5,647	0,031
S14 CBE	290	5,643	0,051

Observamos que uma leve contaminação foi identificada por Raman. Os resultados sobre a existência de contaminação corroboram os resultados de Raios-X. Devido a

esta baixa contaminação iremos nos referir à formação da liga  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  formada na camada “buffer” como  $\text{GaAs:P}$ .

Na *Tabela 5\_VII* a seguir é feita uma comparação entre os valores do parâmetro de rede obtidos por Raman e Raios-X para cada uma das amostras estudadas.

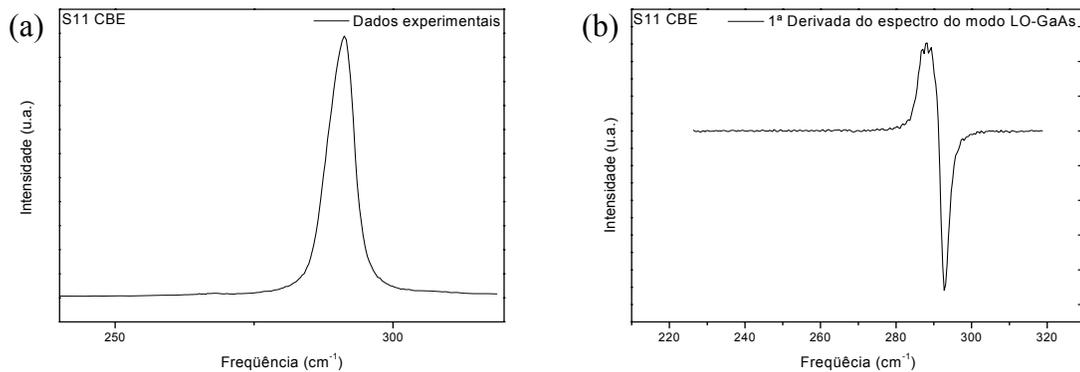
***Tabela 5\_VII*** – Comparação entre os valores dos parâmetros de rede da liga  $\text{GaAs:P}$  obtidos por Raman e Raios-X<sup>[30]</sup>.

Amostra	$a_L$ (Å)	
	Raman	Raios-X
N21 CBE	5,643	5,652
N25 CBE	5,643	5,652
N26 CBE	5,650	5,637
N27 CBE	5,647	5,652
S11 CBE	5,647	5,651
S12 CBE	5,643	5,651
S13 CBE	5,647	5,650
S14 CBE	5,643	5,652

Na comparação entre os parâmetros de rede observa-se uma pequena diferença entre eles, mas ainda em acordo com os resultados de Raios-X para a interdifusão de Fósforo na camada “buffer” de  $\text{GaAs}$ . Isto surge como uma evidência de que átomos de Fósforo realmente são diluídos na camada  $\text{GaAs}$  “buffer”, formando a liga  $\text{GaAs:P}$  com baixa concentração de Fósforo.

Outras evidências desta interdifusão são a presença do modo TO- $\text{GaAs}$ , uma sistemática assimetria no pico do modo LO- $\text{GaAs}$  e o deslocamento deste último, na direção de baixas energias, em todas as amostras, como pode ser visto na *Figura 5\_XII*.

Através da primeira derivada do espectro do GaAs é possível verificar a assimetria do modo na direção de baixas energias.



**Figura 5\_XII** – Gráfico (a) representa o modo LO-GaAs da amostra S11CBE e (b) sua primeira derivada.

Em um espectro completamente simétrico, a primeira derivada deve ser totalmente simétrica entre a parte inferior e superior, contudo, nas amostras analisadas existe uma sistemática degradação do pico superior. Isto indica que o modo LO-GaAs é assimétrico, sendo mais largo do lado de baixas energias.

Dentre as possíveis causas para o surgimento desta assimetria, que é ocasionada pela desordem no material, e do modo TO-GaAs na configuração de retroespalhamento, uma vez que este é proibido conforme as regras de seleção para estruturas com simetria  $T_d$ , está o efeito de interdifusão. Segundo Yamashita e colaboradores<sup>[55]</sup> a interdifusão de átomos de Fósforo (P) provoca uma não-cristalização da liga GaAs; como conseqüência há um ligeiro relaxamento nas regras de seleção e conseqüente efeito de desordem, ativando o modo TO, alargando o pico do modo LO-GaAs, tornando-o assimétrico e deslocando-o no sentido de baixas freqüências.

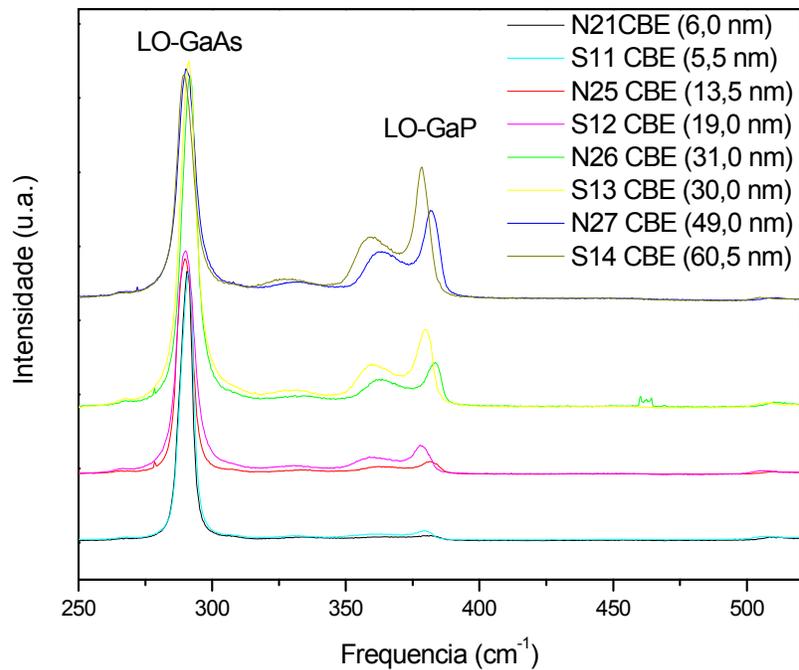
Desta forma, esta interdifusão leva ao surgimento da liga GaAs:P, o que está em acordo com nossos resultados e os resultados de Raios-X<sup>[30]</sup>. No entanto, uma substancial

diferença entre os resultados obtidos por Raman e Raios-X para a concentração de Fósforo foi observada. Além disso, nos resultados por Raios-X<sup>[30]</sup> também foi identificada na interface de algumas amostras a presença de uma estreita camada da liga  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  com alta concentração de Fósforo, que não foi possível identificar através de espectroscopia Raman. Possivelmente nas medidas realizadas por espectroscopia Raman identificamos apenas a interferência entre os picos relativos ao fônon LO-GaAs da camada “buffer” contaminada ( $\text{GaAs:P}$ ) e ao fônon LO-GaAs da liga  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ . Provavelmente a não identificação desta última tem como razão a sua espessura muito fina, ainda segundo as análises de Raios-X<sup>[30]</sup>.

Os resultados das análises puderam ainda levar à observação de diferenças, quando comparamos os dois conjuntos de amostras, isto é, aquele crescido com a camada “buffer” de 3000 Å e aquele em que esta camada mede 1800 Å.

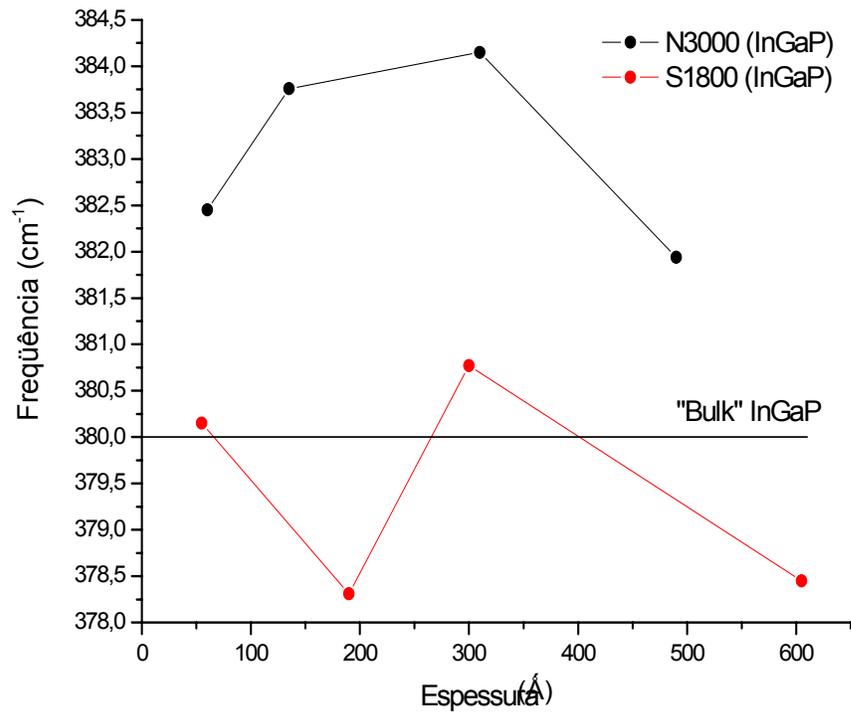
Observa-se na *Tabela 5\_IV* que a frequência do modo LO-GaP é deslocada em relação à frequência do material “bulk”; este fato se deve à tensão gerada na liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  devido à diferença no parâmetro de rede com a camada “buffer”.

Na *Figura 5\_XIII* são mostrados todos os espectros das amostras estudadas, separadas aos pares de acordo com as espessuras de cada amostra.



**Figura 5\_XIII** – Espectros das amostras analisadas, separadas aos pares de acordo com a espessura.

Na figura acima pode-se notar, em cada par de espectros, que os modos LO-GaP possuem uma sensível diferença em posição com respeito às ligas de espessuras semelhantes, isto é, os modos LO-GaP das ligas crescidas sobre a camada “buffer” de 3000 Å de espessura deslocam-se mais intensamente da frequência do modo LO-GaP do InGaP “bulk” que as ligas crescidas sobre a camada “buffer” de 1800 Å. Para melhor visualização deste efeito, compilamos na *Figura 5\_XIV* a seguir, as frequências dos modos vibracionais como função das espessuras das camadas da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

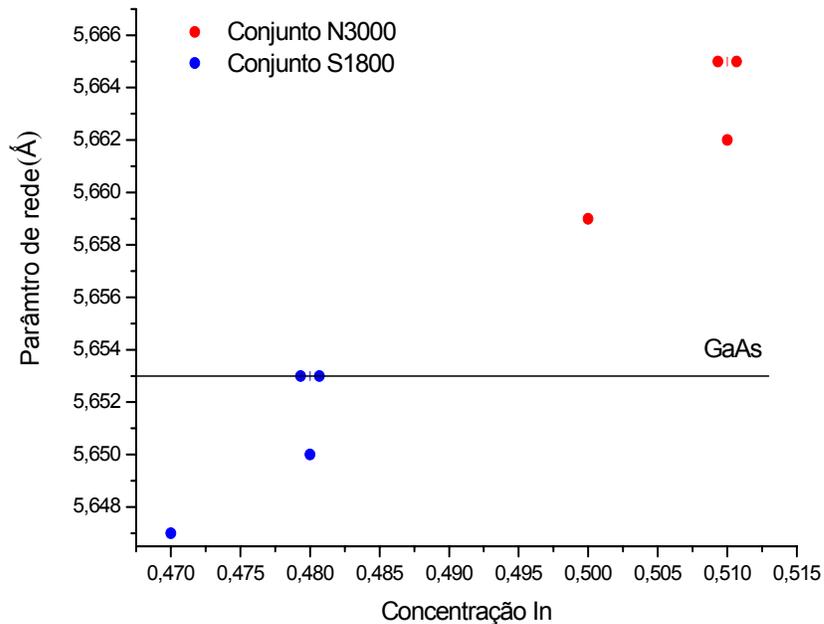


**Figura 5\_XIV** – Variação dos modos vibracionais entre as amostras de cada conjunto em função da espessura da liga.

Nota-se que as amostras do conjunto S1800 (S11, S12, S13 e S14CBE) possuem os modos LO's-GaP, em média, mais próximos do valor do LO-GaP do "bulk" que as amostras do conjunto N3000 (N21, N25, N26, N27CBE). A diferença entre os modos dos dois conjuntos é de aproximadamente  $3 \text{ cm}^{-1}$ , que é um valor significativo em Raman. De acordo com os valores dos parâmetros de rede calculados, podemos observar que as ligas do conjunto S1800 possuem parâmetros de rede menores que o do GaAs "buffer", enquanto as ligas do conjunto N3000 possuem parâmetros de rede maior (*Figura 5\_XV*).

Este fato tem como consequência uma tensão distensiva nas ligas de InGaP do conjunto S1800, deslocando os modos para baixas energias, e compressiva nas ligas InGaP do conjunto N3000, deslocando os modos para altas energias. No entanto, o deslocamento dos

modos do conjunto N3000 é mais pronunciado que o do conjunto S1800. Esta situação é explicada em termos de uma competição devido à menor concentração de Índio nas ligas do conjunto S1800 em comparação às do conjunto N3000, que levam o modo LO-GaP da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais próximo do valor do modo LO-GaP do binário puro que é de  $402,4 \text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente<sup>[61]</sup>. Isto é, a menor concentração de Índio torna a frequência do modo LO-GaP mais semelhante à do modo LO-GaP do binário puro e este fato ocasiona um leve aumento da frequência do modo. Porém a tensão distensiva ocasionada pelo menor parâmetro de rede em comparação com a camada “buffer”, desloca o modo para baixas frequências, compensando o efeito da menor concentração de Índio; portanto, o modo permanece com frequência, na média, próxima à do material InGaP “bulk”, como mostrado na *Figura 5\_XIV*.

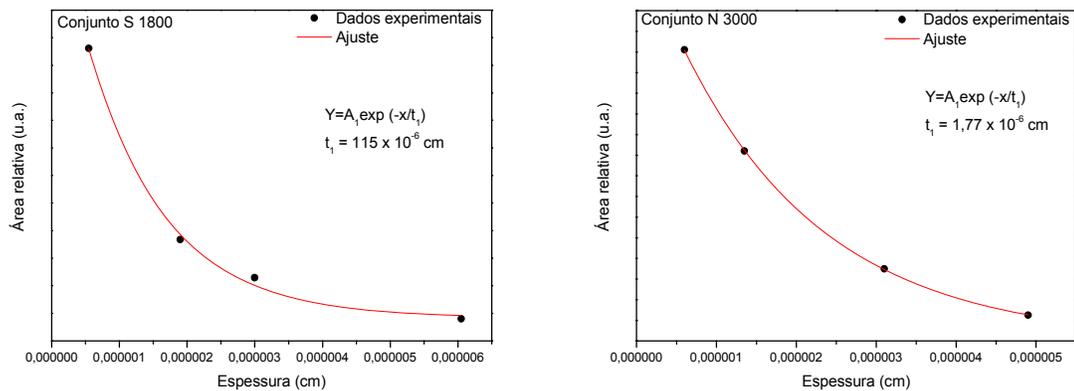


**Figura 5\_XV** – Gráfico comparativo entre os parâmetros de rede das ligas dos dois conjuntos em função da concentração de índio.

Os pontos com uma barra intermediária, correspondem a duas amostras com exatamente os mesmos valores de parâmetro de rede e concentração; a posição da barra indica o

valor da concentração para ambos os pontos. Para o conjunto N3000 (pontos vermelhos) estas duas amostras são a N25CBE e N26CBE e para o conjunto S1800 (pontos azuis) são a S11CBE e S13CBE.

Na *Figura 5\_XIII*, da página 54, observamos ainda, que o aumento da espessura da amostra provoca uma diminuição na intensidade do modo LO-GaAs e um aumento concomitante na intensidade dos modos da liga, em especial o modo LO-GaP que é o mais intenso dentre eles. Este fato indica que existe uma relação entre esta característica e o coeficiente de absorção óptica da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , o que nos motivou a construir o gráfico da área sob a curva do espectro, relativa entre os modos LO-GaAs e o modo LO-GaP (*Figura 5\_XVI*).



**Figura 5-XVI** – Gráficos das razões entre as áreas sob as curvas dos modos LO-GaAs e o modo LO-GaP em função da espessura das amostras nos dois conjuntos de amostras.

O ajuste corresponde à curva de decaimento exponencial de primeira ordem, é dado pela expressão:

$$Y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) \quad (5_5)$$

Comparando-se os resultados com o modelo aceito para a absorção óptica,

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (5_5)$$

onde  $I$  é a intensidade,  $I_0$  é a intensidade luminosa na superfície da amostra,  $x$  é a espessura de penetração e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção, como devemos considerar o caminho de ida e volta da luz conclui-se que o coeficiente  $\alpha$  de absorção corresponde a  $-\frac{1}{2t_1}$ .

Desta forma os valores encontrados para o coeficiente de absorção, com respeito à frequência do laser de 514,5 nm, que corresponde à energia de 2,41 eV, para cada um dos dois conjuntos são:

- S1800

$$\alpha = 4,4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (5_6)$$

- N3000

$$\alpha = 2,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (5_7)$$

Mostra-se, portanto, que os dois conjuntos de amostras, caracterizam-se ainda por apresentarem coeficientes de absorção diferentes.

Não obstante, apesar de não encontrarmos na literatura dados sobre o coeficiente de absorção para esta liga ternária, observa-se que os valores medidos estão em bom acordo com aqueles tabelados para os binários GaP ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) e InP ( $\approx 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[62, 63]</sup> para a linha 514,5 nm ( $\approx 2,41 \text{ eV}$ ).

## 6. CONCLUSÕES

A relação entre o crescimento e a caracterização de materiais semicondutores vem se estreitando ao longo dos anos com o desenvolvimento de técnicas e equipamentos mais sofisticados. Este avanço advém da necessidade de se construir dispositivos cada vez mais eficientes, o que exige crescimento de materiais semicondutores com melhor qualidade nas interfaces e maior precisão na estequiometria das ligas. Desta forma, ao trabalho aqui realizado atribui-se uma fundamental importância, uma vez que a caracterização de estruturas semicondutoras fornece, indiretamente, parâmetros de controle para que tais estruturas sejam crescidas mais eficientemente. Com este controle pode-se manipular as propriedades dos materiais semicondutores.

Nas condições de crescimento destas amostras, constatou-se que um fraco ordenamento está presente nestas ligas  $0,126 \leq \eta \leq 0,443$ . Nenhuma relação entre esta característica e tensão ou concentração foi observada, o que aumenta ainda mais o intervalo de possibilidades de modificação das propriedades do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , com o intuito de se construir uma grande variedade de dispositivos opto-eletrônicos.

Além disso, através desta pesquisa, chegou-se a uma melhor compreensão a respeito do comportamento apresentado pelos espectros vibracionais desta liga, que diferentemente de outros materiais semicondutores III-V, apresenta um comportamento misto com respeito à faixa de concentração dos elementos na liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Esta apresenta comportamento a 1-modo em faixas de concentração próximas dos limites dos binários que a

forma, isto é,  $x$  em torno de 0 (InP(Ga)) e 1 (GaP(In)) e comportamento a 2-modos para  $x$  em torno de 0,5.

Por fim, a modificação das características vibracionais da liga em função da tensão permitiu a identificação composicional desta heteroestrutura. Uma possível contaminação da camada “buffer” por átomos de fósforo foi observada, através do deslocamento do modo LO-GaAs para baixas energias, o que é uma característica da liga GaAsP quando sob tensão. Outras suposições como a presença de ligas como InGaAsP, InAsP e InGaAs, foram consideradas; no entanto, o modo LO-InAs em aproximadamente  $235\text{ cm}^{-1}$  não foi observado em nenhuma das ligas. Além do mais, a evidencia da contaminação por fósforo formando a liga GaAsP é muito forte; este fato se caracteriza pela presença de assimetria no pico do GaAs e a presença do modo TO-GaAs, que é possível devido ao relaxamento das regras de seleção que ocorre quando átomos de Fósforo se interdifundem na camada “buffer” de GaAs durante o crescimento. Contudo, não foi possível verificar a presença da liga  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ , identificada por Raios-X na maioria das amostras; apenas a contaminação da camada “buffer” pode ser comprovada.

O efeito de tensionamento nos dois conjuntos foi analisado e sensíveis deslocamentos dos modos da liga InGaP foram observados. Isto ocorre com mais intensidade nas amostras do conjunto N3000, enquanto que nas amostras do conjunto S1800 ocorreria uma compensação entre os deslocamentos dos modos vibracionais provocados pela tensão e aqueles causados pela ocorrência de menor concentração de Índio na liga. A diferença entre estes dois conjuntos também foi evidenciada nos gráficos da *Figura 5\_XIV*, onde se observa um sensível deslocamento dos modos vibracionais em relação ao material “bulk” principalmente nas amostras do conjunto N3000, *Figura 5\_XV*. Nesta figura podemos observar que as amostras do conjunto N3000 apresentam parâmetro de rede maior que o da camada “buffer” o que justifica o

deslocamento dos fônons LO-GaP para altas energias e na *Figura 5\_XVI*, onde é clara a diferença entre os coeficientes de absorção dos dois conjuntos de amostras.

Estudos ainda mais sistemáticos podem ser realizados a fim de se entender melhor como os mecanismos de crescimento e variação de concentração afetam as propriedades destes materiais. Estudos com variação das condições de crescimento, como temperatura, podem ainda ser realizados com o intuito de se verificar como varia o grau de ordenamento nestas ligas. Estudos com variação da concentração dos elementos desde valores pequenos até valores grandes, com o propósito de se analisar o comportamento destas ligas numa larga faixa de concentração, e estudar o coeficiente de absorção destas através da análise de amostras com variadas espessuras.

**REFERÊNCIAS**

1. Z. L. Liao, S. C. Palmateer, S. H. Groves, J. N. Walpole, L. J. Missagia, *Appl. Phys. Lett.* 60 (6) (1992);
2. L. J. Mawst, H. Yang, M. Nesnidal, A. Al-Muhanna, D. Botez, T. A. Vang, F. D. Alvarez, R. Johnson, *J. Crystal Growth* 195: 609 (1998);
3. Y. J. Chan, D. Pavlids, M. Razeghi, F. Omnes, *IEEE Trans. Electron Dev.* ED-37: 2141 (1990);
4. T. Kobayashi, K. Taira, F. Nakamura, H. Kawai, *J. Appl. Phys.* 65: 4898 (1989);
5. N. H. Karam, R. R. King, M. Haddad, J. H. Ermer, H. Yoon, H. L. Cotal, R. Sudharsanan, J. W. Eldredge, K. Edmondson, D. E. Joslin, D. D. Krut, M Takahashi, W. Nishikawa, M. Gilanders, J. Granata, P Herbert, B. T. Cavicchi, D. R. Lillington, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 66: 453 (2001);
6. E. Muñoz, E. Calleja, I. Izpura, F. Garcia, A. L. Romero, J. L. Sanchez-Rojas, A. L. Powell, J. Castagné, *J. Appl. Phys.* 73: 4988 (1993);
7. Z. C. Huang, B. Yang, H. K. Chen, J. C. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13: 2049 (1995);
8. J. M. Olson, R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlavy, B. Keyes, A. E. Kibbler, *Appl. Phys. Lett.* 55: 1208 (1989);
9. C. H. Yan, A. Y. Lew, E. T. Yu, C. W. Tu, *J. Crystal Growth* 164: 77 (1996);
10. M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, E. Vanelle, *Appl. Phys. Lett.* 68: 3579 (1996);
11. L. Brillouin, *Ann. Phys. (Paris)* 17: 88 (1922);

12. A. Smekal, *Naturwiss.* 11: 873 (1923);
13. D. J. Gardiner, P. R. Graves, “Practical Raman spectroscopy”, capítulo 1, Springer-verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio;
14. G. Landsberg, L. Mandelteam, *Naturwiss* 16: 57 (1928);
15. C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, 121: 501 (1928);
16. *Prog. crystal and charact.*, 22: 245 (1991);
17. SPIE 452, “Spectroscopy characterization techniques for semiconductor technology” (1983);
18. P. Yu, M. Cardona, “Fundamentals of semiconductors – Physics and Materials Properties”, ed. by Springer-verlag, Berlin (1996);
19. M. Cardona, and G. Güntherodt, “Light Scattering in solids II”, 50, ed. by Springer-verlag, berlin (1982);
20. M. Cardona, “Light scattering in solids I”, 8, ed. by Springer-Verlag (1983);
21. B. Jusserand, M. Cardona, “Light Scattering in Solids V”, edited by M. Cardona and G. Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin 1989) pp. 49-152;
22. R. Loudon, *Adv. Phys.* 13: 423 (1964);
23. T. C. Damen, S. P. S. Porto, *Tell, Phys. Rev. B* 142: 570 (1970);
24. H. Lee, D. Biswas, M. V. Klein, H. Morcoç, D. E. Aspnes, B. D. Choe, J. Kim, C. O. Griffiths, *J. Appl. Phys.* 75 (10): 5040 (1994);
25. F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, Fred H. Pollak, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 5 (2): 580 (1972);
26. E. Anastassakis, *J. Appl. Phys.* 68 (9): 4561 (1990);
27. C. Kittel, “Introduction to solid State Physics”, John Wiley & Sons, Inc. 183 (1968);

28. I. F. L. Dias, *Novos Materiais e Estruturas Semicondutoras*, Semina 12 (4): 265-274 (1991);
29. G. P. Srivastava, "The Physics of Phonons", ed. by Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York (1990);
30. R. V. Gelamo, *Dissertação de Mestrado*, IFGW/Unicamp (2002);
31. T. A. Gant, M. Dutta, N. A. El-Masry, S. M. Bedair, M. A. Stroschio, *Phys. Rev. B* 46 (7): 3834 (1992);
32. F. Matossi, *J. Chem. Phys.* 19: 161 (1951);
33. D. W. Langer, Y. S. Park, R. N. Euwema, *Phys. Rev.* 152: 778 (1966);
34. H. W. Verleur, A. S. Barker, *Phys Rev.* 149: 715 (1966);
35. H. W. Verleur, A. S. Barker, *Phys Rev.* 155: 750 (1967);
36. I. F. Chang, S. S. Mitra, *Phys. Rev.* 172 (3): 924 (1968);
37. Y. S. Chen, W. Shockley, G. L. Pearson, *Phys. Rev.* 151: 648 (1966);
38. G. Lukovsky, E. Burstein, M. H. Brodsky, "Proceeding of the International Conference on Localized Excitations in Solids", Plenum Press, Inc., New York (1968);
39. G. Lukovsky, M. H. Brodsky, M. F. Chen, R. J. Chicotka, A. T. Ward, , *Phys Rev. B* 4 (6): 1945 (1971);
40. R. Beserman, C. Hirlimman, M. Balkanski, *Solid State Commun.* 20: 485 (1976);
41. L. Genzel, T. P. Martin, C. H. Perry, *Phys. Status. Solidi B* 61: 83 (1974);
42. R. M. Abdelouhab, R. Braunstein, K. Bärner, M. A. Rao, H. Kroemer, *J. Appl. Phys.* 66 (2): 787 (1989);
43. B. Jusserand, S. Slempek, *Solid State Commun.* 49: 95 (1984);
44. M. Kondow, H. Kakibayashi, S. Minagawa, *Appl. Phys. Lett.* 53 (21): 2053 (1988);

45. G. R. Moriaty, M. Kildemo, J. T. Beechinor, M. Murtagh, P. V. Kelly, G. M. Crean, S. W. Band, *Thin Solid Films* 364: 244-248 (2000);
46. S. F. Yoon, K. W. Mah, H. Q. Zheng, P. H. Zhang, *J. Crystal Growth* 191: 613-610 (1998);
47. A. Zunger, S. Mahajan, "Handbook of semiconductors", 2nd ed., Vol. 3, p. 1399, edited by S. Mahajan (Elsevier, Amsterdam) (1994);
48. Su-Huai Wei, A. Franceschetti, A. Zunger, "Optoelectronic Material-Ordering, Composition Modulation and Self-Assembled Structures", p.3 edited by E. D. Jones, A. Mascarenhas, P. Petroff, *MRS Symposia Proceedings No. 417 (Materials Research Society, Pittsburgh)* (1996);
49. A. Zunger, *MRS Bull.* 22: 20 (1997);
50. Su-Huai Wei, A. Zunger, *Phys Rev. B* 57 (15): 8983 (1998);
51. Y. Ohba, M. Ishikawa, H. Sugawara, M. Yamamoto, T. Nakanisi, *J. Crystal Growth* 77: 374-379 (1986);
52. Y. Cheng, K. Tai, S. Chou, K. Huang, S. Tu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37: 200-202 (1998);
53. L. Y. Huang, C. H. Chen, Y. F. Chen, W. C. Yeh, Y. S. Huang, *Phys Rev. B* 66 : 073203-1 (2002);
54. A. Hassine, J. Sapriel, P. Le Berre, M. A. Di Forte-Poisson, F. Alesandre, M. Quillec, *Phys Rev. B* 54 (4): 2728 (1996);
55. K. Yamashita, T. Kita, T. Nishino, Y. Wang, K. murase, C. Ceng, F. Scholz, H. Schweizer, *IEEE* 154 (2000);
56. G. Atollini, L. Francesio, P. Franzosi, C. Pelosi, S. Gennari, P. P. Lottici, *J. Appl. Phys.* 75 (8): 4156 (1994);
57. K. Ozasa, M. Yuri, S. Tanaka, H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* 68 (1): 107 (1990);

58. P. Wickboldt, E. Anastassakis, R. Sauer, M. Cardona, *Phys Rev. B* 35 (3): 1361 (1987);
59. E. Vanelle, *Jap.*, 37: 15 (1998);
60. G. Armelles, M. J. Sanjuán, L. González, Y. González, *Appl. Phys. Lett.* 68 (13): 1805 (1996);
61. N.L. Rowell, G. Yu, D. J. Lockwood, P. J. Poole, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (3) (2004);
62. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 54 (4): 1844 (1989);
63. D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Phys. Rev. B* 27 (2): 985 (1983).

## Apêndice A

Consideremos a parte real de  $\vec{\mu}(\vec{r}, t)$

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{\mu}_0) = \frac{\partial \chi}{\partial \vec{\mu}_0} \Big|_0 \vec{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (\text{A1})$$

Para simplificar os cálculos chamemos:

$$(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) = A$$

$$(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) = B$$

Então da trigonometria nós temos:

$$\cos(A + B) = \cos A \cos B - \text{sen} A \text{sen} B \quad (\text{A2})$$

$$\cos(A - B) = \cos A \cos B + \text{sen} A \text{sen} B \quad (\text{A3})$$

Somando A2 e A3:

$$\cos(A + B) + \cos(A - B) = 2 \cos A \cos B \quad (\text{A4})$$

Substituindo em A1, temos:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{\mu}_0) &= \frac{\partial \chi}{\partial \vec{\mu}_0} \Big|_0 \vec{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \times \\ &\frac{1}{2} \left\{ \cos[(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) + (\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)] + \cos[(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) - (\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)] \right\} \end{aligned}$$

Reorganizando os termos:

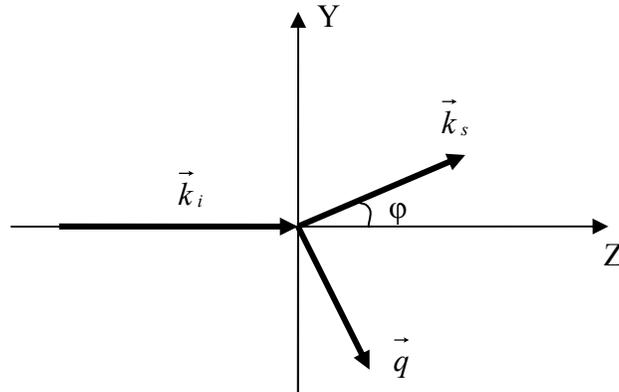
$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{\mu}_0) = \frac{\partial \chi}{\partial \vec{\mu}_0} \bigg|_0 \vec{\mu}_0(\vec{q}, \omega_p) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \times \quad (\text{A5})$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \cos[(\vec{q} + \vec{k}_i) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_p)t] + \cos[(\vec{q} - \vec{k}_i) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_p)t] \right\}$$

Portanto,  $\vec{P}_{ind}$  consiste de duas ondas senoidais:

- i. uma com vetor de onda  $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$  e frequência  $\omega_S = (\omega_i - \omega_p)$ , correspondendo a criação de um fônon na rede, chamada de ramo Stokes;
- ii. uma com vetor de onda  $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q})$  e frequência  $\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_p)$ , correspondendo a destruição de um fônon na rede, chamada de ramo Anti-Stokes.

## Apêndice B



**Figura B1** - Cinemática do espalhamento de luz.

Segundo a *Figura B1*:

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$$

$$|\vec{q}| = \sqrt{(\vec{k}_s - \vec{k}_i) \cdot (\vec{k}_s - \vec{k}_i)} = \sqrt{k_i^2 + k_s^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_s \cos \varphi}$$

como  $|\vec{k}_s| \cong |\vec{k}_i|$  <sup>[13, 20]</sup>

$$|\vec{q}| = \sqrt{2k_i^2 (1 - \cos \varphi)}$$

da trigonometria temos que:

$$1 - \cos \varphi = 2 \operatorname{sen}^2 \frac{\varphi}{2}$$

e portanto:

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_i| \operatorname{sen} \frac{\varphi}{2}$$