

---

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DO EFEITO DA ANARMONICIDADE E  
DESORDEM INDUZIDA EM FILMES DE  $GaAs_{1-x}N_x$ ,  
POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**ATAIDES MARTINS BOTELHO NETO**

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Brasília – Distrito Federal

Agosto 2010

---

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DO EFEITO DA ANARMONICIDADE E  
DESORDEM INDUZIDA EM FILMES DE  $GaAs_{1-x}N_x$ ,  
POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**ATAIDES MARTINS BOTELHO NETO**

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Dissertação apresentada ao  
programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade de  
Brasília como parte dos requi-  
sitos necessários para a obten-  
ção do título de MESTRE EM  
FÍSICA.

Brasília – Distrito Federal

Agosto 2010

---

---

*Este trabalho é dedicado à minha mãe, Ana Ester de Carvalho Rodrigues, e à minha noiva, Sabrina Cabrera Batista, pelo amor, carinho, dedicação, compreensão e apoio.*

---

---

## *Agradecimentos*

A Deus, primeiramente, por ter aberto as portas necessárias para que eu chegasse até aqui;

À minha irmã Stephanie pela amizade;

À minha avó Esther;

Ao meu avô Ataides;

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva pela orientação e amizade;

Ao grupo do laboratório *Photovoltaics and Nanostructures*, da Universidade de Houston e ao professor José Antônio Coaquira, pelas amostras e valorosas discussões dos dados experimentais.

Ao Prof. Dr. Robert Zamora e ao Prof. Dr. Gunar Mota, que me apoiaram no início desta jornada;

Ao Prof. Dr. Helyelson Paredes Moura;

Aos meus tios Léia e Fernando, Eliza e Armando, Laci e Sidinei, aos meus sogros Odilon e Cristiane, aos primos Marcos, Priscilla e Rebeca;

Aos amigos da Pós-graduação: Fábio “My Face”, William “Vivi”, Evandro “Vavá”, Pedro Henrique, Pedro Dias, Marcos “Mentira”, Miriam Mitsuko, Brunno “Padre”, Letícia Massa, Fermín “o Peruano”;

Aos amigos que fiz por Brasília: Ednardo e Helder “Heldão”;

Aos colegas do grupo: Fábio “Japa”, Camila “Baiana”, Fábio “Rede”, Rayssa, Anderson, André;

Aos amigos do Amapá: Heraldo Júnior, Deo e Elys;

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

---

---

*“Seja quem você for, seja a posição que você tenha na vida, do nível altíssimo ao mais baixo social, tenha sempre como meta muita força, muita determinação, e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá, de alguma maneira você chega lá.”*

*Ayrton Senna*

---

---

## RESUMO

A espectroscopia Raman foi usada para investigar as propriedades vibracionais de filmes finos de  $GaAs_{1-x}N_x$ , com  $0,0144 \leq x \leq 0,0370$ , tratados e não tratados termicamente. Os espectros Raman exibem a presença de dois modos característicos do filme de  $GaAs_{1-x}N_x$ . É observado um *redshift* da frequência do fônon longitudinal óptico do tipo-GaAs ( $LO_1$ ) e o *blueshift* da frequência do fônon longitudinal óptico do tipo-GaN ( $LO_2$ ) com o aumento da concentração de nitrogênio. Verificou-se que estes comportamentos estão associados com a deformação da rede, com os efeitos de liga, com a dopagem não intencional e com a perda da ordem de longo alcance no cristal. O efeito da desordem composicional nas ligas de  $GaAs_{1-x}N_x$  foi estudada pela análise do alargamento e assimetria através do deslocamento da energia vibracional do fônon  $LO_1$ . Verificou-se que a forma de linha e o deslocamento do modo  $LO_1$  em ligas  $GaAs_{1-x}N_x$  podem ser bem descritos pelo modelo de correlação espacial. A dependência da temperatura, da largura de linha e da energia dos fônons  $LO_1$  é analisada em termos do efeito da anarmonicidade induzida pela desordem térmica e composicional. Foi observado que a anarmonicidade nas ligas  $GaAs_{1-x}N_x$  é maior do que a do *GaAs-bulk*. Além disso, foi constatado que tanto a desordem induzida termicamente quanto a composicional leva a mudança sensível no tempo de vida do fônon  $LO_1$ .

---

---

## Abstract

Raman spectroscopy was used to investigate the vibrational properties in thermally treated and as grown thin films of  $GaAs_{1-x}N_x$  alloys, with  $0,0144 \leq x \leq 0,0370$ . Raman spectra exhibit the presence of two  $GaAs_{1-x}N_x$  characteristic modes. The *redshift* of the GaAs-like longitudinal-optic phonon ( $LO_1$ ) frequency and the blue shift of GaN-like longitudinal-optic phonon ( $LO_2$ ) frequency are observed with increasing N concentration. It was verified that these behaviors are associated with lattice strain, alloy effects, non-intentional doping and the loss of long range crystalline order. The effect of compositional disorder in  $GaAs_{1-x}N_x$  alloys has been studied by analyzing the broadening asymmetric, and line shift of the first-order  $LO_1$  mode. It is found that the line shape and peak shift of  $LO_1$  mode in  $GaAs_{1-x}N_x$  alloys can be well described by the spatial correlation model. The temperature dependence of phonon linewidth and energy of  $LO_1$  modes are analyzed in terms of anharmonic effect induced by thermal and compositional disorder. It was observed that the anharmonicity in the  $GaAs_{1-x}N_x$  alloys is higher than that in GaAs-bulk. In addition, both thermal and compositional disorder-induced anharmonicities lead to an appreciable change of the  $LO_1$  phonon lifetime.

---

---

---

<i>Sumário</i>
----------------

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 SEMICONDUTORES</b> .....	23
<b>2.1 Teorias de Bandas de Energia</b> .....	23
<b>2.2 Defeitos e Dopagens em Semicondutores</b> .....	25
<b>2.2.1 Defeitos pontuais</b> .....	26
<b>2.2.2 Dopagens tipo-n e tipo-p</b> .....	29
<b>2.3 Filmes Finos</b> .....	31
<b>2.4 Semicondutor Arseneto de Gálio</b> .....	32
<b>2.5 Propriedades do <math>GaAs_{1-x}N_x</math></b> .....	33
<b>2.5.1 Modelo band-anticrossing (BAC)</b> .....	35
<b>2.5.2 Defeitos na liga <math>GaAs_{1-x}N_x</math></b> .....	38
<b>2.6 Crescimento Epitaxial</b> .....	39
<b>2.6.1 Técnicas para epitaxia</b> .....	40
<b>2.6.1.a Epitaxia por Feixe Molecular –MBE</b> .....	41
<b>2.6.1.b Epitaxia por Fase de Organo-metálicos – MOVPE</b> .....	42
<b>2.6.1.c Epitaxia por Feixe Químico – CBE</b> .....	44



<b>3 ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	46
<b>3.1 Fundamentos Teóricos do Efeito Raman</b> .....	47
<b>3.1.1 Aproximação clássica do efeito Raman</b> .....	47
<b>3.1.2 Teoria quântica do efeito Raman</b> .....	51
<b>3.2 Regras de Seleção</b> .....	57
<b>3.3 Efeito de Desordem em Cristais</b> .....	60
<b>3.4 O Modelo de Correlação Espacial</b> .....	63
<b>4 AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	68
<b>4.1 Amostras de <math>GaAs_{1-x}N_x</math></b> .....	68
<b>4.2 A Espectroscopia Raman</b> .....	69
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	70
<b>5.1 Efeitos da Anarmonicidade Induzida por Temperatura</b> .....	70
<b>5.2 Efeito da Introdução de N nas ligas de <math>GaAs_{1-x}N_x</math> na Desordem e no Comprimento de Correlação Espacial</b> .....	81
<b>5.3 Efeitos da Anarmonicidade Induzida por Temperatura</b> .....	90
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	99
<b>6.1 Perspectivas futuras</b> .....	101
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	102

---

## *Lista de Figuras*

<b>Figura 2.1</b> – Ilustração da transformação de níveis discretos de átomos isolados em bandas de energia em sólido formado pela aproximação de $n$ átomos, resultando em $n$ estados cada banda .....	24
<b>Figura 2.2</b> – a) Bandas de energia para dois átomos isolados; b) para seis átomos; c) e a banda de energia para $N$ átomos .....	25
<b>Figura 2.3</b> – Indicações defeitos pontuais em cristais: Vacância, auto-intersticial, Par de Schottky, Par de Frankel, impureza intersticial e impureza substitucional .....	29
<b>Figura 2.4</b> – Estrutura cristalina do GaAs (a), as direções da zona de Brillouin e os pontos de simetria (b), A estrutura das bandas de energia do GaAs (c) .....	33
<b>Figura 2.5</b> – <i>Band gap</i> em função do parâmetro de rede de semicondutores do grupo III-V. As linhas contínuas e tracejadas indicam gap direto e indireto, respectivamente ...	35
<b>Figura 2.6</b> – A descrição do desdobramento da banda de condução através do modelo BAC como consequência da presença de impurezas no seu interior (a), largura do <i>band gap</i> em função da concentração de nitrogênio (b) .....	37
<b>Figura 2.7</b> – Possíveis configurações de nitrogênio em GaAsN; (a) nitrogênio substitucional - $N_{As}$ ; (b) nitrogênio intersticial – As-N; (b) nitrogênio-nitrogênio intersticial – N-N .....	39
<b>Figura 2.8</b> – Perfil de uma câmara de crescimento típica de um sistema MBE .....	42

<b>Figura 2.9</b> – Esquema do reator de crescimento MOVPE .....	43
<b>Figura 2.10</b> – Esquema da câmara de crescimento .....	45
<b>Figura 3.1</b> – Espectro apresentando os picos Raman Rayleigh, Stokes e anti-Stokes .....	50
<b>Figura 3.2</b> – Diagrama esquemático do Espalhamento Raman Stokes de primeira ordem	53
<b>Figura 3.3</b> – Vetores de onda para espalhamento em cristais .....	55
<b>Figura 4.1</b> – Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000 .....	69
<b>Figura 5.1</b> – Espectros Raman à temperatura de 15 K, realizados na configuração $z(x', x') \bar{z}$ do GaAs- <i>bulk</i> e a liga de $GaAs_{1-0.963}N_{0.037}$ . $x'//[110]$ .....	71
<b>Figura 5.2</b> – Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ – nt, com diferentes concentrações ( $x$ ) de N. Espectros obtidos na região do fônon óptico de primeira ordem do tipo-GaAs, à temperatura de 15 K e na configuração $z(x', x') \bar{z}, x'//[110]$ .....	74
<b>Figura 5.3</b> – Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ – nt, com diferentes concentrações ( $x$ ) de N. Espectros obtidos na região do fônon óptico de segunda ordem do tipo-GaAs, à temperatura de 15 K e na configuração $z(x', x') \bar{z}, x'//[110]$ .....	75
<b>Figura 5.4</b> – Dependência das frequências vibracionais dos fônons (a) $LO_1$ e (b) $LO_2$ em função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ) nas amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos .....	77
<b>Figura 5.5</b> – Relação entre a taxa $I_{LO2}/(I_{LO2}+I_{LO1})$ com a concentração de N ( $x_{XRD}$ ) nas amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos .....	80
<b>Figura 5.6</b> – Valores de $x_{Raman}$ , calculados usando a Equação 5.1, envolvendo a intensidade integrada dos fônons $LO_1$ e $LO_2$ , como função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ) nas	

amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ . A curva pontilhada tem inclinação 1 .....	81
<b>Figura 5.7</b> – Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ – nt, com diferentes concentrações de N, obtidos à temperatura de 15 K nas configurações $z(x', x') \bar{z}$ e $z(x', y') \bar{z}$ , $x'//[110]$ e $y'//[\bar{1}10]$ .....	84
<b>Figura 5.8</b> – Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ – t15s, com diferentes concentrações de N, obtidos à temperatura de 15 K nas configurações $z(x', x') \bar{z}$ e $z(x', y') \bar{z}$ , $x'//[110]$ e $y'//[\bar{1}10]$ .....	85
<b>Figura 5.9</b> – Razão entre as intensidades fônons ópticos $TO_1$ ( $I_{TO1}$ ) e $LO_1$ ( $I_{LO1}$ ) como função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ) das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos .....	86
<b>Figura 5.10</b> – Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ – t15s, com diferentes concentrações de N ( $x_{XRD}$ ) (círculos abertos). As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos por meio das Equações 5.2 e 5.3 .....	89
<b>Figura 5.11</b> – Dependência do comprimento de correlação $L$ (a) e do parâmetro A (b) das ligas de $GaAs_{1-x}N_x$ - nt, t15s, t15min e t30min como função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ). As linhas pontilhadas são guias para os olhos .....	90
<b>Figura 5.12</b> – Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-0,963}N_{0,037}$ – nt medidos em diferentes temperaturas .....	92
<b>Figura 5.13</b> – Dependência das frequências vibracionais (a) e da largura de linha (b) dos fônons $LO_1$ obtidos das amostras $GaAs$ - <i>bulk</i> (estrelas) e da liga $GaAs_{0,963}N_{0,037}$ (esferas) como função da temperatura de medida. As linhas contínuas mostram os melhores ajustes obtidos a partir das Equações 5.4 e 5.5 .....	94

**Figura 5.14** – Dependência dos tempos de vida dos fônons ópticos LO obtidos para amostras GaAs-*bulk* (estrelas) e da liga  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$  (esferas) como função da temperatura. As linhas contínuas mostram os melhores ajustes obtidos a partir da relação de incerteza  $1/\tau = \frac{\Delta E}{\hbar}$  ..... 97

**Figura 5.15** – Dependência dos comprimentos de correlação  $L$  obtidos do GaAs-*bulk* (estrelas) e da liga  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$  (esferas) como função da temperatura. As linhas pontilhadas são guias para os olhos ..... 98

---

## *Lista de Tabelas*

<b>Tabela 3.1</b> - As regras de seleção para espalhamento Raman do grupo $T_d$ (incluindo cristais do tipo <i>zinblende</i> , tais como o GaAs) em geometrias de retroespalhamento e geometria de espalhamento de ângulo reto. $x // [100]$ , $y // [010]$ , $z // [001]$ , $x' // [110]$ e $y' // [1\bar{1}0]$ .....	59
<b>Tabela 5.1</b> - Melhores valores das constantes de anarmonicidades cúbicas obtidas dos ajustes dos dados experimentais dos fônons LO do GaAs- <i>bulk</i> e $GaAs_{0,963}N_{0,037}$ .....	95

---

## *Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos*

As – Arsênio

CBE – Epitaxia por feixe químico

Ga – Gálio

GaAs – Arseneto de Gálio

GaAsN – Arseneto de Gálio dopado com nitrogênio

GaN – Nitreto de Gálio

Ge – Germânio

$L$  – Comprimento de correlação

LO – Fônon óptico longitudinal

MBE – Epitaxia por feixe molecular

MOVPE – Epitaxia por fase gasosa de organo-metálicos

N - Nitrogênio

NLMV – Modo de vibração local do nitrogênio

nm – Nanômetro

nt – Amostras mantidas como crescidas ou não tratadas termicamente

RHEED – Difração de elétrons de alta energia por reflexão

Si – Silício

t15s, t15min e t30min - Amostras recozidas ou tratadas termicamente

TO – Fônnon óptico transversal

UHV – Ultra alto vácuo

XRD – Difração de raios x de alta resolução

$n_v$  – Número de vacância

$N_0$  – Número de posições da rede cristalina

$E_{av}$  – Energia de ativação

$k_B$  – Constante de Boltzmann

$T$  – Temperatura absoluta

$E_g^A, E_g^B$  – As energias das bandas proibidas dos compostos A e B

$b$  – coeficiente de curvatura

$\vec{P}_{ind}$  – Polarização induzida

$\vec{\alpha}$  – Tensor polarizabilidade

$\vec{E}$  – Campo elétrico

$P_x, P_y, P_z$  – Momentos dipolos nas direções  $x, y$  e  $z$

$E_x, E_y, E_z$  – Campos elétricos nas direções  $x, y$  e  $z$

$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \dots, \alpha_{zz}$  – Componentes do tensor polarizabilidade

$\vec{u}$  – Coordenada

$\vec{u}_v$  – Coordenada normal de vibração



$\vec{\alpha}_0$  – Polarizabilidade na configuração de equilíbrio

$\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{u}_v}$  – Variação da polarizabilidade

$\omega_v$  – Frequência molecular de vibração

$\vec{u}_{v_0}$  – Amplitude da coordenada normal de vibração

$t$  – Tempo

$\phi_v$  – Fator de fase

$\omega_i$  – Frequência da radiação eletromagnética incidente

$E_n$  – Energia vibracional de uma molécula

$\omega$  – Frequência do modo vibracional

$\hbar$  – Constante de Plank

$E_0$  – Energia no estado fundamental

$\omega_s$  – frequência da radiação espalhada

$\varepsilon^{(v)}$  – Energia do elétron na banda de valência

$\varepsilon^{(c)}$  – Energia do elétron na banda de condução

$\vec{k}_i$  – Vetor de onda da radiação incidente

$\vec{k}_s$  – Vetor de onda da radiação espalhada

$\vec{q}_{ph}$  – Vetor de onda do fônon espalhado

$\vec{R}$  – Tensor Raman

$\hat{e}_i$  – Vetor de polarização da luz incidente

$\hat{e}_s$  – Vetor de polarização da luz espalhada

$I$  – Intensidade Raman

$\hat{Q}$  – Versor paralelo à direção do deslocamento atômico

$z$  – Direção da radiação incidente segundo a notação de Porto

$\bar{z}$  – Direção da radiação espalhada segundo a notação de Porto

$x, y$  – Direções de polarização ao longo dos seus respectivos eixos

$m$  – Massa

$\nabla$  - Operador Nabla

$E$  - Energia

$\psi$  - Função de onda

$U(\vec{r})$  – Potencial periódico

$H$  – Hamiltoniano de Anderson

$\varepsilon_i$  – Energia do orbital

$V_{ij}$  – Integral de transferência

$R_i$  - Posição espacial do sítio  $i$

$\phi(\vec{q}_0, \vec{r})$  – Função de Bloch para descrever um cristal perfeito

$u(\vec{q}_0, \vec{r})$  – Termo que indica a periodicidade do cristal

$W(\vec{q}_0, L)$  – Função de confinamento

$\psi(\vec{q}_0, \vec{r})$  – Função de onda dos fônons confinados

$\psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$  – Função de onda do fônon confinado

$C(\vec{q}_0, \vec{q})$  – Coeficiente obtido pela transformada de Fourier

$I(\omega)$  – Intensidade Raman

$\Gamma_0$  – Largura da linha Raman

$\omega(\vec{q})$  – Curva de dispersão do fônon

$\omega(T)$  – Frequência do fônon em função da temperatura

$\omega_0$  – Frequência do fônon

$A_1, A_2$  – Constantes anarmônicas

$C$  – Constante de expansão térmica

$\tau$  – Tempo de vida do fônon

$\tau_{elástico}$  – Espalhamento elástico devido a desordem

$\tau_{anarmônico}$  – Tempo de decaimento anarmonico

$\Delta E$  – Largura da linha

---

## 1 INTRODUÇÃO

Considerado um dos inventos mais importantes do século XX, o transistor é um dos principais responsáveis pela revolução tecnológica que tanto modificou os hábitos da sociedade contemporânea. Este grande avanço só foi possível devido à utilização de materiais semicondutores os quais possuem condutividade elétrica intermediária a dos isolantes e a dos metais, sendo possível alterá-la dentro de uma grande faixa de condutividade pela simples inserção de dopantes. O que resultou na possibilidade de fabricar os mais diferentes tipos de dispositivos elétricos e opto – eletrônicos.

Contudo, para a produção e construção destes dispositivos são necessários profundos conhecimentos dos princípios físicos envolvidos e o desenvolvimento de técnicas epitaxiais capazes de produzir estruturas semicondutoras de alta qualidade, as quais proporcionam um controle extremamente preciso das propriedades físicas das estruturas crescidas.

Durante a última década, ligas III-V contendo nitrogênio, como  $GaAs_{1-x}N_x$  e  $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ , tem sido objeto de intensa investigação experimental e teórica. O grande interesse provém de suas distintas propriedades ópticas. Como por exemplo, a liga semicondutora de  $GaAs_{1-x}N_x$  ( $x \sim 0,02$ ) apresenta uma redução no *band gap* de aproximadamente 300 meV. Eles são, portanto, materiais promissores para aplicações como lasers que operam no cobiçado intervalo de 1,3 a 1,5  $\mu m$  [HARRIS, 2002], bem como na fabricação de células solares de alta eficiência [BOSI, 2006].

No entanto, a incorporação do nitrogênio no GaAs é muito pequena e depende fortemente do método de crescimento e da fonte de nitrogênio. O pequeno tamanho atômico do nitrogênio e sua grande eletronegatividade causam o decréscimo do parâme-

tro de rede da liga, o que resulta no surgimento de stress e desordem estruturais. Como consequência, a forma espectral e a intensidades das emissões do  $GaAs_{1-x}N_x$  diferem de trabalho para trabalho. Além do mais, a origem do stress, assim como os mecanismos envolvidos, ainda são assuntos de debate.

Devido ao grande descasamento entre as constantes de rede das ligas binárias GaAs e GaN (maior que 20%) e a baixa solubilidade do N no GaAs, é difícil preparar filmes cristalinos de  $GaAs_{1-x}N_x$  de alta qualidade. Em virtude da grande diferença de tamanho entre o átomos de As e N, a localização e o efeito forte efeito de ordenamento da estrutura modifica as propriedades ópticas do  $GaAs_{1-x}N_x$ . [LIU et al, 2006]. A distribuição aleatória dos átomos de nitrogênio leva flutuações da massa reduzida e das constantes de força nas regiões vizinhas aos N, resultando em significativa desordem composicional para  $x > 1\%$  [LIU et al, 2006]. Assim, para controlar o *band gap* e extrair mais informações sobre tal desordem, é necessário estudar as propriedades ópticas e vibracionais dos filmes  $GaAs_{1-x}N_x$  com diferentes composições de N e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta não destrutiva para estudar as propriedades ópticas e vibracionais de um composto semiconductor. Ela tem sido usada com sucesso para estudar a distribuição randômica do N incorporado (troca de átomos de As por átomos de N), bem como o efeito do ordenamento do N que afeta a liga de  $GaAs_{1-x}N_x$ , uma vez que esta ferramenta aborda diretamente as forças da ligações que é muito sensível a distribuição microscópica atômica.

Embora muitos trabalhos estejam sendo realizados com o objetivo de investigar a dependência da composição de nitrogênio na deformação da rede cristalina do GaAs e no estudo do modo vibracional local (NLVM) [LIU et al, 2006], muito poucos trabalhos

---

dedicam-se a estudar os efeitos do tratamento térmico das amostras e os efeitos da temperatura na desordem da estrutura do  $GaAs_{1-x}N_x$  [LIU et al, 2006].

Além da composição da liga, tanto o tratamento térmico quanto a temperatura da amostra induzem desordem na estrutura semicondutora, introduzindo substanciais mudanças nos parâmetros de rede e nas configurações das ligações dos átomos envolvidos, que por sua vez modificam as propriedades ópticas e vibracionais e as relações de dispersão das estruturas investigadas.

A desordem na composição e na estrutura da rede cristalina leva a deslocamentos das frequências vibracionais, aparecimento de modos vibracionais ativados por desordem, quebra das regras de seleção do cristal e mudanças na simetria e largura de linha dos fônons ópticos.

Assim este trabalho tem como objetivo investigar a influência do tratamento térmico e da temperatura nas propriedades vibracionais de ligas de  $GaAs_{1-x}N_x$  ( $0 < x < 0.037$ ) submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Para investigar o efeito da desordem na quebra das regras de seleção, todos os espectros Raman foram realizados nas configurações de espalhamento paralela -  $z(x', x')\bar{z}$  - e cruzada -  $z(x', y')\bar{z}$ . Aqui,  $z//[001]$  e  $\bar{z}//[00\bar{1}]$  representam as direções à luz incidente e espalhada, enquanto  $x'//[110]$  e  $y'//[1\bar{1}0]$  correspondem as direções de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente. Estes mesmos espectros foram utilizados para estudar os deslocamentos das frequências vibracionais e as mudanças nas simetrias e larguras de linha dos fônons ópticos.

Para melhor compreensão, a dissertação foi organizada desta forma: No capítulo 2 é apresentada a revisão teórica da física de semicondutores, da liga  $GaAs_{1-x}N_x$  e das técnicas de crescimento epitaxial; No capítulo 3 a técnica experimental utilizada e o

**ESTUDO DO EFEITO DA ANARMONICIDADE E DESORDEM INDUZIDA EM FILMES DE  
*GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>*, POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

---

efeito por ela causado foram descritos; No capítulo 4 é descrito o equipamento utilizado e a metodologia; Já os resultados e as discussões são apresentados no capítulo 5; E, finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

## 2 SEMICONDUTORES

A matéria em estado sólido pode ser classificada em três grupos principais: Isolantes, semicondutores e metais, os quais se diferenciam pelo grau de resistividade que os caracteriza.

O modelo de elétrons livres que explica várias propriedades em metais, mas falha ao explicar as propriedades de semicondutores e isolantes, pelo fato de que nestes, em geral, os elétrons não estão livres, mas sim presos em ligações covalentes. Por isso, necessita-se conhecer o modelo de bandas de energia, para que se possa compreender as diferenças em materiais isolantes, semicondutores e metais.

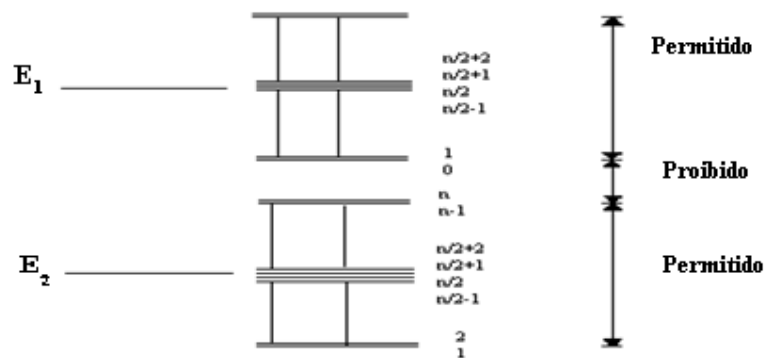
### 2.1 Teorias de Bandas de Energia

Richard Feynman propôs um modelo para ligações covalentes, expondo que quando dois átomos (cada átomo com estado de energia  $E_0$ ) de hidrogênio são aproximados ocorre um acoplamento entre os estados quânticos de cada átomo, o que resulta em uma divisão em dois novos estados, dados por  $E_0 \pm A$ , solução alcançada pela resolução da equação de Schrödinger. Nesta,  $E_0$  é a solução sem acoplamento e  $A$  é o termo de interação entre estados.

Quando os átomos estão afastados cada um dos níveis tem dupla degenerescência de troca, mas quando eles são aproximados a degenerescência de troca é removida. Havendo a superposição das autofunções dos átomos individuais, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em dois níveis de energia distintos. A separação entre os

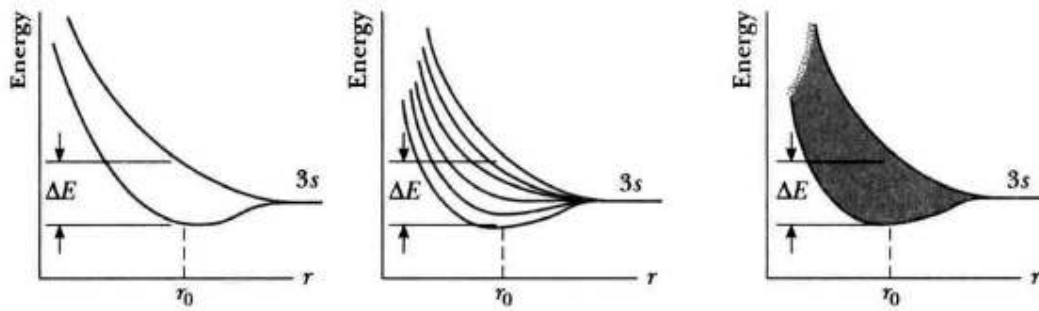


níveis aumenta à medida que diminui a distância entre os átomos. Um efeito similar acontece ao aproximarmos n átomos de qualquer elemento. Com estas aproximações os níveis discretos dos vários átomos sofrem acoplamentos, resultando em bandas ou faixas de energias de estados permitidos, como mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Ilustração da transformação de níveis discretos de átomos isolados em bandas de energia em sólido formado pela aproximação de n átomos, resultando em n estados cada banda.

As bandas de energia formadas apresentam um número muito grande de estados permitidos. As bandas permitidas podem estar separadas por uma banda de energia proibida (*gap* de energia), ou seja sem estados permitidos. A Figura 2.2 mostra a transformação de estados discretos de átomos em bandas de energia, com função da distância interatômica.



**Figura 2.2** - a) Bandas de energia para dois átomos isolados b) para seis átomos c) e a banda de energia para N átomos.

## 2.2 Defeitos e Dopagens em Semicondutores

Os semicondutores, assim como todos os materiais cristalinos, possuem certo número de defeitos, os quais, mesmo que em pequenas concentrações, influenciam em suas propriedades físicas. Os efeitos de dopagens em semicondutores são exemplos eloquentes desta influência.

A concentração de defeitos pode ser aumentada de várias maneiras, seja pela variação da temperatura (aquecendo-se a elevadas temperaturas e resfriando-se bruscamente), pela irradiação de elétrons, nêutrons ou outras partículas pesadas, pela alteração da rede devido a modificação em alguma região da amostra [TEXEIRA, 2008] ou pelo processo de dopagem.

Considerar a disposição dos átomos na rede cristalina como perfeitamente periódica é fundamental para a descrição das propriedades ópticas e para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos.

Os defeitos introduzem perturbações no potencial periódico da rede, o que provoca a quebra da periodicidade da rede cristalina, fato que insere fonte de espalhamento

e provoca quebra da coerência das funções de onda que descrevem o cristal (funções de Bloch).

De acordo com a dimensionalidade os defeitos podem classificar-se como pontuais (dimensão nula), lineares (unidimensionais), superficiais (bidimensionais) e espaciais (tridimensionais), mas neste estudo será discutido apenas defeitos pontuais.

### 2.2.1 Defeitos pontuais

Defeitos pontuais existem devido à quebra da periodicidade da estrutura e estão localizados em pontos isolados da rede cristalina [PAVPLOV, 1987]. Esta espécie de defeito influi nas propriedades dos semicondutores e deve-se ao deslocamento, desaparecimento ou a impurezas contidas no material. São defeitos de nível atômico, ou seja, defeitos de dimensão nula. Os defeitos pontuais classificam-se em:

- a) Vacância ou defeito de Schottky – Consiste na ausência de um átomo, vez que este se encontra fora da sua posição habitual. Tais defeitos originam-se durante a formação do cristal ou através do resultado de vibrações atômicas a temperaturas maiores que zero Kelvin assim tem-se que o número de vacância cresce exponencialmente com a temperatura. Dada pela seguinte relação (rel. tipo Arrhenius):

$$n_v = N_0 e^{-E_{av}/k_B T}. \quad (2.1)$$

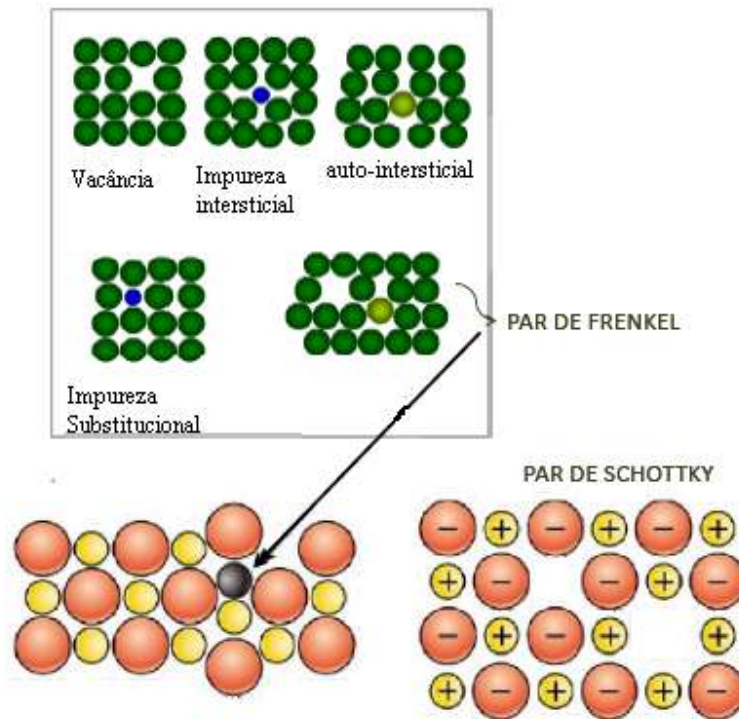
Nesta relação,  $N_0$  o número de posições da rede cristalina por  $\text{cm}^3$ ,  $E_{av}$  a energia de ativação, aquela necessária para transferir um átomo do interior do cristal para a superfície,  $k$  é a constante de Boltzmann e, por último,  $T$  é a temperatura absoluta.

- b) Par Schottky – As lacunas são conhecidas por este nome, quando produzidas aos pares. Segundo a Termodinâmica, estas concentrações são dadas pela relação da equação anterior.
- c) Auto-intersticial – Quando um átomo apresenta-se em uma posição entre os átomos normais da rede, diz-se que está em um interstício. A qualificação de “Auto” indica que Auto-intersticial é do mesmo tipo dos átomos normais da rede, desta forma, é uma quebra espontânea de simetria por estar fora da posição normal da rede. Sua densidade no material também é determinada termodinamicamente pela Equação 2.1.
- d) Par Frenkel, – É o par vacância/intersticial, ele forma-se quando um átomo deixa um sítio da rede vago e transfere-se para um interstício.
- e) Anti-sítio – É o defeito que ocorre pela inversão de posições de átomos da rede em compostos semicondutores, como é o caso dos semicondutores InAs GaAs. Então um Anti-sítio seria a troca das posições de um átomo Ga com um átomo As no GaAs.
- f) Impureza substitucional – Trata-se da presença de um átomo não pertencente à rede regular, mas em posição regular da rede. Muitas vezes é desejada a presença de certas impurezas em concentrações especificadas, em posições substitucionais, como é o caso das impurezas tipo dopante no semicondutor.

- g) Impureza intersticial – Trata-se da presença de um átomo não pertencente à rede regular, no entanto, ao contrário da impureza substitucional, está presente em posição fora da posição regular da rede, ou seja, quebrando a simetria da mesma. Normalmente não se deseja este tipo de defeito. Os defeitos de impurezas intersticiais, geralmente, são prejudiciais ao funcionamento dos dispositivos por eles formados.

Vale ressaltar que dos defeitos descritos acima, os cinco primeiros são do tipo intrínsecos, e os últimos dois são do tipo extrínsecos. Estes são defeitos a nível atômico e são compostos por elementos estranhos ao material do cristal. Já os defeitos intrínsecos estão presentes no cristal em níveis determinados e podem ser inibidos ou incentivados ao se alterar as condições termodinâmicas durante o crescimento do cristal semicondutor.

Os defeitos pontuais intrínsecos são necessários para permitir a entrada no cristal de impurezas tipo dopantes (como mostrado na Figura 2.3), usados na fabricação dos dispositivos, os quais por sua vez também constituem defeitos necessários.



**Figura 2.3** - Indicações defeitos pontuais em cristais: Vacância, auto-intersticial, Par Schottky, Par de Frenkel, impureza intersticial e impureza substitucional

### 2.2.2 Dopagens tipo-n e tipo-p

O processo de dopagem de semicondutores refere-se à adição de um pequeno número de átomos na rede cristalina, os quais se denominam impurezas. Se estas possuírem as propriedades adequadas irão afetar o comportamento elétrico do semicondutor da forma desejada. As impurezas usadas na dopagem de um semicondutor intrínseco podem ser de dois tipos: impurezas ou átomos doadores e impurezas ou átomos aceptadores.

A introdução de átomos pentavalentes (como o Arsénio) num semicondutor tetravalente puro (intrínseco) faz com que apareçam elétrons livres no seu interior. Tendo em vista que a energia térmica do cristal, à temperatura ambiente, é grande o suficiente para remover o elétron fracamente ligado ao núcleo, este elétron passará para a banda de condução, onde estará livre para mover-se no cristal. Por estes átomos fornecerem (doarem) elétrons ao cristal semicondutor, recebem o nome de impurezas dadoras ou átomos doadores.

Estudos da constante de rede mostram que as impurezas pentavalentes entram na rede em substituição de átomos normais e não em posição intersticial. Todo o cristal de Silício ou Germânio, dopado com impurezas dadoras é designado por semicondutor do tipo  $n$  ( $n$  de negativo, referindo-se à carga do elétron).

Por outro lado, a introdução de átomos trivalentes (como o Índio) num semicondutor puro (intrínseco) faz com que apareçam buracos livres no seu interior. Como esses átomos recebem (ou aceitam) elétrons, são denominados impurezas aceitadoras ou átomos aceitadores, pois facilmente aceitam um elétron da banda de valência do Si, deixando, assim, um buraco na banda.

Todo o cristal puro de Silício ou Germânio dopado com impurezas aceitadoras é designado por semicondutor do tipo  $p$  ( $p$  de positivo, referindo-se à falta da carga negativa do elétron, ou seja, o buraco).

Então, em um semicondutor tipo  $n$  os elétrons livres, por excederem em número os buracos, são chamados portadores majoritários e os buracos, portadores minoritários. Ao contrário do que ocorre em um semicondutor tipo  $n$ , no semicondutor tipo  $p$  são os buracos que excedem em número os elétrons livres, e por isso são chamados portadores majoritários e os elétrons livres portadores minoritários

## 2.3 Filmes Finos

A ciência e a tecnologia de filmes finos desempenham um papel importante nas indústrias de alta tecnologia. Os filmes finos podem ser divididos em três tipos – condutores, semicondutores ou isolantes – e foram desenvolvidos principalmente pela necessidade da indústria de produzir circuitos integrados. Tem-se a microeletrônica, a comunicação, a eletrônica e a óptica são algumas das áreas onde os filmes finos são de importante aplicação.

A aplicabilidade de filmes finos depende fortemente das propriedades elétricas, ópticas e físicas do material escolhido. Estas por sua vez dependem dos métodos de deposição e do processo de fabricação dos filmes. Existe, assim, uma relação entre a dinâmica de crescimento e as propriedades específicas do filme, sendo que estas dependem do método de deposição do mesmo.

O crescimento de filmes finos é realizado sobre um substrato e a sua fabricação pode ser feita de diversas formas, através de técnicas convencionais ou de processos deposição de vapores físicos ou químicos.

Podem ser produzidas estruturas que consistem de finas camadas empilhadas de semicondutores, incluindo GaAs,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , InP, InGaAsP, SiGe. Os compostos III-V e as ligas desses compostos são importantes por possuírem *gap* direto, sendo estes usados para a fabricação de Lasers semicondutores em estado sólido e elementos de circuitos eletrônicos. Já os materiais de *gap* indireto, como, por exemplo, o Si e Ge tem baixa eficiência na emissão de luz. Isto se deve ao fato de a transição do elétron entre as duas bandas exigir mudança do vetor de onda do mesmo, o que por sua vez requer interação



com uma terceira partícula, tornando o evento menos provável, sendo estes materiais não apropriados para a fabricação de dispositivos opto-eletrônicos.

Nos compostos descritos acima, o subíndice  $x$  representa o percentual de concentração de cada elemento na liga, de forma que se a composição de  $x$  for alterada pode-se obter materiais com diferentes propriedades. Como relatado por Kuech *et al* [KUECH et al, 1987], o *band gap* ( $E_g$ ) do  $Al_xGa_{1-x}As$  é função de  $x$ . A largura do *band gap* é definida pelo tipo e pela quantidade dos elementos químicos que compõe o material, o que possibilita a variação da energia do *band gap* entre o maior e o menor valor dos materiais que constituem a liga.

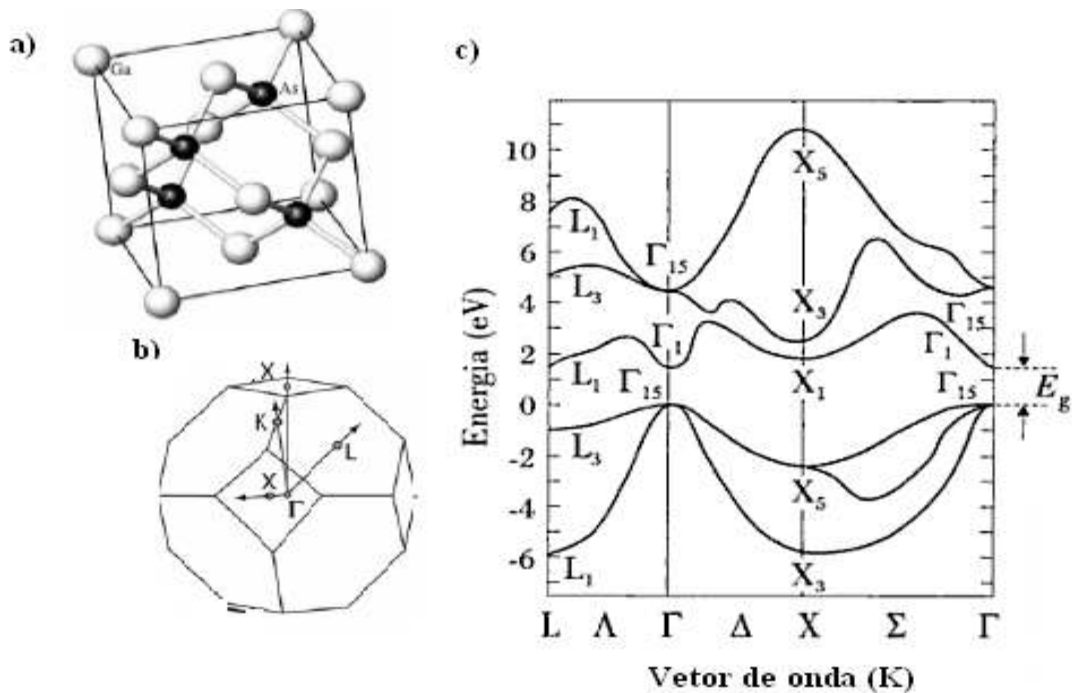
## 2.4 Semicondutor Arseneto de Gálio

O semicondutor de maior aplicação em opto-eletrônica é o arseneto de gálio, GaAs [REZENDE et al, 2004]. Ele pertence ao grupo denominado III-V, o qual é formado pelos elementos das colunas III e V da tabela periódica e cristaliza na estrutura *zinblende*.

Essa estrutura consiste em duas redes cúbicas de faces centradas (fcc) interpenetradas e deslocadas entre si por um quarto da diagonal principal do cubo, como mostra a Figura 2.4 (a). Além disso, estes compostos apresentam ligações químicas covalentes e parcialmente iônicas, e seus átomos apresentam ligações tetraédricas com estrutura semelhante a do diamante.

A primeira zona de Brillouin desta rede recíproca é um octaedro truncado, e alguns de seus pontos recebem notação específica [TEXEIRA, 2008],  $\Gamma$ , X e L, conforme

mostrado na Figura 2.4 (b). As bandas têm uma estrutura que está intimamente relacionada com o arranjo cristalino e podem ser consideradas como um mapeamento dos níveis de energia permitidos aos elétrons de valência do sólido com relação ao vetor de onda ( $k$ ) do elétron. A Figura 2.4(c) mostra a estrutura de bandas do GaAs. Neste caso podemos observar que o mínimo da banda de condução ocorre no mesmo vetor de onda,  $k = 0$ , no máximo da banda de valência, onde o *band gap* tem  $E_g = 1,42$  eV, a temperatura ambiente.



**Figura 2.4** - Estrutura cristalina do GaAs (a), As direções da zona de Brillouin e os pontos de simetria (b), A estrutura das bandas de energia do GaAs (c).

## 2.5 Propriedades do $GaAs_{1-x}N_x$

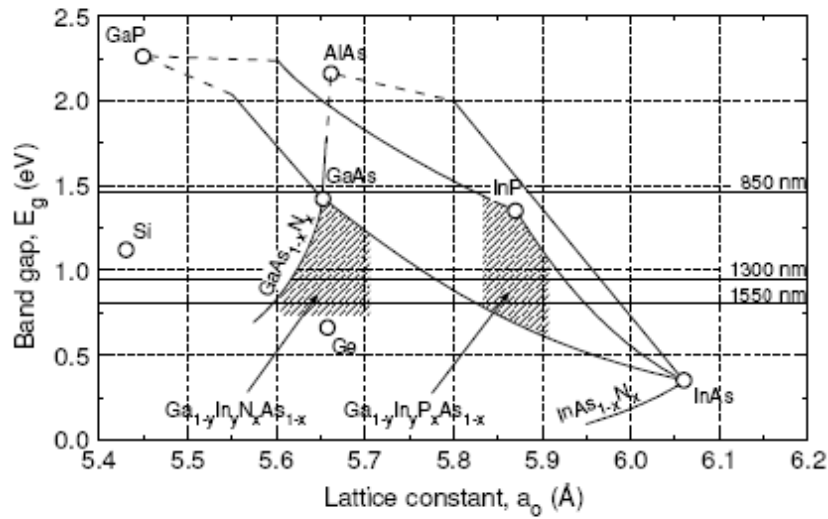
O  $GaAs_{1-x}N_x$  tem sido assunto de intensa investigação nos últimos anos devido as suas distintas propriedades ópticas e aplicações tecnológicas para fabricação de lasers

semicondutores usado em telecomunicações, e também para a fabricação de células solares mais eficientes [SEONG, 2001]. Além do interesse tecnológico, há o interesse acadêmico, uma vez que a introdução de pequenas quantidades de nitrogênio no GaAs causa mudanças até então inéditas neste tipo de material.

As anômalas propriedades elétricas e ópticas surgem da grande diferença de tamanho entre os átomos de As e N. O raio covalente do N é de 0,068 nm, portanto é menor do que o raio covalente do As, que é 0,121 nm. Devido a esta enorme diferença no comprimento de ligação ocorre um relaxamento da rede em torno do átomo substitucional, o que está associado às flutuações de potencial causadas pelas variações aleatórias na composição das ligas ternárias.

Além do mais, a grande diferença de eletronegatividade do N quando comparado com a do Ga e a do As (segundo a escala de Pauling são, respectivamente, 3,04, 1,81 e 2,18) torna a ligação Ga-N mais polar que a ligação Ga-As. Originando, assim, uma maior densidade eletrônica ao redor do átomo de nitrogênio.

A Figura 2.5 [TOIVONEN, 2003] mostra o efeito no *band gap* de energia  $E_g$  e na constante de rede  $a_0$  devido à introdução de diferentes concentrações de átomos em semicondutores do grupo III-V.



**Figura 2.5** - *Band gap* em função do parâmetro de rede de semicondutores do grupo III-V. As linhas contínuas e tracejadas indicam gap direto e indireto, respectivamente.

### 2.5.1 Modelo band-anticrossing (*BAC*)

Experimentos têm mostrado que o *band gap* de uma liga sofre uma variação com composição  $x$ , que tem uma curva característica descrita pelo parâmetro  $b$  (do inglês “bowing”), sendo este denominado coeficiente de curvatura e apresentado na seguinte equação:

$$E_g^{AB} = (1 - x) \cdot E_g^A + x \cdot E_g^B - b \cdot x \cdot (1 - x), \quad (2.2)$$

onde  $E_g^A$  e  $E_g^B$  representam as energias das bandas proibidas dos compostos A e B respectivamente. O valor de  $b$  em geral é menor que 1eV e independe da composição. Entende-se este como uma correção do modelo de cristal ideal, considerando a diferença de eletronegatividade entre os elementos que compõe a liga.

Os avanços tecnológicos no crescimento de semicondutores têm levado ao desenvolvimento de ligas com materiais de eletronegatividade muito diferentes, dentre estes tipos de materiais pode-se citar a liga  $GaAs_{1-x}N_x$ , na qual pequenas variações na composição repercutem em grandes variações no *band gap*.

Em 1992, Weyers *et al* [WEYERS et al, 1992] cresceram ligas  $GaAs_{1-x}N_x$  com composição  $x$  de nitrogênio de até 1,6%. Eles observaram que ao se introduzir baixa quantidade de N no GaAs ocorre um significativo *redshift* (desvio para o vermelho) das bordas das bandas de emissão e de absorção. Através do aumento da concentração  $x$  de nitrogênio, esperava-se que ocorresse um aumento do *band gap* da liga, uma vez que o *band gap* do GaAs é 1,42 eV e do GaN cúbico é 3,2 eV, porém o que se constatou foi o contrário, a incorporação de pequenos percentuais de nitrogênio levou a um decréscimo do *band gap*. Por exemplo, verificou-se que a incorporação de apenas 1% de N em GaAs para formar o  $GaAs_{0,99}N_{0,01}$  reduz a energia do *band gap* por cerca de 180 meV [WEYERS et al, 1992]. Vale ressaltar que o coeficiente de curvatura no GaAsN é de cerca de uma ordem maior do que nas outras ligas.

No entanto, esta redução do *band gap* de energia, o que não é habitual, tem sido observada não só para o  $GaAs_{1-x}N_x$  mas também para o conjunto de liga III-N-V. Isto tem gerado várias discussões, levando a diferentes explicações teóricas para este problema.

Uma destas foi proposta por Shan *et al* [SHAN et al, 1996], através do *Band Anticrossing Model – BAC*. Neste, a forte dependência da composição com a largura da banda proibida para as ligas III-N-V se explica a partir do desdobramento da banda de condução, como mostra a Figura (2.6) [WU, 2002]. O desdobramento da banda de con-

dução é resultado da perturbação originado pela presença de impurezas altamente localizadas nela.

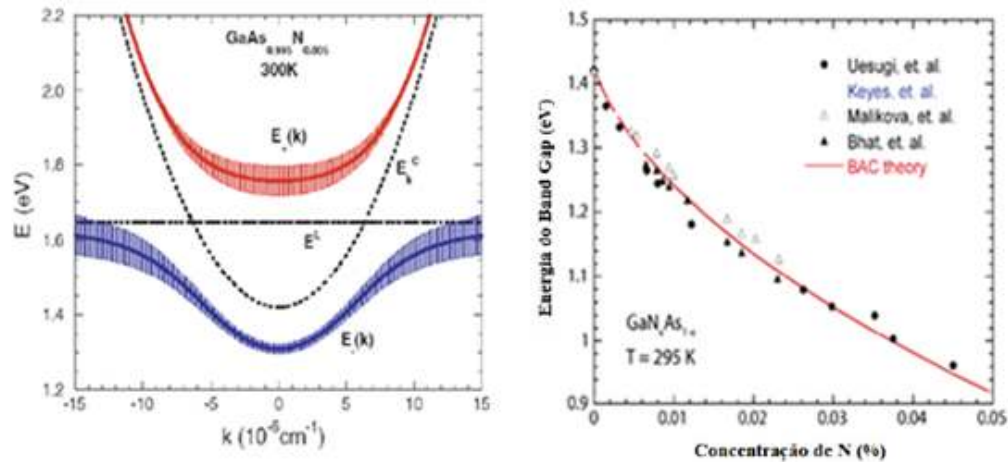


Figura 2.6- A descrição do desdobramento da banda de condução através do modelo BAC como consequência da presença de impurezas no seu interior (a), largura do *band gap* em função da concentração de nitrogênio (b).

A Figura 2.6 [WU, 2002] mostra o desdobramento da banda de condução segundo o modelo *BAC* para o caso do *GaAsN*. O nitrogênio incorporado induz a formação de um nível de impureza  $E_N$  (energia dos estados localizados provenientes do átomo substitucional N) localizado (1,65eV) acima do mínimo da banda de condução,  $E_M(k)$  (1,42 eV para  $K=0$  e  $T= 300$  K) que é a energia associada ao *band gap* do *GaAs*.

Desta forma, ocorre a reestruturação da banda de condução, o que é resultado da interação *anticrossing* entre os estados localizados do nitrogênio substitucional e os estados estendidos da matriz semicondutora (GaAs). A reestruturação tem como resultado a divisão em duas sub-bandas. Uma aparece acima da energia associada ao material implantado, denominado-se estado  $E_+$ , e desloca-se linearmente em direção a altas energias com o aumento do percentual de nitrogênio, e a outra abaixo do mínimo da banda

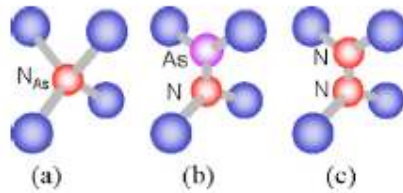
de condução, denominada  $E_c$ . Esta última sub-banda desloca-se linearmente para baixas energias, conforme observado na Figura 2.6 [WU, 2002]

A interação entre estes dois tipos de estado é descrita pelo modelo  $BAC$ . Este modelo foi formulado em analogia com a teoria de perturbações de um degenerado sistema de dois níveis.

### 2.5.2 Defeitos na liga $GaAs_{1-x}N_x$

Em um modelo ideal da liga  $GaAs_{1-x}N_x$ , os átomos de nitrogênio incorporados ao GaAs entraram de forma substitucional ao arsênio, formando a ligação do tipo nitrogênio-gálio (N-Ga), o que se denomina como nitrogênio substitucional. O material só será considerado dopado se os dois tiverem valências diferentes.

No entanto, pode-se ter outros tipos de configurações tais como a ligações nitrogênio-nitrogênio (N-N) e nitrogênio-arsênio (N-As), que são não-substitucionais, geralmente, chamadas de intersticiais. Estas últimas configurações fazem com que o material fique dopado, alterando algumas propriedades dele. As configurações são apresentadas na Figura 2.7



**Figura 2.7** - Possíveis configurações de nitrogênio em GaAsN; (a) nitrogênio substitucional –  $N_{As}$ ; (b) nitrogênio intersticial – As-N; (c) nitrogênio-nitrogênio intersticial – N-N.

## 2.6 Crescimento Epitaxial

A técnica de crescimento epitaxial é uma técnica comum e bastante versátil de crescimento. Ela tem sido bastante usada para fabricação de dispositivos semicondutores de circuito integrado. O termo *Epitaxia* vem do grego; em que *Epi* significa “sobre”, *Taxis* significa “arranjo”.

O crescimento epitaxial é um processo, no qual uma fina camada de um material monocristalino é crescida sobre a superfície de um substrato monocristalino, seguindo a mesma orientação deste. Os materiais podem ser filmes finos ou camadas cristalograficamente orientadas e são crescidos tendo o monocristal substrato orientado como espécie de “semente”.

A epitaxia classifica-se em dois tipos: *homoepitaxia* e *heteroepitaxia*. Quando a camada epitaxial é crescida sobre o substrato do mesmo material, o processo é denominado *homoepitaxia*. Neste caso, tanto o substrato quanto a camada epitaxial possuem mesmo parâmetro de rede. O crescimento de GaAs sobre o substrato GaAs é um exemplo de processo homoepitaxial.



Em um processo heteroepitaxial, embora os materiais não sejam os mesmos as duas estruturas cristalinas devem ser muito semelhantes. O crescimento de camadas epitaxiais da liga ternária AlGaAs sobre um substrato GaAs é um exemplo de processo heteroepitaxial.

Historicamente, o interesse no crescimento de filmes epitaxiais foi dominado por estudos de filmes de metais em cristal de haleto alcalino, embora o primeiro caso de crescimento orientado para um tipo de cristal em outro tenha sido relatado por Frankenheim, em 1836, que cresceu com sucesso nitrato de sódio em solução de calcita.

Nos últimos anos, a compreensão dos fatores que controlam a epitaxia veio da indústria de semicondutores, onde novos dispositivos foram fabricados por esta técnica.

As técnicas de crescimento podem ser classificadas de acordo com a fase em que os átomos a serem depositados se encontram (líquida (Solução), vapor ou molecular) para formar a camada epitaxial.

### 2.6.1 Técnicas para epitaxia

Neste trabalho as amostras foram crescidas pela técnica de crescimento epitaxial por feixe químico – CBE (*Chemical Beam Epitaxy*), que origina-se da união das vantagens de outras duas técnicas: Epitaxia por feixe molecular MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e a epitaxia por fase gasosa de Organo-metálicos MOVPE (*Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*).

Então, para um melhor entendimento, será feito um breve resumo dessas duas técnicas MBE e MOVPE que deram origem à técnica utilizada para o crescimento das amostras em estudo.

### ***2.6.1a Epitaxia por Feixe Molecular – MBE***

A MBE é uma técnica de crescimento de cristais a partir da evaporação de elementos em uma câmara de ultra-alto vácuo. A câmara de ultra alto vácuo assegura a integridade dos feixes incidentes durante o crescimento e limita os níveis de impureza não intencionais que eventualmente possam ser incorporados nas amostras durante o processo de formação do filme.

Na MBE os elementos constitutivos de um semicondutor (precursores do crescimento) ficam dentro uma célula de efusão onde são aquecidos em temperaturas específicas, e são depositados sob a forma de feixes moleculares em um substrato cristalino que fica em um porta-substrato em frente às células, para formar as finas camadas epitaxiais, que seguem a mesma estrutura do substrato.

Os feixes moleculares são tipicamente evaporados por fontes térmicas elementares. Através de um sistema de anteparos “obturadores” pode-se interromper os fluxos sobre a superfície do substrato. Desta forma, é possível controlar a espessura, a composição e a dopagem das camadas sequencialmente crescidas. Um esquema da técnica de MBE é apresentado a seguir na Figura 2.8.

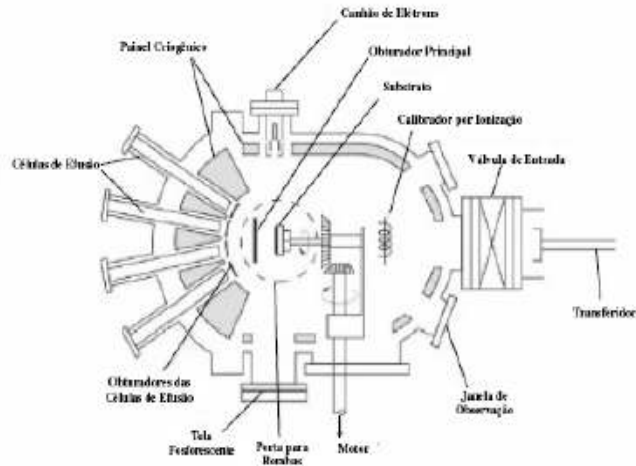


Figura 2.8 - Perfil de uma câmara de crescimento típica de um sistema MBE.

A técnica de MBE é capaz de produzir camadas monocristalinas com precisão atômica, permitindo a confecção de nanoestruturas semicondutoras com espessura e composição controlada. Por crescer cristais em temperaturas relativamente baixas e em ambientes altamente limpos, é possível com o MBE diminuir os processo de interdifusão entre camadas atômicas adjacentes (interface), propriedade altamente desejável.

### **2.6.1b Epitaxia por Fase de Organo-metálicos - MOVPE**

A Epitaxia por Fase de Organo-metálicos (MOVPE) utiliza fontes de gases e opera em pressão atmosférica (AP-MOVPE) ou em baixa pressão (LP-MOVPE), o que significa valores entre 50 e 200 mbar.

Na Figura 2.9 é mostrado o esquema do reator utilizado no crescimento de GaAs a partir da arsina e trimetilgálio (TMGa) pelo método MOVPE a pressão atmosférica. O

organometálico (trimetil gálio – TMGa) líquido é mantido a temperatura do banho térmico - 10 °C, e é arrastado para dentro do reator por um fluxo de gás vetor,  $H_2$ , (aqui denominado gás de arraste) que passa por dentro do seu cilindro.

O hidreto de arsênio ( $AsH_3$ ), ou arsina, que é um gás a temperatura e pressão de uso, está armazenada sob alta pressão dentro de um cilindro de aço e, assim, descarta a necessidade do gás de arraste para ser conduzida ao reator. Na região de crescimento (região aquecida onde se encontra o substrato) o TMGa e a arsina sofrem pirólise, catálise e outras diversas reações químicas, liberando espécies de Ga e As, respectivamente, como consequência a deposição destes sobre o substrato, ou seja, tais farão parte da camada epitaxial. O metano produzido é arrastado para fora do sistema pelo gás vetor ( $H_2$ ). Desta forma o filme é crescido. As diferenças básicas em relação à técnica de MBE cristal de crescimento são as matérias primas, que são moléculas em vez de os elementos puros, e, além disso, a pressão de operação, como condição não é necessária UHV, como na MBE.

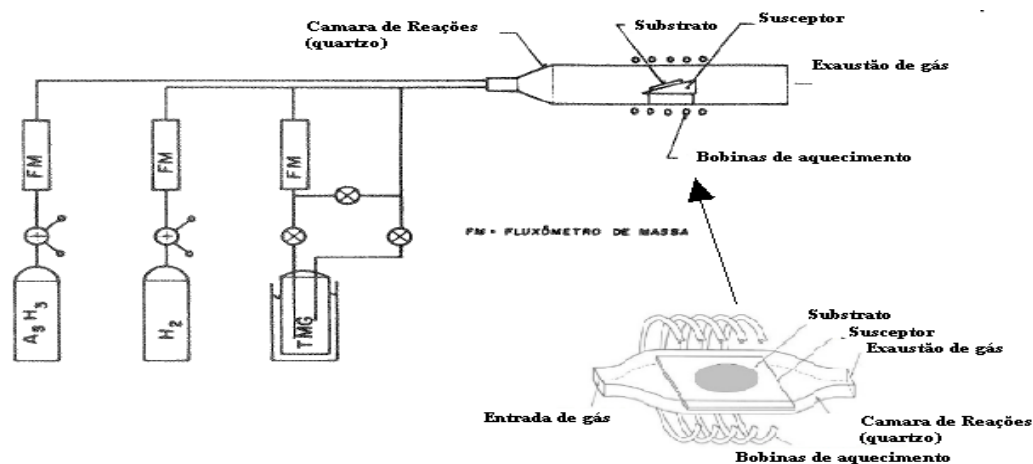


Figura 2.9 - Esquema do reator de crescimento MOVPE

### ***2.6.1c Epitaxia por Feixe Químico - CBE***

Esta técnica forma-se a partir da união de vantagens das duas técnicas citadas anteriormente, a técnica usa uma câmara de MBE, com gases hidretos como precursores do grupo V e vapores organometálicos como precursores do grupo III, diferenciando-se da MBE em que os precursores são de origem sólida. Desta forma, melhora-se o controle dos precursores e mantém-se a possibilidade de monitoramento em tempo real. Para a deposição dos dopantes, utilizam-se células de efusão. Como precursores do grupo V são usados a Arsina ( $AsH_3$ ) e a Fosfina ( $PH_3$ ), são os mesmos precursores utilizados no MOVPE, porém o CBE é menos poluente devido à menor quantidade de gases utilizada e à maior eficiência na utilização dos materiais.

Devido a sua estabilidade, antes de chegar à câmara de crescimento, os hidretos passam através de uma célula de alta temperatura, denominada craqueador, onde são craqueados, ou seja, onde é feita a quebra das moléculas. Isto ocorre a aproximadamente 1050 °C [BETTINI, 1997].

Para os organometálicos, precursores do grupo III, são usados os vapores de trietilgálio (TEGa) e trimetilíndio (TMI). Neste caso não é possível um controle direto com fluxo de massa como no caso anterior. Isto é devido às baixas pressões de vapor dos organometálicos, então para que a pressão aumente no fluxômetro estes são misturados ao hidrogênio. As temperaturas usuais do substrato estão entre 450 ° e 600 °C.

A câmara de crescimento de CBE é apresentada na Figura 2.10. Está tem suas paredes internas protegidas por uma parede dupla e oca, que é denominada criopanel (posição 1 do esquema), que durante o crescimento é mantida cheia de Nitrogênio líquido, assim evitando a dessorção de moléculas da parede da câmara. O sistema apresenta

obturadores na frente de cada injetor, de maneira a possibilitar a interrupção de fluxo de gases dopantes, para obtenção de melhores interfaces. Também dispõe de um porta-amostra que pode girar em torno de um eixo perpendicular à amostra, permitindo assim a homogeneização do crescimento.

Por se tratar de uma técnica de crescimento em vácuo, permite monitorar a superfície cristalina “in situ” por difração de elétrons de alta energia por reflexão, RHEED (reflection high-energy electron diffraction).

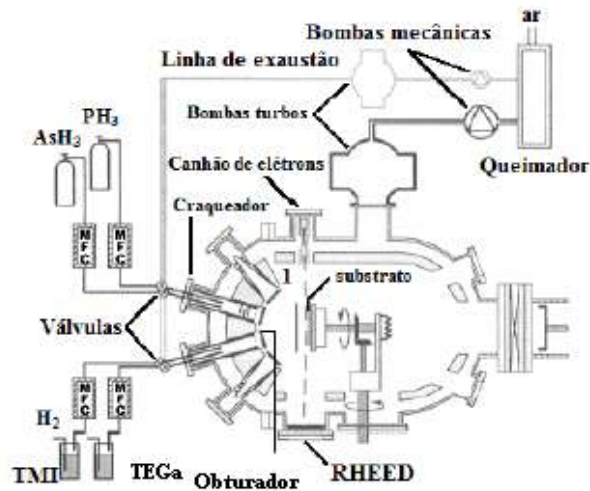


Figura 2.10 - Esquema da câmara de crescimento.

### 3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espalhamento inelástico de luz monocromática conhecido como efeito Raman foi previsto teoricamente pelo físico austríaco Adolf Gustav Stephan Smekal, em 1923, e descoberto, experimentalmente, pelo físico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman, no ano de 1928. Tal descoberta o levou a conquistar, em 1930, o prêmio Nobel de Física. Este cientista foi quem deu nome ao fenômeno inelástico de dispersão, que permite o estudo de rotações e vibrações moleculares. Seus estudos sobre tal fenômeno se inspiraram nos trabalhos realizados anteriormente por Rayleigh.

Em 1962, o brasileiro Sergio Porto deu a contribuição pioneira e fundamental para o desenvolvimento da espectroscopia Raman, introduzindo o uso da radiação *lasers* como fonte de excitação na espectroscopia Raman.

O efeito Raman é um fenômeno que, de maneira indireta transfere para a região do visível os espectros vibracionais, que normalmente seriam obtidos no infravermelho. Nesta técnica determinam-se as frequências vibracionais pela diferença entre as frequências das radiações espalhadas e da radiação incidente. Esta é uma poderosa técnica de espalhamento de luz usada para diagnosticar a estrutura interna de moléculas e cristais, mediante medidas das vibrações da rede cristalina ou das moléculas que o compõe.

---

### 3.1 Fundamentos Teóricos do Efeito Raman

Existem duas formas de elucidar a teoria do espalhamento Raman, quais sejam, o modo clássico e o modo quântico. As quais serão apresentadas a seguir.

#### 3.1.1 Aproximação clássica do efeito Raman

A aproximação clássica para o efeito Raman considera o espalhamento molecular como uma coleção de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples. Quando uma molécula é introduzida em um campo elétrico sua carga eletrônica é deslocada relativamente ao seu núcleo, desenvolvendo-se, assim, um momento dipolo induzido  $\vec{P}_{ind}$  (não nulo). Para campos de baixa intensidade, o momento dipolo induzido  $\vec{P}_{ind}$  é proporcional ao campo elétrico,  $\vec{E}$ , da radiação incidente, onde a constante de proporcionalidade  $\alpha$  é o tensor polarizabilidade, dado pela seguinte expressão:

$$\vec{P}_{ind} = \vec{\alpha}\vec{E}. \quad (3.1)$$

O tensor polarizabilidade é a facilidade com que a molécula pode ser deslocada. Em geral este depende de uma coordenada generalizada  $u$  de um determinado modo normal de vibração do material. A polarizabilidade não é a mesma para diferentes direções de  $\vec{E}$ . Isto implica que a componente  $x$  de  $\vec{E}$  tenha uma relação de dependência com as componentes  $y$  e  $z$ . Logo a polarizabilidade ao longo dos diferentes eixos é escrita da seguinte forma:



$$\begin{aligned}
 P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\
 P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\
 P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z,
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

em que  $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$  são respectivamente, os momentos dipolo elétrico induzidos nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Os coeficientes  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ , ...,  $\alpha_{zz}$ , são independentes das direções de  $\vec{P}_{ind}$  e  $\vec{E}$ , definido-se assim o tensor polarizabilidade  $\vec{\alpha}$ .

Na teoria clássica, considera-se um sistema de espalhamento quando a molécula está livre para vibrar, mas não rotacionar, isto é, a molécula está fixa no espaço em configuração de equilíbrio, deste modo o núcleo pode vibrar em torno de sua posição de equilíbrio. A expressão da polarizabilidade pode ser obtida expandindo-se o tensor polarizabilidade em série de Taylor da coordenada  $u$  em torno da posição de equilíbrio, como é apresentada a seguir pela equação 3.3:

$$\vec{\alpha}(\vec{u}) = \vec{\alpha}_0 + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{u}_v} \right)_0 \vec{u}_v + \dots, \tag{3.3}$$

o segundo termo representa a influência da vibração na polarizabilidade que corresponde ao espalhamento Raman. A variação da polarizabilidade  $\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{u}_v}$  contém as informações do espalhamento Raman. A polarizabilidade na configuração de equilíbrio é dada por  $\vec{\alpha}_0$ . Por sua vez,  $\vec{u}_v$  é a coordenada normal de vibração associada com a frequência molecular de vibração ( $\omega_v$ ). O subíndice 0 na equação 3.3 indica que as derivadas foram tomadas na configuração de equilíbrio. Nesta expansão, considerar-se-ão apenas os termos de primeira ordem, já que para pequenas oscilações pode-se descartar os termos de segunda ordem.

Quando ocorre um movimento harmônico simples, as coordenadas  $\vec{u}_\nu$  terão dependência temporal dada por  $\vec{u}_\nu = \vec{u}_{\nu_0} \cos(\omega_\nu t + \phi_\nu)$ , onde  $\vec{u}_{\nu_0}$  é a amplitude da coordenada normal e  $\phi_\nu$  é o fator de fase. O plano de polarização é definido pelo plano de oscilação do campo elétrico. O campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação eletromagnética incidente é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t), \quad (3.4)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência da radiação eletromagnética incidente.

Substituindo-se as Equações 3.3 e 3.4 na equação 3.1 e usando relações trigonométricas adequadas para momento dipolo induzido pode-se reescrevê-la do seguinte modo:

$$\vec{P}_{ind} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{u}_\nu} \right)_0 \frac{\vec{u}_{\nu_0}}{2} \vec{E}_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega_\nu)t + \phi_\nu] + \cos[(\omega_0 - \omega_\nu)t + \phi_\nu] \}. \quad (3.5)$$

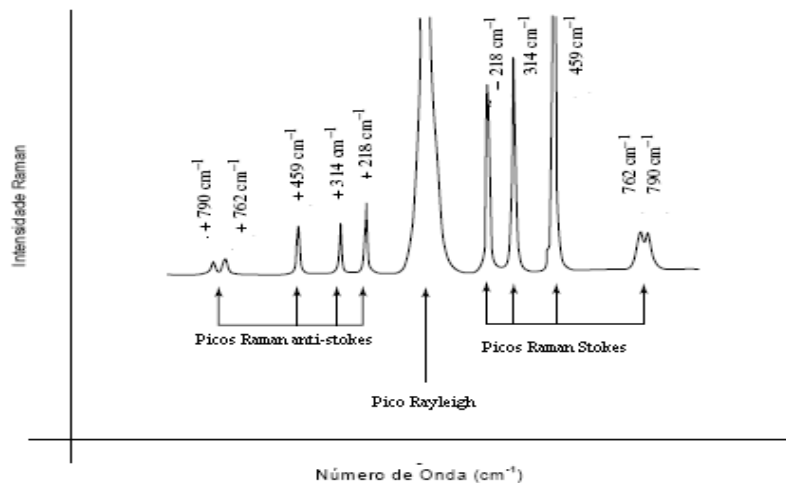
O primeiro termo da Equação 3.5 representa o espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, pois este espalha com a mesma frequência da radiação eletromagnética incidente  $\omega_0$ .

O segundo termo dá-se em razão da contribuição do espalhamento inelástico, sendo que neste a frequência da radiação espalhada é diferente da radiação incidente, tal efeito denomina-se espalhamento Raman. No qual a frequência  $\omega_0 + \omega_\nu$  representa o efeito anti-Stokes e a frequência  $\omega_0 - \omega_\nu$  representa o efeito Stokes.

Note que é necessário que  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial \vec{u}_\nu} \right)_0 \neq 0$  para que haja espalhamento Raman, ou seja, é imprescindível que haja uma pequena variação do tensor polarizabilidade com um

pequeno deslocamento da coordenada  $\vec{u}_v$  em torno da posição de equilíbrio. Desta forma, o resultado será uma alteração na polarizabilidade durante a vibração, em virtude do deslocamento dos núcleos.

Na Figura 3.1, pode-se observar que o espectro Raman está formado por um pico principal Rayleigh e duas séries de picos secundários, os quais correspondem aos picos Raman, Stokes e anti-Stokes, situados simetricamente de ambos os lados do pico Rayleigh. Pode-se, ainda, observar que o pico Stokes é mais intenso que o anti-Stokes. A teoria clássica, porém, não prevê essa diferença de intensidade, por não considerar a natureza quantizada da energia vibracional das moléculas.



**Figura 3.1** - Espectro apresentando os picos Raman Rayleigh, Stokes e anti-Stokes

A teoria clássica pode ser considerada adequada quando se tem como objetivo a obtenção da frequência molecular vibracional característica. No entanto, como seria de

---

esperar, ela tem muitas limitações. Assim, para uma descrição mais precisa a teoria Quântica se faz necessária.

### 3.1.2 Teoria Quântica do Efeito Raman

Tendo em vista que a teoria clássica é limitada, será usada a teoria quântica para um tratamento adequado das vibrações moleculares e para explicar o efeito Raman.

Uma molécula não linear terá  $3n-6$  modos normais de vibração e uma molécula linear terá  $3n-5$ , em que  $n$  é o número de átomos na molécula. A teoria quântica reconhece que a energia vibracional de uma molécula, para o espalhamento Raman, é quantizada, então para cada um destes modos vibracionais será quantizada conforme a seguinte relação:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right); n = 1, 2, 3 \dots, \quad (3.6)$$

onde  $\omega$  é a frequência do modo vibracional,  $n$  é o número quântico relacionado à energia vibracional e  $\hbar$  é a constante de Plank.

Pela lei de conservação de energia, quando um fóton de energia  $\hbar\omega_i$ , colide com uma molécula de energia  $E_i$ , a energia total no processo deve ser conservada. Porém, se após a colisão a molécula recuperar sua energia  $E_i$ , o fóton espalhado também deve adquirir novamente sua energia inicial, ou seja,  $\hbar\omega_i$ . No entanto, embora tenha o fóton retornado a sua energia inicial, a sua direção ou momento angular devem ter sofrido alterações. Trata-se de um espalhamento elástico denominado espalhamento Rayleigh.

Todavia, se a energia do fóton  $\hbar(\omega_i + \omega_{ph})$  espalhado é maior que a energia do fóton incidente  $\hbar\omega_i$ , este tipo de espalhamento, será denominada Raman anti-Stokes. Isto ocorre porque a molécula que constitui a amostra já se encontra em estado vibracional excitado, e por consequência a molécula passa a ter um estado vibracional de menor energia.

Agora, se a energia do fóton  $\hbar(\omega_i - \omega_{ph})$  espalhado for menor que a do fóton incidente  $\hbar\omega_i$ , tem-se o espalhamento Raman Stokes. Desta forma, a molécula passará para o estado excitado, sendo que antes se encontrava no estado fundamental.

Estes tipos de espalhamento Raman descritos são classificados como espalhamento inelástico.

Até então se tratou do efeito Raman originado por vibrações moleculares. Porém, existem também vibrações da rede cristalina (fônons). Estas contribuem, durante o processo de espalhamento de luz, para variação da polarizabilidade  $\alpha$ , propriedade tensorial dos materiais.

O efeito Raman que se origina de vibrações da rede cristalina a partir do processo de espalhamento Raman de primeira ordem envolve a participação de apenas um fônon óptico.

A Figura 3.2 apresenta o diagrama esquemático do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem. O processo é descrito da seguinte forma: o sistema encontra-se no estado  $|i\rangle$ , no qual o fóton com energia  $\hbar\omega_i$  incide no material, sendo que este está no estado fundamental. Desta maneira, o sistema passa para o autoestado  $|a\rangle$ , criando um par elétron-buraco depois de o material ter absorvido o fóton incidente.

Logo em seguida o sistema passa para o autoestado  $|b\rangle$ , no qual o elétron é espalhado por um fônon óptico com energia  $\hbar\omega_{ph}$  próximo do ponto  $\Gamma$  ( $k=0$ ), centro da zona

de Brillouin. Neste processo um fônon óptico pode ser criado (processo Stokes) ou aniquilado (processo anti-Stokes).

Finalmente, no autoestado  $|f\rangle$ , ocorre a recombinação do elétron com o buraco, emitindo-se, assim, um fóton espalhado com energia  $\hbar\omega_s$ .

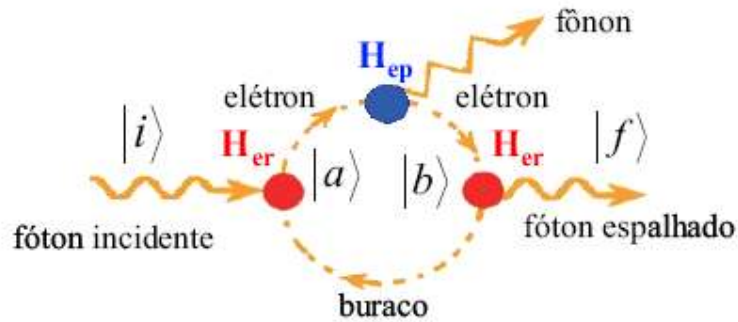


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do Espalhamento Raman Stokes de primeira ordem

Os autoestados  $|x\rangle$  (em que  $x = i, a, b, f$ ) são definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \emptyset_0\rangle, \quad 3.7$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \emptyset_e\rangle, \quad 3.8$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \emptyset_e\rangle, \quad 3.9$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \emptyset_0\rangle. \quad 3.10$$

Os termos dentro de cada Ket representam, respectivamente, o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico.

Para o terceiro termo dentro dos kets  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$  os sinais  $\pm$  representam, respectivamente, as componentes Stokes e anti-Stokes. Os autovalores de energia associados a estes estados são dados por:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(\mathbf{k}_0), \quad 3.11$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(\mathbf{k}_0), \quad 3.12$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(\mathbf{k}_0), \quad 3.13$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(\mathbf{k}_0), \quad 3.14$$

nas quais  $\hbar \omega_i$  é a energia do fóton incidente,  $\hbar \omega_{ph}$  é a energia do fônon,  $\varepsilon^{(v)}$  é a energia do elétron na banda de valência e  $\varepsilon^{(c)}$  na de condução respectivamente, e  $\hbar \omega_s$  é a energia do fóton espalhado.

Para o processo Stokes, o fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente, sendo que parte da energia deste foi cedida ao material durante a criação do fônon óptico.

No processo anti-Stokes ocorre o contrário, já que um fônon óptico é aniquilado e a sua energia é acrescentada à energia do fóton incidente, logo o fóton espalhado terá energia maior que a do fóton incidente.

Assim, pela regra de seleção temos que  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$  são, respectivamente, os vetores de onda da luz incidente e espalhada, podendo as equações que descrevem estas conservações serem escritas como segue:

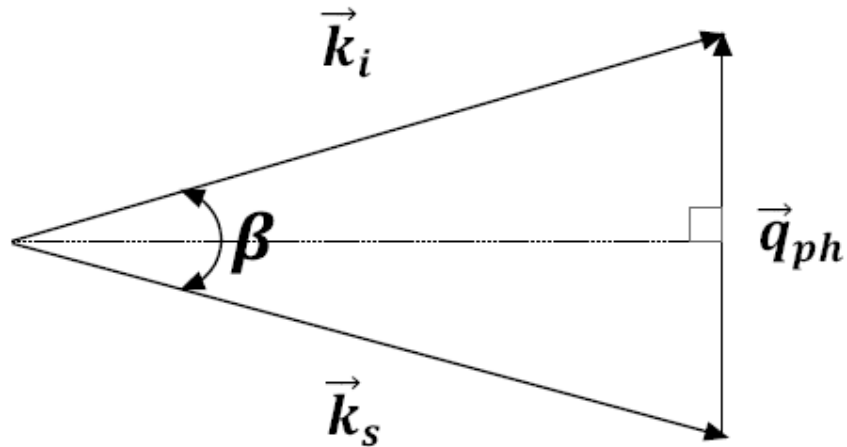
$$\hbar \omega_i = \hbar \omega_s \pm \hbar \omega_{ph}, \quad 3.15$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q}_{ph}, \quad 3.16$$

onde  $\vec{q}_{ph}$  é o momento do fônon envolvido no processo de espalhamento Raman.

---

Estas são as relações que apresentam a conservação da energia e do momento para o processo de espalhamento Raman. Para  $\omega_{ph} = 0$  ocorre espalhamento Rayleigh, e para  $\omega_{ph} \neq 0$  o espalhamento ocorrido é o Raman.



**Figura 3.3** - Vetores de onda para espalhamento em cristais.

Assumindo que  $\omega_{ph} \ll \omega_i$ , tem-se que  $\vec{k}_i \approx \vec{k}_s$ , então a magnitude do vetor de onda do fônon espalhado está relacionada com a frequência angular da luz e com o ângulo  $\beta$  que define a geometria de espalhamento. Esta relação é representada por:

$$\|\vec{q}_{ph}\| = 2\|\vec{k}_i\| \sin \frac{\beta}{2}. \quad 3.17$$

Há uma relação de dependência das vibrações da rede cristalina com as direções de propagação, mesmo nos cristais de simetria cúbica, os quais são opticamente isotrópicos.

Além da relação de dependência relatada acima, a espectroscopia Raman em materiais cristalinos apresentam outras complicações. Uma vez que no caso de cristais,



sua orientação é fixada no sistema óptico. Assim, o espectro Raman depende tanto da relação da polarização de entrada dada pelo polarizador quanto da polarização de saída determinada pelo analisador, sendo que as componentes de polarização dependem da orientação dos eixos do cristal em relação ao plano da radiação incidente.

Em análise da equação 3.17, verifica-se que o vetor de onda do fônon espalhado tem um valor máximo ( $2k_i$ ) para um ângulo de  $180^\circ$ , quando isto ocorre tem-se a geometria de retroespalhamento (*backscattering*). Este valor máximo que o vetor pode alcançar equivale a, aproximadamente,  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para a luz visível, o que é pequeno se comparado a um vetor de onda na primeira zona de Brillouin (ZB), uma vez que este último tem magnitude máxima da ordem de  $\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , em que  $a$  é o parâmetro de rede. Logo, a conservação de momento origina a seguinte regra de seleção:

$$\|\vec{q}_{ph}\| \sim 0. \quad 3.18$$

Deste modo, em cristais ideais apenas os fônons ópticos no centro da zona de Brillouin podem ser observados usando esta técnica.

A regra de seleção originada pela conservação do momento é uma consequência direta da existência da periodicidade da rede, assim como da simetria do elemento. A quebra da periodicidade e da simetria em virtude de fatores como impurezas, defeitos ou dopantes, faz da técnica uma poderosa ferramenta, pois estes podem ser identificados no espectro do material analisado.

---

### 3.2 Regras de Seleção

As combinações das direções de propagação, as quais envolvem desde as considerações de simetria do cristal até as direções de propagação e polarização das radiações incidente e espalhada, são as chamadas regras de seleção.

Elas são necessárias para prever quais modos de vibrações (fônons) serão ativados pela incidência de um feixe de radiações sobre a amostra orientada.

Tais considerações, cujo tratamento é baseado na teoria de grupos, são de extrema importância para a utilização da técnica de espectroscopia Raman, pois são fundamentais para a análise da qualidade cristalina de camadas e interface.

No espalhamento Raman, além da conservação do vetor de onda e da energia, deve ser imposta a condição que:

$$\hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i \neq 0, \quad 3.19$$

onde  $\vec{R}$  é tensor Raman,  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_s$  são os vetores de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente.

As regras de seleção servem para indicar as possíveis transições envolvidas no espalhamento Raman de acordo com as polarizações da luz incidente  $\hat{e}_i$  e espalhada  $\hat{e}_s$ . Estas devem ser obedecidas para que o fônon seja Raman ativo e analisado de acordo com as simetrias do tensor  $\vec{R}$ .

A intensidade Raman da luz espalhada é proporcional ao quadrado do momento do dipolo induzido e depende da polarização da luz espalhada  $\hat{e}_s$  na forma  $|\vec{P}_{ind} \cdot \hat{e}_s|^2$ .

Tomando-se a aproximação da regra de em  $q_{ph} = 0$  (Equação 3.18), a intensidade da luz espalhada em primeira ordem pode ser escrita da seguinte forma:

$$I \propto \left| \hat{e}_s \cdot \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{u}_v} \right) \vec{u}_v \cdot \hat{e}_i \right|_{q_{ph}=0}^2 \quad (3.20)$$

Fazendo-se de  $\hat{Q} = \frac{\vec{u}}{|\vec{u}|}$  o versor paralelo à direção do deslocamento atômico, pode-se definir o tensor  $\vec{R}$  como:

$$\vec{R} = \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \hat{Q}} \right) \hat{Q}, \quad (3.21)$$

desta maneira, a intensidade da luz pode ser escrita assim:

$$I \propto \left| \hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2, \quad (3.22)$$

no qual  $\vec{R}$  é o tensor Raman.

Observe-se que na equação 3.22 as regras de seleção são dependentes da geometria de espalhamento. Medindo-se na configuração descrita na equação 3.22, em termos das polarizações  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_s$  podem ser obtidas e determinadas componentes do tensor Raman e, por conseguinte, a simetria fônon Raman ativo correspondente. Logo, o espalhamento Raman pode ser usado para determinar tanto a frequência quanto a simetria dos fônons do centro da Zona de Brillouin.

A geometria de espalhamento é geralmente descrita pela notação de Porto,  $k_i(\hat{e}_i, \hat{e}_s) k_s$ , em que  $k_i$  e  $k_s$  são as direções de propagação da radiação incidente e espalhada, respectivamente.

A notação  $z(x, y) \bar{z}$ , denota que a excitação incidente sobre a amostra está na direção  $z$  e possui polarização ao longo de  $x$ , enquanto a radiação espalhada é detectada ao longo do eixo  $-z$  e polarizada ao longo do eixo  $y$ , corresponde à geometria de retro-espalhamento (*backscattering*) da radiação, pois as direções de radiação incidente e espalhada são as mesmas, mas em sentido contrário.

A Tabela 3.1 apresenta algumas regras de seleção para cristais do tipo *zincblende* para geometrias de retroespalhamento e geometria de espalhamento  $90^\circ$ .

**Tabela 3.1** - As regras de seleção para espalhamento Raman do grupo  $T_d$  (incluindo cristais do tipo *zincblende*, tais como o GaAs) em geometrias de retroespalhamento e geometria de espalhamento de ângulo reto.  $\mathbf{x} // [100]$ ,  $\mathbf{y} // [010]$ ,  $\mathbf{z} // [001]$ ,  $\mathbf{x}' // [110]$  e  $\mathbf{y}' // [\bar{1}\bar{1}0]$

Geometria de Espalhamento		Modos Ativos	
		Modo TO	Modo LO
Back scattering	$z(y, y) \bar{z}; z(x, x) \bar{z}$	0	0
	$z(x, y) \bar{z}; z(y, x) \bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
	$z(x', x') \bar{z}; z(y', y') \bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
	$z(x', y') \bar{z}; z(y', x') \bar{z}$	0	0
$90^\circ$ scattering	$z(x, z)x$	$ d_{TO} ^2$	0
	$z(y, z)x$	$ d_{TO} ^2/2$	$ d_{LO} ^2/2$
	$z(x, y)x$	$ d_{TO} ^2/2$	$ d_{LO} ^2/2$

Não se deve esquecer que os eixos de clivagem do GaAs, crescido na direção  $[001]$ , são os planos  $(110)$  e  $(\bar{1}\bar{1}0)$ . Assim, geralmente as polarizações da luz incidente e espalhada são paralelas a estes planos ( $\mathbf{x}' // [110]$ ,  $\mathbf{y}' // [\bar{1}\bar{1}0]$  e  $\mathbf{z} // [001]$ ). Para esta base, de acordo com a Tabela 3.1, os fônons LO são ativos nas configurações  $z(x', x') \bar{z}$  ou  $z(y', y') \bar{z}$ . Por sua vez, os fônons TO só são detectados na configuração de espalhamento a  $90^\circ$ .

### 3.3 Efeito de Desordem em Cristais

Como visto na seção anterior tanto a geometria do espalhamento quanto a simetria e a periodicidade do cristal a ser estudado são determinantes nas características do espectro Raman obtido. Assim, ao se estudar um sistema cristalino, geralmente se faz uso de certas aproximações, onde a principal delas é considerar um material perfeitamente ordenado (caso ideal). Esta consideração é feita a fim de simplificar a descrição do sistema.

Para sistemas perfeitamente ordenados os estados de um elétron na presença de um potencial periódico são dados pelas equações de Schrödinger. Se  $U(\vec{r})$  for o potencial periódico que atua sobre um elétron na posição  $\vec{r}$ , a equação a ser resolvida é:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi = E\psi. \quad (3.23)$$

O fato de que os íons da rede ocupam posições regulares na rede implica uma periodicidade espacial do potencial  $U(\vec{r})$ . De fato, se  $\vec{R}$  é um vetor da rede, o potencial  $U(\vec{r})$  terá a propriedade:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}). \quad (3.24)$$

Na medida em que todos os pontos da rede de Bravais são equivalentes, é intuitivo pensar que se  $\psi_k(\vec{r})$  e  $\psi_k(\vec{r} + \vec{R})$  são funções de onda de  $\vec{r}$  e  $\vec{r} + \vec{R}$ , respectivamente, deve-se ter:

$$|\psi_k(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\psi_k(\vec{r})|^2, \quad (3.25)$$

---

ou, em outras palavras, essas funções só diferem de um fator de fase global, que pode ser escrito como  $\exp(i(\vec{k} \cdot \vec{R}))$ :

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{R})) \psi_k(\vec{r}). \quad (3.26)$$

Este é o teorema de Bloch. A função  $\psi_k(\vec{r})$  é em geral escrita na forma:

$$\psi_k(\vec{r}) = \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{R})) u_k(\vec{r}). \quad (3.27)$$

Onde  $u_k(\vec{r})$  é uma função que também possui a periodicidade da rede, ou seja:

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r}). \quad (3.28)$$

O teorema de Bloch é fundamentado na seguinte afirmativa: Os estados do Hamiltoniano podem ser escolhidos de forma que cada função de onda  $\psi$  tem associado um vetor de onda  $\vec{k}$ .

Este teorema demonstra que a simetria de translação do sólido se reflete na função de onda  $\psi$  do cristal e apresenta uma dinâmica regular e periódica, logo seu Hamiltoniano é invariante sob translações.

Entretanto, os cristais perfeitos representam uma minoria dos sólidos reais. Materiais reais sempre apresentam certo grau de desordem, devido à presença de átomos estranhos na rede ou até mesmo distorções. Isto pode modificar bastante as propriedades observadas no material.

O efeito da desordem é sempre quebrar alguma simetria do sistema, então agora não se pode mais lançar mão do teorema de Bloch. Assim é preciso adotar um modelo que trate dos efeitos de desordem.

Em 1958, P. W. Anderson [ANDERSON, 1958] apresentou uma explicação dos efeitos de desordem para diversas estruturas sólidas. Através deste modelo ele mostrou que, na presença de desordem em cristais, a natureza das funções de onda pode mudar de estendidas, como os estados de Bloch, para funções de onda razoavelmente localizadas, centradas nos pontos da rede, que são conhecidas como funções de Wannier. Este modelo é comumente usado para sistemas desordenados.

O Hamiltoniano de tal modelo despreza interação Coulombiana entre os elétrons e introduz um termo cinético que descreve o salto “hopping” dos elétrons entre os sítios vizinhos na presença de um potencial periódico aleatório. O Hamiltoniano de Anderson descrito numa representação de Wannier [JÚNIOR, 2008] é definido por:

$$H = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j} V_{ij} |i\rangle\langle j|, \quad (3.29)$$

$$\langle i|j\rangle = \delta_{i,j},$$

onde no primeiro termo,  $\varepsilon_i$  é a energia do orbital localizado no sítio  $i$  e no segundo termo  $V_{ij} \equiv -H_{ij}$  para  $i \neq j$  é a integral de transferência entre os sítios  $i$  e  $j$ , esta também conhecida como amplitude de *hopping*, ela decresce rapidamente com a distância entre os sítios  $|R_i - R_j|$ . É usual considerar que as integrais de salto só não são nulas entre os sítios vizinhos na rede.

A desordem é introduzida escolhendo-se aleatoriamente as energias  $\varepsilon_i$  dos sítios dentro de um intervalo de largura  $L$  e assumindo alguma função de distribuição para elas.

Outro modelo é o de desordem que considera a introdução de correlações entre as energias dos diferentes sítios da rede [PEREIRA, 2005]. Neste, as energias dos sítios

---

atômicos  $\varepsilon_i$  que vão descrever a paisagem de energia potencial são obtidos do seguinte modo:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{\pi L^2} \sum_j \varepsilon_j e^{-|R_i - R_j|^2 / L^2}, \quad (3.30)$$

no qual  $R_i$  é a posição espacial do sítio  $i$  e  $L$  é o comprimento de correlação da desordem. Assim introduz-se um vínculo entre a energia dos diferentes sítios, de modo que este vínculo será maior quanto menor for a distância entre os sítios  $|R_i - R_j|^2$ , e quanto maior for  $L$ .

### 3.4 O modelo de Correlação Espacial

Um aspecto de grande importância das ligas de semicondutores substitucionais é o caráter flutuante do potencial da liga (*Alloy Potential Fluctuations - APF*). A simetria do cristal e a periodicidade da rede impõem regras de seleção que são obedecidas em cristais “ideais” (com simetria de translação).

De acordo com Parayanthal *et al* [PARAYANTHAL, 1984], o *APF* destrói a invariância translacional, efeito que se manifesta com quebra das usuais regras de seleção Raman em  $\vec{q}_{ph} = 0$  (centro da ZB), isto leva a um alargamento e assimetria dos modos Raman.

Para o GaAsN, os átomos de nitrogênio N substituem alguns átomos de arsênio As, assim a ordem de longo alcance é destruída devido a grande diferença de tamanho entre os átomos de N e As.



Através desta condição, a função de correlação espacial é restrita a uma dimensão finita  $L$  ( $L$  é chamado comprimento de correlação). Os autoestados do fônon já não são mais ondas planas devido à localização, que resulta na quebra da regra de seleção  $\vec{q}_{ph} = 0$  [YU et al, 2001]. A liga introduz APF e, portanto, o modo de correlação torna-se finito originando assim uma relaxação da regra de seleção em  $\vec{q}_{ph} = 0$ .

A relaxação da regra de seleção pode ser expressa como uma função de correlação Gaussiana  $\exp(-2r^2/L^2)$ , e esta tem sido utilizada com sucesso para estimar a desordem estrutural. Portanto, para  $\vec{q}_{ph} \neq 0$  a transição torna-se parcialmente permitida o que contribui para os espectros Raman, causando o alargamento dos picos devido a dispersão do fônon.

Richter *et al* [RICHTER, 1981], propuseram um modelo que explica o efeito de confinamento espacial. A proposição deles foi uma forma de linha Raman que leva em conta a contribuição de fônons com  $\vec{q}_{ph} \neq 0$ . A quebra da regra de seleção proposta anteriormente por Shuker e Gammon [SHUKER, GAMMON, 1970], prevê que tal efeito estaria fundamentado na quebra da invariância translacional do cristal, independente da natureza (fronteiras de um grão, defeitos, etc.).

Conforme o modelo de Richter *et al* [RICHTER, 1981], considera-se a função de onda relativa a um fônon com vetor de onda  $\vec{q}_0$ , propagando-se em um cristal perfeito. Os fônons podem ser descritos por funções de Bloch, que são autofunções do Hamiltoniano de uma única partícula sujeita a um potencial periódico:

$$\phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}). \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}), \quad (3.31)$$

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

Considerando-se que os microcristais dentro dos quais os fônons estão confinados têm formato de esferas de diâmetro  $L$ , tem-se que:

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{q}_0, L) \cdot u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}), \quad (3.32)$$

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot u(\vec{q}_0, \vec{r}),$$

onde  $W(\vec{q}_0, L)$  é a função de confinamento.

Tal função deve levar em conta tanto a geometria do confinamento como a forma de decaimento. O confinamento do fônon irá modificar a função de onda por um fator de atenuação Gaussiana e valor de máxima amplitude  $e^{-1}$  do fônon na fronteira escolhida arbitrariamente, logo:

$$W(\vec{r}, L) = A \cdot \exp\left[\frac{-r^2}{2} / \left(\frac{L}{2}\right)^2\right], \quad (3.33)$$

assim, a amplitude da vibração, torna-se:

$$|\psi'|^2 = A^2 \cdot \exp\left[-r^2 / \left(\frac{L}{2}\right)^2\right], \quad (3.34)$$

isto mostra que  $\psi$  está confinada na região  $|\vec{r}| \leq \frac{L}{2}$ .

Expandindo  $\psi'$  em série de Fourier:

$$\psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int C(\vec{q}_0, \vec{q}) \cdot \exp(i\vec{q}_0 \cdot r) d^3q, \quad (3.35)$$

fazendo-se a transformada inversa de Fourier, obtém-se os coeficientes:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) d^3q. \quad (3.36)$$

Substituindo  $\psi'$  da expressão expressão (3.32) na (3.36) obtém-se:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{AL}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2 (\vec{q} - \vec{q}_0)^2\right]. \quad (3.37)$$

Logo  $\psi'$  e  $\psi$ , não são mais autofunções apenas do vetor de onda  $\vec{q}$  como em (3.31), mas uma superposição de funções de onda com autovetores  $\vec{q}$  centrados em  $\vec{q}_0$ . Conclui-se então que ocorreu uma relaxação da regra de seleção  $\Delta\vec{q} = 0$ , onde  $\vec{q}$  corresponde ao centro da Zona de Brillouin. Assim, a forma da linha Raman é construída por uma superposição de Lorentzianas centradas em  $\omega(\vec{q})$ , ponderada pela incerteza do vetor de onda causado pelo confinamento [AGER III et al, 1991]:

$$I(\omega) \cong \int \frac{|C(0, \vec{q})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q, \quad (3.38)$$

onde  $\vec{q}$  é o vetor de onda expresso em unidades de  $2\pi/a$ , no qual  $a$  é a constante de rede, e  $\Gamma_0$  é a largura de linha a meia altura da banda Raman.

Todas as informações de confinamento das excitações coletivas na rede direta estão contidas na função peso  $C(0, \vec{q})$ , na qual o tipo de decaimento que melhor se adapta é o Gaussiano.

As transições adicionais que contribuem para o espectro Raman têm suas frequências definidas pela relação de dispersão do fônon LO a qual se baseia no modelo da cadeia linear unidimensional.

$$\omega^2(\vec{q}) = A + \{A^2 - B[1 - \cos(\pi q)]\}^{1/2}. \quad (3.39)$$

Normalmente os semicondutores apresentam dispersão negativa próximo ao centro da zona de Brillouin, ou seja, a frequência do fônon diminui em função do número de onda, o que conduz a um deslocamento da posição da linha para baixas frequências (*redshift*).

Para plasmon, a dispersão é positiva próximo ao centro da Zona de Brillouin, e o deslocamento deve ocorrer para altas frequências (*blueshift*). Em ambos os casos o que se observa é a linha assimétrica, alargada e deslocada. À medida que  $L$  diminui, estes efeitos se acentuam.

A intensidade Raman pode ser dada por:

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + \left(\Gamma_0/2\right)^2} \quad (3.40)$$

Richter com seu modelo de correlação espacial tornou possível determinar o comprimento de correlação  $L$  das vibrações de um material [RODRIGUES, 2008].

## 4 AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será abordado o processo de crescimento das amostras e sua estrutura, e também o aparato experimental utilizado para caracterização das mesmas.

### 4.1 Amostras de $GaAs_{1-x}N_x$

Neste trabalho foram investigados quatro conjuntos de amostras da liga  $GaAs_{1-x}N_x$  (~110 nm) crescidas sobre substrato GaAs na direção [001]. Para minimizar que defeitos do substrato se incorporassem ao filme de  $GaAs_{1-x}N_x$  epitaxial, um *buffer* de GaAs foi crescido anteriormente ao crescimento da camada de  $GaAs_{1-x}N_x$ . Tanto o *buffer* quanto o filme de  $GaAs_{1-x}N_x$  foram crescidos a 460°C. Para o crescimento foi utilizada a técnica de Epitaxia por Feixe Químico (*Chemical Beam Epitaxy – CBE*), o equipamento usado para este crescimento foi um reator, modelo Riber 32 pertencente à Universidade de Houston, Texas, Estados Unidos. Para o crescimento foram utilizados precursores dos grupos III e V, como descrito na seção 2.6.1c. O crescimento foi monitorado em tempo real por difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED).

Após crescimento, um conjunto de amostras foi mantido como crescido (amostras denominadas nt) e outros três passaram por diferentes tratamentos térmico. O primeiro conjunto foi tratado termicamente a 830 °C um por 15 segundos (amostras denominada t15s), outro dois conjuntos foram tratados a 500 °C por 15 minutos e 30 minutos. Estas amostras foram nomeadas de t15min e t30min, respectivamente.

Cada conjunto é constituído de seis amostras, com as seguintes concentrações de nitrogênio: 1,44, 1,82, 2,61, 3,05, 3,10, e 3,7%.

---

## 4.2 A Espectroscopia Raman

Para a realização das medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro triplo Jobin Yvon modelo T64000. As medidas foram realizadas na configuração macro-Raman.

O laser de  $Ar^+$  (íon Argônio) sintonizado na linha 488 nm é direcionado por espelhos adequados a um criostato de “dedo” frio, resfriado com fluxo de hélio líquido. As amostras foram fixadas com graxa de silicone, e mantidas em baixa temperatura a 15 K.

A luz espalhada pelas amostras foi coletada por uma lente objetiva, logo após passando por polarizadores e difratadas em 3 redes de difração de 1800 linhas/mm. A luz foi detectada por uma CCD (*Charged Couple Device*), de 2048x512 pixels, resfriada com nitrogênio líquido, mantida a 145 K. O aparato experimental é mostrado na figura a seguir:

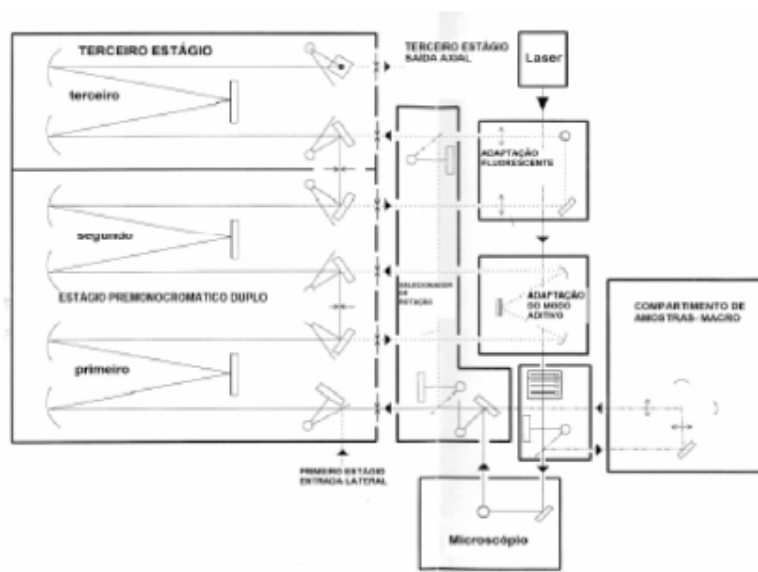


Figura 4.1 Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000

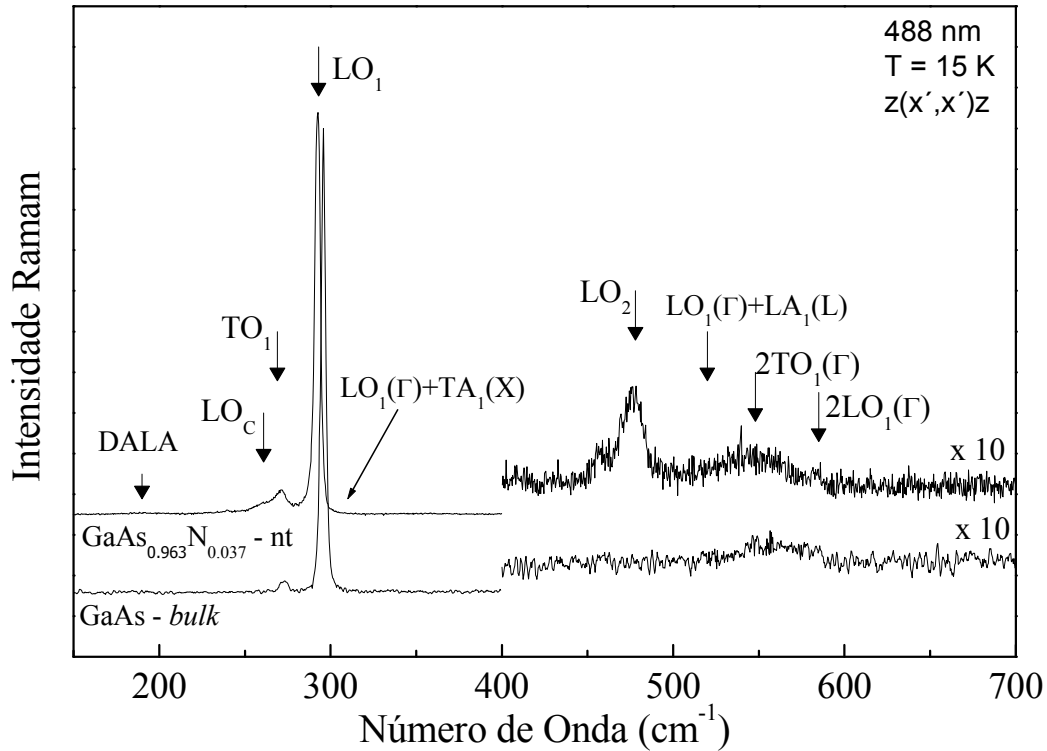
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo se dedicará a apresentar e discutir detalhadamente os resultados das caracterizações por espectroscopia Raman da liga de *GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>* ( $0 < x < 0.037$ ) submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

### 5.1 Efeitos da Composição e do Tratamento Térmico nas Propriedades Vibracionais da Liga de *GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>*

Para efeito de comparação, a Figura 5.1 apresenta os espectros de macro-Raman polarizados do *GaAs-bulk* e da liga *GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>* ( $x = 0,037$ ) obtidos na configuração de espalhamento  $z(x', x') \bar{z}$  à temperatura de 15 K. Aqui,  $z//[001]$  e  $\bar{z}//[00\bar{1}]$  representam as direções à luz incidente e espalhada, enquanto  $x'//[110]$  e  $y'//[1\bar{1}0]$  correspondem as direções de polarização da luz incidente e espalhada.

Verifica-se que o espectro Raman do *GaAs-bulk* consiste de dois picos localizados em  $270 \text{ cm}^{-1}$  e  $295,6 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos fônons TO e LO associados com o centro da zona de Brillouin. De acordo com as regras de seleção, discutidas anteriormente, no espectro Raman do *GaAs*  $[001]$ , obtido na configuração  $z(x', x') \bar{z}$ , somente os fônons LO são permitidos. Sendo, portanto, os fônons TO proibidos. Contudo, neste experimento, um pequeno pico associado ao fônons TO foi observado. A presença do fônons TO pode estar associada ao desvio da configuração de retroespalhamento durante a medida.



**Figura 5.1** – Espectros Raman à temperatura de 15 K, realizados na configuração  $z(x',x')z$  do GaAs-*bulk* e da liga de  $GaAs_{1-0.963}N_{0.037}$ .  $x'//[110]$

O espectro Raman da liga de  $GaAs_{1-0.963}N_{0.037}$  foi obtido nas mesmas condições do GaAs-*bulk*. Observe que o espectro Raman do  $GaAs_{1-0.963}N_{0.037}$ , na região de 150 - 400  $cm^{-1}$ , apresenta características muito similares ao do GaAs-*bulk*.

Entretanto, algumas diferenças básicas podem ser notadas. Estão presentes nesta região espectral dois modos Raman ativos, um mais intenso denominado fônon longitudinal óptico  $LO_1$  e um menos intenso denominado fônon transversal óptico  $TO_1$ . Estes modos apresentam energias vibracionais deslocadas para o vermelho (*redshift*) quando comparadas com as energias vibracionais do GaAs-*bulk*. Além destes fônons, também são observados dois modos menos intensos localizados em 190 e 260  $cm^{-1}$ . A banda larga em 190  $cm^{-1}$  está associada a fônons acústicos ativados por desordem (DALA).



Em amostras com pequenas concentrações de nitrogênio a intensidade da banda DALA é uma indicação do efeito de distorção da rede [MINTAIROV et al, 1997]. A presença de fônons ativados por desordem não significa necessariamente que as regras de seleção dos modos Raman ópticos não foram rigorosamente satisfeitas. Como exemplo toma-se o trabalho realizado por Kawamura *et al* [KAWAMURA, 1972], em que as desordens DALA e DATA foram observadas no espectro Raman da liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , não obstante as regras de seleção da estrutura *zincblende* foram obedecidas. O modo localizado na região  $260\text{ cm}^{-1}$ , denominada  $LO_c$ , surge com a introdução dos átomos de nitrogênio. Foi observado que sua intensidade cresce com o aumento da concentração de N. Tal modo está relacionado ao ordenamento local dos átomos de As e N na rede do  $GaAs_{1-x}N_x$  [SEONG, 2001], (LIU et al, 2006)].

Outra importante diferença a ser notada nos espectros é a maior assimetria do fônon  $LO_1$  da amostra  $GaAs_{1-0.963}N_{0.037}$  quando comparada com a do fônon LO do  $GaAs$ -*bulk*. Voltará a ser discutido este ponto mais adiante.

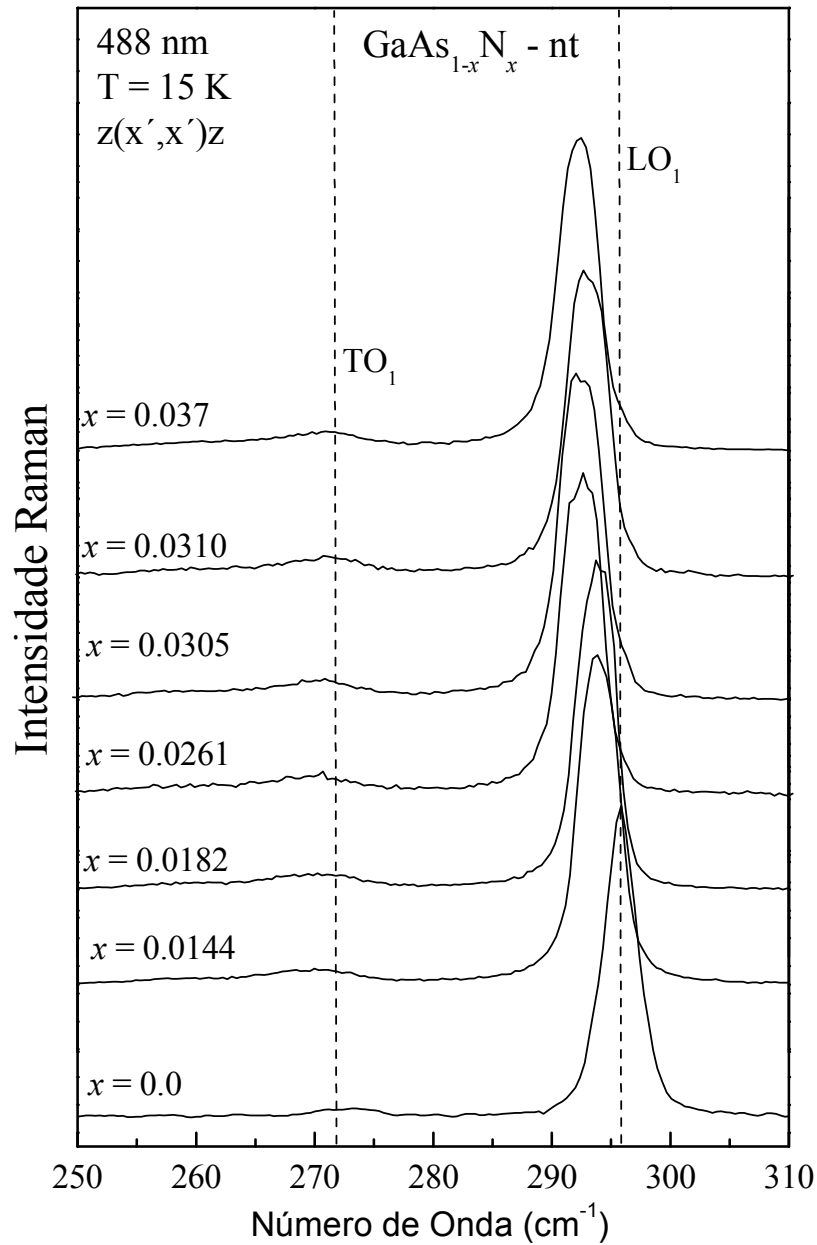
Ao se examinar a região do espectro Raman entre  $400$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  verifica-se a presença de diversos modos vibracionais. Entre estes, se encontram os modos de segunda ordem do GaAs ( $2TO_1$  e  $2LO_1$ ) os quais estão presentes em  $548$  e  $584\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Modos vibracionais originados pela combinação de fônons ópticos do centro da zona de Brillouin ( $\Gamma$ ) com fônons acústicos nas bordas das zonas ( $LO_1(\Gamma) + TA_1(X)$  e  $LO_1(\Gamma) + LA_1(L)$ ) são observados nas regiões de  $311$  e  $521\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além dos modos vibracionais descritos acima, característicos do GaAs, também é observado em  $\sim 475\text{ cm}^{-1}$  um outro modo Raman, aqui denominado  $LO_2$ , também conhecido como modo de vibração local do nitrogênio-NLVM (*nitrogen-induced localized vibration mode*). O surgimento deste modo se deve ao fato de que em baixas con-

---

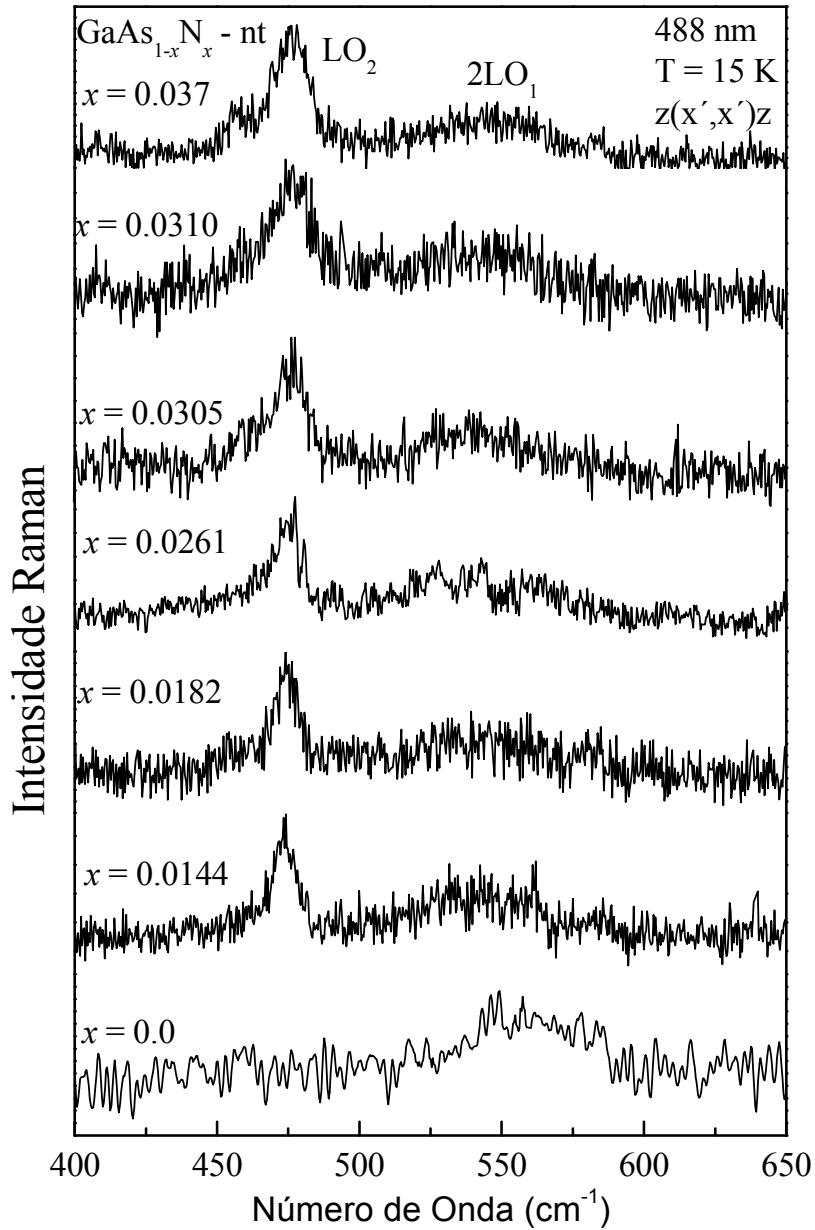
centrações de nitrogênio, ligações de N-Ga sofrem uma deformação elástica devido a incompatibilidade entre os parâmetros de rede do GaAs e do GaN, o que reduz a constante de força efetiva, provocando o surgimento de modos NLVM entre 460 e 480  $\text{cm}^{-1}$ .

Espectros Raman típicos para o  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , sem tratamento térmico (denominadas - nt) com diferentes composições da liga, bem como espectro de uma amostra de referência ( $\text{GaAs-bulk}$ ), todos realizados a temperatura de 15 K, são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3. A Figura 5.2 se restringe a região dos modos ópticos de primeira ordem do tipo-GaAs, enquanto a Figura 5.3 mostra a região do tipo-GaN. Os espectros das amostras tratadas termicamente (denominadas t15s, t15min e t30min – ver Capítulo 4) são semelhantes a estes. Note nas figuras que as energias vibracionais dos modos  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$  se deslocam em direções opostas.

Verifica-se que enquanto a energia vibracional dos fônons  $\text{LO}_1$  sofre um *redshift* os fônons  $\text{LO}_2$  têm suas energias aumentadas com o crescimento da concentração ( $x_{\text{XRD}}$ ) de nitrogênio ( $x_{\text{XRD}}$  – concentração de N medida por difração de Raios-X de alta resolução – HRXRD [(TEIXEIRA, 2008), (COAQUIRA et al, 2008)]. Também é observado na Figura 5.3 que as intensidades integradas dos fônons  $\text{LO}_2$  crescem com o aumento de  $x_{\text{XRD}}$ . A fim de estudar melhor este efeito todos os modos Raman, com exceção do fônon  $\text{LO}_1$  - que será discutido posteriormente-, foram ajustados com curvas Lorentzianas.



**Figura 5.2** – Espectros Raman das amostras de  $GaAs_{1-x}N_x$  - nt, com diferentes concentrações ( $x$ ) de N. Espectros obtidos na região do fônon óptico de primeira ordem do tipo-GaAs, à temperatura de 15 K e na configuração  $z(x',x')\bar{z}$ ,  $x'//[110]$ .

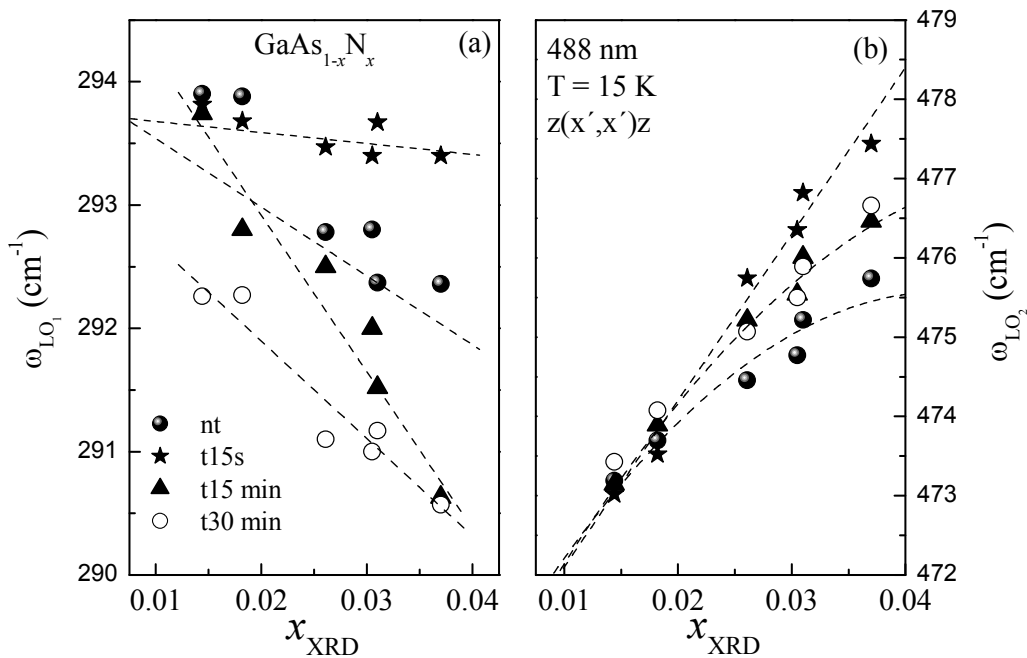


**Figura 5.3** – Espectros Raman das amostras de  $GaAs_{1-x}N_x - nt$  com diferentes concentrações ( $x$ ) de N. Espectros obtidos na região do fônon óptico de segunda ordem do tipo-GaAs, à temperatura de 15 K e na configuração  $z(x', x')z$ ,  $x'//[110]$ .

As Figuras 5.4 (a) e 5.4 (b) mostram a variação das energias vibracionais dos modos  $LO_1$  e  $LO_2$  como função da concentração  $x_{XRD}$  para as amostras de  $GaAs_{1-x}N_x$ , sem tratamento térmico – nt (esferas sólidas), tratadas termicamente com 15 segundos – t15s (estrelas sólidas), tratadas termicamente com 15 minutos – t15min (triângulos sólidos) e 30 minutos – t30min (círculos abertos). Verifica-se na Figura 5.4 (a) um significativo decréscimo da energia vibracional do modo  $LO_1$  com o aumento da concentração de nitrogênio. Averigua-se também que esse deslocamento é menor para as amostras t15s, quando comparados com os *redshift* dos demais conjunto de amostras. Um estudo completo deste fenômeno, para as amostras nt e t15s, foi realizado no trabalho de dissertação de mestrado de Jonathan F. Teixeira [TEIXEIRA, 2008] e na referência [COAQUIRA et al, 2008]. De acordo com estes trabalhos, o sistemático *redshift* observado para os fônons  $LO_1$  e a diferença entre as inclinações da curvas provenientes dos conjuntos de amostras nt e t15s devem-se aos efeitos somados das deformações (*strain*) da rede cristalina, efeitos de liga, presença de dopagem não intencional e quebra da ordem de longo alcance da rede cristalina. Todos estes efeitos têm suas origens na introdução dos átomos de N na rede cristalina do GaAs. Mais detalhes de tais efeitos podem ser encontrados em Jonathan F. Teixeira [TEIXEIRA, 2008] e na referência [COAQUIRA et al, 2008]. Os resultados obtidos para as amostras t15min e t30min são inéditos e serão discutidas neste trabalho.

O aumento da energia vibracional do fônons  $LO_2$  (NLVM), para as amostras nt e t15s, mostrado na Figura 5.3, também foram estudadas nas referências Jonathan F. Teixeira [TEIXEIRA, 2008] e na referência [COAQUIRA et al, 2008]. Os comportamentos observados para as amostras nt e t15s foram explicados em termos da natureza do modo local do fônons  $LO_2$ , uma vez que este modo contabiliza a população de N substi-

tucional, o qual é proporcional a densidade de ligações N-Ga. Ou seja, quanto maior a energia de LO<sub>2</sub> mais ligações N-Ga são esperadas. Deste modo, a derivação do comportamento linear observado para as amostras t15s sugere a presença de pares N-N intersticiais e conseqüentemente um menor número de ligações N-Ga do que o previsto. O comportamento intermediário observado para as amostras t15min e t30min sugere que o número de ligações N-Ga nestas amostras é maior que o encontrado para as amostras nt, entretanto, menor que os das amostras t15s.



**Figura 5.4** – Dependência das frequências vibracionais dos fônons (a) LO<sub>1</sub> e (b) LO<sub>2</sub> em função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ) nas amostras de  $GaAs_{1-x}N_x$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Outro efeito do tratamento térmico pode ser notado na variação da intensidade dos fônons LO<sub>1</sub> e LO<sub>2</sub>. A Figura 5.5 mostra a variação da intensidade dos fônons LO<sub>2</sub> ( $I_{LO_2}$ ) com relação à intensidade dos fônons LO<sub>1</sub> ( $I_{LO_2}/(I_{LO_2} + I_{LO_1})$ ). Observe que as ta-

xas de crescimento da relação  $I_{LO_2}/(I_{LO_2} + I_{LO_1})$  das amostras t15s, t15min e t30min são aproximadamente 4, 3 e 3, respectivamente, vezes maior quando comparadas com as amostras nt. Uma vez que a intensidade integrada da linha Raman é proporcional ao número de osciladores correspondentes, pode-se afirmar que a intensidade integrada do fônon  $LO_1$  ( $I_{LO_1}$ ) na liga de *GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>* é proporcional à quantidade de ligações do tipo As-Ga, ou seja  $(1-x)$ , e a intensidade integrada do fônon  $LO_2$  ( $I_{LO_2}$ ) é proporcional a quantidade de ligações N-Ga ( $x$ ) [(PANPECH et al, 2007), (TABATA et al, 1996)].

Assim, com os resultados mostrados na Figura 5.5 pode-se inferir que a quantidade de N substitucional (N-Ga) é maior para as amostras t15s. Os dados sugerem que as amostras t15min e t30min apresentaram número de ligações N-Ga inferiores aos das amostras t15s.

Como a intensidade integrada da linha Raman é proporcional ao número de osciladores correspondentes, pode-se usar os dados da Figura 5.5 para determinar a quantidade de N nas amostras investigadas. Para isso utiliza-se a relação [PANPECH et al, 2007]:

$$x_{Raman} = \frac{I_{LO_2}}{fI_{LO_1} + I_{LO_2}}, \quad (5.1)$$

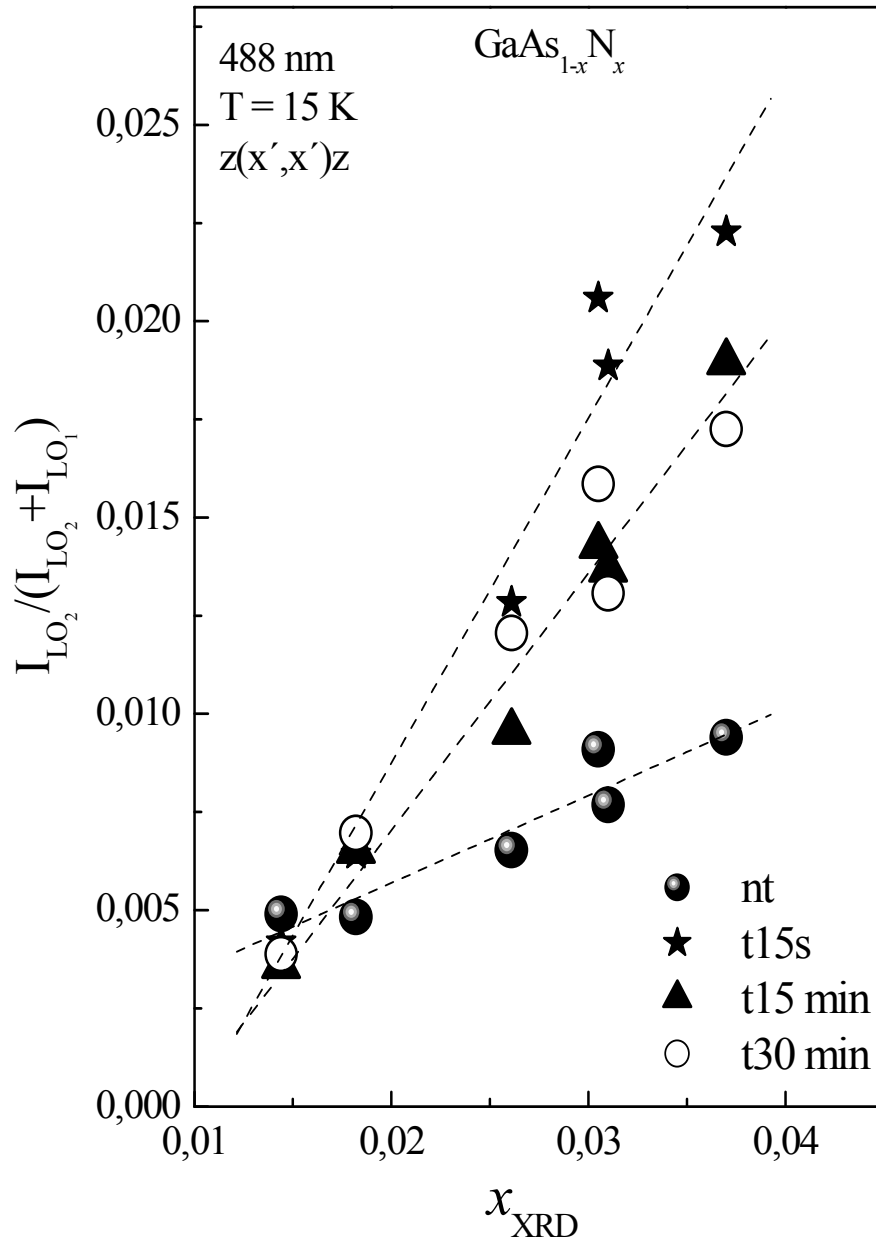
onde  $f$  representa a força de oscilador relativa à vibrações do fônon  $LO_2$  (tipo-GaN) com relação ao fônon  $LO_1$  (tipo-GaAs).

Os valores de  $x_{Raman}$ , obtidos usando a Equação 5.1 como função de  $x_{XRD}$  são mostrados na Figura 5.6. O ajuste linear mostrado em linha tracejada foi obtido com  $f=1,4$  para todos os conjuntos de amostras. Este valor está próximo ao valor de 1,3 obtido em [SEONG et al., 2001]. Infelizmente, devido à dispersão dos pontos, não foi possível diferenciar, entre as amostras aqui investigadas, o efeito do tratamento térmico na quan-

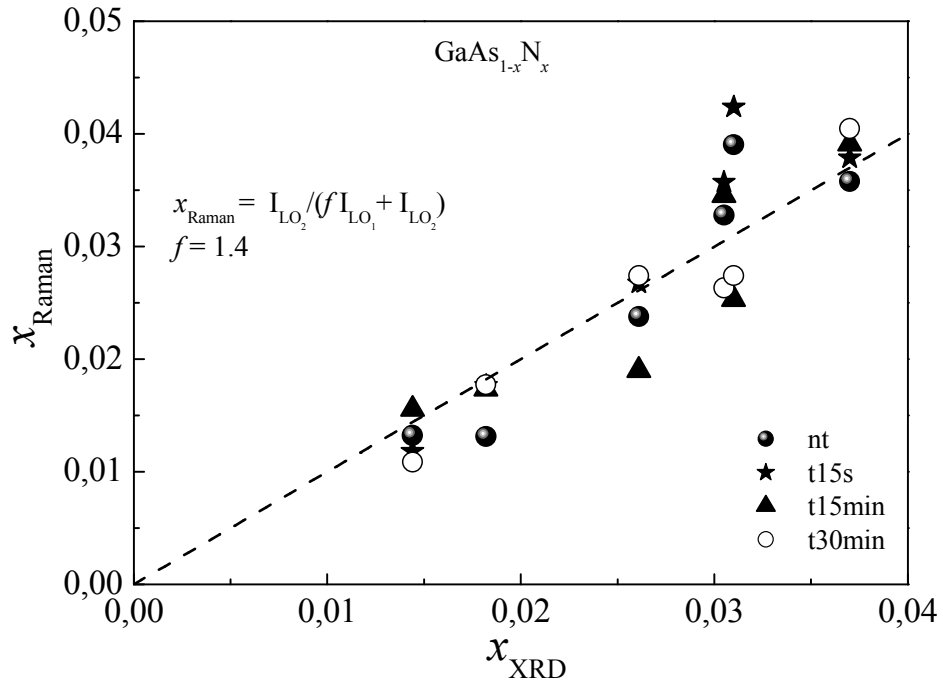
---

tidade de N incorporado. Aparentemente a precisão com que a espectroscopia Raman determina a quantidade de N incorporado é da mesma ordem da obtida por difração de Raios-X de alta resolução.





**Figura 5.5** – Relação entre a taxa  $I_{LO_2} / (I_{LO_2} + I_{LO_1})$  com a concentração de N ( $x_{XRD}$ ) nas amostras de  $GaAs_{1-x}N_x$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos.



**Figura 5.6** – Valores de  $x_{\text{Raman}}$ , calculados usando a Equação 5.1, envolvendo a intensidade integrada dos fônons  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$ , como função da concentração de N ( $x_{\text{XRD}}$ ) nas amostras de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . A curva pontilhada tem inclinação 1.

## 5.2 Efeito da Introdução de N nas Ligas de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ na Desordem e no Comprimento de Correlação Espacial

Por estar sujeita a regras de seleção que se originam da conservação do vetor de onda da luz e do fônon, os quais estão confinados na primeira zona de Brillouin, a espectroscopia Raman de um cristal impõe restrições que são consequências diretas da existência de translação da rede como elemento de simetria.

Quando um material é composto por regiões onde a simetria é quebrada ocorre um relaxamento das regras de seleção em  $q = 0$  e modos vibracionais inicialmente proibidos no espectro tornam-se ativo no espalhamento Raman. Além do mais, a maneira pela qual esta quebra de simetria afeta a forma de linha nos espectros depende dos detalhes físicos do confinamento dos modos vibracionais na região estudada. Assim uma forma de se avaliar o efeito da desordem da rede é estudar o seu os efeitos no espectro Raman.

Como relatado na seção 3.2, para um cristal de GaAs perfeito, orientado na direção [001], é esperado que na configuração  $z(x',x')\bar{z}$  somente o fônon LO esteja presente no espectro Raman. Já na configuração  $z(x',y')\bar{z}$  não é esperado qualquer pico Raman. Deste modo, a existência ou não de fônons ativos nos espectros são evidências direta do grau de desordem do cristal investigado.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os espectros Raman, obtidos nas configurações  $z(x',x')\bar{z}$  e  $z(x',y')\bar{z}$ , das amostras nt e t15s, respectivamente. Os espectros das amostras t15min e t30min, não mostradas aqui, apresentaram características semelhantes.

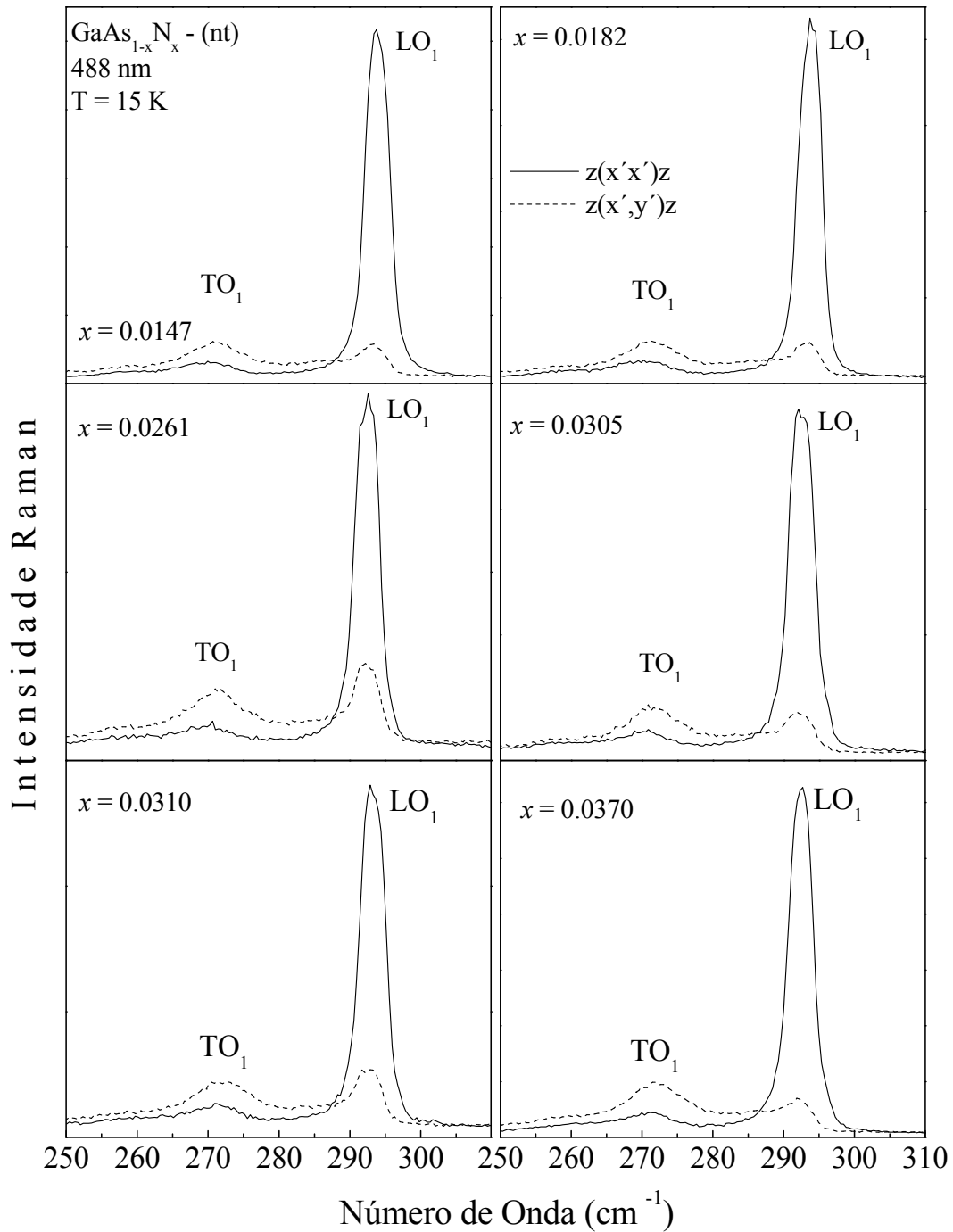
Observe que, apesar de se verificar a presença de fônons LO e TO em todos os espectros e em ambas as configurações de medida, é correto afirmar que as regras de seleção são parcialmente satisfeitas. Uma vez que na configuração cruzada ( $z(x',y')\bar{z}$ ) a intensidade dos fônons LO e TO são muito menores que na configuração paralela ( $z(x',x')\bar{z}$ ).

Contudo, pode-se notar que nos espectros das amostras t15s a intensidade do fônon TO com relação ao fônon LO é mais pronunciada. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 5.9 onde são mostrados as razões de intensidade  $I_{TO1}/I_{LO1}$ , de todas as amostras, como função da quantidade de N. Uma vez que na configuração

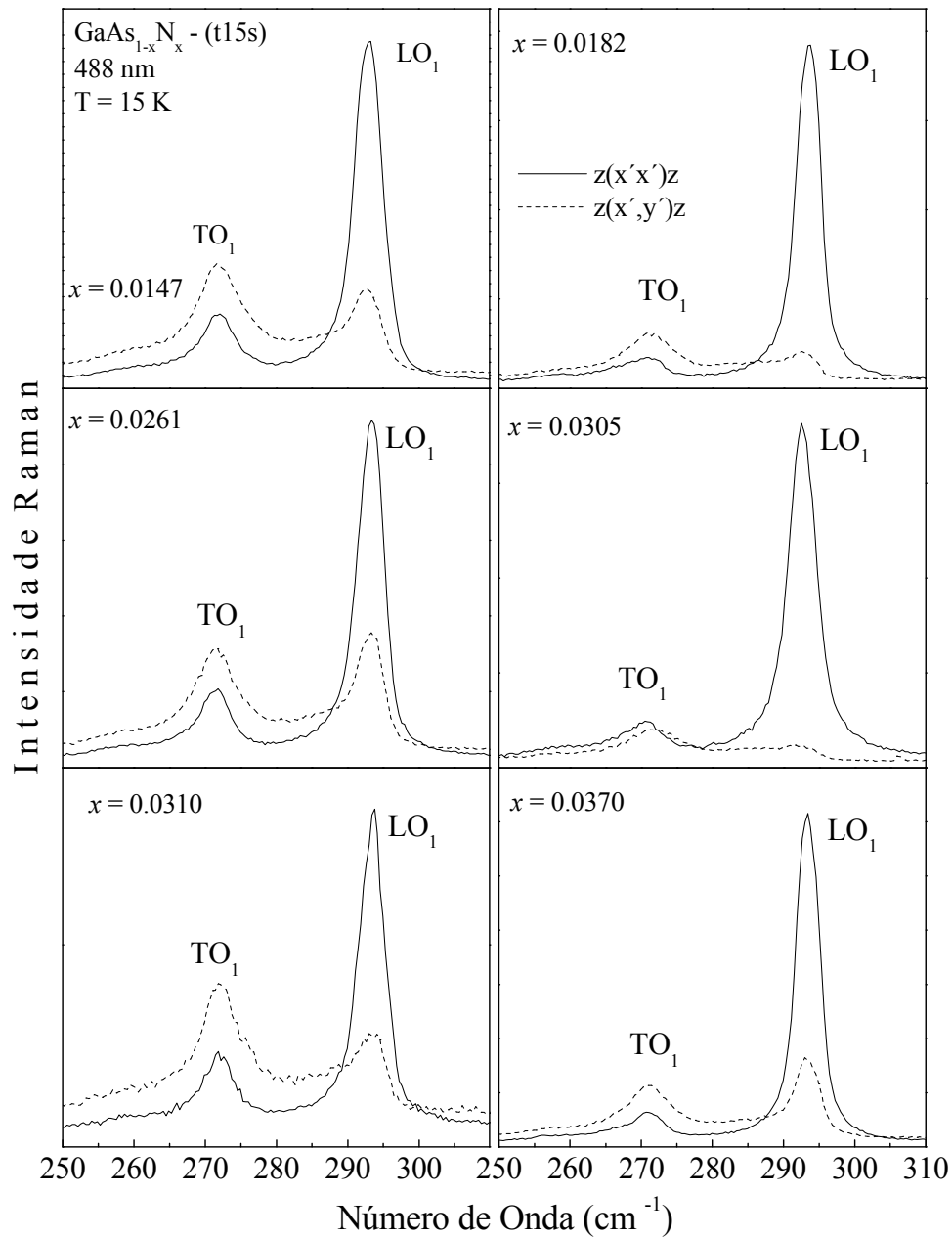
---

$z(x',x')\bar{z}$  o modo TO é proibido, o seu aparecimento no espectro é uma evidência direta da relaxação das regras de seleção provocada pela desordem. Ou seja, de acordo com os resultados mostrados na Figura 5.9, como é esperado, o grau de desordem cresce com o aumento da quantidade de N incorporado.

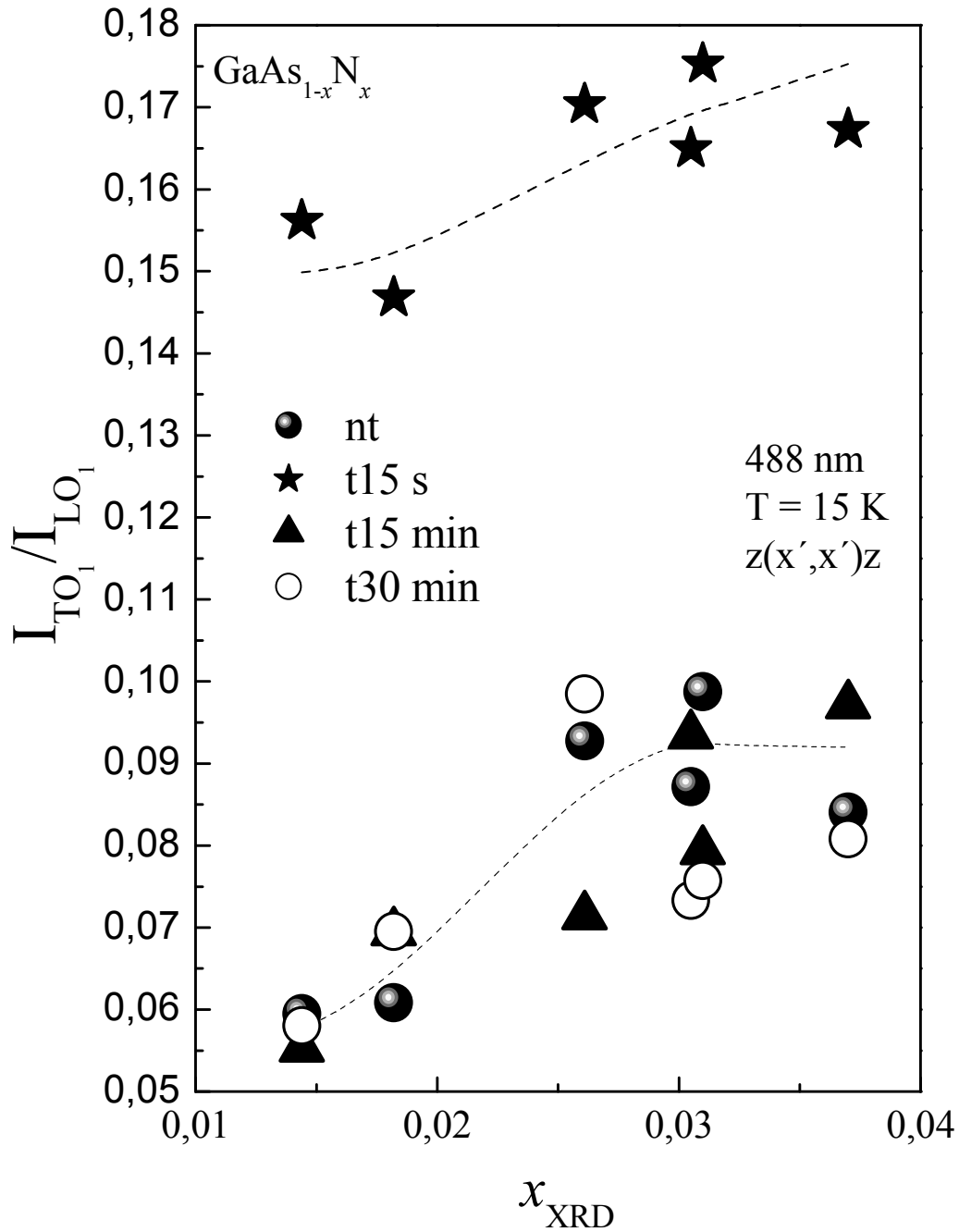
Todavia, a amostra t15s apresenta um comportamento inesperado, uma vez que mostrou uma relação  $I_{TO_1}/I_{LO_1}$  muito maior que a mesma relação das demais. Este resultado sugere que o grau de desordem nestas amostras cresceu com o tratamento térmico de 15 segundos.



**Figura 5.7** – Espectros Raman das amostras de  $GaAs_{1-x}N_x$  - nt, com diferentes concentrações de N, obtidos à temperatura de 15 K nas configurações  $z(x',x')\bar{z}$  e  $z(x',y')\bar{z}$ ,  $x'//[110]$  e  $y'//[\bar{1}10]$ .



**Figura 5.8** – Espectros Raman das amostras de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  - t15s, com diferentes concentrações de N, obtidos à temperatura de 15 K nas configurações  $z(x',x')\bar{z}$  e  $z(x',y')\bar{z}$ ,  $x'//[110]$  e  $y'//[1\bar{1}0]$ .



**Figura 5.9** – Razão entre as intensidades fônons óptica  $TO_1$  ( $I_{TO_1}$ ) e  $LO_1$  ( $I_{LO_1}$ ) como função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ) das amostras de  $GaAs_{1-x}N_x$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Os efeitos da desordem na estrutura cristalina podem ser melhor avaliados usando o Modelo de Correlação Espacial (ver seção 3.4). O grau de desordem é estimado quantitativamente em termos do comprimento de correlação  $L$  do fônon, o qual corresponde ao tamanho da região de confinamento do fônon por microcristais ou por desordem. Como discutido na Seção 3.4 a intensidade Raman pode ser escrito como:

$$I(\omega) = I_0 \int_0^1 \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (5.2)$$

onde  $q$  é expresso em unidades de  $2\pi/a$ ,  $a$  é a constante de rede e  $\Gamma_0$  é a largura da linha do fônon LO do GaAs-*bulk*. A relação de dispersão dos fônons LO  $\omega(q)$  pode ser obtida pela modelo da cadeia linear unidimensional, e é dada por:

$$\omega^2(q) = A + \{A^2 - B[1 - \cos(\pi q)]\}^{1/2}, \quad (5.3)$$

onde para o GaAs-*bulk*  $A = \frac{dC_{11}(m+M)}{mM} = 4.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  e  $B = 4(dC_{11})^2 mM = 47.11 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$ . Onde  $d$  é a distância entre os dois diferentes átomos de massas  $m$  e  $M$  e  $C_{11}$  é a constante elástica. No presente caso o valor de  $B$  foi mantido constante. Entretanto, para se levar em conta os efeitos das diferentes concentrações de N na liga de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (stress, dopagen etc.) os valores de  $A$  foram obtidos dos ajustes.

A Figura 5.10 mostra os ajustes, usando as Equações 5.2 e 5.3, da forma de linha Raman dos fônons LO do GaAs-*bulk* e das amostras t15s. Nestes ajustes o comprimento de correlação  $L$  e o valor de  $A$  foram obtidos como parâmetros de ajustes. Na figura, os dados experimentais e os espectros calculados são mostrados em círculos abertos e em linhas contínuas, respectivamente. Os valores de  $L$  e  $A$ , obtidos por meio dos ajustes, são mostrados nas Figuras 5.11 (a) e (b), respectivamente. Os valores de  $L$  (Figura 5.11 (a)) encontrados para as ligas de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> usadas neste trabalho são compatíveis

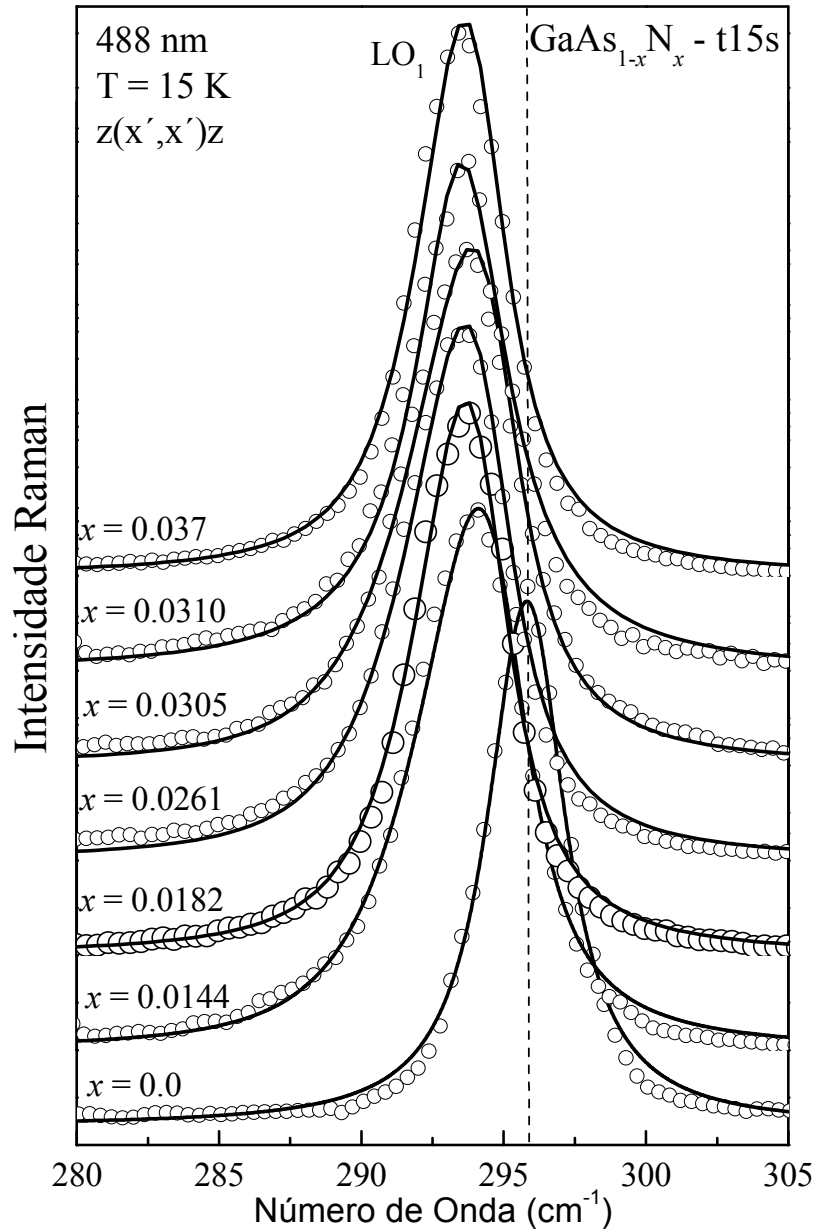


com os valores de  $L$  da referência [LIU et al, 2006]. O comprimento de correlação do  $GaAs$ -*bulk* foi de  $4.9a$ , próximo ao valor de  $4.75a$  encontrado em [YU et al, 2001]. Note que, como esperado, o comprimento de correlação  $L$  das amostras nt, t15min e t30min diminuem com o aumento da quantidade de N incorporado. Uma vez que  $L$  pode ser fisicamente interpretado como a dimensão média do fônon LO confinado, o qual decresce com o aumento da concentração de nitrogênio na liga de  $GaAs_{1-x}N_x$ , pode-se concluir que, de acordo com os dados da Figura 5.11, a ordem de longo alcance nestas estruturas diminuem com o aumento de N.

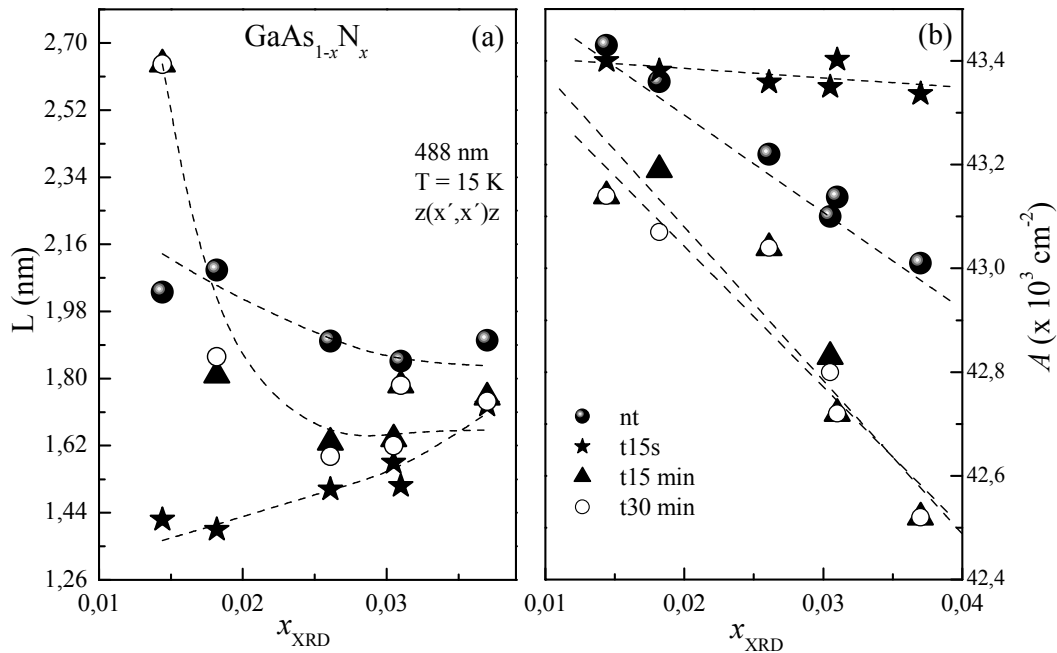
Como também sugerido na Figura 5.11, os menores valores de  $L$ , observados para as amostras t15s quando comparados com os valores obtidos para as demais amostras, evidenciam que estas estruturas apresentam grau de desordem superior aos verificados para as amostras nt, t15min e t30min.

Contudo, contrariando as expectativa, o comportamento crescente de  $L$  com  $x_{XRD}$ , observado para as amostras t15s mostra que nestas amostras o grau de desordem teve uma leve diminuição com o aumento de N.

Note da Figura 5.11 (b) que o comportamento do parâmetro  $A$  como função de  $x_{XRD}$  é similar os comportamento de  $\omega(LO_1)$  mostrado na Figura 5.4(a).



**Figura 5.10** – Espectros Raman das amostras de  $GaAs_{1-x}N_x - t15s$ , com diferentes concentrações de N ( $x_{XRD}$ ) (círculos abertos). As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos por meio das Equações 5.2 e 5.3.



**Figura 5.11** – Dependência do comprimento de correlação  $L$  (a) e do parâmetro  $A$  (b) das ligas de  $GaAs_{1-x}N_x$  - nt, t15s, t15min e t30min como função da concentração de N ( $x_{XRD}$ ). As linhas pontilhadas são guias para os olhos

### 5.3 Efeitos da Anarmonicidade Induzida por Temperatura.

Mudanças nas propriedades vibracionais devido ao aumento da temperatura manifestam-se por meio da diminuição da frequência do fônon, alargamento e forma de linha e, decréscimo de sua intensidade. Existem dois processos que induz a variação do tempo de vida do fônon óptico em ligas ternárias [LIU et al, 2006]: um é o efeito anarmônico do fônon com a temperatura, resultando na diminuição da energia vibracional e o outro é a desordem composicional da liga. Para estudar estes efeitos foram realizados espectros Raman, em função da temperatura, de duas amostras ( $GaAs_{-bulk}$  e  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$ ).

A Figura 5.12 mostra os espectros Raman da amostra  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$  obtidos em temperaturas que variaram de 15 K a 300K. Espectros Raman do GaAs-*bulk*, não mostrados aqui, realizados no mesmo intervalo de temperatura apresentaram comportamentos semelhantes. Os espectros mostram evidências de que com a elevação da temperatura de medida aumenta-se a largura de linha e a assimetria do fônon  $LO_1$ , e diminui sua energia vibracional.

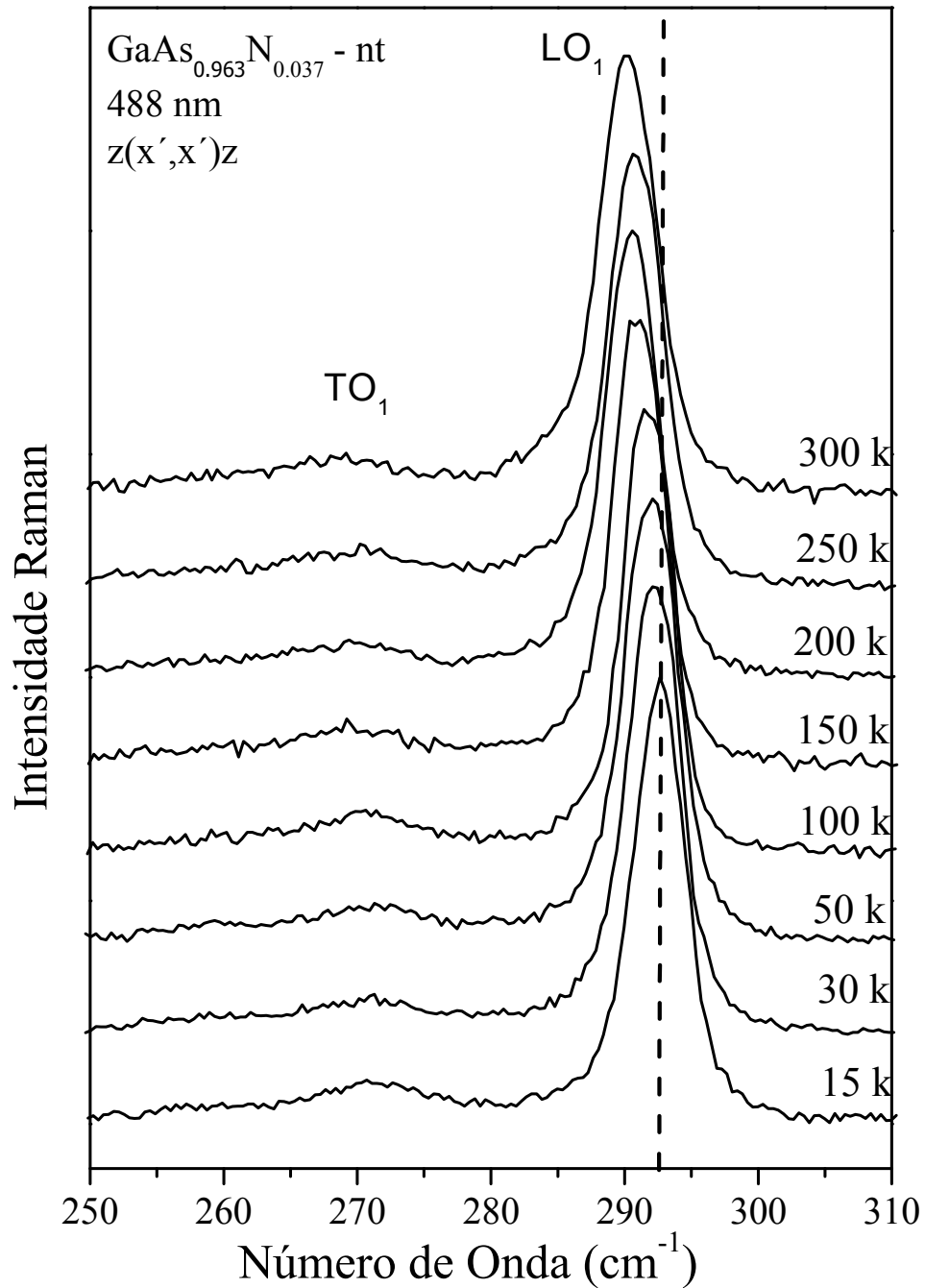


Figura 5.12 – Espectros Raman das amostras de  $GaAs_{1-0,963}N_{0,037}$  - nt, medidos em diferentes temperaturas

Como dito anteriormente, a dependência dos modos Raman de sólidos com a temperatura são causadas pela soma de dois efeitos. Primeiro, o efeito anarmônico que leva a um decaimento da forte interação do fônon óptico em duas ou três interações mais fracas de fônons acústicos. Segundo, a interação elétron-fônon que causa mudanças nas auto-energias dos elétrons nos fônons e vice-versa [LIU et al, 2006]. A parte anarmônica corresponde à expansão ou dilatação do cristal devido à contribuições anarmônicas na energia potencial harmônica do cristal. Nos espectros Raman de primeira ordem esses efeitos causam uma diminuição da frequência e um alargamento da linha do fônon óptico com o aumento da temperatura da rede.

De acordo com o trabalho de Balkanski *et al* [BALKANSKI et al, 1983], a dependência da temperatura na frequência e na largura de linha dos fônons LO no centro da zona de Brillouin podem ser escritas como [LIU et al, 2006]:

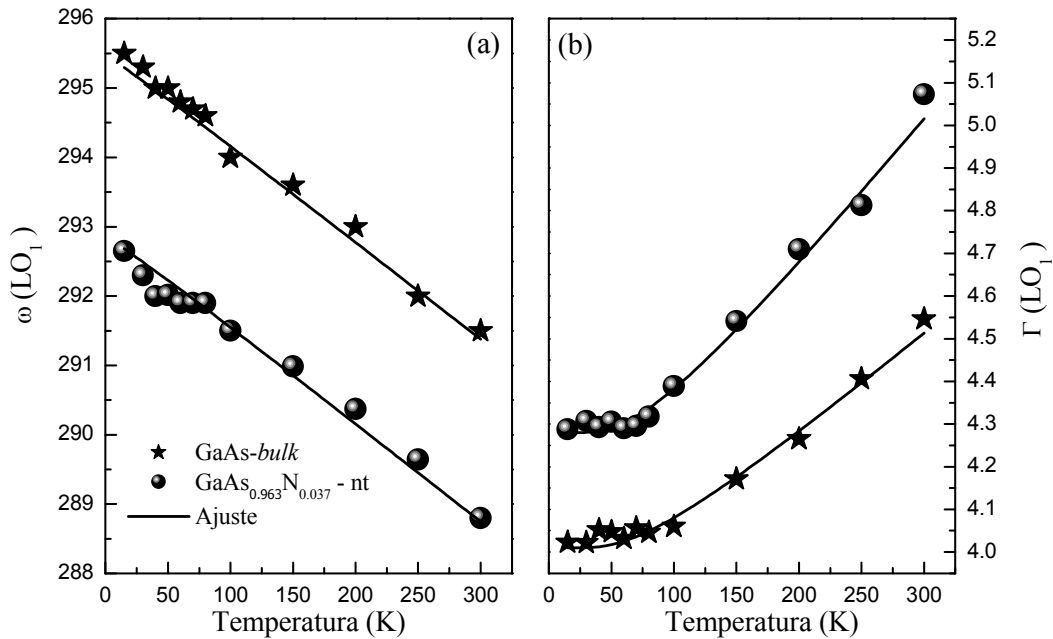
$$\omega(T) = \omega_0 + CT + A_2 \left( 1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega_0/2k_B T) - 1} \right), \quad (5.4)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A_1 \left( 1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega_0/2k_B T) - 1} \right), \quad (5.5)$$

onde  $\Gamma_0$  e  $\omega_0$  são, respectivamente, a intrínseca largura da linha e a frequência do fônon LO<sub>1</sub> e  $A_1$  e  $A_2$  são as constantes anarmônicas.  $CT$  é a contribuição de expansão térmica, sendo que, de acordo com B. Jusserand *et al* [JUSSERAND, 1981],  $C = -1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para o fônon LO<sub>1</sub> do GaAs.

A Figura 5.13 mostra a energia e a largura de linha dos fônons LO do GaAs-*bulk* e da amostra  $\text{GaAs}_{0,963}\text{N}_{0,037}$  com função da temperatura de medida. As linhas contínuas são os melhores ajustes dos dados obtidas usando as Equações 5.4 e 5.5. Os parâmetros de ajustes ou as constantes anarmônicas das amostras de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  são apresentadas na

Tabela 5.1. Estes valores são compatíveis aos encontrados por [LIU et al, 2006]: A partir da análise desta tabela pode-se verificar que as constantes anarmônicas cúbicas  $A_1$  e  $A_2$  do  $GaAs_{1-x}N_x$  são superiores as encontradas para o  $GaAs$ -*bulk*.



**Figura 5.13** – Dependência das frequências vibracionais (a) e da largura de linha (b) dos fônons  $LO_1$  obtidos das amostras  $GaAs$ -*bulk* (estrelas) e da liga  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$  (esferas) como função da temperatura de medida. As linhas contínuas mostram os melhores ajustes obtidos a partir das Equações 5.4 e 5.5.

Teoricamente tanto a temperatura quanto a desordem contribuem para a anarmonicidade. A desordem na liga  $GaAs_{1-x}N_x$  aumenta com concentração de nitrogênio, e também com a densidade de estados de fônons. Isto resulta na majoração da probabilidade de espalhamento inelástico (anarmônico) entre fônons e átomos substitucionais. Desta forma, a contribuição da anarmonicidade devido à desordem composicional será dominante para altas temperaturas (como visto na Figura 5.13).

Além do mais, os valores das constantes de anarmonicidade crescem com o aumento composicional de desordem no  $GaAs_{1-x}N_x$ . É também observado que os efeitos de anarmonicidade permanecem mesmo em baixas temperaturas com o aumento da desordem composicional. Estas mudanças são mais pronunciadas do que os efeitos da temperatura.

**Tabela 5.1** - Melhores valores das constantes de anarmonicidades cúbicas obtidas dos ajustes dos dados experimentais dos fônons LO do  $GaAs$ -*bulk* e  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$

$GaAs_{1-x}N_x$	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_2$ (cm <sup>-1</sup> )
$x = 0$	295,6	3,75	0,26	-0,11
$x = 0,037$	293,0	3,90	0,38	-0,12

A análise do alargamento da linha Raman pode ser usada para estimar o tempo de vida do fônon óptico de primeira ordem no centro da zona de Brillouin. A maior contribuição para o tempo de vida do fônon vem do decaimento anarmônico em fônons de mais baixas energias, correspondendo a tempos de decaimento  $\tau_{anarmônico}$  e do espalhamento elástico devido a desordem ( $\tau_{elástico}$ ) [FUCHS et al, 1991].

Neste caso, o primeiro termo da Equação 5.5,  $\Gamma_0$  corresponde a  $1/2\pi\tau_{elástico}$  ( $= \Gamma_0$ ) e o segundo termo da mesma equação corresponde a  $1/2\pi\tau_{anarmônico} \{= A_1[1 + 2/(\exp(\hbar\omega_0/2k_B T) - 1)]\}$ . Assim, o tempo de vida do fônon pode ser dado por:

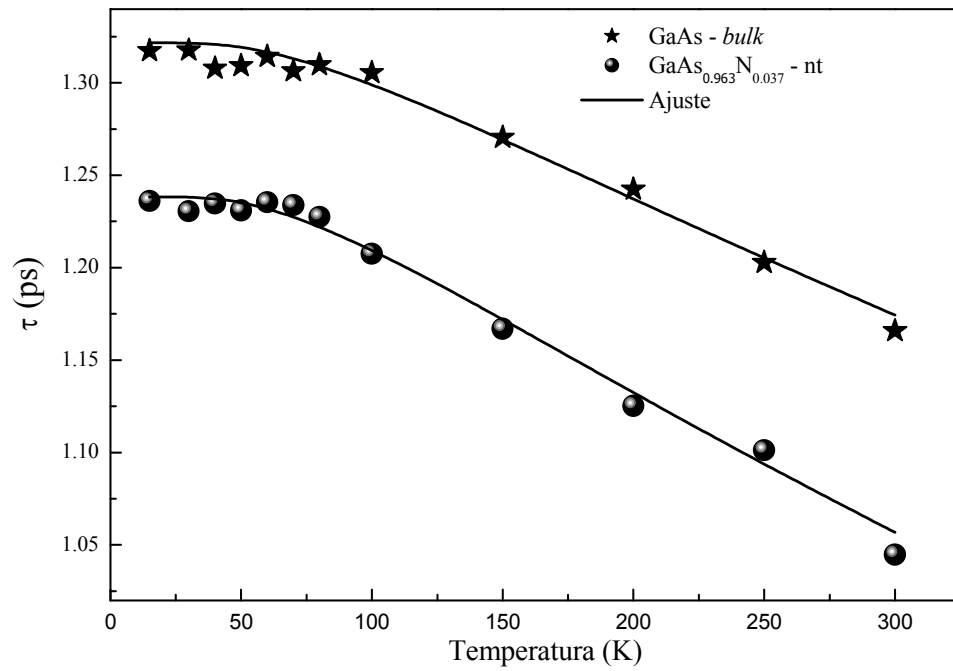
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{elástico}} + \frac{1}{\tau_{anarmônico}} \quad (5.6)$$

Tomando as larguras de linha dos espectros Raman das amostras  $GaAs$ -*bulk* e  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$  - nt, o tempo de vida do fônon óptico pode ser calculado da relação de

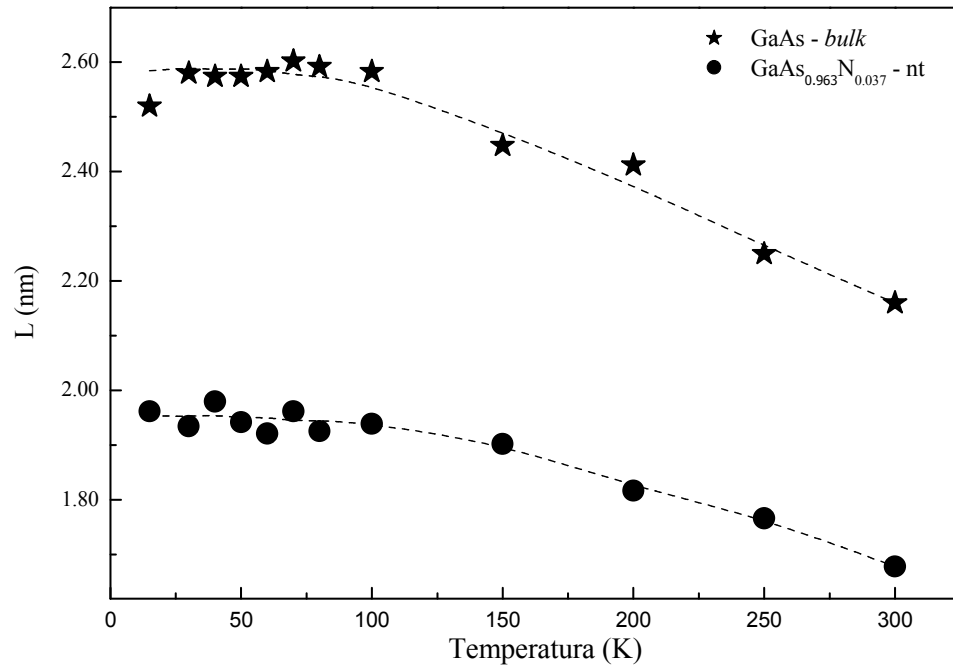


incerteza  $1/\tau = \Delta E/\hbar$ , onde  $\Delta E$  é a largura de linha do fônon LO. A Figura 5.14 mostra os valores obtidos para os tempo de vida dos fônons LO do GaAs-*bulk* e da liga *GaAs<sub>0,963</sub>N<sub>0,037</sub>* como função da temperatura. As linhas solidas são os melhores ajustes com as componentes de decaimento elástico e anarmônico descritos na Equação 5.6. Observe na Figura 5.14 que os tempos de vida do GaAs-*bulk* e da liga *GaAs<sub>0,963</sub>N<sub>0,037</sub>* decrescem com o aumento da temperatura e que o tempo de vida da liga de *GaAs<sub>0,963</sub>N<sub>0,037</sub>* é inferior ao do GaAs-*bulk*. Estes resultados indicam que o efeito da anarmonicidade devido ao aumento da temperatura e da desordem composicional reduz os tempos dos fônons ópticos do material, fazendo com que as fortes interações dos fônons ópticos decaírem em interações mais fracas de fônons acústicos. De acordo com Klemens [KLEMENS, 1966] os fônons ópticos decaem em fônons acústicos longitudinais (LA) ou transversais (TA).

Para finalizar, são mostrados na Figura 5.15 a dependência do comprimento de correlação  $L$  obtidos do GaAs-*bulk* (estrelas) e da liga *GaAs<sub>0,963</sub>N<sub>0,037</sub>* (esferas) como função da temperatura. Novamente, os resultados indicam que tanto o aumento da temperatura e da desordem composicional reduz comprimento de correlação das amostras investigadas.



**Figura 5.14** - Dependência dos tempos de vida dos fônons ópticos LO obtidos para amostras GaAs-*bulk* (estrelas) e da liga GaAs<sub>0.963</sub>N<sub>0.037</sub> (esferas) como função da temperatura. As linhas contínuas mostram os melhores ajustes obtidos a partir da relação de incerteza  $1/\tau = \Delta E/\hbar$ .



**Figura 5.15** - Dependência dos comprimentos de correlação  $L$  obtidos do  $GaAs$ -*bulk* (estrelas) e da liga  $GaAs_{0,963}N_{0,037}$  (esferas) como função da temperatura. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

---

## 6 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foi estudado o efeito da introdução de nitrogênio e da variação da temperatura das amostras nas propriedades vibracionais de filmes de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  crescidos por CBE sobre substrato de GaAs [001]. As concentrações de nitrogênio ( $x_{\text{XRD}}$ ) foram determinadas por difração de Raios-X de alta resolução e variaram de  $0,014 \leq x \leq 0,037$ .

No estudo foram utilizados 4 conjuntos de amostras. Três tratados termicamente e um mantido como crescido. Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman polarizado em temperaturas que variaram de 15 a 300 K.

Os espectros Raman, a temperatura de 15 K, sob a configuração de espalhamento  $z(x', x') \bar{z}$ , mostraram que *GaAs-bulk*, usado como referência, apresenta dois modos vibracionais Raman de primeira ordem característicos do GaAs - modos longitudinais e transversais ópticos (denominados  $\text{LO}_1$  e  $\text{TO}_1$ ). Estes modos estão localizados em 295,6 e  $270 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Foi observado na região de segunda ordem a presença de uma fraca banda em  $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$  associada ao fônon  $2\text{LO}_1$  do GaAs. A presença do modo  $\text{TO}_1$ , proibido na geometria  $z(x', x') \bar{z}$ , pode estar relacionado à configuração de quase-*backscattering* empregada neste trabalho. Para as amostras de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , foram observados, além dos modos LO e TO, modos vibracionais extras, associados a fônons provenientes de pontos fora do centro da zona de Brillouin e a fônons associados ao modo vibracionais locais do nitrogênio ( $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$  - nomeado de  $\text{LO}_2$ ).

Constatou-se que a intensidade do modo  $LO_2$  cresce linearmente com o aumento da concentração de nitrogênio e que a taxa de crescimento é muito maior para as amostras t15s quando comparadas com as mostras nt. As amostras t15min e t30min apresentaram taxas de crescimento intermediárias aos outros dois conjuntos.

Os dados também mostraram que, em todas as amostras investigadas, a concentração de N determinadas por espectroscopia Raman ( $x_{Raman}$ ) exhibe um comportamento linear com  $x_{XRD}$ . Demonstrando que a espectroscopia Raman pode ser usada para determinar a concentração de N incorporado nas ligas de  $GaAs_{1-x}N_x$  com precisão comparável a difração de Raios X de alta resolução.

Os espectros Raman indicaram que enquanto os modos  $LO_1$  sofrem um *redshift* com o aumento de N, as energias vibracionais dos modos  $LO_2$  sofrem *blueshift*. Foi verificado que o *redshift* dos modos  $LO_1$  é maior para as amostras tratadas termicamente com 15 e 30 minutos, enquanto o *blueshift* dos modos  $LO_2$  é maior para as amostras t15s. Estes comportamentos estão associados à substituição de N intersticial por N substitucional, promovido pelo tratamento térmico.

O aumento da razão das intensidades TO/LO e a presença de fônons fora do centro da zona de Brillouin com o aumento da concentração de N foram interpretados como sendo efeitos provocados pela desordem composicional induzida pela introdução de N. Verificou-se ainda que esta desordem é maior nas amostras t15s, quando comparadas com as demais. Este resultado foi confirmado pelas medidas de comprimento de correlação ( $L$ ) em função de  $x_{XRD}$ , deduzidos a partir da assimetria e da largura de linha do fônon  $LO_1$ . No entanto, diferentemente do esperado verificou-se o comprimento de correlação obtido para as amostras t15s cresce com o aumento de N.

Os efeitos da anarmonicidade devido a temperatura e a desordem da composição da liga de  $GaAs_{1-x}N_x$  também foram investigados neste trabalho. Os resultados indicam que a anarmonicidade torna-se maior com a introdução de N e com o aumento da temperatura. Também foi constatado que o tempo de vida do fônon  $LO_1$  decresce com o aumento da temperatura e da concentração de nitrogênio. O aumento da largura de linha e o *redshift* observado para os fônons  $LO_1$ , bem como a diminuição do tempo de vida são claramente motivadas pela adição de átomos de N na liga  $GaAs_{1-x}N_x$ .

## 6.1 Perspectivas e trabalhos Futuros

- Estudo detalhado dos espectros de fotoluminescência
- Estudo da introdução de N na difusão de portadores foto gerados

*Referências*

- AGER III, J. W. et al. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B*, v.43, n.8, p. 6491-6499, 1991.
- ANDERSON, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.* v. 109, n. 5, p. 1492, 1958.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F. ; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B*, v. 28, n. 4, p. 1928-1934, 1983.
- BEAUDRY, J. N. et al. Compositional dependence of the elastic constants of dilute  $GaAs_{1-x}N_x$  alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 101, p.113507, 2007.
- BETTINI, J. **Crescimento epitaxial de  $InGa_{1-x}P_x$  sobre GaAs pela Técnica de Epitaxia por Feixe Químico (CBE)**. 1997. 77f. Dissertação (Mestrado Física), Instituto de Física “Gleb Wataghin” - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1997.
- BOSI, M.; PELOSI, C. The Potential of III-V Semiconductors as Terrestrial Photovoltaic Devices *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, v. 15, n.1, p. 51–68, 2006
- BOUARISSA, N. et al. *Matter. Sci. Eng.*,B, v. 100 p. 280, 2003.
- CHEN, N.F. et al. Effects of point defects on lattice parameters of semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 54, n. 12 p. 8516-8521, 1996.
- COAQUIRA, J. A. H. et al. Effects of high-temperature annealing on the optical phonons and nitrogen local vibrational modes in  $GaAs_{1-x}N_x$  epilayers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 93, n. 25, p. 252105, 2008.
- FAN, W.J. et al. Determination of nitrogen composition in  $GaN_xAs_{1-x}$  epilayer on GaAs. *J. Cryst. Growth*, v.268 p.470-474, 2004.

- FUCHS, H.D. et al. Anharmonic decay time, isotopic scattering time, and inhomogeneous line broadening of optical phonons in  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$ , and natural Ge crystals. *Phys. Rev. B*, v. 44, n. 16, p. 8633-8642, 1991.
- HARRIS, J. S. Jr. GaInNAs long-wavelength lasers: progress and challenges. *Semicond. Sci. Technol.*, v. 17, n. 8, p. 880-891, 2002
- JUSSERAND, B; SAPRIEL, J. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  epitaxial layers. *Phys. Rev. B*, v. 24, n. 12, p. 7194-7205, 1981.
- KAWAMURA, H.; TSU. R.; ESAKI, L. Disorder-Activated Acoustic Mode in Raman Spectrum of  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ . *Phys. Rev. Lett.*, v.29, n. 20, p. 1397-1400, 1972.
- KLEMENS, P. G. Anharmonic Decay of Optical Phonons. *Phys. Rev.*, v. 148, n.2 p. 845-849, 1966.
- KUECH, T. F. et al. Dependence of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  band edge on alloy composition based on the absolute measurement of  $x$ . *J. Appl. Phys. Lett.*, v. 51, n. 7, p. 505-507, 1987.
- LIU, H. F. et al. Raman scattering probe of anharmonic effects due to temperature and compositional disorder in  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ . *J. Appl. Phys.*, v. 99, n.10, p. 103503, 2006.
- MINTAIROV, A. M. et al. Ordering effects in Raman spectra of coherently strained  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . *Phys. Rev. B*, v. 56, n. 24, p. 15836-15841, 1997.
- PANPECH, P. et al. Correlation between Raman intensity of the n-related local vibrational mode and n content in GaAsN strained layers grown by MOVPE. *J. of Crystal Growth*, v. 298, p. 107-110, 2007.
- PARAYANTHAL, P.; POLLAK, F. H. Raman scattering in alloy semiconductors: "spatial correlation" model. *Phys. Rev. Lett.*, v. 52, n.20, p. 1822-1825, 1984.



- PAVPLOV, P. V. **Física del Estado Sólido**. Traducido del ruso por el ingeniero Antonio Molina García. Impreso en la URSS. Traducción al español. Moscú: Editorial Mir, 1987.
- PEREIRA, A. L. C. **Destino dos Estados Estendidos e Origem dos Estados Localizados no Regime Hall Quântico**. 2005. 121f. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física “Gleb Wataghin” - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- POZINA, G. et al. Properties of molecular-beam epitaxy-grown GaNAs from optical spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, v. 84, n. 7, p. 3830-3834, 1998.
- REASON, M. et al. Stress evolution in GaAsN alloy films. *J. Appl. Phys.*, v. 97, n. 10, p. 103523, 2005.
- REZENDE, S. M. et al. **Materiais e Dispositivos eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- RICHTER, H. WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communnications*. v. 39, p. 625-629, 1981.
- RODRIGUES, A. de G. Interação plasmon-fônon  $LO$  em superredes semicondutoras. 2008. 70f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- SEONG, M. J.; MASCARENHAS, A.; GEISZ, J. F.  $\Gamma$ -X-L mixed symmetry of nitrogen-induced states in  $GaAs_{1-x}N_x$  probed by resonant Raman scattering. *Appl. Phys. Lett*, v. 79, n. 9, p. 1297-1299, 2001.
- SHAN, W. et al. Strain effects on excitonic transitions in GaN: Deformation potentials, *Phys. Rev. B*, v. 54, n. 19, p. 13460-13463, 1997.
- SHUKER, R.; GAMMON, R. W. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.* v. 25, n. 4, p. 222-225, 1970.

SILVA JÚNIOR, M. P. da. **Percolação Quântica em Cadeias Diluídas com Acoplamentos de Longo-Alcance**. 2008. 50f. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

TABATA, A. et al. Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers. *J. Appl. Phys.*, v. 79, n. 8, p. 4137-4140, 1996.

TEXEIRA, J. F. **Estudos de Filmes Finos de  $GaAs_{1-x}N_x$ /GaAs por Espectroscopia Raman e de Fotoluminescência**. 2008. 98f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília. 2008.

TOIVONEN, J. **Growth and properties of GaAsN structures**. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki University of Technology, Helsinki. 2003.

WEYERS, M. et al. Red Shift of Photoluminescence and Absorption in dilute GaAsN Alloy Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 31, n. 7, p. L853-L855, 1992.

WU, J.; SHAN, W.; WALUKIEWICZ, W. Band anticrossing in highly mismatched III–V semiconductor alloys. *Semicond. Sci. Technol.* V. 17, p. 860–869, 2002.

YU, G. Y. et al. Raman scattering study of a GaAsN epitaxial layer. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.4, n. 6, p. 581-584, 2001.