

ESTUDI ESPECTROSCÒPIC DE LES  
TRANSICIONS ELECTRÒNIQUES I DELS  
MODES DE VIBRACIÓ DEL  
SEMICONDUCTOR TERNARI GaInP  
PARCIALMENT ORDENAT

TESI DOCTORAL  
Francesc Alsina i Sureda  
Bellaterra, Desembre de 1995

**ESTUDI ESPECTROSCÒPIC DE LES  
TRANSICIONS ELECTRÒNIQUES I DELS  
MODES DE VIBRACIÓ DEL  
SEMICONDUCTOR TERNARI GaInP  
PARCIALMENT ORDENAT**

**TESI**

per a l'obtenció del grau de

**DOCTOR EN CIÈNCIES FÍSiques**

presentada a

**LA FACULTAD DE CIÈNCIES**

de la

**UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA**

per

**En Francesc Alsina i Sureda**

**i dirigida pels doctors**

**Jordi Pascual i Gainza**

**i**

**Miquel Garriga i Bacardi**

**Bellaterra, Decembre de 1995**


# Índex

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>1</b>
1.1	Models basats en l'equilibri termodinàmic d'estructures en tres dimensions . . . . .	4
1.1.1	Model clàssic . . . . .	4
1.1.2	Model estructural . . . . .	5
1.1.3	Ordenament a curt abast: clustering i anticlustering .	11
1.1.4	Efectes qualitius del creixement epitaxial . . . . .	12
1.1.5	Sumari . . . . .	17
1.2	Observació d'ordenament espontani en compostos isovalents III-V . . . . .	17
1.3	Estabilitat superficial i dinàmica de l'ordenament . . . . .	21
1.3.1	Energia a la superfície . . . . .	21
1.3.2	Possibles mecanismes per fixar la fase ordenada . . .	24
<b>2</b>	<b>Ordenament CuPt en aliatges GaInP</b>	<b>26</b>
2.1	Característiques del creixement . . . . .	26
2.2	Estudi per Microscòpi Electrònic de Transmissió . . . . .	28
2.3	Difracció de Raigs X . . . . .	33
2.4	L'estructura CuPt . . . . .	34
2.5	Aliatge parcialment ordenat amb acord de xarxa amb un substrat (001) . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Propietats òptiques i transicions interbanda</b>	<b>46</b>
3.1	Teoria microscòpica de la funció dielèctrica . . . . .	46
3.2	Punts crítics: expansions parabòliques locals . . . . .	48
3.3	Canvis induïts per una pertorbació: efectes de la tensió sobre l'estructura de bandes . . . . .	51
3.3.1	Transició $E_0$ . . . . .	53
3.3.2	Transició $E_1$ . . . . .	55
3.4	Model Tight-Binding de càlcul de bandes . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Efectes de l'ordenament en el gap fonamental</b>	<b>60</b>
4.1	Efectes en les propietats optoelectròniques . . . . .	60

4.2	Resultats experimentals . . . . .	63
4.3	Transició $E_0$ : dependència amb l'ordre . . . . .	69
4.4	Transició $E_0$ : dependència amb l'ordre i la tensió epitaxial . . . . .	80
4.5	Intensitats de les transicions . . . . .	83
<b>5</b>	<b>EHipsometria</b>	<b>93</b>
5.1	Polarització de la llum . . . . .	93
5.2	Principi de la mesura . . . . .	95
5.3	Determinació de les propietats òptiques d'un material . . . . .	97
5.3.1	Introducció . . . . .	97
5.3.2	Propagació d'una ona plana en medis anisòtrops homogenis . . . . .	98
5.3.3	Modes propis de propagació . . . . .	101
5.3.4	Coefficients complexos de reflexió . . . . .	102
5.3.5	Solucions de casos especials . . . . .	103
5.4	EHipsometria amb element giratori . . . . .	109
5.4.1	EHipsòmetre amb analitzador giratori . . . . .	110
5.4.2	EHipsòmetre amb polaritzador giratori . . . . .	112
5.5	Obtenció de la funció dielèctrica . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Anisotropia òptica per sobre del gap fonamental</b>	<b>115</b>
6.1	A propòsit de la mesura . . . . .	115
6.2	Aliatge GaInP desordenat . . . . .	115
6.2.1	Espectre en un model isòtrop de dues fases . . . . .	117
6.2.2	Transicions interbanda . . . . .	117
6.3	Mesures en mostres amb dues variants ordenades . . . . .	125
6.4	Mesures en mostres amb una sola variant ordenada . . . . .	131
6.5	Estudi de la transició $E_1$ en l'estructura CuPt . . . . .	135
6.6	Intensitat de les transicions . . . . .	146
6.7	Mesures amb $\beta$ variable . . . . .	152
<b>7</b>	<b>Modes polars en el compost ordenat</b>	<b>158</b>
7.1	Vibracions de la xarxa en el centre de zona del GaInP <sub>2</sub> . . . . .	159
7.2	Resultats experimentals . . . . .	160
7.3	Tensors Raman en el grup $C_{3v}$ . . . . .	167
7.4	Dispersió Raman en un cristall uniaxial ( $C_{3v}$ ) . . . . .	171
7.4.1	Eficiència de la dispersió Raman . . . . .	175
7.5	Discussió . . . . .	178
<b>8</b>	<b>Conclusions</b>	<b>181</b>



<b>A</b>		<b>184</b>
A.1	Teoria de l'elasticitat . . . . .	184
A.2	Simetria d'inversió temporal . . . . .	187
<b>B</b>	<b>Solucions aproximades de les equacions d'el·lipsometria en mitjans anisotrops</b>	<b>192</b>
<b>C</b>	<b>Caracterització òptica: tècniques i equips</b>	<b>195</b>
C.1	Fotoluminiscència i Reflectivitat . . . . .	195
C.2	Equips emprats . . . . .	197

  
 Universitat Autònoma de Barcelona  
 Biblioteca General  
 E-08193 Bellaterra (Barcelona), Espanya

# Capítol 1

## Introducció

Els compostos semiconductors ternaris i quaternaris III-V s'han mostrat importants per a una àmplia sèrie d'aplicacions en l'optoelectrònica, com ara emissors de llum (làsers i díodes), detectors, cèl·lules fotovoltaïques ... En l'elecció dels materials constituents d'un determinat dispositiu a més de les condicions determinades pel propi dispositiu (per exemple la longitud d'ona d'emissió i l'índex de refracció en un emissor de llum) hi ha la limitació de la complexitat del creixement d'estructures multicapes. El creixement de les diferents capes s'ha de realitzar de manera de limitar les distorsions que poguessin donar lloc a defectes que degradessin el funcionament òptic o elèctric del dispositiu. El creixement epitaxial de materials amb constant de xarxa pràcticament idèntica compleix aquesta exigència. Cal dir però, que les actuals tècniques de creixement han obert tot un camp d'estudi centrat en les heteroestructures amb desacord de xarxa.

La majoria d'aquests compostos cristal·litza en una estructura zinc-blenda (veure la Fig. 1.1) formada per dues subxarxes f.c.c., una composta d'ions del grup III i l'altra composta d'ions del grup V, desplaçades una respecte de l'altra per  $a_0\sqrt{3}/4$  al llarg de la direcció  $\langle 111 \rangle$  on  $a_0$  és el paràmetre de xarxa. En un principi es pensava que aquests aliatges ternaris o quaternaris formaven exclusivament fases desordenades, o sigui, amb els ions corresponents als grups III i V disposats aleatòriament en les seves respectives subxarxes. A mitjans de la dècada dels anys vuitanta es suggerí teòricament i s'evidencià experimentalment la possibilitat d'obtenir desviacions respecte aquest desordre perfecte en forma de, o bé, ordenament a curt abast, en el qual es produeix un agrupament d'ions a petita escala, o bé, ordenament a llarg abast amb la repetició periòdica a gran escala d'una de les possibles unitats tetraèdriques (veure la Fig. 1.1).

Pràcticament tots els aliatges III-V, amb condicions de creixement apropiades, presenten fases ordenades. Mentre que la majoria d'aquests aliat-

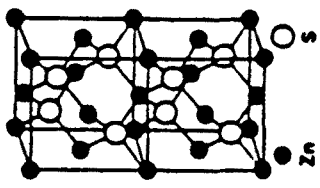
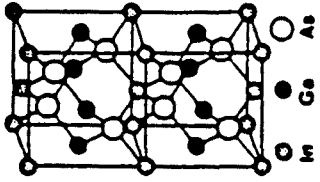
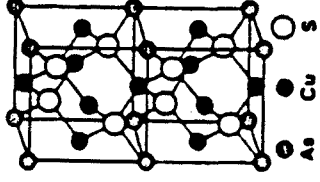
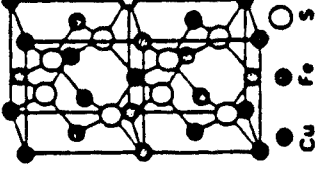
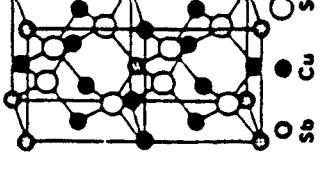
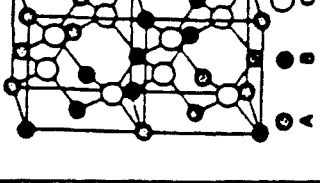
Vector	(0,0,0)		(0,0,1)		(2,0,1)		(1,1,1)	
	Zinc-Blenda	Tetragonal	Luzonita	Calcopirita	Famatita	Trigonal		
Nom	Zinc-Blenda	Tetragonal	Luzonita	Calcopirita	Famatita	Trigonal		
Fòrmula	$n=0,4;AC$	$n=2;ABC_2$	$n=1,3;A_3BC_4$	$n=2;ABC_2$	$n=1,3;A_3BC_4$	$n=2;ABC_2$		
								

Fig. 1.1: Cinc possibles estructures ordenades i l'estructura zinc-blenda per a un compost ternari  $A_nB_{4-n}C_4$ .

ges ordenats formen compostos tipus  $ABC_2$  en una o més de les estructures CuPt, CuAu i/o calcopirita, alguns s'ordenen de la forma  $A_3BC_4$  en l'estructura famatita o luzonita. L'ordenament afecta les propietats físiques del compost, com ara les propietats òptiques degut al canvi de les energies dels estats electrònics, les elèctriques i les de transport per la influència que té el desordre en un aliatge en la mobilitat dels portadors en el semiconductor. Aquests efectes de l'ordenament tenen implicacions tecnològiques com ara: la varició del llindar d'emissió dels lasers, o l'aplicació en dispositius d'alta velocitat.

L'aliatge  $Ga_{0.5}In_{0.5}P$  que és un material que creix amb acord de malla en substrats GaAs és de gran interès pel seu gap directe força gran (entorn de 2 eV) que el fa aplicable en lasers [1, 2], diodes emetent en el visible [3] i cel·lules solars d'alta eficiència [4]. Com veurem en els successius capítols, l'aliatge GaInP s'ordena espontàniament en una estructura CuPt, donant lloc a efectes observables a l'estructura de bandes electrònica i també en els estats de vibració de la xarxa.

En aquest primer capítol donarem una visió general del fenomen de l'ordenament espontani i els intents que s'han realitzat per explicar-ne la seva presència. El segon capítol l'hem dedicat a la descripció de les característiques de creixement de les mostres que s'analitzen en aquest treball, i en l'estudi estructural i morfològic d'aquestes mitjançant tècniques de raigs X i de microscòpia electrònica. Per finalitzar aquest capítol es descriurà l'estructura CuPt, la disposició que s'assumeix que tenen els ions a la xarxa i finalment, introduïrem l'anomenat paràmetre d'ordre que descriu l'ordenament parcial.

El tercer capítol és introductori a l'estudi de les propietats òptiques del material i la relació d'aquestes amb l'estructura electrònica de bandes. Exposem breument les variacions que introdueix una pertorbació en el Hamiltonià dels electrons de la banda de valència i de la banda de conducció, en reduir la simetria d'aquest. El capítol quart està dedicat als canvis que l'ordenament provoca en el gap fonamental. Amb fotoluminiscència i reflectivitat estudiem els efectes de reducció del gap fonamental i de trencament dels estats del màxim de la banda de valència i els correlacionem quantitativament amb l'ordenament present a la mostra. Per acabar, es mostra l'anisotropia de les transicions i es realitza un estudi de les intensitats.

L'exposició continua amb l'estudi de les transicions electròniques per sobre del gap fonamental. Abans, però, s'explica amb cert detall (capítol 5) el principi de la mesura en el·lipsometria espectral, que és el mètode emprat experimentalment, i es fa un recordatori de la teoria de la propagació de



la llum en medis anisòtrops. Seguidament, ens centrem en les mesures d'el·lipsometria que ens permeten seguir l'evolució de la transició  $E_1$  amb l'ordre (capítol 6).

Per acabar, es mostra com l'espectroscòpia Raman permet observar efectes de la reducció de simetria en les vibracions de la xarxa (capítol 7).

## 1.1 Models basats en l'equilibri termodinàmic d'estructures en tres dimensions

Històricament, pel fet que inicialment l'obtenció de compostos III-V, a partir de combinacions binàries, es realitzés amb tècniques que mantenen situacions properes a l'equilibri termodinàmic, tan per materials massius (tècniques de "melt") com per materials epitaxials (LPE o VPE), els criteris d'estabilització d'aquests materials es desenvoluparen en termes de l'estabilitat d'estructures tridimensionals.

### 1.1.1 Model clàssic

- Els models termodinàmics clàssics pels aliatges caracteritzen la seva energia per un sol paràmetre d'interacció [5]. L'entalpia de formació dels aliatges III-V, definida respecte els constituents binaris purs com

$$\Delta H_{mix}(x) = H(A_x B_{1-x} C) - x H(AC) - (1-x) H(BC) \quad (1.1)$$

es pot escriure de la forma  $\Omega x(1-x)$ , on  $\Omega$  és el "paràmetre d'interacció".

- En tots els casos examinats es troba una entalpia  $\Delta H_{mix}$  positiva ( $\Omega > 0$ ). Així s'assumí que la interacció entre els constituents que formen l'aliatge és repulsiu. L'origen d'aquesta repulsió s'identifica amb l'energia elàstica associada amb l'empaquetament d'una xarxa amb àtoms de grandàries diferents i es demostra que  $\Omega$  depèn exponencialment del desacord de xarxa entre els constituents binaris:

$$\Omega \sim \left[ \frac{a_{AC} - a_{BC}}{\langle a \rangle} \right]^\lambda$$

amb  $\lambda > 0$  i  $\Omega > 0$ . Aquest fet donava peu a assenyalar que els aliatges ternaris de semiconductors tipus III-V no podien exhibir ordre tant a curt com a llarg abast.

En aquest model els diagrames de fase estan caracteritzats per un gap de miscibilitat dins del qual el sistema no és estable. La línia de separació que marca el límit d'estabilitat de l'aliatge i la separació de fases, depèn de la temperatura i es denomina límit spinodal.

### Objeccions al model clàssic

Un tractament fenomenològic amb absència de graus de llibertat de configuració microscòpica ( $2^N$  arranjaments diferents dels àtoms A i B en les N posicions de la xarxa) no distingeix, energèticament, dues fases diferents a la mateixa composició i a la mateixa temperatura. Ara bé, les configuracions microscòpiques dels àtoms A i B poden ser "químicament" molt diferents — compartint les mateixes propietats elàstiques— i presentar diferents valors per l'entalpia. Els graus de llibertat deguts a les possibles configuracions constitueixen camins addicionals per assolir l'equilibri termodinàmic i afectar els límits d'una fase, per exemple la temperatura de la transició ordre-desordre. Així, la reacció de desordre per a un compost ordenat  $ABC$ ,  $ABC \rightarrow A_{0.5}B_{0.5}C$  pot aconseguir-se a través d'una varietat d'entorns locals tots consistents amb la composició macroscòpica de l'aliatge  $x = 0.5$ , per exemple amb un 100 % de  $A_2B_2$ , o proporcions iguals de  $(A_3B + AB_3)$  —*clustering*— o  $(A_4 + B_4)$  —*anticlustering*— entorn de C. El model continu falla, doncs, en reconèixer el rol central que té la temperatura en el control de la població de *clusters* (*anticlusters*) malgrat que l'energia macroscòpica de l'aliatge depèn de manera important de les proporcions relatives en què es troben aquests.

#### 1.1.2 Model estructural

En realitat l'entalpia de formació reflecteix "una competició" entre forces atractives i repulsives, el balanç de les quals és diferent entre fases ordenades i desordenades d'un mateix sistema, d'aquí que  $\Delta(H) > 0$  pot ser consistent amb ordenament i *anticlustering* (per exemple).

Considerem les  $2^N$  configuracions possibles dels àtoms A i B en una xarxa de N punts. Podem caracteritzar cada configuració  $\sigma$  pel seu excés d'entalpia  $\Delta H(\sigma, \phi)$ , referit a un nombre equivalent d'àtoms A i B en els seus respectius equilibris (sòlids AC i BC purs). Aquí  $\phi$  és el paràmetre de xarxa per a un bulk. Un aliatge amb una composició  $x$  fixa i a temperatura  $T$  pot presentar diferents fases  $\gamma$ ; per exemple, una estructura ordenada o una fase desordenada, cadascuna caracteritzada per una mitjana  $\langle \Delta H(\sigma, \phi) \rangle_\gamma$  sobre les configuracions  $\sigma$  que es produeixen a la fase  $\gamma$ . Dins de les aproximacions del mètode de variació de *clusters* (CVM) [6] la mitjana estadística sobre les energies dels cinc arranjaments possibles  $A_{4-n}B_nC_4$  ( $n=0-4$ ), per

a la fase  $\gamma$  és

$$\Delta H_\gamma(x, T) = \langle \Delta H(\sigma, \phi) \rangle_\gamma = \sum_{n=0}^4 P_n(\gamma, x, T) \Delta H(n, \phi) \quad (1.2)$$

on  $P_n$  és la probabilitat efectiva de trobar el *cluster*  $n$ .

### A. Compostos ordenats

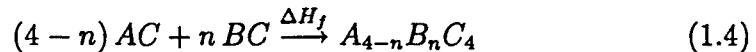
Una estructura ordenada consta d'un sol arranjament local dels àtoms  $A$  i  $B$ ,  $A_{4-n}B_nC_4$ , repetit translacionalment al llarg de tota la xarxa.

- Per  $n = 0$  i  $n = 4$  s'obté l'estructura convencional zinc-blenda ( $F\bar{4}3m$ ).
- Per  $n = 2$  tenim:
  1. La xarxa tetragonal senzilla ( $P\bar{4}m2$  amb una xarxa catiònica CuAu), ( $CA$ ).
  2. L'estructura tipus CuFeS<sub>2</sub> calcopirita ( $I\bar{4}2d$ ), ( $CH$ ).
  3. La xarxa trigonal ( $R3m$ , amb subxarxa catiònica CuPt), ( $CP$ ).
- Per  $n = 1$  i  $3$  tenim:
  1. L'estructura tipus Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> luzonita ( $P\bar{4}3m$ ).
  2. L'estructura tipus Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> famatita ( $I\bar{4}m$  amb subxarxa catiònica Al<sub>3</sub>Ti).

Per a cada fase ordenada  $n$ , es defineix l'excés d'entalpia respecte els compostos binaris constituents en equilibri com

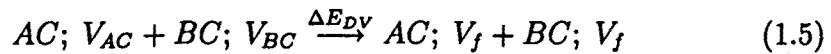
$$\Delta H_f^{(n)} = E_{A_{4-n}B_nC_4} - \left( \frac{4-n}{4} E_{AC} + \frac{n}{4} E_{BC} \right) \quad (1.3)$$

El procés



es pot dividir en tres [7]:

*Primer*, la compressió o dilatació dels compostos purs  $AC$  i  $BC$  des dels seus respectius volums en equilibri  $V_A$  i  $V_B$  (o si es vol, des dels respectius paràmetres de xarxa d'equilibri  $a_{AC}^0$  i  $a_{BC}^0$ ) al volum en equilibri  $V_f$  del compost ordenat ( $a_{eq}$ ):

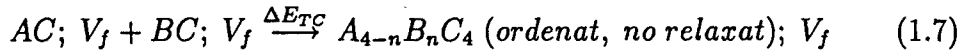


invertint una energia (que denominarem de deformació del volum)

$$\Delta E_{DV}(V_f) = [H_{AC}(V_f) - H_{AC}(V_{AC})] + [H_{BC}(V_f) - H_{BC}(V_{BC})] \quad (1.6)$$

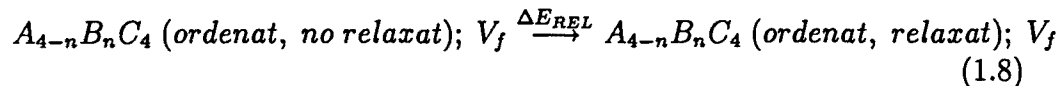
Aquesta energia és nul·la quan els constituents estan en acord de xarxa ( $V_{AC} = V_{BC} = V_f$ ) i és positiva (afavoreix la separació de fases) en el cas contrari. Donat que els volums de les cel·les cúbiques en equilibri per a les diferents estructures són força similars [8],  $\Delta E_{DV}$  gairebé no depèn de l'estructura.

Segon, combinar  $AC$  i  $BC$  al volum final  $V_f$  per formar l'estructura ordenada en la seva forma ideal no relaxada



En aquesta "reacció" es forma una estructura que és combinació d'àtoms diferents de manera que és d'esperar que hi hagi una transferència de càrrega, hibriditzacions i d'altres efectes d'estructura de bandes, que poden bé disminuir, bé augmentar l'energia del compost respecte dels binaris. L'energia emprada  $\Delta E_{TC}$  (energia de transferència de càrrega) és més aviat petita i independent del volum [8].

Tercer, relaxament de les posicions atòmiques internes per tal de minimitzar la tensió



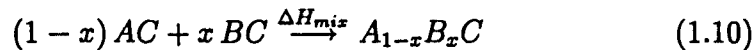
Com en el cas de l'energia de deformació del volum,  $\Delta_{REL}$  també tendeix a un valor nul per sistemes en acord de xarxa (ja que la longitud dels enllaços serà pràcticament idèntica) però a diferència de  $\Delta E_{DV}$ , els relaxaments depenen de la configuració  $n$ , pel fet que unes estructures relaxaran millor els esforços que d'altres. En qualsevol cas, sempre disminueix l'energia total afavorint, per tant, la formació del compost.

## B. Compost aleatori

L'excés d'entalpia d'un aliatge on les posicions atòmiques estan ocupades aleatòriament, Eq. (1.1) es pot modelitzar assumint que les unitats  $A_{4-n}B_nC_4$  existeixen, a cada composició  $x$ , amb una probabilitat aleatòria [7]

$$P_R^n = \binom{4}{n} x^n (1-x)^{4-n} \quad (1.9)$$

La reacció que descriu la formació de l'aliatge aleatori



comparteix amb la corresponent a l'aliatge ordenat l'energia de deformació del volum, ja que no depèn de l'arranjament atòmic. En canvi les energies de transferència de càrrega i relaxació dependran de l'estructura en què es disposin els àtoms.



Així, les entalpies de formació dels compostos ordenat i desordenat queden desglosats en els passos bàsics descrits de la següent manera [9]:

$$\Delta H_f^n(x) = \Delta E_{DV}(x) + \Delta E_{TC}^n(ord) + \Delta E_{REL}^n(ord) \quad (1.11)$$

$$\Delta H_{mix}(x) = \Delta E_{DV}(x) + \Delta E_{TC}(aleat) + \Delta E_{REL}(aleat) \quad (1.12)$$

la seva diferència depèn de factors independents del volum

$$\delta H_{ord} = [\Delta E_{TC}^n(ord) - \Delta E_{TC}(aleat)] + [\Delta E_{REL}^n(ord) - \Delta E_{REL}(aleat)] \quad (1.13)$$

### Representació $\varepsilon - G$

La discussió feta a la secció anterior suggereix [10] de separar rigorosament l'energia de formació (d'un aliatge ordenat o no) en un terme dependent del volum —efectes "elàstics" ( $G(V(x)) = \Delta E_{DV}(x)$ )—, i en un terme que depèn de l'estat d'ordenament  $n$  però no del volum —energia "substitucional" ( $\varepsilon^{(n)} = \Delta E_{TC} + \Delta E_{REL}$ )—. L'excés d'entalpia de formació es pot escriure com una superposició

$$\Delta H_{mix}(x, T) = G(x) + \sum_n P^{(n)} \varepsilon^{(n)} \quad (1.14)$$

per a l'aliatge desordenat, i

$$\Delta H_f(x_n, T) = G(x_n) + \varepsilon^{(n)} \quad (1.15)$$

per a l'estructura ordenada  $n$ .

El fet que la teoria clàssica [5] no prevegi la fase ordenada és degut a què només considera el grau de llibertat estructural extern, o sigui, la part elàstica de l'energia total que comparteixen les fases ordenada i desordenada (Eq. 1.11 i 1.12); l'expressió analítica  $\Omega x(1-x)$  és apropiada per  $G(x)$  [11]. El que diferencia aquestes són els graus de llibertat interns, sobretot la relaxació dels àtoms a les seves posicions d'equilibri, generalment diferents per a cada arranjament atòmic. Aquest factor no tingut en compte per les teories estàndards, deixa oberta la possibilitat de la coexistència entre l'ordenament i la separació de fases.

### Càlcul de $\Delta H$ i trets bàsics

Sense entrar en els detalls dels càlculs efectuats pels autors citats [7, 8, 11] en les seccions precedents fem una ullada a les anàlisi dels resultats obtinguts per aquests autors.

Els resultats es poden classificar en dos grups segons si els aliatges estan formats a partir de constituents en acord de xarxa (per exemple: AlAs-GaAs i CdTe-HgTe), o a partir de constituents en desacord de xarxa (per exemple: GaP-InP, GaAs-InAs i GaAs-GaSb).

- Per les estructures en acord de xarxa, es troba el següent ordre en les entalpies de formació:

$$\Delta H(CA) > \Delta H(CH) > \Delta H(CP) > \Delta H_{mix} \quad (1.16)$$

- Per contra pels sistemes en desacord de xarxa, es troba

$$\Delta H(CP) > \Delta H(CA) > \Delta H_{mix} > \Delta H(CH) \quad (1.17)$$

L'ordre de la primera seqüència <sup>1</sup> ha estat explicat [8] en termes d'energia de transferència de càrrega, donat que els sistemes en acord de xarxa exhibeixen poca relaxació estructural. Pel contrari els sistemes en desacord de xarxa mostren una relaxació significant, donant lloc a enllaços  $A-C$  i  $B-C$  dissimilars, reflectint l'ordre de la segona seqüència l'habilitat de les diverses xarxes a reduir la tensió associada a la diferència de grandàries atòmiques.

S.-H. Wei *et al* [11], troben  $\Delta H_f > 0$  per a vuit aliatges estudiats en sis estructures ordenades. El sistema amb fases separades,  $AC + BC$ , és menor en energia que qualsevol de les estructures ordenades; amb l'excepció de l'aliatge  $AlInP_2$  en l'estructura calcopirita, degut a un efecte d'estabilització per transferència de càrrega [12].

Els trets bàsics dels resultats obtinguts per S.-H. Wei *et al* són:

(i) L'ordre de les entalpies de formació per les diferents estructures a les equacions (1.16) i (1.17) reflecteix l'ordre de les energies de substitució (Fig. 1.2), ja que per a un sistema donat qui varia amb l'estructura és  $\epsilon$ , l'energia substitucional, mentre que  $G(x)$  no depèn de l'estructura en què s'ordini el sistema.

(ii) Pels aliatges en acord de xarxa,  $G(x) \simeq 0$  i  $\epsilon > \sim 0$  (veure Fig. 1.2). L'excés d'energia de formació és lleugerament positiva degut a, únicament, les interaccions químiques desfavorables ( $\Delta E_{TC} > \sim 0$ ) ja que pel fet que els tamany atòmics són gairebé iguals tenim que  $\Delta E_{DV} \equiv \Delta E_{Rel} \cong 0$ . L'aliatge desordenat té una entalpia més baixa que qualsevol de les estructures ordenades; no es d'esperar, doncs, ordenament en aliatges semiconductors en acord de xarxa.

(iv) Pels sistemes en desacord de xarxa es troba  $G(x) > 0$  i  $\epsilon < 0$  però el balanç global és positiu. La raó és que l'energia de deformació del volum, positiva, excedeix en magnitud l'energia, favorable, de relaxament. L'estructura calcopirita presenta menor entalpia que l'aliatge desordenat, donat que "acomoda" les diferències de tamany atòmic millor que l'estructura desordenada,  $\Delta E_{REL}(CH) < \Delta E_{REL}(\text{desordenat})$ . Així doncs  $\delta H_{ord}(CH) < 0$ . Es pot produir ordenament a llarg abast (calcopirita) metaestable donat que l'estat de mínima energia correspon a la separació de fases.

<sup>1</sup>Només s'indiquen les estructures més corrents.

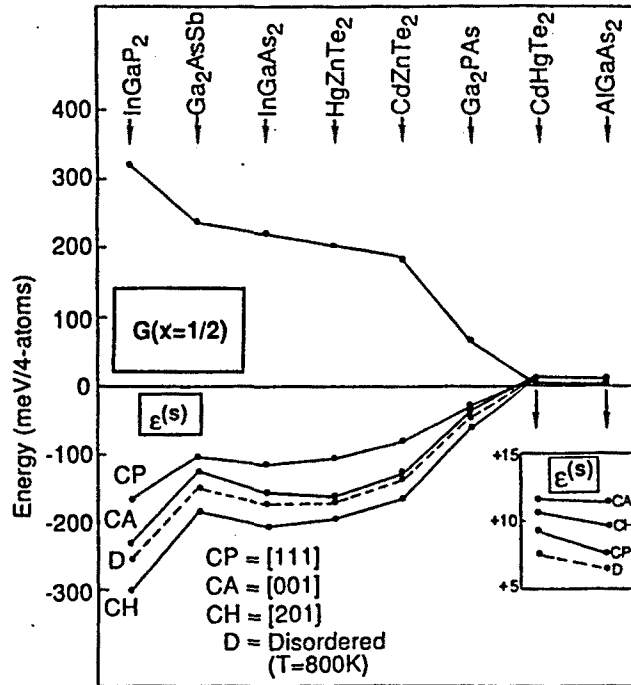


Figura 1.2: Separació de les entalpies de formació per a diversos compostos semiconductors ordenats en diferents estructures  $s$  en la part elàstica  $G(x = \frac{1}{2})$  i la part d'energia substitucional  $\epsilon^{(n)}$ . S.-H. Wei, L.G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 41, 8240 (1990).

	$T_{MG}$ (K)	$x_{MG}$	$T_{CH}$ (K)
$Al_{1-x}Ga_xAs$	64	0.49	0
$GaAs_{1-x}P_x$	277	0.603	75
$In_{1-x}Ga_xP$	961	0.676	463
$GaSb_{1-x}As_x$	1080	0.595	285

Taula 1.1: Temperatura del gap de miscibilitat, composició  $x_{MG} = x(T_{MG})$  i temperatura spinodal de la fase calcopirita  $T_{CH}$ . *S.-H. Wei, L.G. Ferreira, and A. Zunger, Phys. Rev. B 41, 8240 (1990).*

### Diagrames de fase

A la Fig. 1.3 hi trobem els diagrames de fase calculats per alguns dels aliatges estudiats a la referència [11] en la part d'alta temperatura on l'aliatge desordenat existeix. En tots els casos l'estat de mínima energia correspon a la separació de fases. A la Taula 1.1 es dona la temperatura màxima del gap de miscibilitat,  $T_{MG}$ , calculada i la corresponent composició  $X_{MG}$ . En equilibri termodinàmic, un sistema  $A_xB_{1-x}C$  donat, es disgrega, per sota de  $T_{MG}$ , en regions riques en AC o riques en BC; mentre que per sobre de  $T_{MG}$  es troba l'aliatge homogeni. Malgrat això, el fet que per certes configuracions ordenades l'entalpia de formació sigui menor que la de l'aliatge desordenat, possibilitaria en cas d'inhibir-se la separació de fases l'ordenament metaestable per sota d'una certa temperatura  $T_C$  (Taula 1.1).

### 1.1.3 Ordenament a curt abast: clustering i anticlustering

$P_n(x, T)$  (Eq. 1.2), en mesurar la probabilitat de trobar el *cluster*  $A_{4-n}B_n$  a  $(x, T)$ , reflecteix l'ordre a curt abast a l'aliatge. *L'excés de probabilitat* [11] respecte un aliatge totalment aleatori a la mateixa composició (Eq. 1.9),

$$\Delta P^n(x, T) = P^n(x, T) - P_R^n \quad (1.18)$$

s'anulla per  $T \rightarrow \infty$  quan l'aliatge esdevé completament aleatori. A pesar que tant pels aliatges en acord com en desacord de xarxa es té que  $\Delta H_{mix} > 0$  i  $\Delta H_f^{(n)} > 0$ , i per tant s'esperaria la separació de fases per sota de la temperatura de miscibilitat, es troba el següent [11]:

(i) Per aliatges en acord de xarxa,  $\Delta P^n(x, T)$  mostra un increment dels *clusters*  $A_4$  ( $n = 0$ ) i  $B_4$  ( $n = 4$ ) (veure la Figura 1.4) respecte dels valors en una estadística aleatòria (*clustering*), mentre que els *clusters*  $AB_3$ ,  $A_2B_2$



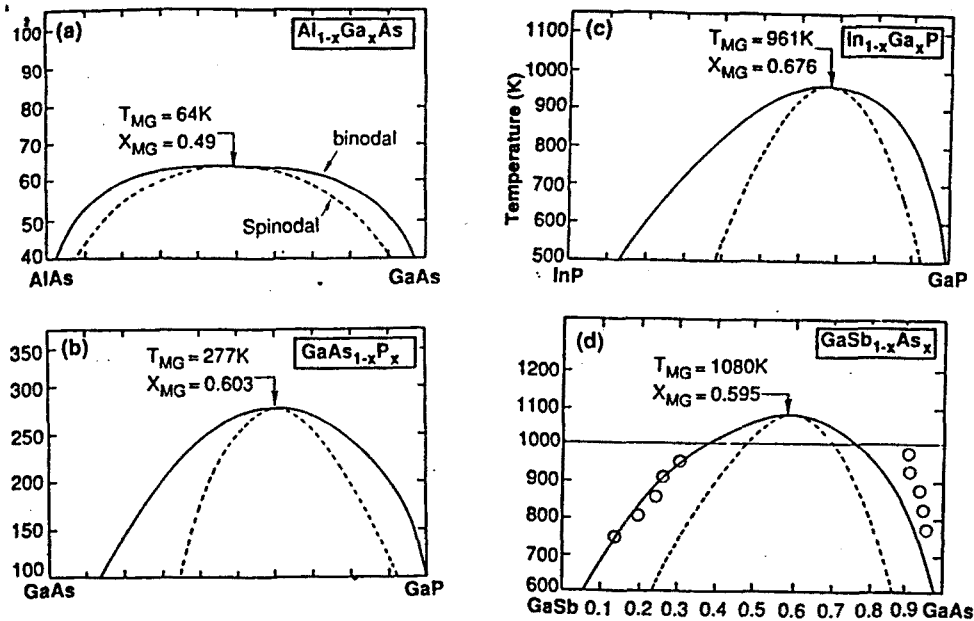


Figura 1.3: Diagrames de fase dels aliatges: (a) AlGaAs, (b) GaAsP, (c) GaInP, i (d) GaSbAs. La línia contínua correspon al límit de miscibilitat (línia binodal), mentre que la discontinua descriu el límit de metaestabilitat (línia espinodal). S.-H. Wei, L.G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 41, 8240 (1990).

i  $A_3B$  són deficitaris respecte l'aliatge aleatori.

(ii) Per aliatges en desacord de xarxa es troba l'oposat: els *clusters*  $A_4$  i  $B_4$  són deficitaris, mentre que els *clusters* formats per una barreja dels dos components es troba generalment en excés (*anticlustering*) (veure la Fig. 1.4).

(iii) La població relativa de *clusters*  $n$ ,  $\Delta P^n(x, T)$ , a una composició fixa  $x$  no es veu afectada per  $G(x)$ , la qual és comuna a tots els *clusters* a la mateixa composició  $x$ . LLavors, sistemes amb  $\epsilon > 0$  (AlAs–GaAs i CdTe–HgTe a la Fig. 1.2) exhibeixen *clustering* (Fig. 1.4); mentre que sistemes amb  $\epsilon < 0$  (GaAs–InAs, GaP–InP i GaSb–GaAs a la Fig. 1.2) exhibeixen *anticlustering* (Fig. 1.4). Això mostra el fet que el coneixement de  $\Delta E_f$  sol és insuficient i que la separació en termes depenents o independents del volum es fa necessària per a una millor comprensió i anàlisi profunda dels resultats.

### 1.1.4 Efectes qualitius del creixement epitaxial

Fins aquí només s'han tractat sistemes massius (*bulk*) pels quals els tres termes de les Eqs. (1.1) i (1.3) s'ajusten a les respectives energies mínimes. Això és apropiat per a tècniques de creixement on l'estructura creixuda es

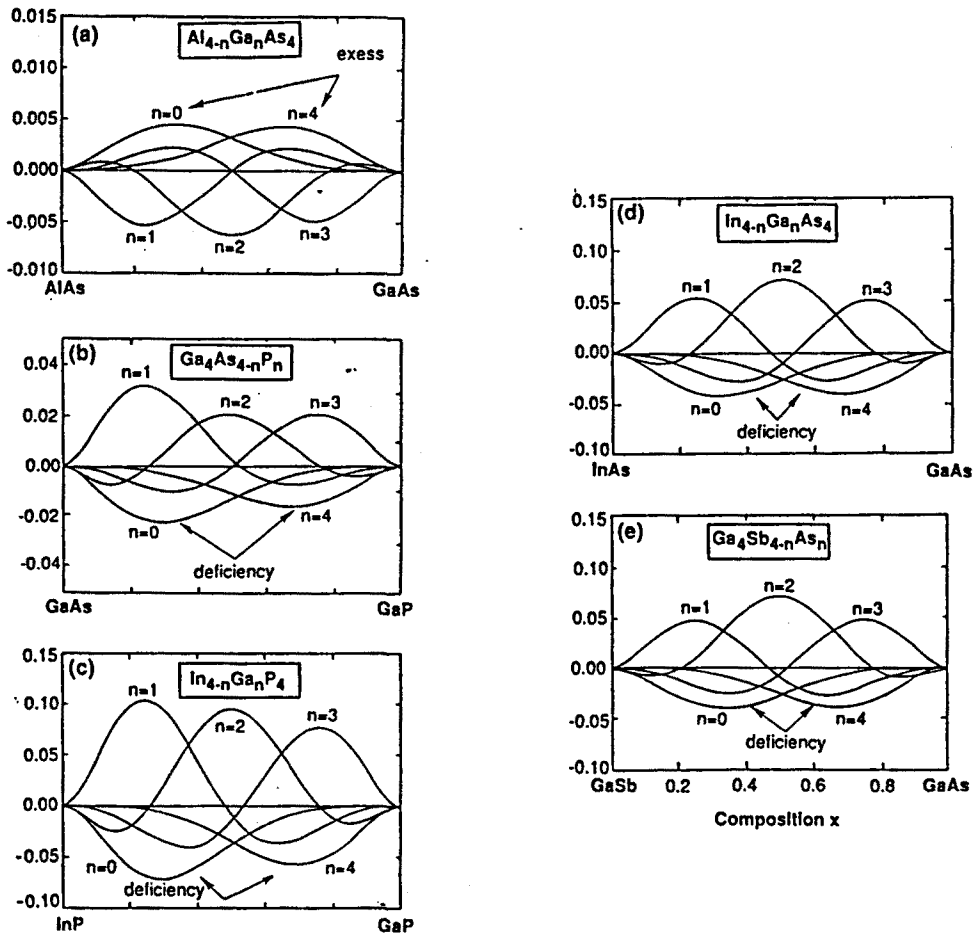
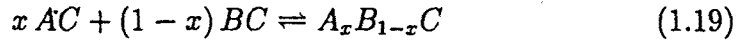


Figura 1.4: Excés de probabilitat  $P^{(n)}(x, T)$  a  $T=800$  K dels clusters (a)  $\text{Al}_{4-n}\text{Ga}_n\text{As}_4$ , (b)  $\text{Ga}_4\text{As}_{4-n}\text{P}_n$ , (c)  $\text{Ga}_n\text{In}_{4-n}\text{P}_4$ , (d)  $\text{Ga}_n\text{In}_{4-n}\text{As}_4$ , i (e)  $\text{Ga}_4\text{Sb}_{4-n}\text{As}_n$  per  $0 \leq n \leq 4$ . S.-H. Wei, L.G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 41, 8240 (1990).

troba suspesa. En el creixement epitaxial coherent, per altra part, la fase en creixement i els constituents estan constrets, per capes suficientment primes, a adoptar la constant de xarxa del substrat,  $a_s$ , en el pla perpendicular a la direcció de creixement  $\hat{a}$ .

Considerem la reacció



Si té lloc de forma epitaxial i totes les espècies són coherents amb el substrat, el canvi rellevant de l'entalpia és l'entalpia de formació epitaxial [6]

$$\delta H_{ep}(a_s, x) = \Delta H_{mix}(x) + \Delta E_{ES}(a_s, x) \quad (1.20)$$

referida als constituents constrenyits epitaxialment, on l'energia de tensió deguda al substrat és [6]

$$\Delta E_{ES}(a_s, x, \hat{G}) = K_{ABC}(a_s - a_{ABC})^2 - x K_{AC}(a_s - a_{AC})^2 - (1-x) K_{BC}(a_s - a_{BC})^2 \quad (1.21)$$

Per a una reacció on l'espècie resultant es troba en acord de xarxa amb el substrat,  $a_s = a_{ABC}$ ; com que en aquest cas el primer terme de l'Eq. (1.21) és nul,  $\Delta E_{ES}(a_s) \leq 0$  i  $\delta H_{ep}(a_s) \leq \Delta H_{mix}$ , de manera que la reacció es produeix de forma més completa epitaxialment que no pas en bulk.

$$(1) \delta H_{ep} < 0$$

Si  $\Delta H_{bk} > 0$  però  $-\Delta E_{ES} > \Delta H_{bk}$ , aleshores  $\delta H_{ep} < 0$ ; és a dir, es pot produir la reacció de forma epitaxial (tot i que no es produeix en bulk). Això es mostra a la Fig. 4.23a on a la part esquerra es representen les energies de l'aliatge i la corresponent als constituents, tan per a bulk com epilayer. Pel fet que  $ABC \rightarrow \alpha\beta$  a la figura— està en acord de xarxa amb el substrat la seva energia és la mateixa en bulk que en epilayer, i és menor en aquest últim cas que la suma d'energia dels constituents (separació de fases), altament tensionats degut al desacord de xarxa amb el substrat (a l'esquema s'observa l'increment, en  $\Delta E_{ES}$ , de l'energia de la fase  $AC + BC \rightarrow \alpha + \beta$  a la figura— en passar del bulk a l'epilayer). Es pot produir l'estabilització d'estructures inusuals com poden ser algunes estructures ordenades, respecte de la descomposició en els seus constituents (coherents amb el substrat). Aquest és el cas de l'estructura calcopirita, que com es pot veure a la Fig. 1.6 és estable per a tots els compostos en el cas de créixer epitaxialment. La part dreta de la Fig. 4.23a mostra la dependència de les energies de la fase  $ABC$  i dels constituents  $AC + BC$  amb l'espessor de l'epilayer  $h$ . Es pot veure com a partir d'un cert espessor crític,  $h_c$ , la formació de dislocacions en el material és més favorable energèticament que l'acumulació d'energia de tensió mantenint el creixement coherent. Malgrat això, l'estat  $\alpha\beta$  continua essent el de mínima energia fins a un valor

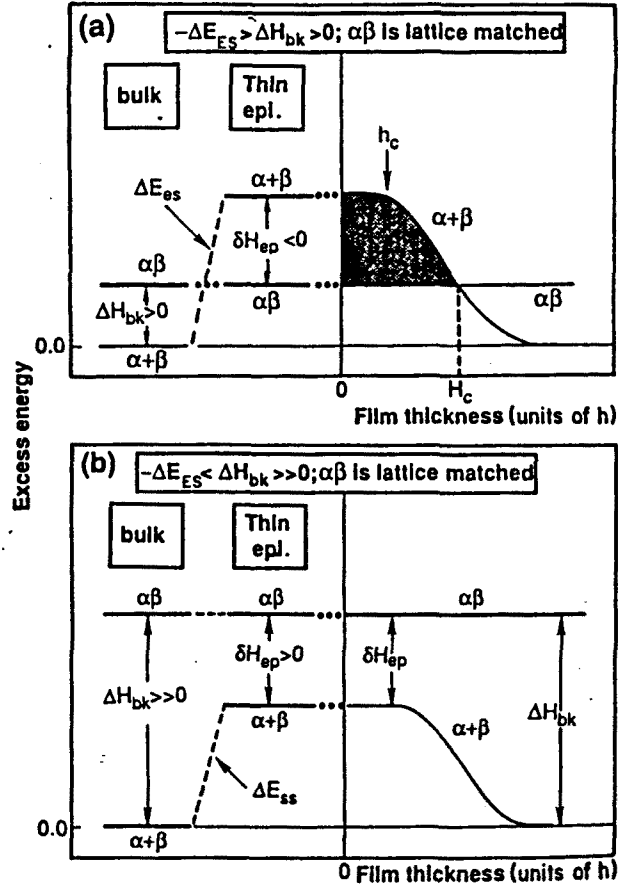


Figura 1.5: Excés d'energia per a l'aliatge  $ABC$  — $\alpha\beta$ — i constituents  $AC + BC$  — $\alpha + \beta$ — en bulk o epilayer en acord de xarxa amb el substrat, en el cas (a) on  $\alpha\beta$  s'estabilitza, i (b) on  $\alpha\beta$  es manté inestable. *D.M. Wood and A. Zunger, Phys. Rev. B 40, 4062 (1989).*

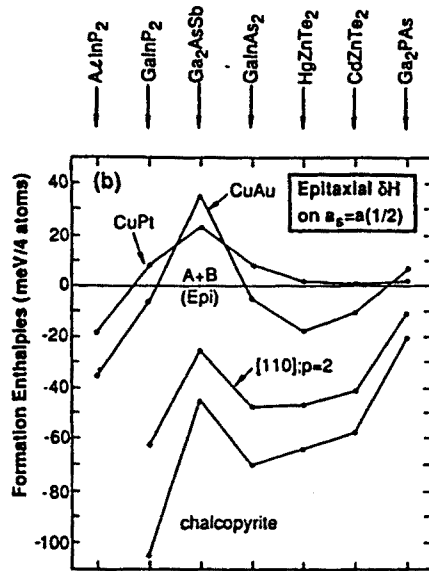


Figura 1.6: Entalpies de formació calculades per a creixement coherent amb substrat. *J.E. Bernard, R.G. Dandrea, L.G. Ferreira, S. Froyen, S.-H. Wei, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 56, 731 (1990).*

$H_c$ . A partir d'aquest punt l'estabilització epitaxial deixa de produir-se.

(2)  $\delta H_{ep} > 0$

Si  $\Delta H_{mix} > 0$  és suficientment gran com per a que  $\Delta H_{mix} + \Delta E_{ES}$  resti positiu, la separació de fases és l'estat fonamental per a qualsevol espessor a pesar que  $0 < \delta H_{ep} < \Delta H_{mix}$  (Fig.4.23b). Aquest és el cas dels compostos ordenats  $ABC_2$  en l'estructura CuPt (Fig. 1.6) i dels aliatges desordenats  $A_{1-x}B_xC$ . Per a aquests últims una reducció de l'entalpia implica una reducció de la temperatura del gap de miscibilitat. El creixement epitaxial afavoreix la miscibilitat dels aliatges [14, 15].

L'exemple anterior mostra que l'estabilització per epitàxia no ve induïda per la tensió entre el substrat i l'epilayer  $ABC$  (ja que hem assumit que el substrat està en acord de xarxa amb l'aliatge), sinó per la desestabilització deguda a l'epitàxia dels constituents (aquests estan en desacord de xarxa amb el substrat). Per tant, l'origen d'aquest efecte es troba en el desacord de xarxa  $\Delta a$  entre els constituents  $AC$  i  $BC$  i no en la tensió entre epilayer  $ABC$  i substrat. Això esdevé obvi [6] introduint la llei de Vegard

$$a_{ABC} = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} \quad (1.22)$$

a l'Eq.(1.21) i posant  $a_s = a_{ABC}$  es té

$$\Delta E_{ES}(x, a_s) = -(\Delta a)^2 x(1 - x)[(1 - x)K_{AC} + xK_{BC}] \quad (1.23)$$

Així doncs, només si els constituents estan en desacord de xarxa ( $\Delta a \neq 0$ ) es tenen efectes estabilitzadors.

### 1.1.5 Sumari

Resumim els trets característics del comportament esperat en semiconductors III-V en equilibri termodinàmic tridimensional.

- Aliatges en acord de xarxa:
  1. L'efecte estabilitzador del creixement epitaxial és inexistent: donat que els tamanys dels constituents són pràcticament iguals, si l'aliatge es troba en acord de xarxa amb el substrat també s'hi trobaran els constituents.
  2.  $\Delta E_f > 0$ ,  $\Delta E_{mix} > 0$  i  $\delta E_{ord} > 0$ . Exhibeixen separació de fases a temperatures força baixes. Per sobre de  $T_{MG}$  els sistemes mostren un dèbil ordenament de curt abast (*clustering*). No s'espera cap tipus d'ordenament a llarg abast.
- Aliatges en desacord de xarxa:
  1. En creixement bulk presenten: separació de fases com a estat de mínima energia. Per sobre de  $T_{MG}$ , que sol ser alta, l'aliatge desordenat exhibeix *anticlustering*.
  2.  $\Delta E_f > 0$ ,  $\Delta E_{mix} > 0$  i  $\delta E_{ord}(CH) < 0$ . Ordenament metaestable (amb l'excepció del compost  $\text{AlInP}_2$  que presenta  $\Delta E_{mix}(CH) < 0$ ).
  3. Si s'inhibeix la separació de fases, mitjançant l'epitàxia, l'ordenament en l'estructura calcopirita és estable.

## 1.2 Observació d'ordenament espontani en compostos isovalents III-V

La constatació experimental del creixement espontani de fases ordenades en compostos isovalents III-V, quasi exclusivament amb tècniques de creixement en fase vapor (MBE, MOVPE,...,etc), va anar paral·lela amb els treballs teòrics d'estudi de l'estabilitat termodinàmica.

La primera referència que es té del fenomen <sup>2</sup> és l'article de Kuan *et al* [16] en aliatges  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  crescuts per MOCVD sobre substrats (110) i (001) de GaAs. Els diagrames de difracció d'electrons (TED) mostren reflexions prohibides (001,  $\bar{1}10$ ,  $\bar{1}12$ , 110, 130, ..., etc) per l'estructura desordenada però assolibles per una estructura tipus CuAu-I de la subxarxa catiònica.

---

<sup>2</sup>Srivasta *et al* el mencionen en una apartat afegit durant les proves d'edició [7].

S'observen reflexions de la superestructura molt més intenses quan el material es fa créixer en un substrat (110), que no pas en un substrat (001). Poc després, Ueda *et al* [17] i Gomyo *et al* [18] constataren el creixement de fases ordenades CuPt en aliatges  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  crescuts sobre substrats (001) de GaAs. Inicialment, Gomyo *et al* [18] en realitzar les observacions de difracció d'electrons en la direcció [001] els portà a l'error de considerar l'estructura ordenada consistent en plans alterns *Ga* i *In* en la direcció  $[\bar{1}10]$ . Posteriorment [19], en realitzar les observacions de (TED) en la direcció [110] perceben l'aparició de spots de superestructura  $(\mp\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , mentre que la direcció  $[\bar{1}10]$  no mostra superestructura de cap tipus. Llavors, assenyalaren que l'estructura ordenada consisteix en una superxarxa monocapa de plans alterns *Ga - ric* i *In - ric* en les direccions  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  i  $[1\bar{1}\bar{1}]$  —fases  $[111]B$  o ordenament CuPt-B<sup>3</sup>—. A més relacionaren l'aparició de superestructura en els diagrames de TED i amb canvis en l'estructura de bandes d'electrons, indicant la relació existent entre la variació de la intensitat dels spots i la disminució del gap fonamental.

En aquests dos primers casos d'ordenament que es troben a la literatura hi ha un conflicte evident entre les estructures observades i les que es preveien en equilibri termodinàmic (3D). L'aliatge AlGaAs és un compost amb constituents en acord de malla, per tant, i segons els resultats de la secció anterior, s'hauria de trobar com aliatge desordenat per a temperatures típiques de creixement de 600°C– 700°C, i en cap cas una estructura ordenada estable. Per a l'aliatge GaInP l'estructura calcopirita es preveia més estable que el material desordenat —i fins i tot que la separació de fases en el cas de creixement epitaxial— i no l'estructura CuPt com s'observa experimentalment.

L'ordenament espontani és un fenòmen que es pot considerar generalitzat en els compostos III-V [9] en el creixement en fase vapor i, sobretot, amb la tècnica MOVPE:

- L'ordenament més corrent és en l'estructura CuPt en substrats (001) —o lleugerament desviats— amb l'excepció de AlGaAs, que en aquesta orientació creix feblement ordenat o desordenat. El creixement CuPt es produeix en compostos ternaris com quaternaris, tant amb anió com amb catió comú.
- L'ordenament CuAu s'ha observat en compostos AlGaAs i GaInAs crescuts sobre substrats (110).
- El GaInAs s'ordena CuPt si es creix sobre InP (001) o CuAu si es creix sobre InP (110).

---

<sup>3</sup>Les quatre direccions (111) es denoten com  $[111]A$  les que estan contingudes en el pla  $(\bar{1}\bar{1}0)$  i com  $[111]B$  les contingudes en el pla (110)

- El GaInP s'ordena CuPt en substrats GaAs (001), en canvi creix desordenat en substrats (110) i (111).
- El compost AlInP s'ordena en l'estructura CuPt i no en la calcopirita, esperada aquesta última per estabilitat termodinàmica.

Ja des d'un inici, Gomyo *et al* [18] remarquen una sèrie de fenòmens en relació a l'ordenament que posteriorment han estat estudiats, i ampliat, per altres grups i que fan referència a paràmetres de creixement:

### Orientació del substrat

La inclinació del substrat entorn de  $[1\bar{1}0]$  cap a  $[110]$  — $[111]A$ — no provoca diferències entre les intensitats relatives de les dues superestructures —les dues fases  $[111]B$  creixen en la mateixa extensió— [19, 20]; però sí una disminució del grau d'ordenament en augmentar la inclinació, fins a créixer material desordenat per a una inclinació suficientment gran [21, 22]. La intensitat dels spots de difracció decreix monòtonament en incrementar l'angle d'inclinació [22]. Això es confirma amb l'observació del desplaçament del pic de fotoluminiscència [21, 22]. Per substrats (511), (311), i (111) els valors del gap són els normals que s'obtenen en mostres gairebé o totalment desordenades.

La inclinació del substrat entorn de  $[110]$  cap a  $[1\bar{1}0]$  — $[111]B$ — pot donar lloc a una asimetria en les intensitats de les superestructures per a angles petits d'inclinació [19], fins a arribar a l'extinció d'una de les fases [20, 22, 23]. Sembla ser que en aquest cas l'extensió dels dominis ordenats és més gran. El grau d'ordenament s'incrementa a mesura que augmenta la inclinació, fins a un cert angle a partir del qual l'ordre torna a disminuir [22]. Aquest angle pel qual l'ordre és màxim decreix en augmentar la temperatura [23].

Gomyo *et al* [19] subratllen l'existència de direccionalitat en els enllaços de la superfície de creixement com a causa de l'asimetria entre les direccions  $\langle 111 \rangle$ . A més indiquen que l'explicació per l'observació d'una o dues fases ordenades i l'extinció de l'ordenament, segons la inclinació del substrat, pot estar relacionada amb l'existència de superfícies esglaonades. Per tal de demostrar la relació entre els esglaons i la selecció de la fase ordenada formada, Chen i Stringfellow [24] creixen *epilayers* de GaInP sobre un substrat de GaAs amb la superfície formada per solcs orientats al llarg de la direcció  $[110]$ . Els diagrames de difracció realitzats en aquestes estructures indiquen el creixement de dominis tipus  $[1\bar{1}1]$  en el costat inclinat cap a la direcció  $[1\bar{1}1]$ , mentre que en el costat inclinat cap a la direcció  $[\bar{1}10]$  es produeix el creixement de dominis  $[\bar{1}11]$ .



## Temperatura de creixement

La intensitat dels spots addicionals és màxima per a un interval de temperatura, afeblint-se a temperatures més altes i més baixes [19]. La reducció del gap té un comportament paral·lel, mostrant un màxim pel mateix interval de temperatura i movent-se cap al seu valor normal en augmentar (o disminuir) la temperatura [25]. Gomyo *et al* [19] interpreten aquest comportament en termes de mobilitat a la superfície: per a una temperatura més gran que una certa temperatura crítica,  $T_c$ , el desordre segurament augmenta degut al terme d'entropia; en canvi, una disminució de la temperatura per sota del valor crític disminuiria la mobilitat a la superfície donant lloc a un increment dels APB (*antiphase boundaries*) i al domini de la configuració aleatòria.

## Relació V/III

S'observa una dependència del valor del gap fonamental amb la relació V/III a temperatura fixa [25]. Reduint el valor de la relació V/III, l'energia del pic de fotoluminiscència tendeix cap a valors normals, a la vegada que  $T_c$  disminueix.

## Velocitat de creixement

Cao *et al* [26] observen una disminució de la intensitat dels spots de la superestructura en incrementar la velocitat de creixement. Kurtz *et al* [27] realitzen un estudi més complet dels efectes de la velocitat de creixement mesurant l'evolució del gap fonamental, primer, en funció de la temperatura a velocitats de creixement fixes i, segon, en funció de la velocitat de creixement a temperatures fixes. Els resultats es poden resumir com:

- Per velocitats  $> 90$  nm/min, (i) la temperatura crítica augmenta en fer-ho la velocitat de creixement.  
(ii) Quan  $T < T_c$  disminuint la velocitat disminueix el valor del gap.  
(iii) Quan  $T > T_c$  el gap no es modifica en variar la velocitat.
- Per velocitats  $> 90$  nm/min, el gap disminueix en (i) augmentar la velocitat (mantenint la temperatura constant), (ii) disminuir la temperatura (mantenint la velocitat constant).

## Presència d'impureses

Les mostres fortament dopades no presenten spots addicionals i sí un valor normal del gap; sembla ser doncs que la presència d'impureses inhibeix el creixement ordenat [19, 28].

Gavrilovic *et al* [29] mostren com la difusió d'impureses després del creixement pot destruir l'ordenament crescut; en efecte,

1. En el diagrama de difracció realitzat seleccionant l'àrea on el zinc s'ha difòs, les reflexions de superestructura han desaparegut. Els diagrames en les orientacions  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$  són idèntics.
2. El diagrama en la direcció  $[110]$  de la zona on el zinc no ha penetrat mostra els spots característics de l'estructura ordenada.
3. Al mateix temps el pic de fotoluminiscència en la zona amb zinc difòs pateix un desplaçament cap a altes energies.

## 1.3 Estabilitat superficial i dinàmica de l'ordenament

Des del punt de vista d'equilibri termodinàmic en 3D, les estructures observades no són estables. Encara que la separació de fases s'inhibeixi, els càlculs de les entalpies de formació donen com a estructura estable la calcopirita, mentre que experimentalment s'observa sobretot l'ordenament trigonal (CuPt) i en alguns casos tetragonal (CuAu). D'aquí que es suggerís [8] que aquest ordenament responia a efectes de superfície. El fet que experimentalment s'observin dues de les quatre possibles variants —en l'ordenament CuPt—, equivalents en un bulk, i la dependència d'aquestes dues amb l'orientació del substrat semblen corroborar que l'origen de l'ordenament espontani no es troba en l'equilibri de materials massius.

### 1.3.1 Energia a la superfície

Seguint amb criteris d'estabilitat termodinàmica, però ara a la superfície, Bogulawski [30] calculà l'energia per a diferents superfícies (les quals, per apilament, poden donar lloc a les estructures 3D ordenades), trobant diferències negligibles tant entre elles com en relació a la separació de fases. Froyen i Zunger [31] mostraren l'efecte estabilitzador de la reconstrucció de la superfície a través de la formació de dímers (Figura 1.7), i el més important, que la superfície corresponent a l'ordenament CuPt-B és la que presenta una major disminució de l'energia.

El càlcul de l'energia d'una sola superfície (o subsuperfície si la superfície dimeritzada és d'anions) és insuficient per determinar si el successiu apilament donarà lloc a l'estructura 3D correcta. En aquest sentit Froyen *et al* [32] investigaren la preferència energètica dels successius apilaments, calculant l'energia de cada arranjament en funció de la profunditat  $m$  respecte a la superfície. Així,  $m = 0$  correspon a una sola capa superficial formada per cations,  $m = 1$  és la primera capa de cations per sota de la superfície formada per anions, etc. Els resultats mostren els següents trets, i es representen a la Figura 1.8:

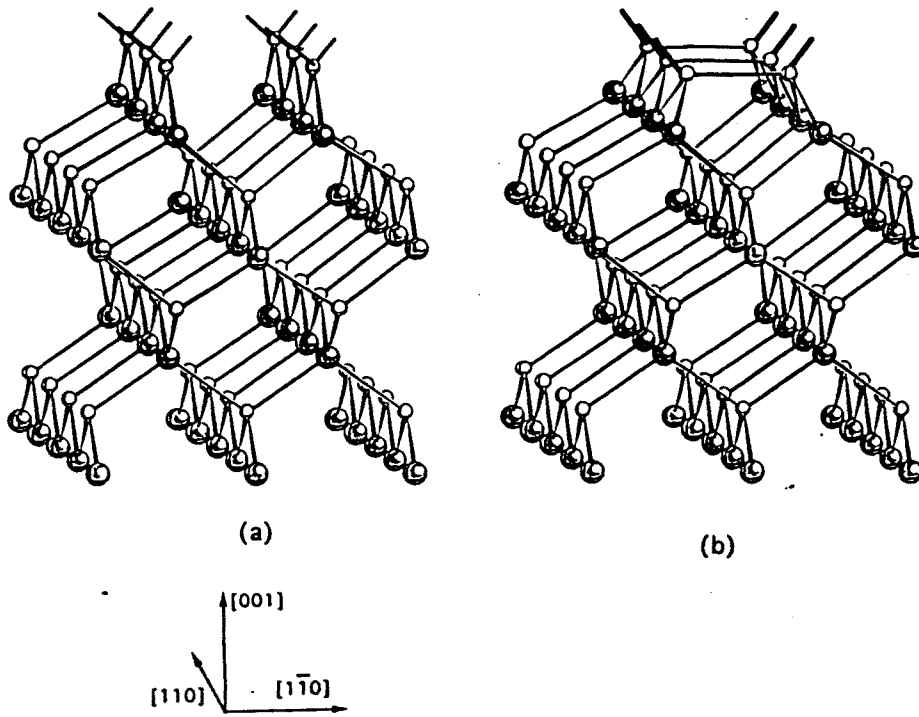


Figura 1.7: Superfície (001) d'un aliatge III-V: (a) els àtoms del grup V presenten enllaços lliures. (b) Reconstrucció de la superfície per formació de dímers en la direcció  $[1\bar{1}0]$ .

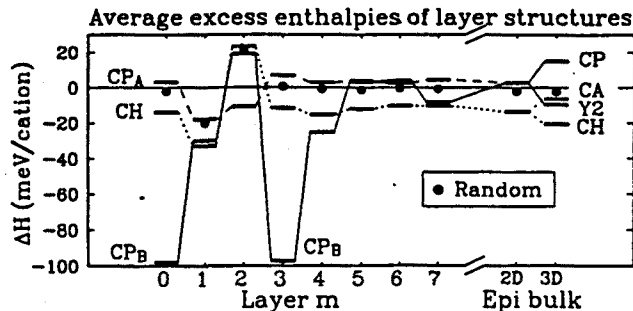


Figura 1.8: Excés d'energia de diverses estructures així com de l'aliatge desordenat del compost GaInP en funció de la profunditat de la capa. El zero d'energia correspon a la separació de fases a cada capa.

- És de notar que la majoria d'arranjaments es troben en un interval d'energies comparable al trobat per les estructures 3D. L'excepció és l'arranjament CuPt-B per  $m = 0$  i  $m = 3$ .
- Els mecanismes d'estabilització de l'arranjament CuPt-B, malgrat tenir l'origen en la reconstrucció superficial, són diferents. Per  $m = 0$  l'estabilització és d'origen electrònic; mentre que per  $m = 3$ , es troba en la relaxació induïda per la dimerització dels anions de la superfície que causaria la preferència dels àtoms de radi reduït per ocupar les posicions que es troben a sota dels dímers, i dels àtoms amb radi més gran les altres posicions.
- La formació de la subsuperfície  $m = 4$  és un punt decisiu, ja que segons quina sigui la variant favorable l'estructura 3D serà o bé la CuPt-B o bé l'estructura Y2. La configuració energètica afavorida és la consistent amb l'apilament CuPt en 3D, incentiva la posició de Ga a la superfície ( $m = 0$ ) a sobre de In a la quarta subsuperfície ( $m = 4$ ). Una superfície catiònica reconstruïda produeix un arranjament CuPt-B de les quatre primeres capes dipositades.
- Per successives subsuperfícies ( $m > 4$ ) es recobra el resultat obtingut per estructures 3D; això és, l'estructura calcopirita com la més estable i la CuPt la menys estable.

### Superfície catiònica

Mostra una preferència per l'arranjament CuPt-B a la superfície lliure  $m = 0$  i a la subsuperfície  $m = 4$ . A més afavoreix el correcte apilament — consistència entre  $m = 0$  i  $m = 4$  — donant lloc a un correcte arranjament

3D o fixació d'una variant ("phase locking"). Quan creixen més de cinc capes l'estructura estable deixa de ser la CuPt.

### Superfície aniònica

Mostra una preferència per l'arranjament CuPt a la tercera subsuperfície ( $m = 3$ ). No hi ha preferència energètica, sota una superfície aniònica, per a un apilament 3D correcte. De nou, per a capes més profundes l'estructura preferida és la calcopirita.

### 1.3.2 Possibles mecanismes per fixar la fase ordenada

Els càlculs d'equilibri termodinàmic a la superfície per si sols no expliquen el creixement d'aliatges ordenats en un gruix superior a les quatre capes de cations. Cal considerar llavors els efectes que sobre la difusió atòmica puguin tenir les particularitats de les tècniques de creixement en fase vapor, de manera que per la limitació de la mobilitat atòmica l'estructura estable a la superfície pugui persistir metaestablement a l'interior de l'epilayer.

### Model de reconstrucció de la superfície catiònica

Aquest model proposat per Bernard *et al* [33] suposa que la superfície de creixement està formada per cations el temps suficient com perquè es pugui reconstruir. L'arranjament que es produirà a la superfície, com hem vist a la secció anterior, correspon a l'estructura 2D CuPt-B. Es suposa que la difusió és petita per sota de la primera capa, de manera que en recobrir-la l'estructura formada a  $m = 0$  no es modifica. Quan una segona capa de cations es diposita, també s'ordenarà en l'arranjament CuPt-B. Sigui quina sigui la variant formada a la superfície, serà consistent amb la subsuperfície  $m = 2$  per a formar l'estructura 3D CuPt-B (en una o altre variant) o l'estructura Y2, depenent de l'arranjament que tingui lloc en la següent capa superficial. La següent capa de cations (tercer de quatre capes en total) és per tant la decisiva perquè una d'aquestes dues estructures es formi. El càlcul per  $m = 4$  mostra com l'apilament més favorable energèticament és el que dona l'estructura CuPt correcte. Només cal l'intercanvi de cations a la superfície (s'ha suposat difusió només a  $m = 0$ ) per obtenir una o altre estructura; així doncs, la consistència amb  $m = 4$  la determina la capa superficial.

### Model de reconstrucció de la superfície aniònica

Suposa, en primer lloc, la no existència d'una superfície de cations exposada el temps suficient com per formar-se una configuració tipus CuPt-B i, en segon lloc, una difusió significant fins a una profunditat de  $m = 3$  [33].

Donat que la reconstrucció superficial (formada per anions) consisteix en la formació de dímers alineats en fileres al llarg de  $[1\bar{1}0]$ , les posicions dilatades i comprimides (que ocuparan els àtoms de In i de Ga de manera preferent) també s'alinearan al llarg de fileres en la direcció  $[1\bar{1}0]$ . Així doncs, la distribució de cations a  $m = 3$  reflecteix la configuració de dímers presents a la superfície. Per formar una estructura CuPt tridimensional, les capes ordenades s'han d'apilar d'una manera correlacionada. En absència de temps d'exposició significants per a superfícies de cations, no es pot invocar al mecanisme de fixació de la fase que es dona a  $m = 4$ , fent-se necessari buscar un mecanisme propi per a les superfícies formades per anions. Com hem vist a la secció (1.2), hi ha una ampla evidència en la literatura que indica que la topologia de la superfície dicta l'evolució de les fases ordenades. Un possible mecanisme pot ser la influència dels esglaons superficials en la selecció dels parells de fileres d'àtoms on es produiran els dímers. Sembla ser que la presència d'esglaons provocaria el desplaçament correlacionat dels dímers en les successives capes superficials d'anions dipositades, donant lloc al desplaçament correlacionat de les successives capes — $m = 3$ — de cations i l'evolució en una de les variants CuPt-B [34]. Donat que en una superfície (001) exacta, hi hauran presents un nombre igual d'esglaons  $(\bar{1}\bar{1}1)$  i  $(1\bar{1}\bar{1})$ , és d'esperar una proporció igual de variants CuPt-B. Per altra part, desviacions cap a direccions  $[111]$  o  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  no afectaran la proporció d'esglaons  $(\bar{1}\bar{1}1)$  i  $(1\bar{1}\bar{1})$  i no en resultarà un efecte en la proporció de variants. Però si la desviació és prou important com per inhibir la formació de dímers, es tindrà una disminució, o fins i tot una extinció, de l'ordenament. El creixement en superfícies desviades cap a les direccions  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  o  $[1\bar{1}\bar{1}]$  produirà esglaons d'un o altre tipus resultant-ne una sola de les variants.

Cal notar que l'ordenament s'observa en un interval de temperatures; la qual cosa tindria explicació en el present model [33] considerant que si la temperatura és massa baixa, llavors només les capes  $m = 0, 1$  són fluïdes i l'ordenament no es produeix donat que a  $m = 1$  la selectivitat és molt petita. Per altra part, si la temperatura és massa alta, de manera que fins i tot les capes 4 i 5 són fluïdes, l'ordre tampoc es produeix degut de nou a la poca selectivitat d'aquestes capes. Per a temperatures intermèdies, per les quals la difusió penetra fins  $m = 3$  (però no més enllà), l'ordre és màxim degut a la significant preferència energètica de l'ordenament CuPt-B.

## Capítol 2

# Ordenament CuPt en aliatges GaInP

Les mostres de GaInP/GaAs amb les quals hem realitzat mesures d'espectroscòpia òptica per tal d'estudiar els efectes de l'ordenament espontani en els estats electrònics i de fonons ens han estat cedides pels Professors J.P. André del LEP (Limeil-Brévannes, França), R.W. Glew de la BNR-Europe (Harlow, G.B.) i C. Geng del 4-Phy. Institute de la Universitat de Stuttgart. Com hem vist al capítol introductorí els paràmetres de creixement tals com la temperatura, la velocitat, la relació III/V, l'orientació del substrat, etc. influeixen en el grau d'ordenament que s'assoleix. A l'hora de realitzar les mesures de les propietats òptiques ens interessarà en primer lloc aconseguir el màxim grau d'ordre en les mostres per tal que l'efecte d'aquest sigui el més evident possible, però també hem procurat obtenir una gradació de l'ordenament per tal d'observar l'evolució dels possibles canvis. El control de l'ordenament crescut es realitza doncs amb la variació d'algun dels paràmetres de creixement i mantenint els altres constants.

### 2.1 Característiques del creixement

Les tres series de mostres de GaInP en gairebé acord de malla amb el substrat de GaAs s'han crescut per "epitàxia en fase vapor per descomposició d'organo-metàlics en reactors horitzontals (MOVPE), emprant trimetilgal·li i trimetilindi de fonts. En cap dels casos s'introduïren impureses intencionadament. A continuació donem els paràmetres de creixement en que es realitzaren les mostres:

### Mostres crescudes al LEP

Dues mostres, OS328 i OS319, que foren crescudes a temperatures diferents: 670°C i 690°C respectivament. Tots els altres paràmetres de creixement són comuns:

- Substrat (001) desorientat 6° cap a la direcció [110].
- Creixement amb rotació de  $2\pi$  rad s<sup>-1</sup>.
- Velocitat de creixement de 0.6 μm h<sup>-1</sup>.
- Relació V/III = 95.
- Pressió atmosfèrica.

### Mostres crescudes a Harlow

Amb l'objectiu de verificar la influència de la desorientació del substrat, les mostres es feren créixer sobre substrats (001) amb desorientació creixent cap a la direcció [110]: 0°, 2°, 5° i 10° (mostres: G00, G02, G05, G10). A més es disposa d'una mostra crescuda sobre un substrat (113) (inclinació de 25.24°). Paràmetres de creixement:

- Temperatura de creixement: 650°C.
- Creixement sense rotació.
- Velocitat de creixement de 500 Åmin<sup>-1</sup>.
- Relació V/III = 350.
- Pressió de 150 Torr.

### Mostres crescudes a la Univ. de Stuttgart

L'únic paràmetre que varia és la temperatura. La relació és la següent:

$$M1110a \longrightarrow 690^{\circ}C$$

$$MM981b \longrightarrow 720^{\circ}C$$

$$MM982b \longrightarrow 750^{\circ}C$$

$$MM984b \longrightarrow 780^{\circ}C$$

Mentre que els paràmetres comuns a totes les mostres són:

- Substrat (001) desorientat 6° cap a  $[1\bar{1}0]$ .
- Creixement amb rotació.



- Velocitat de creixement de  $2 \mu\text{m h}^{-1}$ .
- Relació  $V/III = 240$ .
- Pressió de 100hPa.

## 2.2 Estudi per Microscòpi Electrònic de Transmissió

### Difracció d'electrons

La difracció d'electrons per transmissió (TED) és la tècnica que s'ha vingut emprant per constatar la presència de l'ordenament a llarg abast i identificar-ne l'estructura.

En un aliatge ordenat la distància entre plans atòmics equivalents pot esdevenir el doble o un altre múltiple que la de l'aliatge desordenat (estructura de superxarxa). Donat que cada catió <sup>1</sup>, per exemple Ga o In, té una amplitud de scattering diferent, es donaran reflexions que en el cas de l'estructura zinc-blenda de l'aliatge desordenat no estarien permeses. La presència d'ordre a les mostres es pot determinar, per tant, per l'aparició en els diagrames de TED de spots suplementaris de la superxarxa. Cada estructura ordenada té una distribució característica de reflexions de la superxarxa. La determinació d'aquesta distribució a partir de l'obtenció de figures de difracció amb diferents orientacions de la mostra permet identificar l'estructura ordenada present [35].

S'han realitzat exàmens de TED tant de les mostres crescudes al LEP com de la sèrie de mostres crescudes a Harlow amb un microscopi Hitachi H800-NA operant a 200 kV. Per tal de portar a terme observacions amb l'eix de zona [110] o  $[1\bar{1}0]$  les mostres es prepararen en secció transversal. Els diagrames de difracció presenten les següents característiques:

1. Amb l'eix de zona [110] s'observen a més dels spots típics de l'estructura ZnS, spots addicionals a les posicions  $\frac{1}{2}\{111\}$  normalment prohibits a l'estructura ZnS. A les mostres del LEP els spots de la superxarxa són difusos i de forma oblonga. Pel que fa a la sèrie de mostres de Harlow, s'observa en el diagrama de la mostra amb una desorientació de  $2^\circ$  del substrat una intensitat màxima dels punts addicionals i una forma circular no difusa. A mesura que la inclinació del substrat és més gran, els spots es fan cada vegada més difusos fins a desaparèixer del tot

<sup>1</sup>Els plans ordenats són catiónics si l'aliatge és d'anió comú.

quan el substrat és del tipus (311), tal com es pot observar a la Fig. 2.1. En tots els casos en què apareixen spots addicionals, remarquem la presència d'unes línies difuses al llarg de la direcció de creixement i amb una certa inclinació.

2. Quan l'eix de zona és el  $[1\bar{1}0]$  només s'observen els spots típics de l'estructura ZnS.

Els spots suplementaris de les figures de difracció indiquen una periodicitat dels plans tipus  $\langle 111 \rangle$  el doble que en l'estructura ZnS, causada per l'ordenament dels plans de cations en una estructura tipus CuPt. A més s'infereix que l'ordenament només es produeix en dues ( $[\bar{1}11]$  i  $[1\bar{1}1]$ ) de les quatre direccions  $\langle 111 \rangle$  possibles. Així doncs les mostres consisteixen en regions o dominis separats, contenint una de les dues variants ordenades. Aquestes es troben en la mateixa proporció, la qual no varia amb la inclinació del substrat cap a la direcció  $[110]$ .

### Imatges en condicions de camp clar i de camp obscur

Els dominis ordenats es fan visibles en camp obscur mitjançant la condició de dos feixos d'un dels spots addicionals del diagrama de difracció. A la Fig. 2.2 es presenta la imatge en camp obscur aconseguida amb l'excitació del spot  $\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  de la mostra G02. Els dominis d'ordre apareixen com franges de contrast que es van eixamplant i extrenyent al llarg d'una direcció inclinada uns  $10^\circ$  respecte de la de creixement. La grandària aproximada dels dominis a la zona on es presenten més amples és de  $150 \times 20$  nm. L'existència de dominis de diferent grandària s'ha considerat sovint com l'origen de les línies difuses en els diagrames de difracció i de l'elongació dels spots addicionals [20, 35, 36].

En el cas de la sèrie de mostres crescudes a Stuttgart, l'estudi que es portà a terme en el mateix laboratori on es creixeren les mostres revela la presència d'una sola variant, tal i com era d'esperar degut a la inclinació del substrat cap a la direcció  $[1\bar{1}0]$ . Els dominis tenen una amplada de 200 nm i s'extenen verticalment per tot el gruix de la mostra. Així doncs, com s'havia constatat anteriorment [20], el creixement d'una sola variant ordenada possibilita la formació de dominis més extensos.

L'observació de les mostres en secció transversal i en condició de dos feixos excitant spots tipus  $\langle 220 \rangle$ , presenta una estructura columnar en la direcció de creixement, formant en la direcció perpendicular a aquesta, un contrast clar-obscur amb una periodicitat de l'ordre de 50 nm i observable en tot l'espessor de les mostres (veure la Fig. 2.3(a)). A mesura que el grau d'ordenament augmenta, s'observa una certa atenuació del contrast.

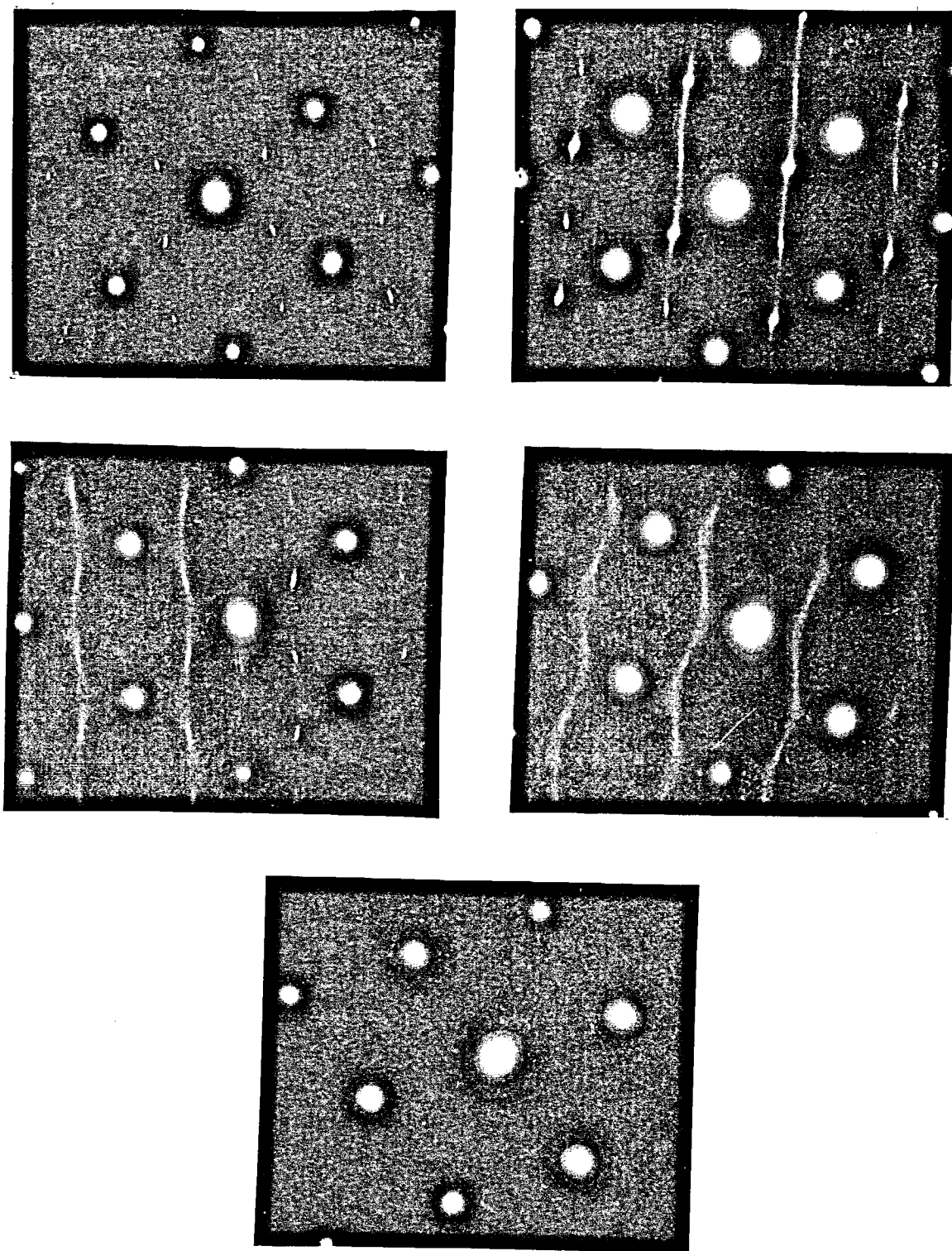


Figura 2.1: Diagrames de difracció amb l'eix de zona  $[110]$  de les capes de GaInP crescudes sobre substrats  $(001)$  desorientats  $0^\circ, 2^\circ, 5^\circ, 10^\circ$  i  $25.24^\circ$  cap a la direcció  $[110]$ .



Figura 2.2: Imatge en camp obscur amb excitació de la variant  $[1\bar{1}1]$  on s'observen els dominis ordenats.

L'estructura desapareix quan s'excita amb reflexions  $\langle 002 \rangle$ . Aixó es confirma amb observacions complementàries realitzades en secció planar amb l'eix de zona  $[001]$  (Fig. 2.3(b)). En aquest cas l'estructura es mostra marcadament contrastada en les direccions  $[100]$  i  $[010]$  quan s'analitza amb reflexions  $\langle 220 \rangle$ . Per contra amb reflexions tipus  $\langle 040 \rangle$ , el contrast s'atenua i només s'observen les bandes en la direcció perpendicular a la d'excitació (Fig. 2.3(c)).

La presència de modulacions de contrast en direccions  $\langle 010 \rangle$  ha estat àmpliament detallada [37, 38] en epitàxies de compostos ternaris i quaternaris. Les modulacions s'associen a variacions periòdiques del paràmetre de xarxa que donen lloc a l'aparició d'un camp inhomogeni de deformacions en el material. El seu origen s'atribueix a un fenomen superficial (les seves condicions d'extinció en les imatges de TEM recolzen aquesta hipòtesi), que té lloc durant el creixement, d'estabilització d'una estructura no aleatòria deguda a la separació de fases [37] o bé d'agregats [38]. L'aparició d'aquest contrast en mostres ordenades ha estat també observat amb anterioritat [39, 40]. En aquest cas, si l'origen fos l'assenyalat, es tractaria d'un mecanisme competitiu amb l'ordenament com sembla indicar el fet de veure's més accentuat en les imatges de TEM en la mostra que no presenta ordenament.

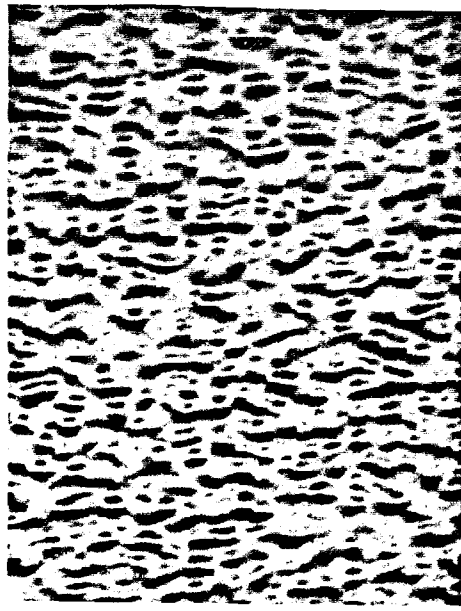
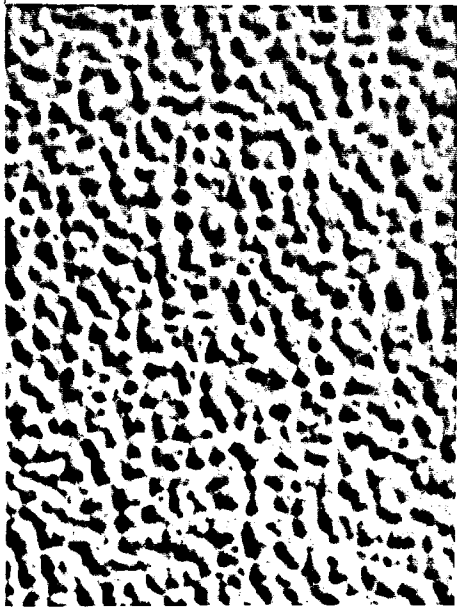
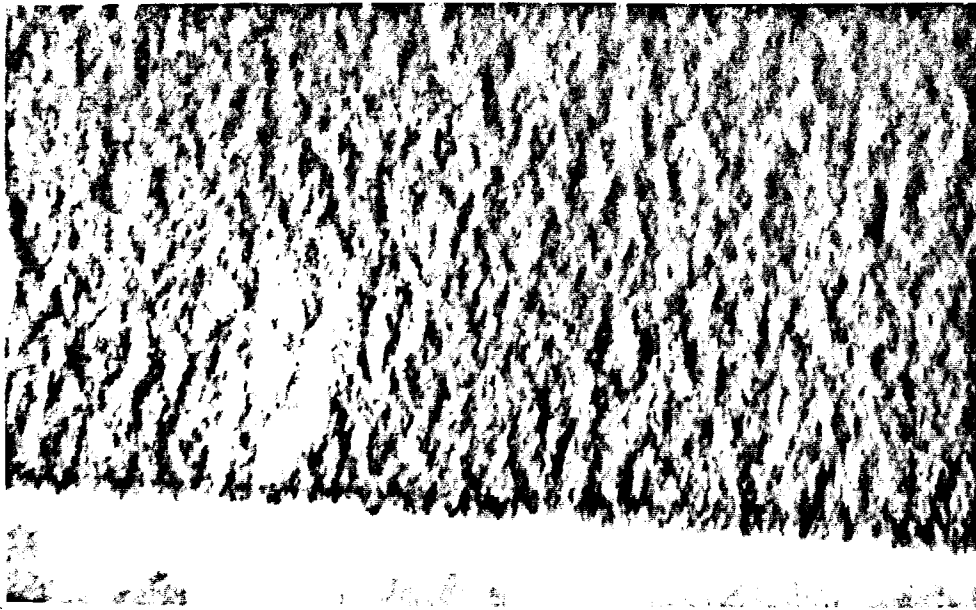


Figura 2.3: (a) Secció transversal mostrant l'estructura columnar en la direcció  $[001]$  amb modulació de contrast en la  $[\bar{2}20]$ . (b) i (c) Secció planar on s'observen les modulacions de contrast en les direccions  $\langle 010 \rangle$  i l'extinció de les bandes no paral·leles a  $\langle 040 \rangle$ .

## 2.3 Difracció de Raigs X

En qualsevol creixement epitaxial en el qual es vol créixer un aliatge amb composició nominal en acord de xarxa amb el substrat, sempre existeix una lleugera desviació respecta d'aquesta condició. La petita tensió existent s'acomoda mitjançant la deformació el·làstica de la capa epitaxiada en la direcció de creixement, en ser aquesta la direcció on la capa és més prima. D'aquesta manera el paràmetre de xarxa en el pla de creixement s'assumeix igual que el del substrat.

En el cas que en l'aliatge es produeixi l'ordenament espontani en un cert grau, com és el cas del  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  dipositat sobre substrats de GaAs, per una composició fixa  $x$ , s'assumeix que l'ordenament no varia el paràmetre de xarxa. Per determinar el paràmetre de xarxa a l'equilibri  $a_0(x)$  de l'aliatge ternari, emprarem la llei de Vegard que el relaciona linealment amb els paràmetres dels compostos binaris constituents mitjançant la fracció molar:

$$a_0(x) = x a_{\text{GaP}} + (1 - x) a_{\text{InP}} \quad (2.1)$$

La deformació biaxial perpendicular al creixement  $\varepsilon$  i la deformació paral·lela a la direcció de creixement  $\varepsilon_{zz}$  són per definició

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{xx} - a_0}{a_0} \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{a_{zz} - a_0}{a_0} \end{aligned} \quad (2.2)$$

on  $a_{xx}$  i  $a_{zz}$  són els paràmetres de xarxa perpendicular i paral·lel a la direcció de creixement. Si assumim que en el pla de creixement el paràmetre de xarxa és coherent amb el del substrat, llavors  $a_{xx} = a_s$ .

Podem relacionar els paràmetres de deformació  $\varepsilon$  i  $\varepsilon_{zz}$  a partir de l'Eq. A.18 i les relacions de l'Eq. A.8:

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon \quad (2.3)$$

Introduint aquesta darrera expressió a l'Eq. 2.2 obtindrem

$$a_{zz} + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} a_s = \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) a_0 \quad (2.4)$$

El desacord de xarxa, per tant  $a_{zz}$ , es mesura per mitjà de difracció de raigs X. A partir de l'Eq. 2.4 i coneguent les constants elàstiques podem determinar el paràmetre de xarxa a l'equilibri  $a_0$  i consegüentment la composició

de l'aliatge aplicant l'Eq. 2.1.

En les mesures s'ha utilitzat un difractòmetre de raigs X de doble cristall en el qual es selecciona una de les línies ( $\lambda=1.54051 \text{ \AA}$ ) del tub d'anticàtode de coure per mitjà d'un cristall monocromador. Per caracteritzar la mostra hem emprat la reflexió de Bragg (004) del cristall monocromador. A l'espectre de difracció de la mostra OS328 (Fig. 2.4) s'observa un pic molt intens a un angle de Bragg de  $33.025^\circ$  i un de força menys intens a un angle de  $33.048^\circ$ , que corresponen a les reflexions (004) del substrat de GaAs i de la capa epitaxiada, respectivament. De la condició de Bragg de difracció podem calcular, a partir dels angles mesurats, els paràmetres de xarxa del substrat i el paràmetre de xarxa del GaInP en la direcció de creixement:

$$\text{per } \theta_B = 33.025^\circ \quad a_s = 4 d_{(004)}^{\text{GaAs}} = \frac{2\lambda}{\sin \theta_B} = 5.6532$$

$$\text{per } \theta_B = 33.048^\circ \quad a_{zz} = 4 d_{(004)}^{\text{GaInP}} = \dots = 5.6497$$

Coneguts  $a_s$  i  $a_{zz}$  podem calcular amb l'Eq. 2.4 el paràmetre de xarxa a l'equilibri

$$a_0 = 5.6514$$

i a partir d'aquest n'obtenim la composició de l'aliatge

$$x = 0.5205$$

que representa una variació del 0.8% respecte de la composició de l'aliatge en acord de malla. La deformació biaxial té un valor de

$$\epsilon = 3.2 \cdot 10^{-4}$$

## 2.4 L'estructura CuPt

### Xarxa Cristallina

L'ordenament dels plans atòmics en una direcció  $\langle 111 \rangle$  formant una superxarxa  $(\text{GaP})_1 (\text{InP})_1$  (veure la Fig. 2.5) dona lloc a una estructura cristal·lina romboèdrica amb grup espacial  $R3m$  o  $C_{3v}^5$ . Els vectors primitius de la seva xarxa de Bravais són:

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(2, 1, 1)$$

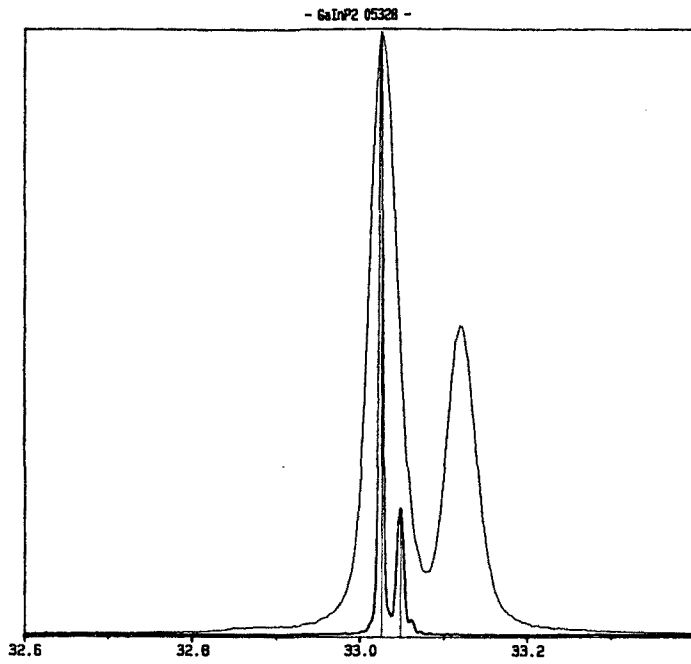


Figura 2.4: Espectre de difracció de la mostra OS328 obtingut amb un espectròmetre de doble cristall.



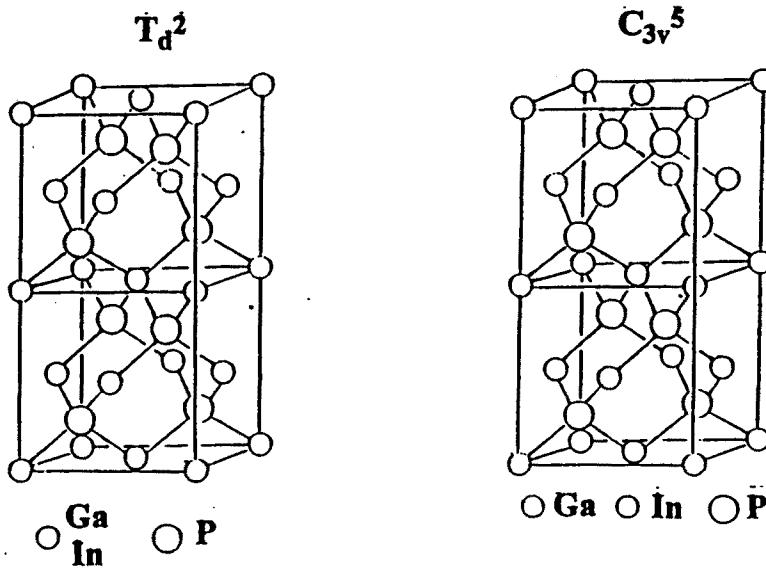


Figura 2.5: Estructures ZnS i CuPt.

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_2 &= \frac{a}{2}(1, 2, 1) \\ \vec{\tau}_3 &= \frac{a}{2}(1, 1, 2)\end{aligned}\quad (2.5)$$

La cella unitat comprèn quatre ions situats a les següents posicions ideals:

$$\begin{aligned}1 &: a(0, 0, 0) \text{ In} \\ 2 &: \frac{a}{2}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \text{ P} \\ 3 &: \frac{a}{2}(2, 2, 2) \text{ Ga} \\ 4 &: \frac{a}{2}\left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \text{ P}\end{aligned}\quad (2.6)$$

El volum de la cella unitat és

$$|\vec{\tau}_1 \wedge (\vec{\tau}_2 \wedge \vec{\tau}_3)| = \frac{a^3}{2}$$

el doble que en el compost zinc-blenda

$$v_{\text{GaInP}_2} = 2v_{\text{ZB}}$$

**Xarxa recíproca i primera zona de Brillouin**

Definida la xarxa primitiva, la xarxa recíproca es troba a partir d'aquella,

$$\begin{aligned}\vec{h}_1 &= \frac{\pi}{a}(3, -1, -1) \\ \vec{h}_2 &= \frac{\pi}{a}(-1, 3, -1) \\ \vec{h}_3 &= \frac{\pi}{a}(-1, -1, 3)\end{aligned}\quad (2.7)$$

El volum de la cel·la unitat de la xarxa recíproca és:

$$v = |\vec{h}_1 \wedge (\vec{h}_2 \wedge \vec{h}_3)| = \frac{1}{2}v_{\text{ZB}}$$

⇒ Dos punts de la primera zona de Brillouin del compost zinc-blenda es pleguen en un sol punt a la primera zona de Brillouin del GaInP<sub>2</sub>.

La zona de Brillouin de l'estructura ordenada es mostra a la Fig. 2.6. La correspondència entre els punts i línies d'alta simetria de la superxarxa i de l'estructura zinc-blenda és la següent:

a) Direcció d'ordre  $G_{ord}$ .

El vector  $\frac{\pi}{a}(111)$  que connecta els punts  $L$  i  $\Gamma$  de l'estructura ZnS és de la xarxa recíproca de l'estructura CuPt, en conseqüència aquests dos punts esdevenen equivalents. El punt a la vora de zona es redueix a la meitat, respecte l'estructura ZnS (a la Fig. 2.6 s'identifica com  $Z$ ) i la línia  $\Lambda$  en aquesta direcció es plega sobre ella mateixa (a la Fig. 2.6 seguint la notació de la referència [88] l'anomenem  $\alpha$ ).

b) Línia  $\Lambda$  :  $(-\lambda, \lambda, \lambda)$  (o qualsevol altra direcció  $\langle 111 \rangle$  que no sigui la d'ordenament).

Els punts  $(-\lambda, \lambda, \lambda)$  esdevenen simètricament equivalents amb els punts de la forma

$$\begin{aligned}\frac{\pi}{a}(-\lambda, \lambda, \lambda) - \frac{\pi}{a}(1, 1, 1) &= \frac{\pi}{a}(-1 - \lambda, -1 + \lambda, -1 + \lambda) \\ &= \frac{\pi}{a}(\zeta, \beta, \beta)\end{aligned}$$

En particular es dona l'equivalència dels punts  $\frac{\pi}{a}(-1, 1, 1)$  i  $\frac{\pi}{a}(-2, 0, 0)$  (punts  $L$  i  $X$  en l'estructura ZnS que esdevenen punts  $D$  en l'estructura CuPt) a més de l'equivalència de la línia que connecta el punt  $\frac{\pi}{a}(-2, 0, 0)$  amb el punt  $\frac{\pi}{a}(-1, -1, -1)$  amb la línia  $\Lambda$  (línia  $\beta$  a la Fig. 2.6).

c) Línia  $\Delta$  :  $(-\delta, 0, 0)$

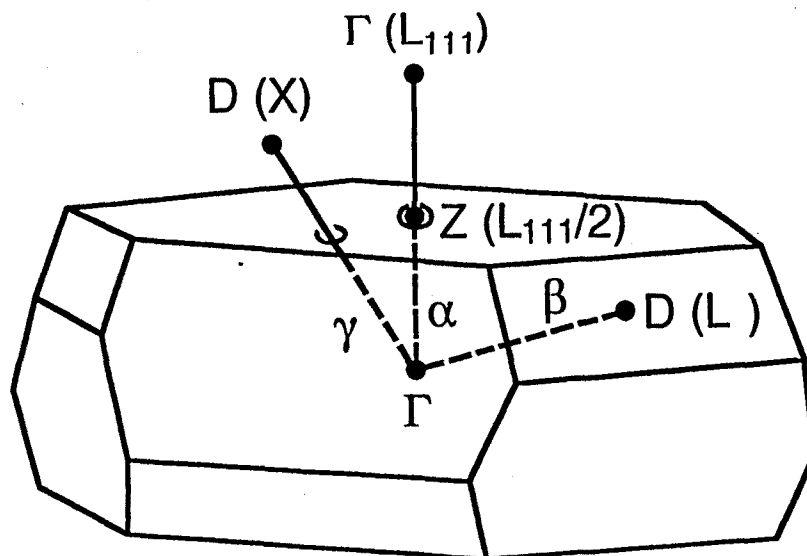


Figura 2.6: Primera zona de Brillouin de l'estructura CuPt.

Els punts  $(-\delta, 0, 0)$  esdevenen simètricament equivalents amb els punts de la forma

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{a}(1, 1, 1) - \frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0) &= \frac{\pi}{a}(1 - 2\delta, 1, 1) \\ &= \frac{\pi}{a}(\gamma, 1, 1) \end{aligned}$$

Les línies  $\Delta$  que connecten els punts  $\Gamma$  i  $X$  a l'estructura ZnS, a la superxarxa són equivalents amb les línies que connecten el punt  $L$  en la direcció d'ordenament amb els punts  $L$  en les altres tres direccions  $\langle 111 \rangle$  (línies  $\gamma$  a la Fig. 2.6).

### Grup puntual i grup puntual restringit

El grup puntual  $C_{3v}$  el formen sis operacions de simetria: les dues rotacions  $C_3$  i  $C_3^2$  associades a l'eix ternari en la direcció d'ordenament  $[1, 1, 1]$ , i tres més obtingudes dels tres plans de reflexió  $3\sigma_v$  que contenen l'eix ternari:  $(1\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1})$  i  $(01\bar{1})$ . A la taula 2.1 es donen els elements del grup i les corresponents transformacions de coordenades.

Conegudes les relacions de *folding* en la nova zona de Brillouin dels punts i línies de més simetria de l'estructura ZnS, anem a veure quines modificacions del grup puntual restringit o grup del vector  $\vec{k}$  es produeixen.

operació de simetria	transformació de coordenades	operació de simetria	transformació de coordenades
$\{E/0\}$	$x \ y \ z$	$\{I\delta_{2x\bar{y}}/0\}$	$y \ x \ z$
$\{\delta_{3xyz}/0\}$	$y \ z \ x$	$\{I\delta_{2\bar{x}z}/0\}$	$z \ y \ x$
$\{\delta_{3xyz}^{-1}/0\}$	$z \ x \ y$	$\{I\delta_{2y\bar{z}}/0\}$	$x \ z \ y$

Taula 2.1: Operacions de simetria del grup puntual  $C_{3v}$  i transformacions associades.

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$\Gamma_1$	1	1	1	$z$	$z^2, x^2 + y^2$
$\Gamma_2$	1	1	-1		
$\Gamma_3$	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2) (xz, yz)$

Taula 2.2: Taula de caràcters del grup  $C_{3v}$  a  $\Gamma$ .

1. Punt  $\Gamma : \vec{k} = (0, 0, 0)$

En aquest punt el grup puntual restringit coincideix amb el grup puntual complet  $C_{3v}$ . Els sis elements de simetria s'agrupen en tres classes i el nombre de representacions irreduïbles serà de dues d'una dimensió i una de dues dimensions. La taula de caràcters es dona a la taula 2.2. Les funcions de base  $(x, y, z)$  pertanyen a una representació Cartesiana on  $z$  es troba en la direcció de l'eix ternari i  $(x, y)$  estan continguts en un pla normal a  $z$ . Prement  $x$  paral·lela a un dels plans  $\sigma$  (Fig. 2.7) les operacions de simetria en la base  $(x, y, z)$  es representen per:

$$\begin{aligned}
 E &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Les matrius de l'Eq. 2.8 estan formades per dos blocs, un bloc  $2 \times 2$  que es transforma com  $\Gamma_3$  en la base  $(x, y)$

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

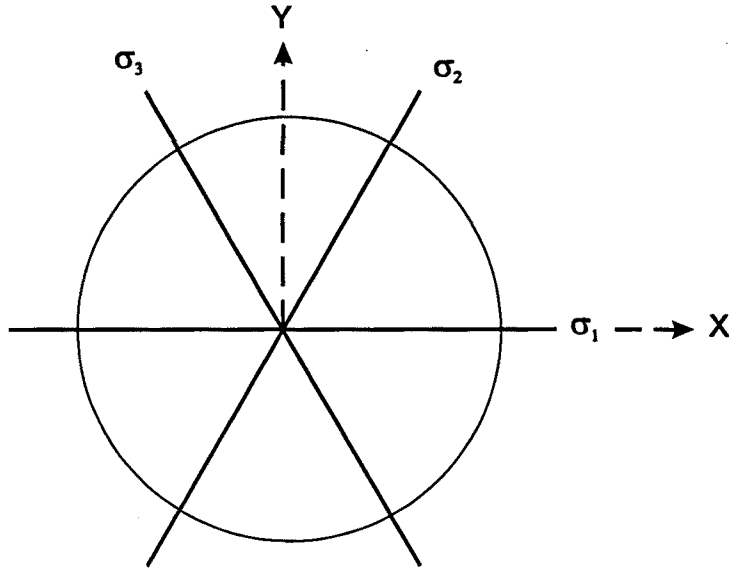


Figura 2.7: Definició dels eixos  $x$  i  $y$  respecte els plans de reflexió  $\sigma$  del grup  $C_{3v}$ .

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

i un bloc  $1 \times 1$  que es transforma com la representació  $\Gamma_1$  obtinguda de  $z$ .

2. Línia  $\Lambda$  :  $\vec{k} = \mathbf{G}_{ord}(\alpha)$

El grup de  $\vec{k}$  en aquesta línia no varia respecte a l'estructura ZnS, així doncs coincideix també com en el punt  $\Gamma$  amb el grup puntual  $C_{3v}$ . Continuarem amb la notació de les representacions irreduïbles emprada a l'estructura ZnS de manera que anomenarem  $\Lambda_1$  a la representació d'una dimensió i  $\Lambda_2, \Lambda_3$  les representacions de dues dimensions.

3. Línies  $\Lambda$  amb  $\vec{k} \neq \mathbf{G}_{ord}$ , línies  $\Delta$  i equivalents  $(\beta, \gamma)$

En aquestes direccions el grup de  $\vec{k}$  es redueix al  $C_s$ , en conservar-se tan sols un dels plans de reflexió. Per exemple la línia  $\Lambda(\bar{1}11)$  i l'equivalent que connecta els punts  $L(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) - X(200)$  (punts de la forma  $\vec{k} = \frac{\pi}{a}(\zeta, \beta, \beta)$ ) només tenen en comú l'element  $I\delta_{2yz}$  del grup puntual  $C_{3v}$ . El grup  $C_s$  té dues representacions irreduïbles ambdues de dim 1. A la taula 2.3 es donen els caràcters de les representacions del grup  $C_s$  i les funcions de base. Les funcions generadores de la representació  $A$  són funcions parelles respecte al pla de simetria, per contra les funcions generadores de  $A'$  són funcions imparelles.

$C_s$	$E$	$\sigma_h$		
$A$	1	1	$y, z$ (parelles)	$x^2, y^2, z^2, yz$
$A'$	1	-1	$x$ (imparella)	$xz, xy$

Taula 2.3: Taula de caràcters del grup  $C_s$ .

## 2. Punts $Z$ i $D$

El grup puntual restringit del punt  $Z$ , recordem que és un punt situat a la vora de zona en la direcció d'ordenament, coincideix amb el de la línia que connecta  $Z$  amb el centre de zona, o sigui, el  $C_{3v}$ . El grup puntual restringit dels punts  $D$  tampoc varia respecte del de les línies que connecten aquests punts amb el centre de zona i que és el  $C_s$ .

## Relacions de compatibilitat

Les relacions de compatibilitat entre representacions irreduïbles determinen els trencaments de degeneració per reducció de simetria. D'una part ens interessa establir les relacions de compatibilitat entre punts i línies de simetria a l'estructura ordenada i de l'altra, les relacions de compatibilitat entre els punts i línies de l'estructura ZnS i els seus equivalents en la zona de Brillouin reduïda de l'estructura CuPt. A la taula 2.4 es donen les relacions de compatibilitat entre les representacions irreduïbles dels grups:

- $T_d$  que correspon al centre de zona de l'estructura ZnS.
- $C_{3v}$ , grup puntual restringit tant dels punts  $L$  i línies  $\Lambda$  de l'estructura ZnS com del punt  $Z$  i línia  $\alpha$  de l'estructura CuPt.
- $D_{2d}$  i  $C_{2v}$ , grups restringits dels punts  $X$  i línies  $\Delta$ , respectivament.
- $C_s$ , grup puntual restringit dels punts  $D$  i de les línies  $\beta$  i  $\gamma$ .

## Grup doble

En abordar problemes amb la inclusió del spin cal ampliar el grup de simetria afegint el nou element  $\bar{E}$ , que correspon a la rotació de  $2\pi$ , així com els elements que s'obtenen de multiplicar  $\bar{E}$  amb tots els elements del grup senzill.

### 1. Punts $\Gamma$ i $Z$ i línia $\alpha$

El grup puntual restringit és el  $C_{3v}$ ; els caràcters de les representacions addicionals del grup doble  $C'_{3v}$  es donen a la taula 2.5.

$T_d$	$C_{3v}$	$D_{2d}$	$C_{2d}$	$C_s$
$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$X_1$	$\Delta_1$	$A$
$\Gamma_{15}$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$X_3 + X_5$	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$	$2A + A'$
$\Gamma_2$	$\Gamma_2$	$X_2$	$\Delta_2$	$A'$
$\Gamma_{12}$	$\Gamma_3$	$X_5$	$\Delta_1 + \Delta_2$	$A + A'$

Taula 2.4: Relacions de compatibilitat entre les representacions en els punts  $\Gamma$ ,  $L$  i  $X$  i les línies  $\Lambda$  i  $\Delta$  de l'estructura ZnS i els punts  $Z$  i  $D$  i línies  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  de l'estructura CuPt.

$C'_{3v}$	$E$	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$
$\Gamma_4$	1	-1	-1	1	$i$	$-i$
$\Gamma_5$	1	-1	-1	1	$-i$	$i$
$\Gamma_6$	2	-2	1	-1	0	0

Taula 2.5: Taula de caràcters de les representacions addicionals del grup  $C'_{3v}$  a  $\Gamma$ .

## 2. Punts $D$ i línies $\beta$ i $\gamma$

En aquests cas el grup puntual restringit és el  $C'_s$ . A la taula 2.6 es donen els caràcters de les representacions irreduïbles addicionals del grup doble  $C'_s$ .

## 2.5 Aliatge parcialment ordenat amb acord de xarxa amb un substrat (001)

L'estructura CuPt forma doncs una superxarxa al llarg d'una direcció  $\langle 111 \rangle$  de la forma GaPInPGaPInP.... Donada la manca de simetria de reflexió entre aquests plans, només s'ha de mantenir la distància entre plans d'àtoms de la mateixa naturalesa. En aquest cas, els àtoms no tenen perquè situar-se a les posicions ideals de l'estructura zinc-blenda de manera que l'estructura ordenada CuPt podria tenir una distorsió romboèdrica al llarg de la di-

$C'_s$	$E$	$\bar{E}$	$\sigma_h$	$\bar{\sigma}_h$
$\Gamma_4$	1	-1	$i$	$-i$
$\Gamma_5$	1	-1	$-i$	$i$

Taula 2.6: Taula de caràcters de les representacions addicionals del grup  $C'_s$ .

recció d'ordre. Consegüentment es tindrien cinc paràmetres independents necessaris per a d'escriure l'estructura cristallina: el paràmetre lateral de xarxa, l'espaiat entre dos plans de Ga successius,  $D$ , i els tres paràmetres d'espaiament (un entre dos plans successius de cations de diferent naturalesa, i dos més entre el pla de Ga i els dos plans de In) a dins de  $D$ . Si l'aliatge creix amb acord de xarxa en un substrat (001), es pot assumir que una de les dues subxarxes, catiònica o aniònica, es fixa a les posicions de la xarxa fcc imposada pel substrat. En aquest cas queden dos únics graus de llibertat que són els que descriuen el relaxament de la subxarxa que queda lliure.

Considerant que la subxarxa que queda fixada pel substrat és la de cations, les posicions dels dos cations a la cel·la unitat són les donades per l'Eq. 2.6, per contra la posició dels anions l'expressarem de la forma:

$$\begin{aligned} 2 & : \frac{a}{4}(1 + \delta_1, 1 + \delta_1, 1 + \delta_1) \text{ P} \\ 4 & : \frac{a}{4}(5 - \delta_2, 5 - \delta_2, 5 - \delta_2) \text{ P} \end{aligned} \quad (2.10)$$

on  $\delta_1$  i  $\delta_2$  són els paràmetres de distorsió interna de la cel·la unitat. Hi hauran quatre distàncies interatòmiques a primers veïns diferents: el fòsfor situat a la posició 2 té un enllaç InP i tres GaP,

$$\begin{aligned} d_{InP}^{(\times 1)} & = \frac{a\sqrt{3}}{4}(1 + \delta_1) \\ d_{GaP}^{(\times 3)} & = \frac{a}{4} [2(1 + \delta_1^2) + (1 - \delta_1)^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

mentre que el fòsfor situat a la posició 4 té un enllaç GaP i tres InP,

$$\begin{aligned} d_{GaP}^{(\times 1)} & = \frac{a\sqrt{3}}{4}(1 - \delta_2) \\ d_{InP}^{(\times 3)} & = \frac{a}{4} [2(1 + \delta_2^2) + (1 + \delta_2)^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

El sistema tendirà a minimitzar la tensió deguda a les diferències entre els paràmetres de xarxa dels constituents binaris GaP i InP fent ús dels graus de llibertat interns. L'energia deguda a la tensió ve donada per [41]:

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} \frac{(d_{ij} - d_{ij}^0)^2}{d_{ij}^0{}^2} + \frac{1}{2} \sum_{ijk} \beta_{ijk} (\delta\theta_{ijk})^2 \quad (2.13)$$

on en el primer terme, l'energia de *stretching* dels enllaços, la suma es realitza sobre tots els enllaços de la cel·la unitat que connecten primers veïns, i en el segon terme, la contribució del *bending* dels enllaços, la suma inclou els angles



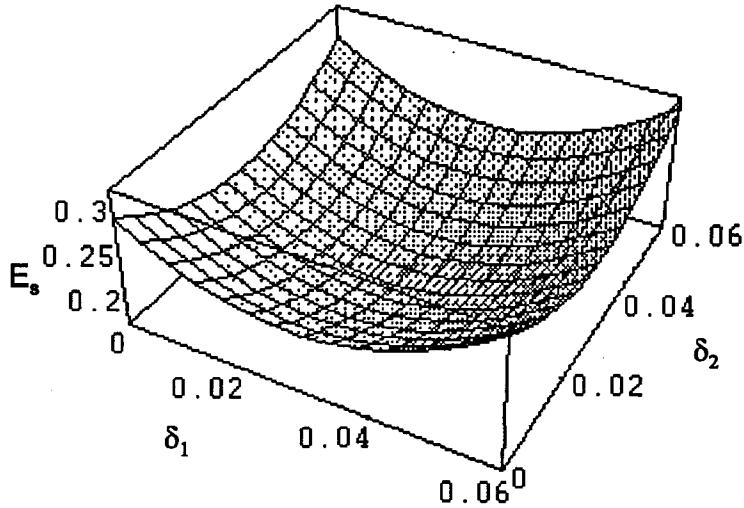


Figura 2.8: Energia de deformació en funció dels paràmetres interns de distorsió de la cella,  $\delta_1$  i  $\delta_2$ .

Compost	Estructura	$d_{GaP}$	Desv. (%)	$d_{InP}$	Desv. (%)
GaP	zinc-blenda	2.360			
GaInP <sub>2</sub>	CuPt	2.377 ( $\times 1$ )	0.74	2.479 ( $\times 3$ )	-2.43
		2.431 ( $\times 3$ )	3.03	2.519 ( $\times 1$ )	-0.84
InP	zinc-blenda			2.541	

Taula 2.7: Distàncies interatòmiques a l'equilibri de l'estructura CuPt i desviacions dels valors en els binaris constituents. Entre parèntesi indiquem el nombre d'enllaços a la cella unitat.

entre parells d'àtoms amb un anió comú. Minimitzant l'energia  $E_s$  respecte els dos graus de llibertat interns, obtindrem les distàncies dels enllaços a l'equilibri (veure la Fig. 2.8). El resultat, que es resumeix a la taula 2.7, ens indica que el sistema acomoda millor la tensió deguda a la diferència dels paràmetres de xarxa del GaP i del InP relaxant els enllaços situats al llarg de la direcció d'ordenament fins a un valor proper al que tenen en els constituents binaris, mentre que els triple enllaços laterals es desvien força menys de la distància interatòmica mitjana.

A la Secc. 2.2 hem remarcat que les reflexions de la superxarxa mostren un canvi gradual des de bandes difuses fins a spots definits. A més existeix una correlació entre aquesta variació i la reducció del gap, com indicaren Gomyo *et al.* [18]. Per tal d'explicar aquest comportament aquests mateixos autors introdueixen la imatge d'una estructura parcialment ordenada,

on els plans (111) consisteixen de capes alternes "riques" en galli i "riques" en indi, més que no pas plans de galli pur o indi pur. L'estructura parcialment ordenada es pot descriure doncs com una superxarxa de plans alterns  $\text{Ga}_{x+\frac{\eta}{2}}\text{In}_{x-\frac{\eta}{2}}\text{P} / \text{Ga}_{x-\frac{\eta}{2}}\text{In}_{x+\frac{\eta}{2}}\text{P}$ , on  $\eta$  és el paràmetre d'ordre ( $0 \leq \eta \leq 1$ ).

La difracció d'electrons no proporciona, fins al moment, una mesura quantitativa del grau d'ordre. Kanata *et al.* [42] proposaren una relació linial entre les propietats òptiques i el paràmetre d'ordre. Posteriorment es mostrà [43, 44] que en un aliatge amb un paràmetre d'ordre  $\eta$  i composició  $x$ , qualsevol propietat física  $P(x, \eta)$  es pot expressar en termes de les propietats  $P(x, 0)$  i  $P(X_\sigma, 0)$  de l'aliatge perfectament desordenat a les composicions  $x$  i  $X_\sigma$ , i la propietat  $P(X_\sigma, 1)$  de l'estructura perfectament ordenada  $\sigma$  a la composició  $X_\sigma$ :

$$P(x, \eta) = P(x, 0) + \eta^2 [P(X_\sigma, 1) - P(X_\sigma, 0)] \quad (2.14)$$

## Capítol 3

# Propietats òptiques i transicions interbanda

### 3.1 Teoria microscòpica de la funció dielèctrica

Considerant la propagació de les ones electromagnètiques en un medi com un sistema quàntic, es pot representar la interacció de l'electró amb el camp electromagnètic per un Hamiltonià d'interacció. Per camps poc intensos, el Hamiltonià d'interacció amb els  $N$  estats electrònics d'un cristall ve donat per l'expressió

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i \quad (3.1)$$

on, si només considerem els processos d'absorció, el potencial vector  $\vec{A}$  per una radiació de freqüència  $\omega$  es pot escriure com

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{e} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (3.2)$$

on  $\vec{e}$  és el vector de polarització en la direcció del camp elèctric i  $\vec{q}$  és el vector d'ona de la radiació.

L'efecte del camp electromagnètic en els estats del cristall es pot estudiar tractant  $H_{int}$  com una pertorbació depenent del temps que donarà lloc a transicions electròniques entre bandes ocupades i bandes buides. A partir de la probabilitat de transició es podrà relacionar l'estructura electrònica i les constants òptiques fenomenològiques.

La probabilitat de transició per unitat de temps entre els estats electrònics

de valència (ocupats)  $v \vec{k}$  i els de conducció (buits)  $c \vec{k}'$  és [45, 46]

$$W(v, c, \vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\vec{e} \cdot \vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k}, \vec{k}')|^2 \delta(E_c(\vec{k}') - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (3.3)$$

amb

$$\vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k}, \vec{k}') = \langle c \vec{k}' | \vec{p} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | v \vec{k} \rangle \quad (3.4)$$

Es pot demostrar [45, 46] que si no es conserva el vector d'ona total de l'electró i del fotó, l'element de matriu  $\vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k}, \vec{k}')$ ,

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} + \vec{g} \quad (3.5)$$

on  $\vec{g}$  és un vector de la xarxa recíproca. Per longituds d'ona de la llum típiques de l'ordre de  $10^4 \text{ \AA}$  i donat que  $\vec{k}$  i  $\vec{k}'$  es troben confinats a la primera zona de Brillouin, s'obté que  $\vec{k} \simeq \vec{k}'$ . Això indica que el camp electromagnètic només pot induir transicions directes.

Per obtenir el nombre de transicions per unitat de temps i volum induïdes per la llum de freqüència  $\omega$ , cal tenir en compte a (3.3) la contribució de tots els estats possibles en la unitat de volum:

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2 d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\vec{e} \cdot \vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (3.6)$$

El coeficient d'absorció és per definició l'energia absorbida per unitat de temps i volum dividida pel flux energètic

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{\left(\frac{c}{n}\right)\mathcal{U}} \quad (3.7)$$

on

$$\mathcal{U} = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2} \quad (3.8)$$

i està relacionat amb la part imaginària de la funció dielèctrica,  $\epsilon_2$ , a través de l'equació

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \quad (3.9)$$

A partir de les Eqs. (3.6), (3.7) i (3.9) es troba

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2 d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\vec{e} \cdot \vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (3.10)$$

La relació de Kramers-Krönig [45, 46] permet obtenir l'expressió de la part real de la funció dielèctrica,  $\epsilon_1$ . La funció dielèctrica complexa tindrà doncs la forma:

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 \\ &= 1 + \frac{e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{P}_{cv}(\vec{k})|^2 \frac{1}{E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega - i\Gamma}\end{aligned}\quad (3.11)$$

on  $\Gamma$  és un paràmetre fenomenològic d'eixamplament relacionat amb el temps de vida característic de l'electró a la banda d'energia.

Realitzant un canvi de variable, la integral de volum per  $\epsilon_2(\omega)$  es transforma en una integral de superfície avaluada en la superfície d'energia constant  $\hbar\omega = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$ . Deixant de banda els casos on s'anul·len, els elements de matriu  $\vec{P}_{cv}$  es poden prendre com constants en l'extensió de la zona de Brillouin on s'avalua  $\epsilon_2$ . En aquest cas es troba que la contribució a la funció dielèctrica del parell de bandes és proporcional a  $\frac{1}{\omega^2}$  i a l'anomenada densitat conjunta d'estats  $J_{cv}$ :

$$\epsilon_2(\omega) \propto J_{cv}(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = \hbar\omega} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]|} \quad (3.12)$$

El comportament de la funció dielèctrica vindrà marcat pel comportament de  $J_{cv}$ .

### 3.2 Punts crítics: expansions parabòliques locals

La funció  $\epsilon_2(\omega)$  (Eq. 3.12) presentarà singularitats en els punts de l'espai de les  $\vec{k}$  quan es doni la condició que  $\nabla_{\vec{k}}[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]$  s'anul·li. Aquesta condició es pot satisfer de dues maneres:

$$\begin{aligned}|\nabla_{\vec{k}}[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]| &= 0 \quad \text{amb} \quad \nabla_{\vec{k}}E_c(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}}E_v(\vec{k}) = 0 \\ |\nabla_{\vec{k}}[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]| &= 0 \quad \text{amb} \quad \nabla_{\vec{k}}E_c(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}}E_v(\vec{k}) \neq 0\end{aligned}\quad (3.13)$$

la qual cosa implica l'existència de diferents tipus de punts crítics.

Els punts crítics del primer tipus es produeixen en punts d'alta simetria de l'espai de les  $\vec{k}$ , on els gradients de les bandes són nuls, generalment al centre i vores de la zona de Brillouin. Els punts crítics del segon tipus es

donen generalment sobre les línies i els plans d'alta simetria.

L'espectre d'absorció o de qualsevol altra funció de la resposta òptica del cristall mostrarà certes estructures característiques (pics i "espatlles") associades als punts crítics de la densitat conjunta d'estats de les transicions interbanda. Així doncs de l'energia on es donen aquestes estructures podrem determinar la diferència d'energia entre la banda de valència i la banda de conducció en el punt crític.

El comportament de  $J_{cv}(\omega)$  a prop d'una singularitat es pot estudiar expandint  $E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$  en sèrie de Taylor en termes de  $\vec{k}$  entorn del punt crític  $\vec{k}_g$ . Limitant l'expansió als termes quadràtics (els termes lineals s'anul·len en el punt crític) s'obté

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) \approx E_g + \frac{\hbar}{2} \left( \frac{k_x^2}{\mu_x} + \frac{k_y^2}{\mu_y} + \frac{k_z^2}{\mu_z} \right) \quad (3.14)$$

on  $E_g = E_c(\vec{k}_g) - E_v(\vec{k}_g)$

en el sistema de coordenades amb origen en el mateix punt crític on l'invers del tensor de massa reduïda definit com

$$\frac{1}{\mu_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} (E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})) \quad (3.15)$$

és diagonal.

La massa efectiva reduïda  $\mu_i$  descriu la dispersió entorn del punt crític en la direcció de l'eix principal  $k_i$  de l'espai de les  $\vec{k}$ . Si en una d'aquestes direccions l'energia varia poc o és constant amb  $k_i$ , llavors la massa efectiva reduïda  $\mu_i$  tendeix a infinit. Es defineix la dimensionalitat del punt crític segons el nombre de components del tensor  $\frac{1}{\mu_{ij}}$  que s'anul·len. La forma de les superfícies d'energia constant dependrà del signe de les components de  $\frac{1}{\mu_{ij}}$  restants.

Els punts crítics tridimensionals (3D) són aquells pels quals cap component del tensor invers de massa efectiva reduïda s'anul·la. Segons el signe de les masses reduïdes es classifiquen en quatre tipus:  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  i  $M_3$ , on els subíndex precisen el nombre de components negatives. En el cas que totes les masses siguin positives ( $M_0$ ) l'energia augmenta entorn de  $E_g$  en funció de  $k$  en cadascuna de les direccions escollides com a eix de coordenades en l'espai de les  $\vec{k}$ , i  $E_g$  és un mínim. Les superfícies d'energia constant són el·lipsoides. Si una de les masses és negativa ( $M_1$ ), en aquest cas l'energia augmenta en funció de  $k$  en dues de les direccions de l'espai de les  $\vec{k}$  i disminueix en la tercera. El punt crític és dels anomenats *saddle point* o punt de

sella. Les superfícies d'energia constant són hiperboloides. També es tracta d'hiperboloides el cas en què una de les components és positiva i les altres dues negatives ( $M_2$ ). Per contra, si totes tres masses són negatives ( $M_3$ ), l'energia disminueix en totes tres direccions principals de l'espai de les  $\vec{k}$ . Les superfícies d'energia constant tornen a ser com per  $M_0$  el·lipsoïdes però ara  $E_g$  és un màxim.

Els punts crítics bidimensionals (2D) són aquells en què una de les masses efectives tendeix a infinit. El nombre de punts crítics bidimensionals és de tres. Si totes dues masses són positives, el punt crític és un mínim. En aquest cas les superfícies d'energia constant són el·lipses. Si les masses tenen signes diferents, el punt crític és dels anomenats de sella, i les superfícies d'energia constant són hiperboloides. Quan les dues masses són negatives,  $E_g$  és un màxim i les superfícies d'energia constant són el·lipses.

Si una sola de les components  $\frac{1}{\mu_i}$  és diferent de zero, els punts crítics són unidimensionals (1D) i poden ser o bé un mínim o bé un màxim, depenent de si la massa és positiva o negativa.

Finalment tenim els punts crítics de dimensió nul·la (0D) quan dins d'una petita regió de la zona de Brillouin gairebé no existeix dispersió en la diferència d'energia entre les bandes de conducció i valència. Un punt crític d'aquesta mena es pot utilitzar per descriure les transicions excitòniques.

Limitant la contribució de la densitat conjunta d'estats  $J_{cv}$  a una regió entorn del punt crític, la funció dielèctrica ve donada de forma explícita per les expressions [47]:

$$\epsilon(\omega) = \begin{cases} -\frac{Q}{\omega^2} K_x K_y K_z (\hbar\omega - E_g + i\Gamma)^{-1} & 0D \\ -\frac{Q}{\omega^2} D_x K_y K_z (\hbar\omega - E_g + i\Gamma)^{-\frac{1}{2}} \exp[i(k-1)\frac{\pi}{2}] & 1D \\ -\frac{Q}{\omega^2} D_x D_y K_z \ln(\hbar\omega - E_g + i\Gamma) \exp[i\frac{k\pi}{2}] & 2D \\ -\frac{2\pi Q}{\omega^2} D_x D_y D_z (\hbar\omega - E_g + i\Gamma)^{\frac{1}{2}} \exp[i(k-1)\frac{\pi}{2}] & 3D \end{cases} \quad (3.16)$$

amb  $Q = \frac{e^2}{4\epsilon_0\pi^2 m^2} |\vec{e} \cdot \vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k})|^2$  i  $D_i = \frac{\sqrt{2|\mu_i|}}{\hbar}$

Els termes  $K_i$  són els extrems de la superfície d'energia constant en la zona de Brillouin.

L'equació 3.16 es pot reescriure d'una forma compacta i que a més englobi

les successives derivades de la funció dielèctrica respecte de l'energia [49]:

$$\frac{d^n \epsilon(\omega)}{d\omega^2} = -f A e^{i\varphi} (\hbar\omega - E_g + i\Gamma)^l \quad (3.17)$$

$$\text{on } l = d/2 - 1 - n \text{ i } f = \prod_{j=1}^n (d/2 - j)$$

El paràmetre  $d$  representa la dimensió del punt crític. En el cas que  $d = 2$ ,  $n = 0$ , cal substituir el polinomi de l'Eq. 3.17 pel logaritme natural  $\ln(\hbar\omega - E_g + i\Gamma)$ . El perfil en un punt crític de dimensió  $d$  donada depèn dels següents paràmetres: energia llindar  $E_g$ , paràmetre d'eixamplament  $\Gamma$ , amplitud  $A$  i angle de fase  $\varphi$ . A la Fig. 3.1(a) es mostra el perfil de la funció de l'Eq. 3.17 pels diferents tipus de punt crític. Les  $n$ -èssimes derivades de  $\epsilon(\omega)$  donen novament un comportament ressonant, com es pot deduir de l'Eq. 3.17. Amb la derivada de la funció dielèctrica s'aconsegueix marcar l'estructura del punt crític i eliminar-ne el fons constant que pugui presentar. A la Fig. 3.1(b) es mostra la derivada segona de la funció dielèctrica respecte de l'energia pels diferents tipus de singularitat de cada dimensió. La disminució de  $l$  a l'Eq. 3.17 –augment de l'ordre de la derivada o/i disminució de la dimensió del punt crític– incrementa el nombre de zeros de la funció resultant-ne una estructura més aguda i estreta. L'ajust dels espectres experimentals als perfils analítics proporcionarà informació sobre el caràcter del punt crític i la seva posició energètica.

### 3.3 Canvis induïts per una pertorbació: efectes de la tensió sobre l'estructura de bandes

És comú que una transició interbanda consisteixi en la superposició d'un nombre d'estructures formades o bé d'estats degenerats en energia amb un mateix vector  $\vec{k}$ , o bé de punts crítics equivalents, els vectors  $\vec{k}_j$  dels quals es poden transformar entre ells per les operacions de simetria del cristall. Un exemple del primer cas és la transició  $E_0$  amb  $\vec{k}_j = 0$  entre l'estat triplement degenerat  $\Gamma_{15}$  –grup senzill– del màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció, mentre que un exemple del segon cas el trobem en la transició  $E_1$  al llarg de les direccions  $\Lambda$  de la zona de Brillouin.

L'alta simetria de l'estat  $\Gamma_{15}$  de la banda de valència i la isotropia dels estats  $S$  de la banda de conducció impossibilita tota dependència direccional de les transicions que conformen  $E_0$  amb la polarització  $\vec{e}$ . En el cas de punts crítics equivalents, si bé l'equivalència requereix que tots els



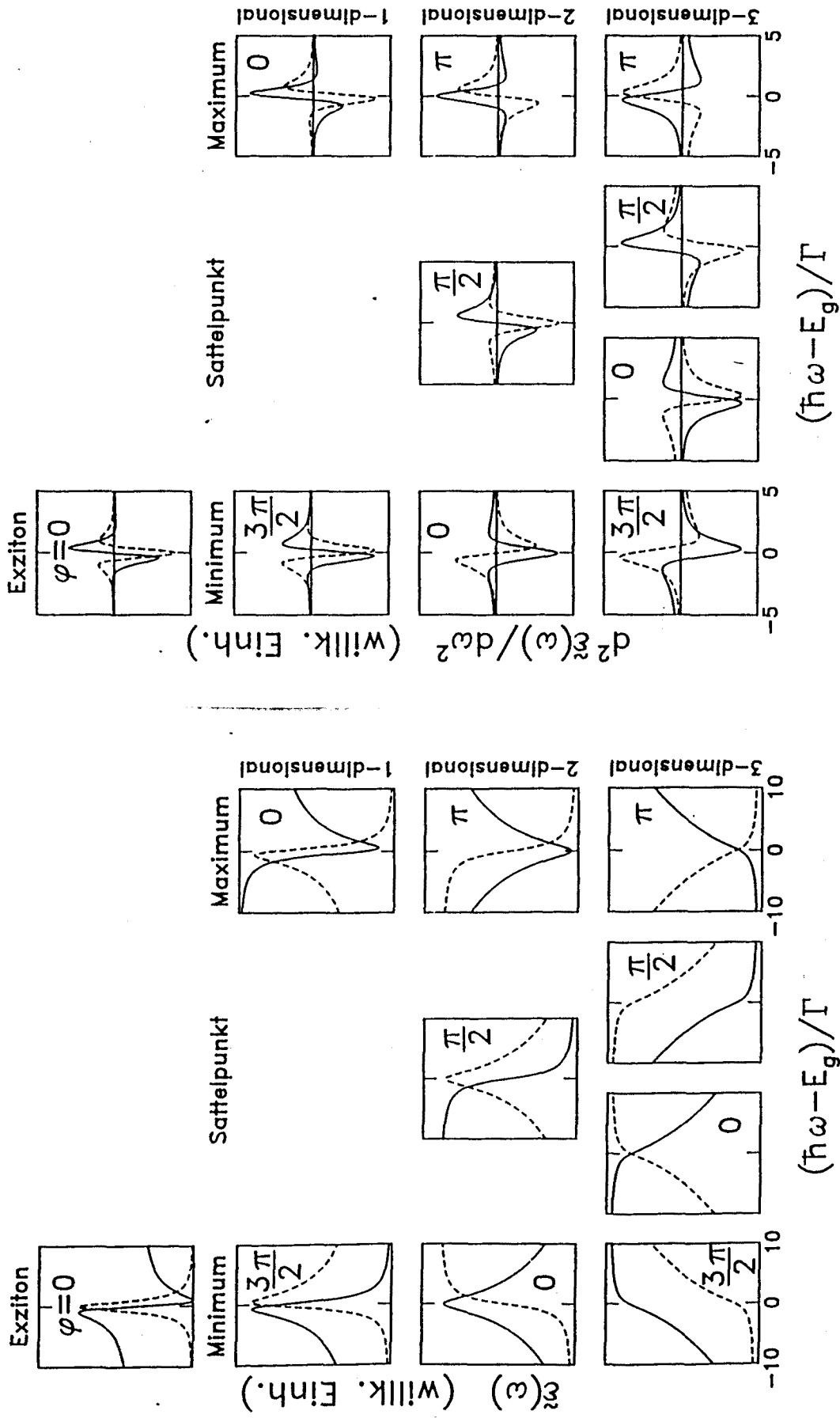


Fig. 3.1: Perfil analític de la part real (línia contínua) i imaginària (línia discontinua) de: (a) la funció dielèctrica i (b) de la derivada segona respecte de l'energia de la funció dielèctrica entorn dels diferents punts crítics.

paràmetres d'aquests siguin iguals, apareix una dependència direccional amb  $\vec{e}$  en existir un eix preferencial en cada punt crític individual. Degut a la degeneració energètica dels punts crítics  $E_{cv}(\vec{k}_j) = E_g$ , la superposició de les contribucions de cadascun elimina la dependència direccional i  $\epsilon$  és isòtropa

$$\epsilon = \sum_j \epsilon_j = C(E - E_g)^l \sum_j |\vec{e} \cdot \vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k}_j)|^2 = \text{constant} \quad \forall \text{ direcció de } \vec{e} \quad (3.18)$$

Si s'aplica una pertorbació generalment la isotropia es trenca. Anem a analitzar els efectes de l'aplicació d'una tensió uniaxial. Els efectes d'una tensió externa són el canvi de les dimensions de la xarxa del cristall i de la simetria d'aquest. Això estableix canvis en l'energia dels estats electrònics i, en certs casos, el trencament de degeneracions. Pel que fa al cas concret de la transició  $E_0$ , la pertorbació introdueix un eix preferencial (la direcció d'aplicació) que juntament amb el trencament de degeneració –apareixen llindars  $E_{gj}$  diferents– dona lloc a la dependència direccional. Per  $\vec{k}_j \neq 0$ , pot passar que l'equivalència es trenqui i com en el cas anterior,  $\epsilon$  deixi de ser isòtropa i depengui de la direcció de la pertorbació i de  $\vec{e}$ . Si la tensió és feble l'efecte més important és novament el trencament de la degeneració en energia. Els valors dels llindars  $E_{gj}$  dependran de l'orientació relativa dels vectors  $\vec{k}_j$  dels punts crítics i de l'eix d'aplicació de la tensió.

$$\epsilon = \sum_j C_j |\vec{e} \cdot \vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k}_j)|^2 (E - E_{gj})^l \quad (3.19)$$

A mesura que la tensió aplicada comença a ser important s'ha de tenir en compte la variació dels elements de matriu  $\vec{\mathcal{P}}_{cv}(\vec{k}_j)$ .

Considerem el Hamiltonià del cristall en absència de qualsevol pertorbació

$$H_0 \psi_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}}^0 \psi_{n\vec{k}} \quad (3.20)$$

Quan el cristall es sotmet a una tensió uniforme, la xarxa es distorsiona i el Hamiltonià passa a ser

$$H = H_0 + H^s \quad (3.21)$$

on  $H^s$  és la part del Hamiltonià total induïda per la tensió.

### 3.3.1 Transició $E_0$

Per consideracions de simetria i en l'aproximació lineal per petites tensions, el Hamiltonià  $H^s$  de l'enèsima banda a  $\vec{k} = 0$  s'escriu com [46]

$$H_n^s = a_n(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - 3b_n[(L_x^2 - \frac{1}{3}L^2)\epsilon_{xx} + c.p.] - (6d_n/\sqrt{3})[\{L_x, L_y\}\epsilon_{xy} + c.p.] \quad (3.22)$$

En aquesta expressió,  $\varepsilon_{ij}$  són les components del tensor de deformacions (veure l'apèndix A.1),  $\mathbf{L}$  és l'operador moment angular dels electrons, i *c.p.* denota permutacions cícliques respecte  $x, y, z$ . El coeficient  $a_n$  és el potencial de deformació hidrostàtic de la banda  $n$ , mentre que  $b_n$  i  $d_n$  són els potencials de deformació de "cisalla".

### Mínim de la banda de conducció a $\vec{k} = 0$

Per l'estat  $\Gamma_{1c}$  del mínim de la banda de conducció,  $\mathbf{L} = 0$  l'equació 3.22 es simplifica i queda de la forma

$$H_c^s = a_c(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = a_c \frac{\Delta V}{V} \quad (3.23)$$

on  $\frac{\Delta V}{V} = tr(\varepsilon)$  és l'increment relatiu de volum. El mínim de la banda de conducció sofreix, per tant, una variació energètica relativa:

$$\Delta E_c = a_c(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (3.24)$$

### Màxim de la banda de valència a $\vec{k} = 0$

L'efecte de la tensió en el màxim de la banda de valència és més complicat que en la banda de conducció degut a la degeneració en energia de l'estat  $\Gamma_{15v}$  amb  $\mathbf{L}=1$ . L'equació 3.22 per aquest estat es pot reescriure com

$$H_v^s = a_v \frac{\Delta V}{V} + \begin{pmatrix} b_v(2\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}) & \sqrt{3}d_v\varepsilon_{xy} & \sqrt{3}d_v\varepsilon_{xz} \\ \sqrt{3}d_v\varepsilon_{xy} & b_v(2\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) & \sqrt{3}d_v\varepsilon_{yz} \\ \sqrt{3}d_v\varepsilon_{xz} & \sqrt{3}d_v\varepsilon_{yz} & b_v(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Considerem els casos en què la força s'aplica al llarg de les direccions d'alta simetria [001] i [111].

a) Per una distorsió al llarg de [001] tenim que (veure l'apèndix A.1)  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$  i  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$ , de manera que el Hamiltonià (Eq. 3.25) esdevé:

$$\begin{aligned} H_{001,v}^s &= a_v(2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) + b_v(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \\ &= a_v \frac{\Delta V}{V} + \frac{1}{3} \Delta_{001}^s \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.26)$$

La simetria es redueix a tetragonal. L'estat  $\Gamma_{15v}$  triplement degenerat es trenca en un estat doblement degenerat i en un estat no degenerat en energia.

El valor del trencament de degeneració ve donat pel paràmetre de camp cristal·lí  $\Delta_{001}^s = 3b_v(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})$ . Els vectors propis de l'Eq. 3.26 són

$$X = (100) \quad \text{i} \quad Y = (010) \quad (3.27)$$

per l'estat doblement degenerat i

$$Z = (100) \quad (3.28)$$

per l'estat no degenerat.

b) Per una distorsió al llarg de  $[111]$  tenim que  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$  i  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx}$ , de manera que el Hamiltonià (Eq. 3.25) té la forma:

$$\begin{aligned} H_{111,v}^s &= a_v(3\varepsilon_{xx}) + (-\sqrt{3}d_v)\varepsilon_{xy} \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= a_v \frac{\Delta V}{V} + \frac{1}{3}\Delta_{111}^s \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.29)$$

La simetria es redueix a trigonal ( $C_{3v}$ ). Novament s'obté un estat doblement degenerat i un estat no degenerat, però ara, el camp cristal·lí ve donat per  $\Delta_{111}^s = -3\sqrt{3}d_v\varepsilon_{xy}$ . Els vectors propis d'aquests són:

$$X = (1\bar{1}0), \quad Y = (11\bar{2}) \quad (3.30)$$

i

$$Z = (111) \quad (3.31)$$

per l'estat doblement degenerat i per l'estat no degenerat respectivament.

### 3.3.2 Transició $E_1$

En el cas de la transició  $E_1$  només detallarem els efectes d'una força amb l'eix d'aplicació paral·lel a la direcció  $[111]$ . El mètode utilitzat pot ser generalitzat per a d'altres direccions d'aplicació de la tensió.

L'aplicació d'una força uniaxial al llarg de  $[111]$  trenca l'equivalència, existent en el cristall amb simetria cúbica ( $O_h$  o  $T_d$ ), entre aquesta direcció i les altres tres direccions  $\langle 111 \rangle$ . És d'esperar doncs que el punt crític  $[111]$  es separi dels  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  i  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , els quals romandran degenerats. A més es de preveure trencaments intrabanda per aquelles direccions que no es troben al

llarg de l'eix d'aplicació de la força.

Les funcions d'ona al llarg de les direccions  $\Lambda$  per les bandes de valència i conducció es poden obtenir a partir de combinacions lineals de les funcions a  $\vec{k} = 0$  [48]. Així l'estat  $\Lambda_3$  de la banda de valència està format sobretot per contribucions de  $\Gamma_{15}$ . Les funcions d'ona de  $\Lambda_3$  pels diferents punts crítics degenerats en energia seran equivalents a les de l'estat doblement degenerat ( $\Gamma_3$ ), que surt de diagonalitzar el Hamiltonià de l'Eq. 3.29, ja que aquest té, canviant l'eix de quantificació (o l'eix d'aplicació de la força) segons la direcció del punt crític en el qual evaluem les funcions pròpies, la mateixa simetria que les línies  $\Lambda$ . Pel que fa a l'estat  $\Lambda_1$  de la banda de conducció, es troba en canvi una contribució aproximada del 50% de  $\Gamma_{1c}$  i del 50% de  $\Gamma_{15c}$  [48].

### Màxim de la banda de valència

A partir del Hamiltonià de tensió a  $\vec{k} = 0$  (Eq. 3.29) podem calcular el Hamiltonià de tensió per la banda de valència en les direccions  $\Lambda$  conegudes les funcions d'ona.

a) Així per la direcció [111], de les funcions d'ona

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1\bar{1}0) \\ Y_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(11\bar{2}) \end{aligned} \quad (3.32)$$

i del Hamiltonià de l'Eq. 3.29 s'obté

$$H_{111,v}^s(\vec{k} = (\lambda, \lambda, \lambda)) = a_v \frac{\Delta V}{V} + \frac{1}{3} \Delta_{111}^s \quad (3.33)$$

amb  $a_v$  i  $\Delta_{111}^s$ , diferents que a  $\vec{k} = 0$ . El primer terme correspon a la variació del Hamiltonià deguda a la component hidrostàtica, mentre que el segon terme correspon a un trencament de degeneració interbanda.

b) Per una força al llarg de la direcció [111], les bandes en les tres restants,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  i  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , romanen equivalents. Per la direcció  $[\bar{1}11]$  les funcions d'ona de  $\Lambda_3$  són

$$\begin{aligned} X_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(110) \\ Y_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(1\bar{1}2) \end{aligned} \quad (3.34)$$

i a partir del Hamiltonià de l'Eq. 3.29, el Hamiltonià de tensió del màxim de la banda de valència en aquesta direcció queda de la forma

$$H_{111,v}^s(\vec{k} = (-\lambda, \lambda, \lambda)) = a_v \frac{\Delta V}{V} - \frac{1}{3} \frac{\Delta_{111}^s}{3} + \frac{\Delta_{111}^s}{3} \begin{pmatrix} -\frac{2}{3} & -\frac{2}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

El segon terme del Hamiltonià correspon al trencament interbanda, mentre que el tercer terme dóna lloc al trencament intrabanda dels estats  $\Lambda_3$  causat per la tensió en les direccions amb  $\vec{k}$  no paral·lel a l'eix d'aplicació d'aquesta.

### Banda de conducció

Com que les funcions d'ona de la banda de conducció a les direccions  $\langle 111 \rangle$  són combinació lineal de funcions de  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_{15}$ , el Hamiltonià a  $\vec{k} = (\pm\lambda, \lambda, \lambda)$  l'obtidrem a partir de la combinació lineal dels Hamiltonians de tensió a  $\vec{k} = 0$  per a aquests dos estats:

$$H_{111,c}^s(\vec{k} = 0) = a_c \frac{\Delta V}{V} + a'_c \frac{\Delta V}{V} + \frac{1}{3} \Delta_{111}^{s'} \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

on  $a_c$  i  $a'_c$  són els potencials hidrostàtics de deformació pels estats  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_{15}$ , respectivament, de la banda de conducció i  $\Delta_{111}^{s'}$  és el terme de camp cristal·lí de l'estat  $\Gamma_{15}$  de la banda de conducció.

a) Direcció  $[111]$ .

La funció d'ona de l'estat  $\Lambda_1$  de la banda de conducció és segons la referència [48]

$$u_1 = A S + B Z_1 \quad (3.37)$$

on  $S$  és una funció d'ona que es transforma com un orbital  $s$  i

$$Z_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(111) \quad (3.38)$$

prové de l'estat de representació  $\Gamma_1$  que resulta del trencament de  $\Gamma_{15}$  en prendre l'eix de quantificació al llarg de  $[111]$ . De l'equació (3.37) i del Hamiltonià a  $\vec{k} = 0$  (Eq.(3.36)) obtenim:

$$H_{111}^s(\vec{k} = (\lambda, \lambda, \lambda)) = (A^2 a_c + B^2 a'_c) \frac{\Delta V}{V} - \frac{2}{3} B^2 \Delta_{111}^{s'} \quad (3.39)$$

b) Direcció  $[\bar{1}11]$

La funció d'ona per a aquesta direcció és, segons la referència [48]

$$u_2 = A S + B Z_2 \quad (3.40)$$

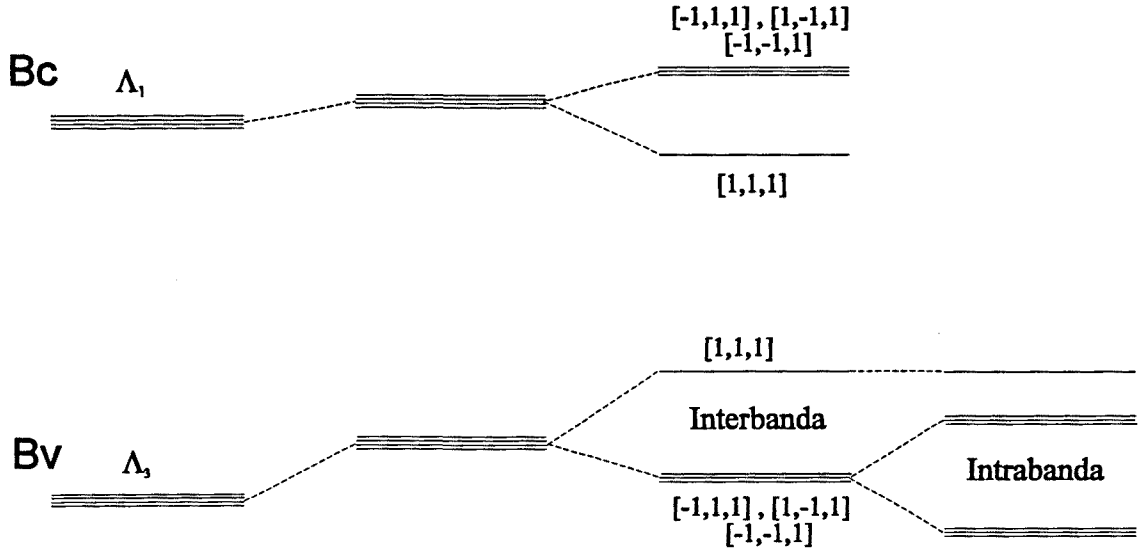


Figura 3.2: Trencament de degeneració de les bandes de conducció i valència al llarg de les direccions  $\langle 111 \rangle$  en aplicar una tensió al llarg de  $[111]$ .

on

$$Z_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\bar{1}11) \quad (3.41)$$

és la funció d'ona de la representació  $\Gamma_1$  que prové del trencament de  $\Gamma_{15}$  en prendre l'eix de quantificació al llarg de  $[\bar{1}11]$ . El Hamiltonià de tensió que s'obté és

$$H_{111,c}^s(\vec{k} = (-\lambda, \lambda, \lambda)) = (A^2 a_c + B^2 a'_c) \frac{\Delta V}{V} + \frac{2}{9} B^2 \Delta_{111}^{s'} \quad (3.42)$$

A la figura (3.2) esquematitzem els efectes de la tensió al llarg de  $[111]$ , a les bandes de valència i conducció conjuntament.

### 3.4 Model Tight-Binding de càlcul de bandes

Hem realitzat càlculs de bandes electròniques en el compost ordenat a partir d'un model *tight-binding* amb interaccions a primers veïns amb una base

$sp^3s^*$  [51] i incluint la interacció spin-òrbita [50]. El Hamiltonià en el grup doble estarà representat per una matriu  $40 \times 40$  [52]. Partim d'un cristall virtual  $\langle \text{GaIn} \rangle \text{P}$  amb els ions situats a les posicions ideals  $\text{SZn}$ . Els paràmetres d'interacció els prenem com la mitjana dels valors que tenen en els constituents binaris. L'efecte de la redistribució dels anions induïda per l'ordenament (veure la Secc. 2.5) s'introdueix en el model modificant exactament la part angular [53] i amb un factor d'escala  $1/d^2$  per la part radial dels termes d'interacció.



# Capítol 4

## Efectes de l'ordenament en el gap fonamental

### 4.1 Efectes en les propietats optoelectròniques

#### Reducció del gap fonamental

Paral·lelament a l'observació per TEM de fases ordenades a través de la presència de spots addicionals en els diagrames de difracció en els primers estudis del compost ordenat [18, 19], s'observà el que llavors s'anomenà "anomalia del gap" que consistia en la reducció del gap fonamental i la dependència d'aquest amb el grau d'ordenament present en la mostra. Aquest fou el primer efecte en l'estructura electrònica detectat degut a l'ordenament espontani. La seva explicació [54] rau fonamentalment en el plegament del punt  $L$  a  $\Gamma$  conseqüència, com hem vist al Capítol 2, del doblament de la periodicitat en la direcció d'ordenament. En el cristall amb simetria reduïda es produeix l'acoblament entre els estats  $\Gamma_{1c}$  i  $L_{1c}$  en esdevenir estats amb la mateixa simetria  $-\Gamma_{1c}$  i  $\Gamma_{1c}(L_{1c})$ . La repulsió d'aquests dos estats dona lloc a la reducció observada en el gap fonamental tal com es representa a la Figura 4.1.

#### Trencament del màxim de la banda de valència

En el centre de zona, pel que fa a estructura electrònica, es preveu a més de la reducció del gap, el trencament de degeneració dels estats del màxim de la banda de valència (Bv) i, com a conseqüència, l'aparició de dues transicions energèticament diferents. L'estat  $\Gamma_{15v}$ , en el grup senzill, del màxim de la Bv en el cristall amb simetria zinc-blenda es trenca en dos estats: un doblement degenerat que es transforma com  $\Gamma_3$  i un no degenerat que es transforma com

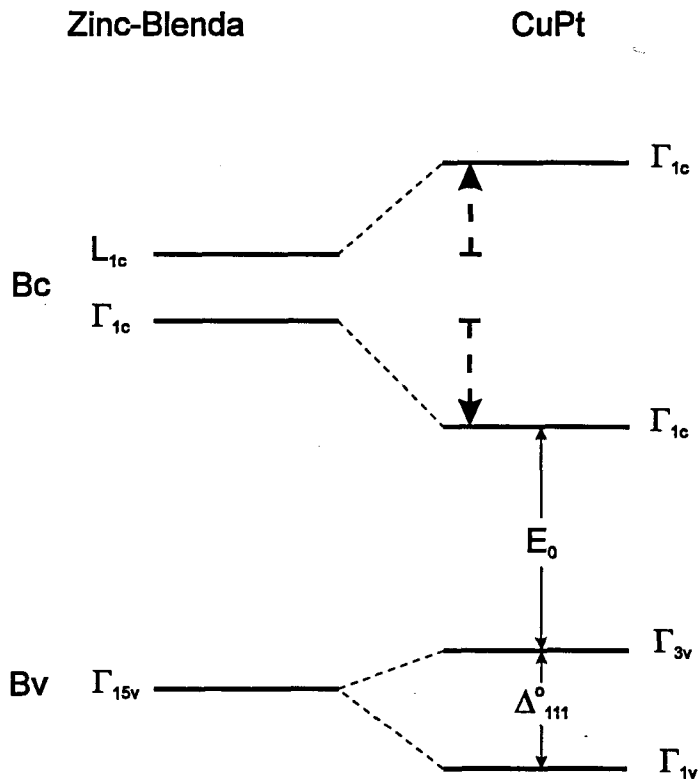


Figura 4.1: Esquema de l'evolució dels estats electrònics que contribueixen a la modificació del gap fonamental en reduir-se la simetria del cristall de cúbica a trigonal. Els estats que es representen pertanyen al centre de la primera zona de Brillouin reduïda.

$\Gamma_1$ . Seguint la notació de S.-H. Wei *et al.* [55], la separació entre ambdós estats del màxim de la Bv deguda al trencament per camp cristal·lí tindrà un valor donat pel paràmetre  $\Delta_{1\bar{1}1}^0$  com es pot veure representat a la Figura 4.1. Aquest efecte contribueix també a la reducció del gap fonamental.

Si tenim en compte efectes de d'acoblament spin-òrbita les possibles transicions passen a ser tres (en comptes de dues en el cristall zinc-blenda) en produir-se el trencament de degeneració de l'estat  $\Gamma_{3v}$  (veure la Secc. 2.4). Així doncs, l'estat  $\Gamma_{3v}$  dóna lloc als estats  $\Gamma_{4+5v}$  i  $\Gamma_{6v}$  mentre que l'estat  $\Gamma_{1v}$  passa també a ser  $\Gamma_{6v}$ , tots tres doblement degenerats per spin.

La reducció de la simetria de  $T_d$  a  $C_{3v}$  donarà lloc a la dependència de les transicions amb la direcció de la polarització de la llum. La primera ob-

servació d'anisotropia òptica resultant del trencament del màxim de la Bv a  $\Gamma$  fou realitzada per A. Mascarenhas *et al.* [56] amb fotoluminiscència (PL) polaritzada a temperatura ambient. Les experiències realitzades polaritzant en les direccions [110] i  $[1\bar{1}0]$ , no equivalents respecte l'eix trigonal, mostren el desplaçament del pic de fotoluminiscència. Posteriorment els efectes d'anisotropia direccional i de trencament de la Bv s'han detectat per mitjà d'altres tècniques tals com la reflectància modulada [57, 58, 59] o la fotoluminiscència d'excitació (PLE) [60, 61].

### Comportaments anòmals de la fotoluminiscència

Finalment, l'ordenament sembla induir comportaments diferenciats en la fotoluminiscència si es compara amb tècniques basades en processos d'absorció (PLE o reflectivitat). Aquests són bàsicament tres: en primer lloc tenim l'observació del pic de fotoluminiscència a una energia inferior a la del llinyar d'absorció [60, 61]. A més s'observa un augment d'aquesta separació a mesura que el grau d'ordenament de les mostres és més gran [62]. En segon lloc, l'observació d'una sobtada disminució de l'energia del pic de fotoluminiscència per sota de 60K [42, 63, 62]. Aquesta disminució és més acusada com més gran és el grau d'ordenament; mentre que per mostres poc ordenades o gairebé desordenades la PL té un comportament normal, augmentant en tot l'interval de temperatures [62]. El tercer comportament anormal de la PL fa referència a la variació en energia d'aquesta al variar la intensitat de la llum incident [64, 62, 22].

Els tres fenòmens descrits recolzarien la hipòtesi [62] que les mostres no estan constituïdes de dominis amb un únic paràmetre d'ordenament  $\eta$ , sinó que mes aviat estan formades per una distribució estadística de dominis amb diferent grau d'ordenament. La PL, en tant que procés d'emissió, és sensible al producte de la densitat conjunta d'estats amb la distribució de probabilitat d'ocupació d'electrons i forats. Degut a que la funció de distribució de probabilitats selecciona aquelles transicions que presenten el gap més reduït, i que a més la preferència és més gran a baixes temperatures, la PL estarà dominada pels dominis amb més grau d'ordre. En contrast, en un procés d'absorció, la mesura és sensible a la densitat conjunta d'estats de manera que la contribució dominant vindrà dels dominis "més abundants". La dependència de la probabilitat d'ocupació amb la temperatura i l'existència d'una distribució estadística dels dominis expliquen els comportaments diferenciats de la PL. A mesura que la temperatura disminueix els electrons i forats es veuen més forçats a moure's a les regions amb menor gap, donant lloc a valors de la PL menors que el llinyar d'absorció i el comportament anòmal amb la temperatura. Per altra banda en incrementar la intensitat del làser, es produeix una saturació progressiva de les transicions amb me-

nor energia de manera que el màxim de la PL es mou cap al blau. El fet que el comportament de la PL es vagi normalitzant a mesura que el grau d'ordenament disminueix semblaria indicar que la distribució de dominis s'estreny, és a dir, la dispersió entorn del valor màxim o de la mitjana disminueix. Per tant l'augment del valor de  $\eta$  implica una major dispersió del valor d'aquesta.

## 4.2 Resultats experimentals

L'estudi espectroscòpic del gap fonamental de les mostres descrites a la secció (veure la Secc. 2.1) es realitzà emprant tècniques de fotoluminiscència i reflectivitat. Els detalls sobre aquestes mesures es descriuen a l'apèndix C.

### Mostres crescudes al LEP

#### a) PL a 2K

A la Fig.4.2 es mostren els espectres de fotoluminiscència realitzats a una temperatura de 2K de les mostres crescudes a temperatures de 690°C (OS319) i 670°C (OS328). Remarquem en primer lloc que les dues mostres presenten un gap reduït respecte dels valors "normals" –d'entorn 1.98 i 1.99 eV [65, 42]– essent en el cas de la mostra crescuda a 670°C 5meV menor que la crescuda a 690°C (els valors mesurats són de 1.960 i 1.965 respectivament). És d'observar que la mostra amb el gap més reduït presenta una amplada espectral més gran ( $5.9 \cdot 10^{-3}$  i  $8.5 \cdot 10^{-3}$ ).

#### b) Evolució de la PL amb la temperatura

Degut a la dependència de la PL amb la funció de distribució de probabilitat d'ocupació, que a la vegada depèn de la temperatura, a 2K no és possible l'observació del trencament de la Bv ja que a baixa temperatura només hi han estats vacants en el màxim de la Bv ( $\Gamma_{4,5v}$ ). Per tal d'observar la transició al segon estat de la Bv ( $\Gamma_{6v}$ ) cal que el  $kT$  tèrmic sigui igual o superior a la diferència en energia entre els dos estats de valència a fi de produir vacants a  $\Gamma_{6v}$  i possibilitar les desexcitacions a aquest. A la Fig.4.3 es mostren una sèrie d'espectres de PL realitzats a diferents temperatures on es pot observar el seu comportament amb l'augment del  $kT$  tèrmic. Fins gairebé 60K, la PL presenta una sola transició que correspon, com hem dit, a desexcitacions des de la Bc a l'estat  $\Gamma_{4,5v}$  de la Bv. A partir d'aquesta temperatura apareix una segona transició superior en energia, de primer només com una espatlla, que amb l'augment de la temperatura arriba a equiparar-

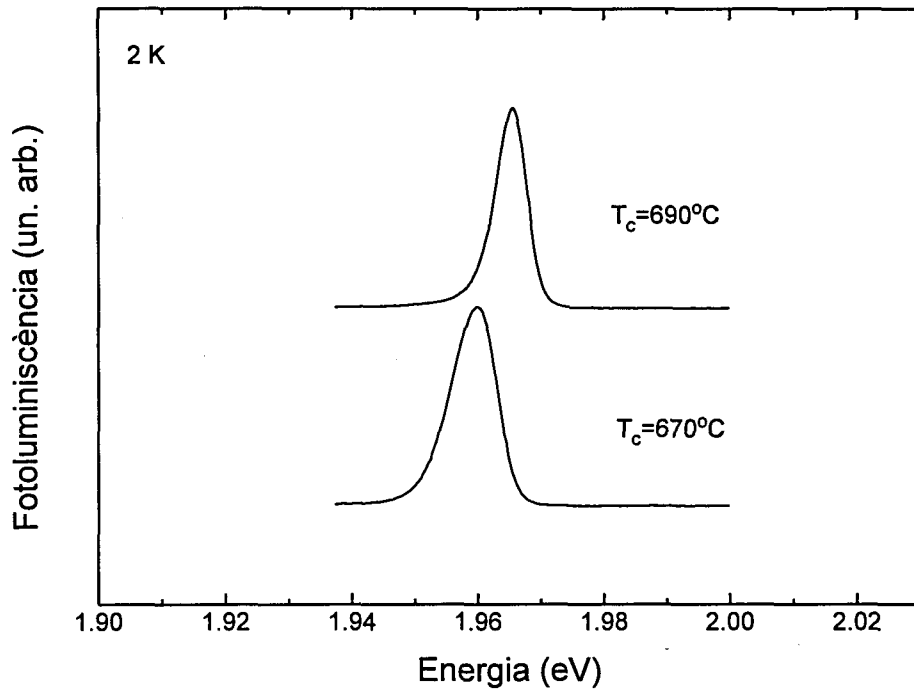


Figura 4.2: Espectres de fotoluminiscència realitzats a 2K de les mostres OS319 i OS328.

Pol.	$E_{01}$ (eV)	$E_{02}$ (eV)	$C_1$	$C_2$
[110]	1.927	–	1	–
[ $\bar{1}\bar{1}0$ ]	1.927	1.932	1	0.59

Taula 4.1: Resultat de l'ajust dels espectres de fotoluminiscència polaritzats.  $E_{01}$  i  $E_{02}$  són les energies de les transicions  $\Gamma_{6c} \rightarrow \Gamma_{4,5v}$  i  $\Gamma_{6c} \rightarrow \Gamma_{6v}$  respectivament.  $C_1$  i  $C_2$  són els valors relatius de les amplituds d'aquestes transicions, prenent  $C_1$  normalitzada a 1.

se, en intensitat, a la de menor energia.

De l'ajust de l'espectre experimental amb una funció que tingui en compte l'efecte de la temperatura en la intensitat de la PL introduint una funció de distribució (veure l'apèndix C), s'obté un valor de la diferència entre les dues transicions detectades, i per tant del trencament del màxim de la Bv, de 4.5 meV (veure la Fig.4.4). Per aquesta diferència energètica no es comencen a tenir vacants a l'estat inferior de la Bv fins a una temperatura d'uns 58K, i és precisament a aquesta temperatura que es detecta l'aparició, en els espectres de PL, de la nova transició.

#### c) PL polaritzada

Els efectes de la polarització de la PL es mostren a la Fig.4.5 pels espectres mesurats a 116 K. Quan s'analitza la PL al llarg de [110] (Fig.4.5(a)), només s'observen desexcitacions a l'estat superior de la Bv ( $\Gamma_{4,5v}$ ). Mentre que per la polarització [ $\bar{1}\bar{1}0$ ] els processos de desexcitació als dos nivells de la Bv ( $\Gamma_{4,5v}$  i  $\Gamma_{6v}$ ) esdevenen competitiu (Fig.4.5(b)). A la taula 4.1 es dóna el resultat de l'ajust dels espectres de la Fig. 4.5 a la funció  $I(\omega)$  descrita a l'apèndix C (Eq. C.5).

#### d) Reflectivitat

En contrast amb la PL, en els espectres de reflectivitat, pel fet de ser aquest un procés d'absorció, es detecten les dues estructures a la temperatura de 2K. La forma d'aquestes estructures és excitònica mantenint-se visibles les dues fins a temperatures força elevades (veure la Fig.4.6). A la Fig.4.7 es mostren els espectres realitzats a 2K amb l'eix del polaritzador al llarg de les direccions [110] (Fig.4.7(a)) i [ $\bar{1}\bar{1}0$ ] (Fig.4.7(b)). L'anàlisi d'aquests espectres a partir de l'ajust de la seva derivada respecte l'energia (Fig.4.8), emprant l'expressió del coeficient de reflexió de l'Eq. C.1 i una funció dielèctrica per un punt crític de dimensió nul·la (Eq. 3.16), es resumeix a la taula 4.2.

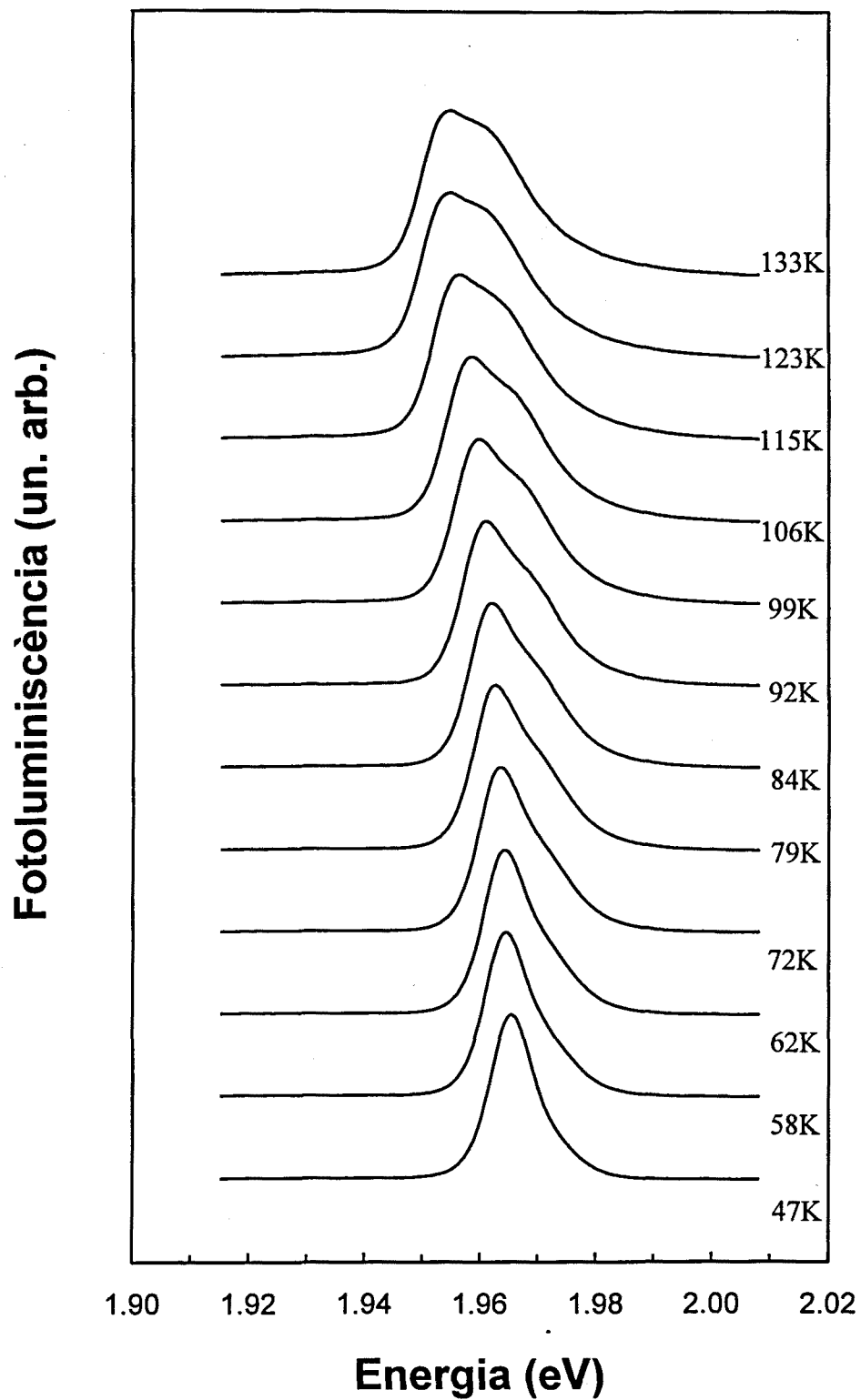


Figura 4.3: Evolució dels espectres de PL amb la temperatura de la mostra amb  $T_c=670^\circ\text{C}$ .

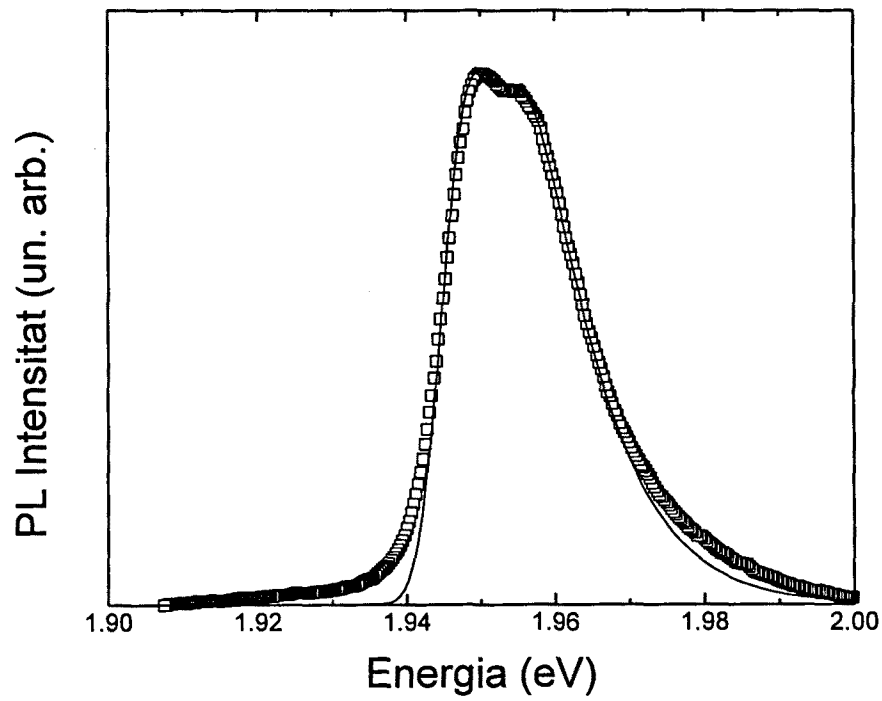


Figura 4.4: Espectre de PL realitzat a una temperatura de 114K ( $\square$ ) en el qual es resolen les dues transicions originades pel trencament del màxim de la banda de valència. La línia contínua correspon a l'ajust teòric.



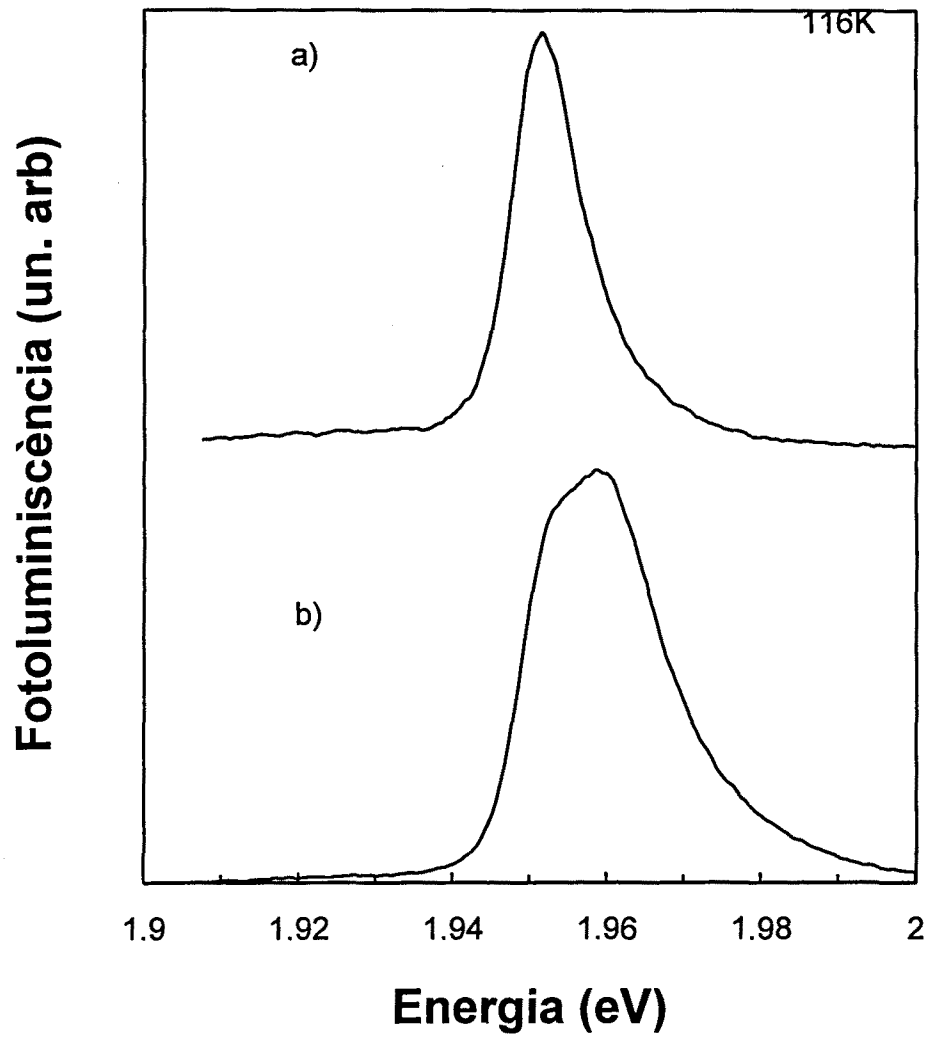


Figura 4.5: Espectres de PL analitzant la llum polaritzada al llarg de: (a)  $[110]$  i (b)  $[1\bar{1}0]$ .

Pol.	$E_{01}$ (eV)	$E_{02}$ (eV)	$A_1$	$A_2$
[110]	1.9657	-	$6.3 \cdot 10^{-4}$	-
$[\bar{1}\bar{1}0]$	1.9657	1.9754	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$

Taula 4.2: Paràmetres de l'ajust de la derivada dels espectres de reflectivitat.

Remarquem que, com en les experiències de PL, amb la polarització al llarg de [110] només es detecta la transició de més baixa energia, per contra, polaritzant segons  $[\bar{1}\bar{1}0]$  s'observa un doblet amb una separació energètica d'uns 10 meV i amb una relació d'amplituds de 1:1.

### Mostres crescudes a Harlow

A les figures 4.9 i 4.10 mostrem els espectres de fotoluminiscència i reflectivitat a 2K de la sèrie de mostres crescudes sobre substrats de GaAs presentant diferents desorientacions respecte de la direcció [001]. És de senyalar la presència a l'espectre de la mostra crescuda sobre un substrat (001) exacte d'un doblet l'origen del qual no coneixem. Per altra part, els espectres de reflectivitat mostren una estructura excitònica molt més suau i ampla que les mostres del LEP, no essent possible l'observació del trencament de la Bv. A la zona on el GaInP és transparent s'observa un seguit d'oscil·lacions degudes a interferències entre les reflexions de la llum, les quals s'extingeixen així que el GaInP absorbeix. Considerarem l'energia d'aquest llindar d'absorció com la que correspon al gap fonamental. Les mostres que presenten una disminució del gap més acusada són les crescudes en un substrat amb una inclinació gairebé nul·la. A mesura que la inclinació cap a la direcció [110] és més gran, el valor del gap augmenta fins assolir un valor normal com és el cas de la mostra crescuda en un substrat tipus (113) (inclinació de  $25.24^\circ$ ). La variació del pic de PL (i del llindar d'absorció en els espectres de reflectivitat) cap a valors més grans en incrementar-se l'angle de desviació ( $\theta$ ), tal i com s'extreu dels espectres (veure Fig.4.11), confirma la relació entre l'increment de  $\theta$  i la disminució del grau d'ordre apuntada a la Secc. 2.2 en evidenciar una disminució de la intensitat dels spots de TED.

## 4.3 Transició $E_0$ : dependència amb l'ordre

A la secció 4.1 ens hem referit als efectes de la reducció de l'energia de la transició  $E_0$  i al trencament del màxim de la Bv interpretant-ho en termes de reducció de la simetria del cristall. El càlcul de bandes electròniques

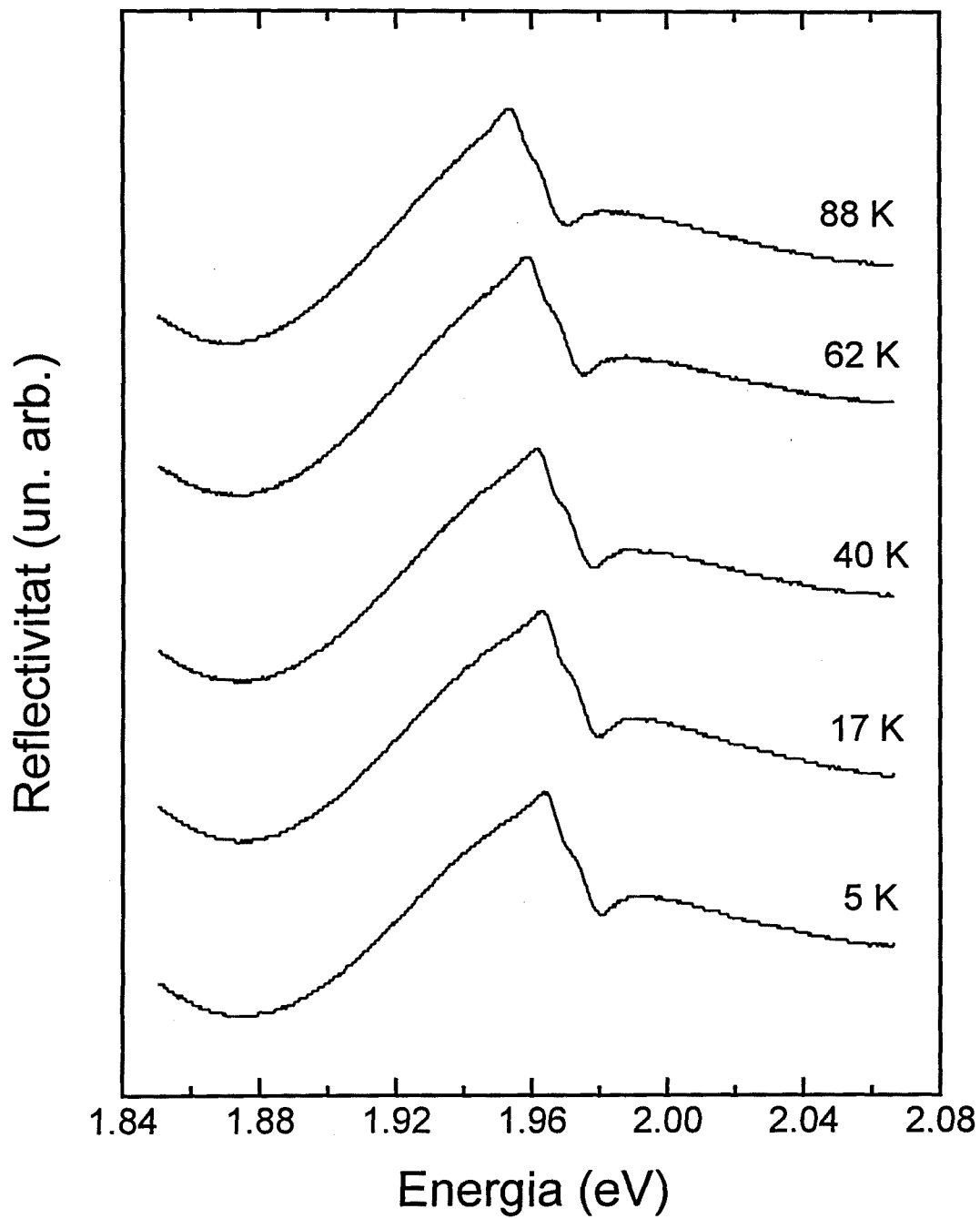


Figura 4.6: Evolució dels espectres de reflectivitat amb la temperatura.

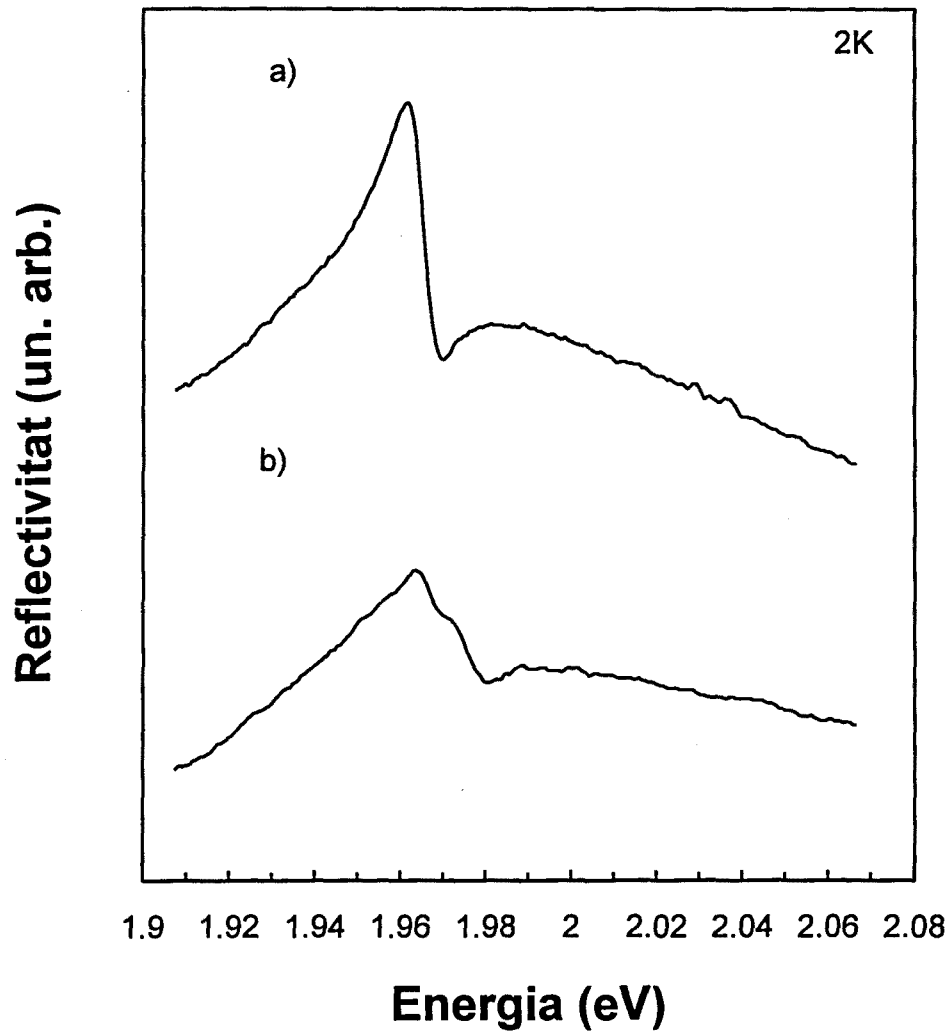


Figura 4.7: Espectres de reflectivitat analitzant la llum: (a) polaritzada al llarg de  $[110]$  (b) polaritzada al llarg de  $[1\bar{1}0]$ .

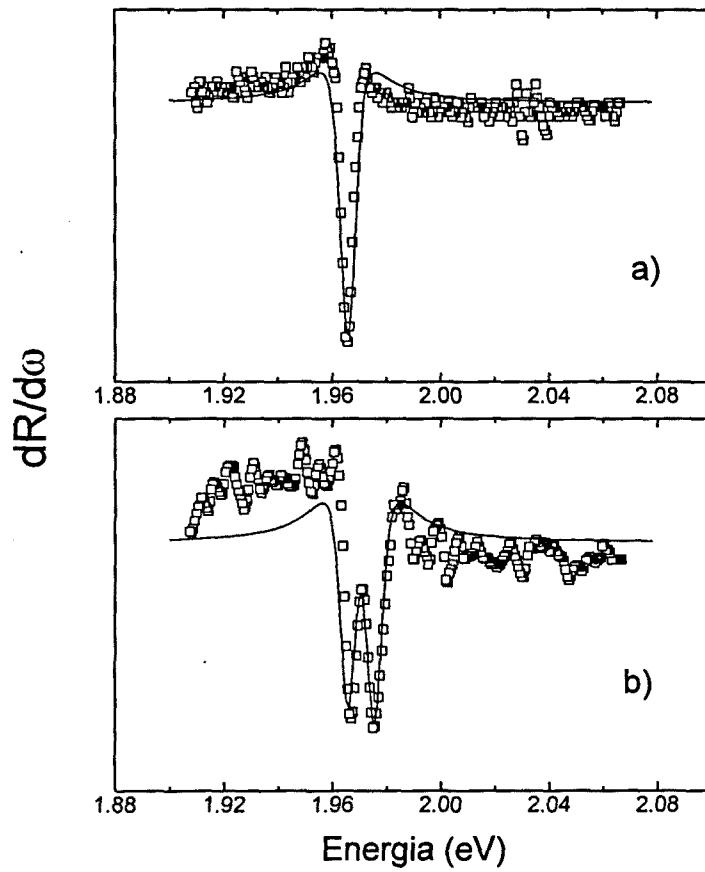


Figura 4.8: Derivada respecte l'energia de la reflectivitat experimental ( $\square$ ) dels espectres amb llum polaritzada: a) segons  $[110]$  i b) segons  $[1\bar{1}0]$ . L'ajust ( $-$ ) correspon a un model d'excitó de dimensió nul·la.

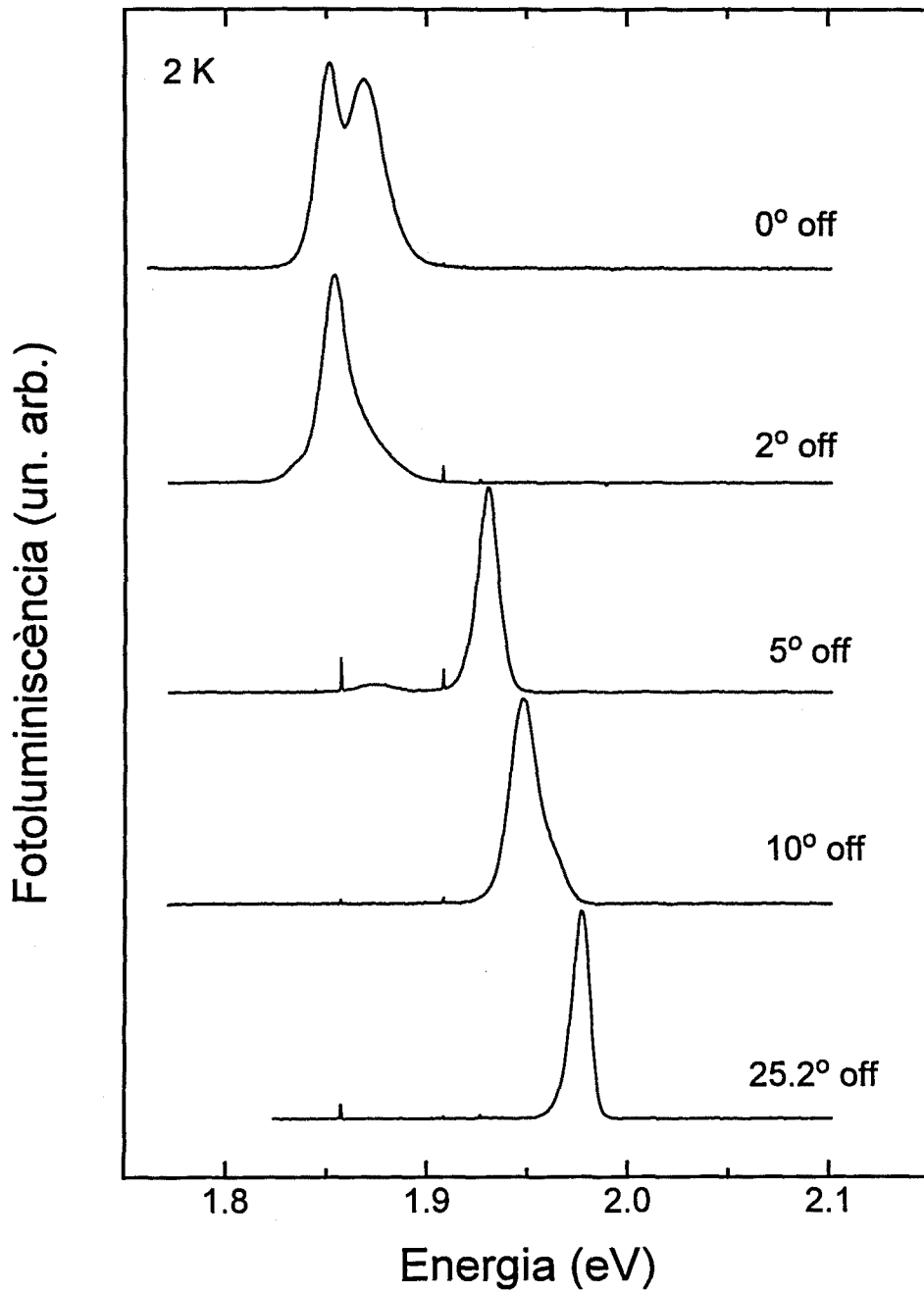


Figura 4.9: Espectres de fotoluminiscència a 2K de la sèrie de mostres crescudes amb diferents inclinacions del substrat cap a la direcció [110].

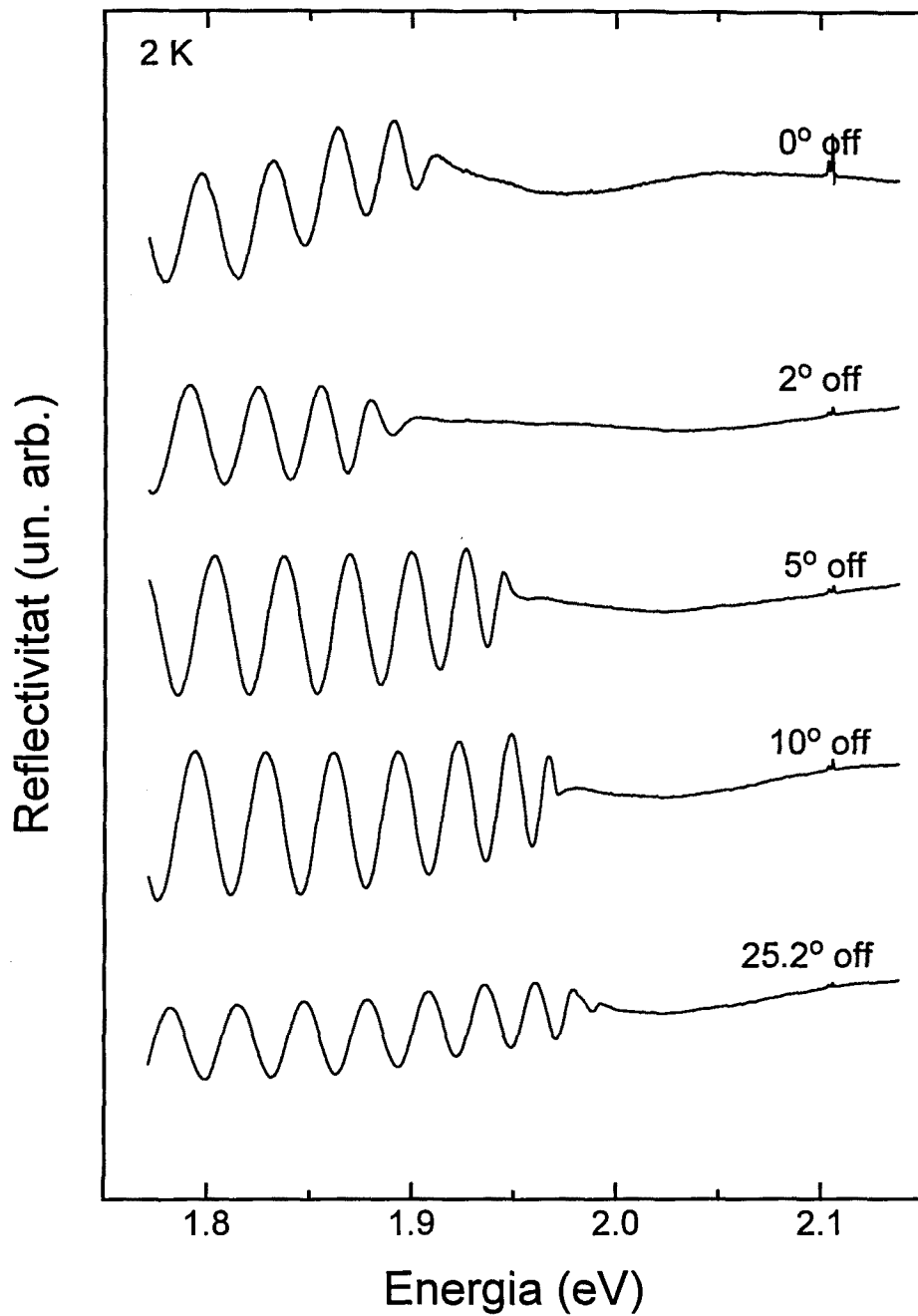


Figura 4.10: Espectres de reflectivitat a 2K de la sèrie de mostres crescudes amb diferents inclinacions del substrat cap a la direcció [110].

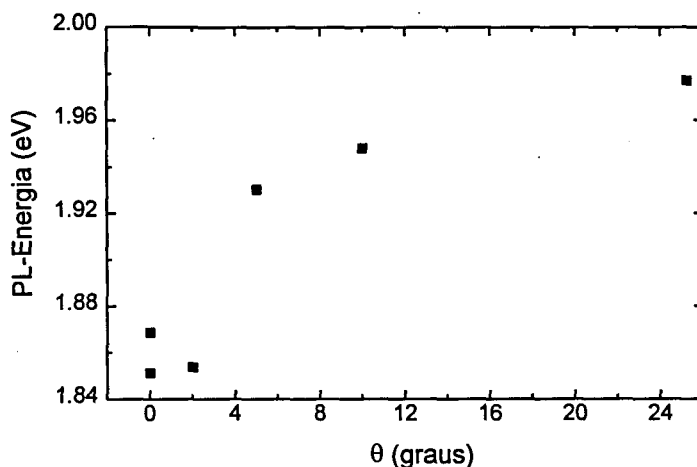


Figura 4.11: Evolució del pic de fotoluminiscència amb l'angle d'inclinació.

del compost perfectament ordenat amb una estructura CuPt descrita a la secció 2.5 realitzat per S.-H. Wei *et al.* [66, 44] a partir d'un model d'ones planes autoconsistent amb els paràmetres estructurals, dona uns valors de la reducció del gap ( $\Delta E_0$ ) i del camp cristal·lí ( $\Delta_{111}^o$ ) de -320 meV i 200 meV respectivament. Aquests valors són més o menys el doble dels que hem obtingut del càlcul *tight-binding*, que són de -165 meV i 85 meV. Experimentalment s'obté una gran dispersió de valors i a més sempre inferiors respecte als previstos teòricament (la reducció del gap més gran mesurada és de  $\Delta E_0 = -140$  meV [63]), com a resultat de la imperfecció de l'ordenament. S.-H. Wei *et al.* [44, 55] descriueren els efectes de l'ordenament en el gap fonamental a partir del model pertorbatiu que hem explicat a la secció 3.3. L'ordenament al llarg d'una direcció  $\mathbf{G}_{ord}$  es pot tractar analogament a com es tracta una deformació en el cristall en la mateixa direcció que  $\mathbf{G}_{ord}$  ja que des del punt de vista de simetria són problemes equivalents. El Hamiltonià utilitzat per descriure l'ordenament com a pertorbació serà equivalent a l'utilitzat per descriure la deformació elàstica. Introduint en el model la relació (Eq. 2.14) que descriu les propietats de l'aliatge ordenat parcialment en funció del paràmetre d'ordenament, permetrà d'una part descriure l'evolució de  $E_0$  amb el grau d'ordre  $\eta$  i per altra part establir quantitativament  $\eta$  en relacionar-la amb magnituds mesurables.

## Banda de valència

### a) Hamiltonià d'ordenament

La reducció de simetria en l'estructura ordenada CuPt s'expressa en el màxim de la Bv per un Hamiltonià de la mateixa forma que l'Eq. 3.29 si



$\mathbf{G}_{ord} = [111]$ . Per conveniència considerarem que la direcció d'ordenament és  $\mathbf{G}_{ord} = [1\bar{1}1]$ , en aquest cas el Hamiltonià ve donat per

$$H_{1\bar{1}1}^o = \frac{1}{3} \Delta_{1\bar{1}1}^o \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

en el qual no apareix component de tipus hidrostàtica, que inclourem a la banda de conducció, de manera que les energies dels nivells resultats donin el valor del trencament relatiu al màxim de la Bv que es pren com a zero d'energia.

La diagonalització de  $H_{1\bar{1}1}^o$  dona els estats doblement degenerat i no degenerat que es transformen com  $\Gamma_3$  i  $\Gamma_1$ . Els vectors propis són  $X_1$  i  $Y_1$  per  $\Gamma_3$  i  $Z_1$  per  $\Gamma_1$ , on  $Z_1$  es troba al llarg de l'eix d'ordre mentre que  $X_1$  i  $Y_1$  es troben en el pla perpendicular a  $\mathbf{G}_{ord}$ . Els dos estats estan separats per  $\Delta_{1\bar{1}1}^o$  el paràmetre de camp cristalí.

#### b) Acoblament spin-òrbita

El Hamiltonià d'acoblament spin-òrbita pels estats  $\Gamma_{15v}$  en la representació  $(x, y, z) \times (\uparrow\downarrow)$  s'expressa per una matriu  $6 \times 6$  de la següent forma [50]

$$H^{so} = \frac{1}{3} \Delta^{so} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

El Hamiltonià  $H^{so}$  dona lloc al trencament de  $\Gamma_{15v}$  en els estats:

$$\Gamma_8 \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \uparrow \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) \downarrow \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|z \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|(x + iy) \downarrow\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|z \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|(x - iy) \uparrow\rangle \end{cases} \quad (4.3)$$

i

$$\Gamma_7 \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|z \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|(x + iy) \downarrow\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|z \downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|(x - iy) \uparrow\rangle \end{cases} \quad (4.4)$$

#### c) Hamiltonià total

Per introduir als estats del màxim de la Bv els efectes d'ordre i de spin, si es negligeix l'efecte de l'ordenament en l'acoblament spin-òrbita, construirem

un Hamiltonià total  $6 \times 6$  sumant el Hamiltonià  $6 \times 6$  d'acoblament spin-òrbita i el Hamiltonià d'ordenament atòmic representat per dues matrius  $3 \times 3$  de la forma donada per l'Eq. 4.1.

Així doncs, combinant les Eqs. 4.1 i 4.2 obtenim el Hamiltonià pels estats del màxim de la banda de valència:

$$H_v = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} i\Delta^{so} & -\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} & 0 & 0 & \Delta^{so} \\ \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} i\Delta^{so} & 0 & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} & 0 & 0 & -i\Delta^{so} \\ -\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} & 0 & -\Delta^{so} & i\Delta^{so} & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta^{so} & 0 & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} i\Delta^{so} & -\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} \\ 0 & 0 & -i\Delta^{so} & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} i\Delta^{so} & 0 & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} \\ \Delta^{so} & i\Delta^{so} & 0 & -\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} & \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Diagonalitzant s'obtenen tres nivells,  $E_1, E_2$  i  $E_3$ , el primer amb simetria  $\Gamma_{4,5}$  el segon amb simetria  $\Gamma_6$  i el tercer també amb simetria  $\Gamma_6$ . De forma explícita, els nivells energètics referits al zero d'energia (Fig.4.12) vénen donats per les expressions:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{3}[\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}] \\ E_2 &= -\frac{1}{6}[\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}] + \frac{1}{2}\sqrt{[\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}]^2 - \frac{8}{3}\Delta^{so}\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}} \\ E_3 &= -\frac{1}{6}[\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}] - \frac{1}{2}\sqrt{[\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}]^2 - \frac{8}{3}\Delta^{so}\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

A partir de l'equació 2.14 que estableix la dependència de qualsevol propietat física amb  $\eta$  en termes dels valors d'aquesta propietat pel cristall completament ordenat ( $\eta = 1$ ) i desordenat ( $\eta = 0$ ), tenim que la dependència pel camp cristal·lí és de la forma següent

$$\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}(\eta) = \eta^2 \Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^{\circ}(1) \quad (4.7)$$

Introduint l'equació 4.7 a l'Eq. 4.6 obtenim els trencaments del màxim de la banda de valència,  $E_1-E_2$  i  $E_1-E_3$ , en funció del grau d'ordenament del cristall, a través del paràmetre  $\eta$ , i en termes del valor de camp cristal·lí del material completament ordenat i de l'acoblament spin-òrbita.

### Banda de conducció

L'estat  $\Gamma_6$  degenerat per spin del mínim de la banda de conducció no es trenca degut a la pertorbació, però sí que veu modificada la seva energia degut a l'acoblament amb l'estat  $\Gamma_6(L_6)$  provinent del plegament del punt  $L$ .

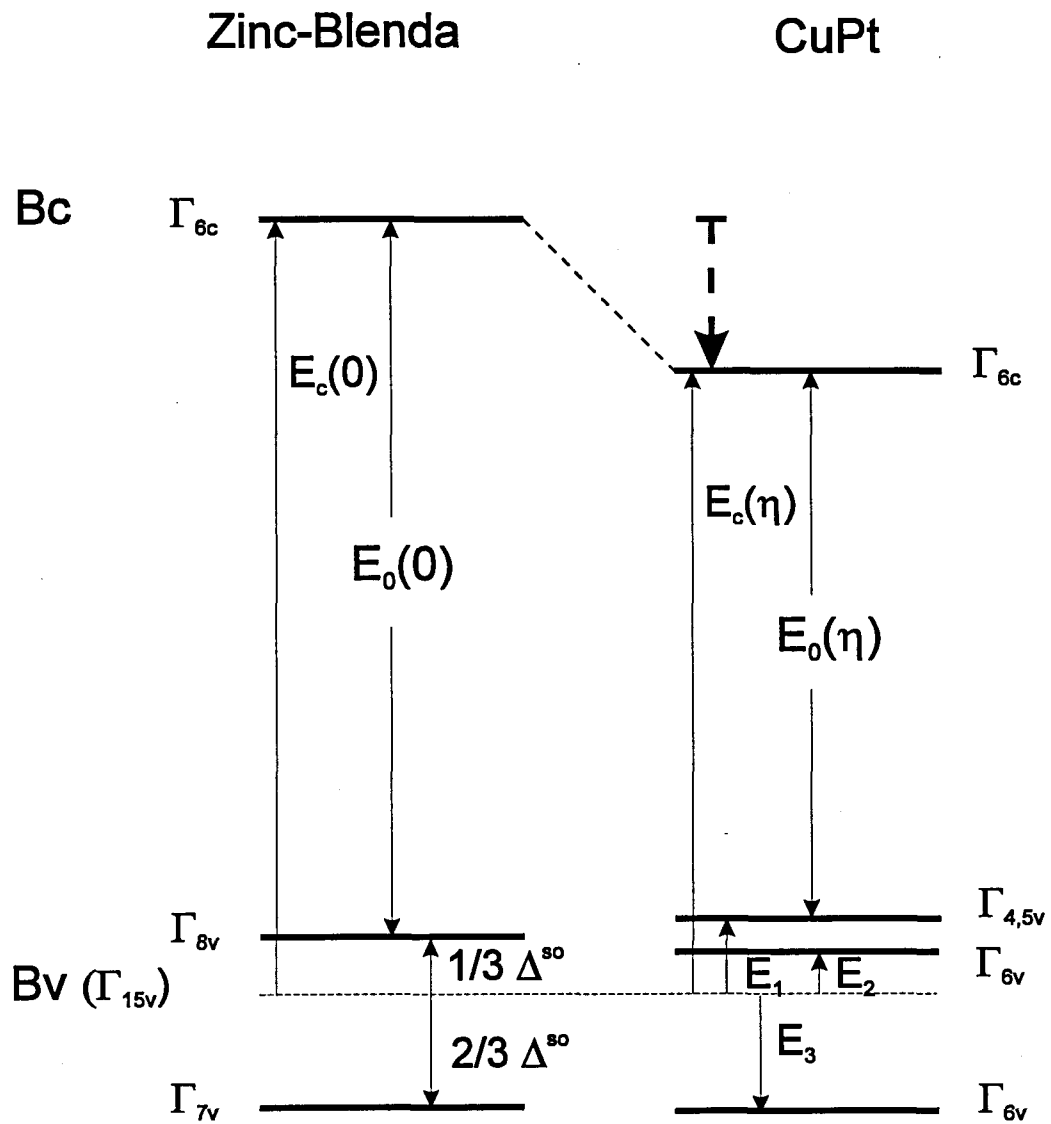


Figura 4.12: Esquema de l'evolució del gap fonamental en introduir efectes d'acoblament spin-òrbita i d'ordenament.

L'energia del mínim de la Bc respecte l'origen d'energia que hem establert ve donat per (veure la Fig. 4.12)

$$E_c(\eta) = E_c(0) - B_{1\bar{1}1}\eta^2 \quad (4.8)$$

on  $B_{1\bar{1}1}$  és el terme de reducció relativa de la Bc que engloba tant els efectes conjunts de tipus hidrostàtic d'aquesta banda i de la banda de valència, com la reducció deguda a l'ordenament. Per simplificar es considera una dependència amb  $\eta^2$  per la reducció deguda a l'ordenament que serà més aproximada com més petita sigui la diferència d'energia entre els estats que s'acoblen en relació al potencial d'acoblament.

El valor de la transició fonamental,  $E_c(\eta) - E_1(\eta)$  s'expressa com

$$E_0(\eta) = E_c(0) - \frac{1}{3}(\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}1}\eta^2) - B_{1\bar{1}1}\eta^2 \quad (4.9)$$

introduint-hi el valor del gap fonamental pel material desordenat  $E_0(0)$ , tenim l'expressió

$$E_0(\eta) = E_0(0) - \left(\frac{1}{3}\Delta_{1\bar{1}1} + B_{1\bar{1}1}\right)\eta^2 \quad (4.10)$$

el segon terme de la qual és justament la variació del gap en el material completament ordenat respecte el desordenat,  $\Delta E_0$ , contribuint-hi com es pot observar la reducció del mínim de la banda de conducció i el trencament del màxim de la banda de valència. La reducció de la transició relativa a l'aliatge desordenat,  $E_0(\eta) - E_0(0)$ , és doncs

$$\Delta E_0(\eta) = \Delta E_0 \eta^2 \quad (4.11)$$

A la Fig. 4.13 representem la reducció del gap fonamental i el trencament de la banda de valència en funció del grau d'ordenament. Els valors de reducció del gap i camp cristal·lí en el cristall completament ordenat són els calculats per S.-H. Wei *et al.* [44]. De la mesura del valor de la reducció del gap per una mostra donada podem deduir el grau d'ordenament d'aquesta. A més, si tenim la mesura del trencament de la Bv, podem verificar la consistència amb el valor de  $\eta$  obtingut a partir de  $E_1-E_2$ . Si aquesta es produeix vol dir que ambdós efectes tenen un origen degut únicament a l'ordre.

Prenent com a referència, pel valor del gap fonamental en un aliatge desordenat el valor mesurat per transmissió per Moser *et al.* [67],  $E_0(0) = 1.982$  eV, obtenim aplicant l'Eq. 4.11 un grau d'ordenament per la mostra del LEP amb gap més reduït (obtingut per reflectivitat) de  $\eta \sim 23\%$ . A aquest valor de  $\eta$  li correspondria un camp cristal·lí de  $\Delta_{1\bar{1}1}^o \sim 10.6$  meV i un trencament

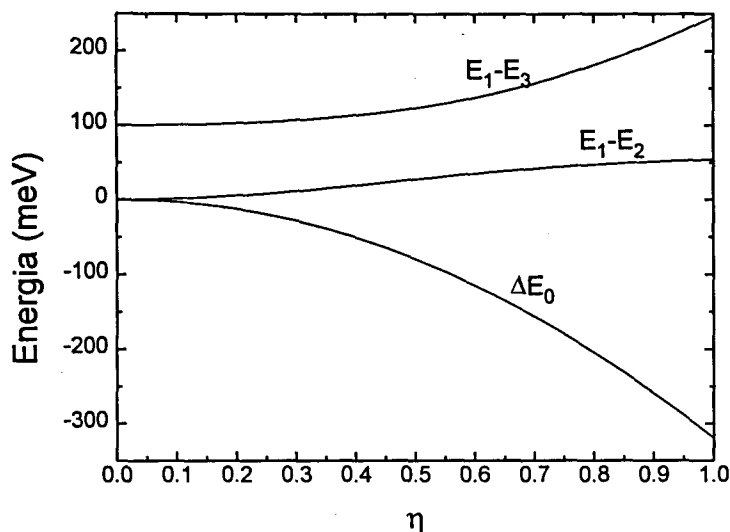


Figura 4.13: Trencament de la banda de valència — $E_1-E_2$  i  $E_1-E_3$ — i reducció del gap fonamental — $\Delta E_0$ — en funció del paràmetre d'ordre  $\eta$  per l'aliatge  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  segons el càlcul de S.-H. Wei *et al.*

de la banda de valència de  $E_1 - E_2 \sim 6.81$  meV, calculats a partir de les equacions 4.6 i (4.7. El valor trobat de  $\eta$  el considerarem orientatiu tenint en compte que hi ha una certa disparitat de valors de  $E_0$  per l'aliatge desordenat en la literatura. Feta aquesta consideració, podem dir que els valors mesurats i calculats del trencament de la Bv són força ajustats.

A les mostres crescudes a Harlow, el grau d'ordenament que calculem a partir del valor del gap mesurat amb PL va del 30% al 62%, agafant com a referència el valor del gap de la mostra crescuda en un pla típic (311). Si prenem com a valor del gap el llindar d'absorció, el valor d'ordenament màxim és redueix fins al 53%, tal i com podem veure a la taula 4.3, posant de manifest que la PL prové de les regions més ordenades o amb menor gap. Les diferències més importants es donen en les mostres més ordenades.

#### 4.4 Transició $E_0$ : dependència amb l'ordre i la tensió epitaxial

La distorsió del cristall deguda a tensions internes provocades pel desacord de xarxa de l'epitàxia amb el substrat dona lloc a efectes en l'estructura

$\theta(^{\circ})$	PL		Abs.	
	$\Delta E_0(meV)$	$\eta(\%)$	$\Delta E_0(meV)$	$\eta(\%)$
0	126 & 109	63 & 58	82	50
2	123	62	91	53
5	47	38	49	39
10	29	30	28	30

Taula 4.3: Valors del paràmetre d'ordre  $\eta$  calculats per la sèrie de mostres d'angle de tilt  $\theta$  variable obtinguts de la reducció del gap  $\Delta E_0$  respecte del valor mesurat en la mostra desordenada.

electrònica similars als produïts per pressions uniaxials externes. Aquest efecte ha estat estudiat en compostos III-V i en particular en l'aliatge GaInP [68, 69]. Quant al material ordenat, es d'observar que existeix una superposició de les dues distorsions no coincidents en la seva direcció d'aplicació. Donat que l'ordenament és parcial i per tant els efectes solen ser petits, poden ser comparables als induïts pel desacord de xarxa tot i que, en general, aquest és molt reduït.

S.-H. Wei *et al.* [55] estudiaren els efectes conjunts de tensió i ordenament atòmic tant des del punt de vista de tensió externa aplicada com de tensió interna deguda al desacord de xarxa amb el substrat en variar la composició de l'epitàxia.

### Banda de valència

Per incloure els efectes de la tensió epitaxial al Hamiltonia del màxim de la banda de valència (Eq. 4.5) només cal addicionar-li el Hamiltonià de l'Eq. 3.26 que descriu l'efecte de la distorsió tetragonal. El Hamiltonià total és de la forma:

$$H_v = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \Delta_{001}^s & \Delta_{1\bar{1}1}^o - i\Delta^{so} & -\Delta_{1\bar{1}1}^o & 0 & 0 & \Delta^{so} \\ \Delta_{1\bar{1}1}^o + i\Delta^{so} & \Delta_{001}^s & \Delta_{1\bar{1}1}^o & 0 & 0 & -i\Delta^{so} \\ -\Delta_{1\bar{1}1}^o & \Delta_{1\bar{1}1}^o & -2\Delta_{001}^s & -\Delta^{so} & i\Delta^{so} & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta^{so} & \Delta_{001}^s & \Delta_{1\bar{1}1}^o + i\Delta^{so} & -\Delta_{1\bar{1}1}^o \\ 0 & 0 & -i\Delta^{so} & \Delta_{1\bar{1}1}^o - i\Delta^{so} & \Delta_{001}^s & \Delta_{1\bar{1}1}^o \\ \Delta^{so} & i\Delta^{so} & 0 & -\Delta_{1\bar{1}1}^o & \Delta_{1\bar{1}1}^o & -2\Delta_{001}^s \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Coneguda la relació entre les deformacions perpendicular i paral·lela a la direcció de creixement (Eq. 2.3) el paràmetre de camp cristal·lí degut a la

deformació biaxial és de la forma:

$$\Delta_{001}^s(\varepsilon) = 3b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon \quad (4.13)$$

Diagonalitzant l'Eq. 4.12 s'obtenen els tres nivells d'energia,  $E_1(\eta, \varepsilon)$ ,  $E_2(\eta, \varepsilon)$  i  $E_3(\eta, \varepsilon)$ , en què es trenca el màxim de la Bv degut als efectes conjunts d'acoblament spin-òrbita i deformacions trigonal i tetragonal.

### Banda de conducció

A la reducció del mínim de la Bc relatiu a l'origen d'energia deguda a l'ordre, descrita per l'equació 4.8, cal adjuntar-li les components hidrostàtiques de la deformació tetragonal, segons les equacions 3.23 i 3.26:

$$E_c(\eta, \varepsilon) = E_c(0, 0) - B_{1\bar{1}1} \eta^2 + a \frac{\Delta V}{V}(\varepsilon) \quad (4.14)$$

amb  $a = a_v - a_c$  i

$$a \frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \varepsilon \quad (4.15)$$

Tenint en compte l'equació 4.9, l'expressió de la banda de conducció queda de la forma:

$$E_c(\eta, \varepsilon) = E_0(\eta, 0) - \frac{1}{3}(\Delta^{so} + \Delta_{1\bar{1}1} \eta^2) + a \frac{\Delta V}{V}(\varepsilon) \quad (4.16)$$

on  $E_0(\eta, 0)$  és el valor del gap fonamental de l'aliatge sense tensió, relacionat amb el grau d'ordre a través de l'Eq. 4.11.

El cas particular d'un epilayer parcialment ordenat ( $\eta \neq 0$ ) amb acord de malla ( $\varepsilon = 0$ ) s'ha tractat a la secció anterior. En el cas que hi hagi present una tensió epitaxial ( $\varepsilon \neq 0$ ) sense ordenament atòmic ( $\eta = 0$ ) la diagonalització de l'Eq. 4.12 dona el conegut trencament de l'estat  $\Gamma_{8v}$  (Eq. 4.3) en dos nivells, d'una part l'estat dels forats lleugers ( $J=3/2$ ,  $m_j=\pm 3/2$ ) i d'altra part l'estat dels forats pesats ( $J=3/2$ ,  $m_j=\pm 1/2$ ), amb una forma analítica com la de l'Eq. 4.6 intercanviant  $\Delta_{1\bar{1}1}^o$  per  $\Delta_{001}^s$ . Prenent únicament termes en primer ordre amb  $\Delta_{001}^s$  aquests nivells energètics s'expressen com:

$$\begin{aligned} E^{lh}(\varepsilon) &= \frac{1}{3}[\Delta^{so} + \Delta_{001}^s(\varepsilon)] \\ E^{hh}(\varepsilon) &\cong \frac{1}{3}[\Delta^{so} - \Delta_{001}^s(\varepsilon)] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Es defineix el gap dels forats lleugers com  $E_0^{lh}(\varepsilon) = E_c(\varepsilon) - E^{lh}(\varepsilon)$ , que es pot expressar, introduint les Eqs. 4.16 i 4.17

$$E_0^{lh}(\varepsilon) = E_0(0) + a \frac{\Delta V}{V}(\varepsilon) - \frac{1}{3} \Delta_{001}^s(\varepsilon) \quad (4.18)$$

Explicitant  $\frac{\Delta V}{V}(\varepsilon)$  i  $\Delta_{001}^s(\varepsilon)$  s'evidencia la dependència lineal de la reducció del gap dels forats lleugers  $E_0^{lh}(\varepsilon) - E_0(0)$  amb  $\varepsilon$ ,

$$\Delta E_0^{lh}(\varepsilon) = \left[ 2a\left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\right) - b\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\right) \right] \varepsilon \quad (4.19)$$

Similarment, s'obté la dependència de la reducció del gap dels forats pesats  $E_0^{hh}(\varepsilon) - E_0(0)$  amb  $\varepsilon$ ,

$$\Delta E_0^{hh}(\varepsilon) \cong \left[ 2a\left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\right) + b\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\right) \right] \varepsilon \quad (4.20)$$

En aquesta aproximació el valor del trencament del màxim de la Bv és

$$E^{lh}(\varepsilon) - E^{hh}(\varepsilon) = 2b\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \quad (4.21)$$

Com hem vist a la Secc. 2.3 la mostra OS328 presenta una tensió en el pla de creixement de  $\varepsilon \sim 3.2 \cdot 10^{-4}$ . El camp cristal·lí que induirà aquesta tensió és (Eq. 4.13)  $\Delta_{001}^s \sim -3.2 \text{ meV}$ . Corregint el valor de la reducció del gap considerant la tensió s'obté un valor del paràmetre d'ordre de  $\eta \sim 20\%$  al qual li correspon un camp cristal·lí de  $\Delta_{1\bar{1}\bar{1}}^o \sim 8 \text{ meV}$  i un trencament de  $E_1(\eta, 0) - E_1(\eta, 0) \sim 5.2 \text{ meV}$ . Introduint el dos camps cristal·lins, d'ordenament i tensió, calculem un trencament de  $E_1(\eta, \varepsilon) - E_1(\eta, \varepsilon) \sim 5.6 \text{ meV}$ , per tant, l'efecte de la tensió de la mostra en els nivells d'energia de la Bv és molt reduït en aquest cas i el trencament d'aquests es deu bàsicament a l'ordre.

## 4.5 Intensitats de les transicions

En l'aproximació dipolar elèctrica la intensitat de les transicions òptiques és proporcional a (Eq. 3.6)

$$|\vec{e} \cdot \vec{P}_{cv}|^2 \quad (4.22)$$

o

$$|\langle c | \vec{e} \cdot \vec{p} | v \rangle|^2 \quad (4.23)$$

on  $\vec{e}$  és el vector de polarització del camp elèctric. Reemplaçant  $\vec{p}$  per  $m \frac{d\vec{r}}{dt} + q\vec{A}$  i emprant la relació del commutador de  $\vec{r}$  amb el Hamiltonià

$$[\vec{r}, H_0] = i\hbar \frac{d\vec{r}}{dt}$$

la intensitat esdevé proporcional a [70]

$$|\langle c | \vec{e} \cdot \vec{r} | v \rangle|^2 \quad (4.24)$$



l'operador moment dipolar elèctric és un vector polar i les seves components es transformen com les coordenades. Per llum polaritzada lineal al llarg d'una direcció  $[lmn]$  es té

$$\vec{e} \cdot \vec{r} = lx + my + nz \quad (4.25)$$

Diagonalitzant l'Eq. 4.12 s'obtenen els estats propis de la banda de valència  $|v\rangle$ , que seran combinació lineal de la base  $\{p_i\hat{\sigma}\}$  on  $p_i = x, y, z$  són les components orbitals de  $L=1$  i  $\sigma$  les funció de spin paral·lela o antiparal·lela a la direcció  $z$ . Pel mínim de la banda de conducció  $|c\rangle$ , prenem estats  $s\hat{\sigma}$  purs. Per consideracions de simetria es té [48]

$$\langle s\hat{\sigma}|x_i|p_j\hat{\sigma}\rangle = P\delta_{ij}\delta_{\hat{\sigma}\hat{\sigma}'} \quad (4.26)$$

on  $P$  és un paràmetre de normalització.

A partir dels estats propis obtinguts de diagonalitzar l'Eq. 4.12 i tinguent en compte la relació de l'Eq. 4.26 es poden calcular les intensitats de les transicions entre els estats del màxim de la banda de valència i l'estat de conducció en funció del grau d'ordre  $\eta$  i de la tensió epitaxial  $\varepsilon$ .

#### A. Ordenament parcial sense tensió epitaxial ( $\eta \neq 0, \varepsilon = 0$ )

Calcularem les intensitats considerant que l'eix d'ordenament és el  $[1\bar{1}1]$ , d'aquesta manera facilitarem la comparació amb els resultats experimentals. A més, degut a que calculem intensitats relatives entre transicions dels nivells que provenen del trencament del màxim de la Bv a un mateix estat de conducció, tant sols hem de considerar un paràmetre  $P$  que per comoditat podem donar-li el valor de 1.

A la Fig. 4.14 hi representem l'evolució de les intensitats de les transicions  $|1\rangle \rightarrow |c\rangle$  ( $I_1$ ) i  $|2\rangle \rightarrow |c\rangle$  ( $I_2$ ) per les polaritzacions  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$ , no equivalents respecte l'eix d'ordenament, en funció del trencament del màxim de la Bv,  $\Delta E_{12}(\eta)$ . El comportament de  $I_1$  i  $I_2$  és clarament diferenciat. Mentre  $I_1$  no depèn del grau d'ordenament i pren valors constants  $I_1^{110} = 1$  i  $I_2^{1\bar{1}0} = \frac{1}{3}$ , en contrast  $I_2$  presenta una marcada dependència amb el valor de  $\Delta E_{12}$ . Aixó es deu a que es produeix l'acoblament dels estats  $|2\rangle$  i  $|3\rangle$ , ambdós de simetria  $\Gamma_6$ , mentre que no existeix acoblament d'aquests dos amb  $|1\rangle$  de simetria  $\Gamma_{4,5}$ . Per tal de comprendre millor l'evolució de les intensitats amb l'ordre introduïrem els límits quasicúbic i trigonal [71].

##### a) Límit quasicúbic ( $\Delta_{1\bar{1}1}^o \ll \Delta^{so}$ )

En el límit on l'efecte de l'ordenament atòmic és molt feble comparat amb el

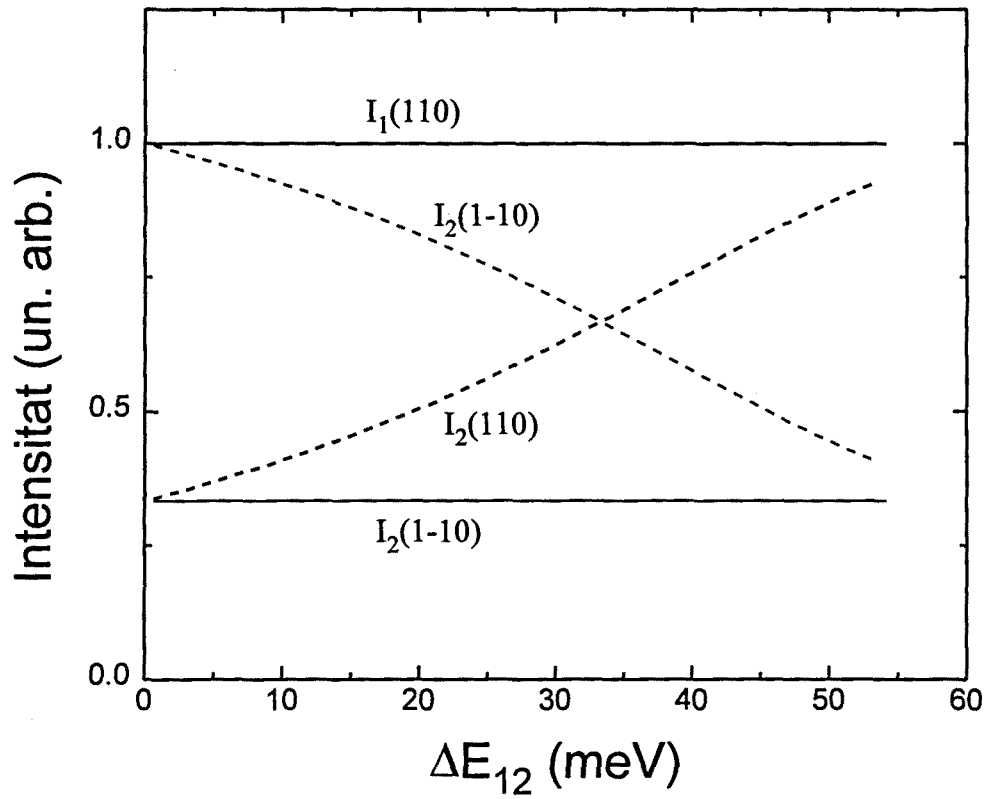


Figura 4.14: Intensitats de les transicions entre els estats  $|1\rangle$  ( $|2\rangle$ ) i la banda de conducció calculades pel material ordenat sense tensió epitaxial en funció del trencament de la banda de valència per  $\vec{e} \parallel [110]$  i  $\vec{e} \parallel [1\bar{1}0]$ .

valor de l'acoblament spin-òrbita, els estats en el màxim de la Bv es poden prendre en l'aproximació d'ordre zero. Si bé la pertorbació no modifica els estats donats per l'Eq. 4.3, introdueix l'eix preferencial  $[1\bar{1}1]$  de manera que les coordenades  $(x, y, z)$  es transformen en

$$\begin{aligned} x &\rightarrow X_1 = [110] \\ y &\rightarrow Y_1 = [1\bar{1}2] \\ z &\rightarrow Z_1 = [1\bar{1}1] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Tenint en compte l'Eq. 4.26, per les polaritzacions  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$  es tenen les següents intensitats:

- Polarització  $[110] \rightarrow \vec{e} \cdot \vec{r} = X_1$

$$\begin{aligned} \left| \langle s\hat{\sigma} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \rangle \right|^2 &\propto 1 \\ \left| \langle s\hat{\sigma} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \rangle \right|^2 &\propto \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (4.28)$$

- Polarització  $[1\bar{1}0] \rightarrow \vec{e} \cdot \vec{r} = \sqrt{\frac{2}{3}}Z_1 - \sqrt{\frac{1}{3}}Y_1$

$$\begin{aligned} \left| \langle s\hat{\sigma} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \rangle \right|^2 &\propto \frac{1}{3} \\ \left| \langle s\hat{\sigma} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \rangle \right|^2 &\propto 1 \end{aligned} \quad (4.29)$$

b) Límit trigonal ( $\Delta_{1\bar{1}1}^o \gg \Delta^{so}$ )

$E_2$  i  $E_3$ , estats  $\Gamma_6$  ambdós, es troben allunyats suficientment de manera que gairebé no existeix acoblament entre ells. Podem dir que  $E_2$  té l'origen en l'acoblament spin-òrbita mentre que  $E_3$  el té en el camp cristal·lí:

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &\sim \Delta^{so} \\ E_1 - E_3 &\sim \Delta_{1\bar{1}1}^o \end{aligned} \quad (4.30)$$

En aquest cas, els estats  $E_{1,2}$  són bàsicament estats  $\Gamma_3(X_1, Y_1)$ . En el grup doble i en la representació  $(X_1, Y_1) \times (\uparrow\downarrow)$  els vectors propis són

$$|1\rangle_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 + iY_1) \uparrow\rangle$$

$$\begin{aligned}
|1\rangle_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 - iY_1) \downarrow\rangle \\
|2\rangle_1 &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 + iY_1) \downarrow\rangle \\
|2\rangle_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 - iY_1) \uparrow\rangle
\end{aligned} \tag{4.31}$$

$E_3$  és un estat  $\Gamma_1(Z_1)$ . En el grup doble la representació passa a ser  $Z_1 \times (\uparrow\downarrow)$  i els vectors propis

$$\begin{aligned}
|3\rangle_1 &= Z_1 \uparrow \\
|3\rangle_2 &= Z_1 \downarrow
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Calculem les intensitats de les transicions tal i com hem fet en el cas del límit quasicúbic. Els estats propis de  $E_1$  i  $E_2$  (Eq. 4.31) són complex conjugats entre ells, de manera que la relació d'intensitats de les dues transicions ha de, per cada polarització, de 1 : 1.

- Polarització [110]

$$|\langle s\hat{\sigma}|\vec{e} \cdot \vec{r}|1, 2\rangle|^2 \propto 1 \tag{4.33}$$

- Polarització [ $1\bar{1}0$ ]

$$|\langle s\hat{\sigma}|\vec{e} \cdot \vec{r}|1, 2\rangle|^2 \propto \frac{1}{3} \tag{4.34}$$

A la Fig. 4.15 apleguem les intensitats pels dos límits en les polaritzacions tractades.

L'element de matriu de l'Eq. 4.26 es pot considerar, a efectes pràctics, com la projecció de l'estat de la Bv en la direcció de polarització. D'aquesta manera la intensitat en la direcció de polarització [110] és una mesura qualitativa del caràcter  $X_1$  del vector d'ona. L'estat |1) no varia el seu caràcter amb el grau d'ordre i pertany permanentment a la representació  $(X_1, Y_1) \times (\uparrow\downarrow)$  de manera que la intensitat no es modifica. L'estat |2) en canvi sofreix un acoblament amb l'estat |3), degut al terme  $\Delta^{so}$  que li introdueix una component  $Z_1$ . En el règim quasicúbic |2) té menys caràcter  $X_1$  que |1) tal i com es pot veure per la relació d'intensitats per la polarització [110]. A mesura que el camp cristal·lí augmenta també ho fa la component  $X_1$  de |2), tendint  $I_2$  a igualar  $I_1$  situació que es produiria si es donessin les condicions del límit trigonal. L'augment del caràcter  $X_1$  es produeix per l'afebliment de l'acoblament entre els estats |2) i |3) i pèrdua de component  $Z_1$  del primer. El traspàs del caràcter  $X_1$  i  $Z_1$  entre |2) i |3) es manifesta (Fig. 4.16) en les intensitats de les transicions entre aquests estats i la

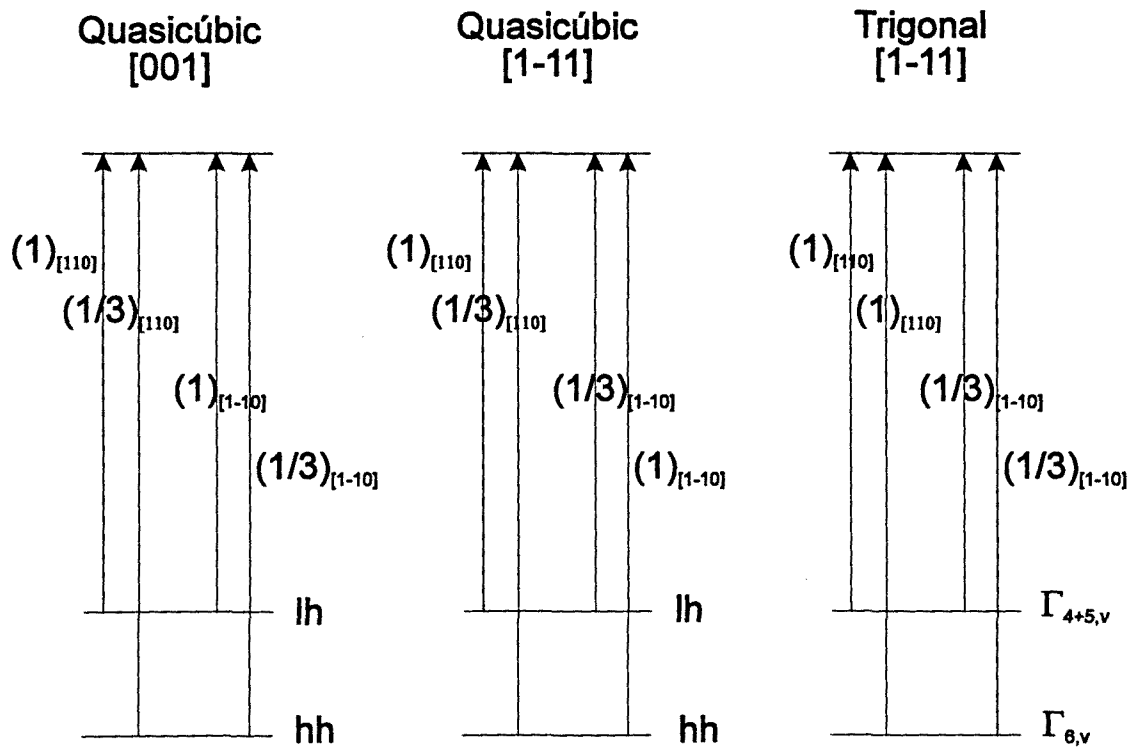


Figura 4.15: Intensitats en els limits quasicubic i trigonal per les transicions entre els estats del màxim de la Bv i de conducció per les polaritzacions  $\vec{e} \parallel [110]$  i  $\vec{e} \parallel [1\bar{1}0]$ .

banda de conducció per les direccions de polarització  $[110]$  i  $[1\bar{1}1]$ . Així per una part tenim que la disminució de  $I_2^{[1\bar{1}1]}$  (pèrdua de caràcter  $Z_1$ ) comporta l'augment de  $I_3^{[1\bar{1}1]}$  i, d'altra part, l'augment de  $I_2^{[110]}$  (augment del caràcter  $X_1$ ) comporta la disminució de  $I_3^{[110]}$ .

## B. Ordenament parcial amb tensió epitaxial ( $\eta \neq 0$ , $\varepsilon \neq 0$ )

En presència d'ordenament i tensió epitaxial, la simetria del cristall es redueix a monoclínic. Els estats propis del màxim de la banda de valència que denotarem com  $|1\rangle$  i  $|2\rangle$  ( $E_1 > E_2$ ), tenen un caràcter  $[001]$  i  $[1\bar{1}1]$  determinat per la força relativa de l'ordenament i de la tensió. Per tant, les intensitats també dependran dels valors relatius de  $\Delta_{1\bar{1}1}^o$  i  $\Delta_{001}^s$  [55]. A la Fig. 4.17 es mostren les intensitats calculades amb  $\Delta_{1\bar{1}1}^o$ , com en el cas anterior sense tensió epitaxial, dependent del paràmetre d'ordre i afegint-hi un camp cristal·lí induït per la tensió,  $\Delta_{001}^s$ , de 3 meV (Fig. 4.17(a)) i -3 meV (Fig. 4.17(b)), que correspon a valors de  $\varepsilon$  de  $-3 \cdot 10^{-4}$  i  $3 \cdot 10^{-4}$  respectivament. Els canvis observats en les intensitats són dràstics en tota l'extensió en què el camp cristal·lí induït per la tensió és superior o de l'ordre del camp cristal·lí induït per l'ordenament. Només en l'extrem en què  $\Delta_{1\bar{1}1}^o$  és un ordre de magnitud superior a  $\Delta_{001}^s$  les intensitats s'aproximen als valors del cas d'ordenament pur estudiat anteriorment.

### a) Límit quasicúbic

Novament per comprendre millor l'origen de l'evolució de les intensitats i la variació que s'observa respecte el cas d'ordenament pur, estudiem el límit quasicúbic que en el present cas verifica:

$$\Delta_{1\bar{1}1}^o \ll |\Delta_{001}^s| \ll \Delta^{so}$$

Com que en el règim quasicúbic el caràcter tetragonal domina sobre el caràcter trigonal les intensitats de les transicions s'han de calcular amb els estats del màxim de la Bv donats per l'Eq. 4.3 amb la coordenada  $z$  segons la direcció  $[001]$ . Com que les direccions  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$  són equivalents respecte l'eix de la deformació tetragonal, el valor de les intensitats, per una transició donada, ha de ser el mateix polaritzant en una o altra direcció. Prenent les coordenades  $(x, y, z)$  com

$$\begin{aligned} x &\rightarrow [110] \\ y &\rightarrow [1\bar{1}0] \\ z &\rightarrow [001] \end{aligned} \quad (4.35)$$

es calculen els següents valors d'intensitats (veure Fig. 4.15):

$$I_{lh}^{[110]} = I_{lh}^{[1\bar{1}0]} \propto 1$$

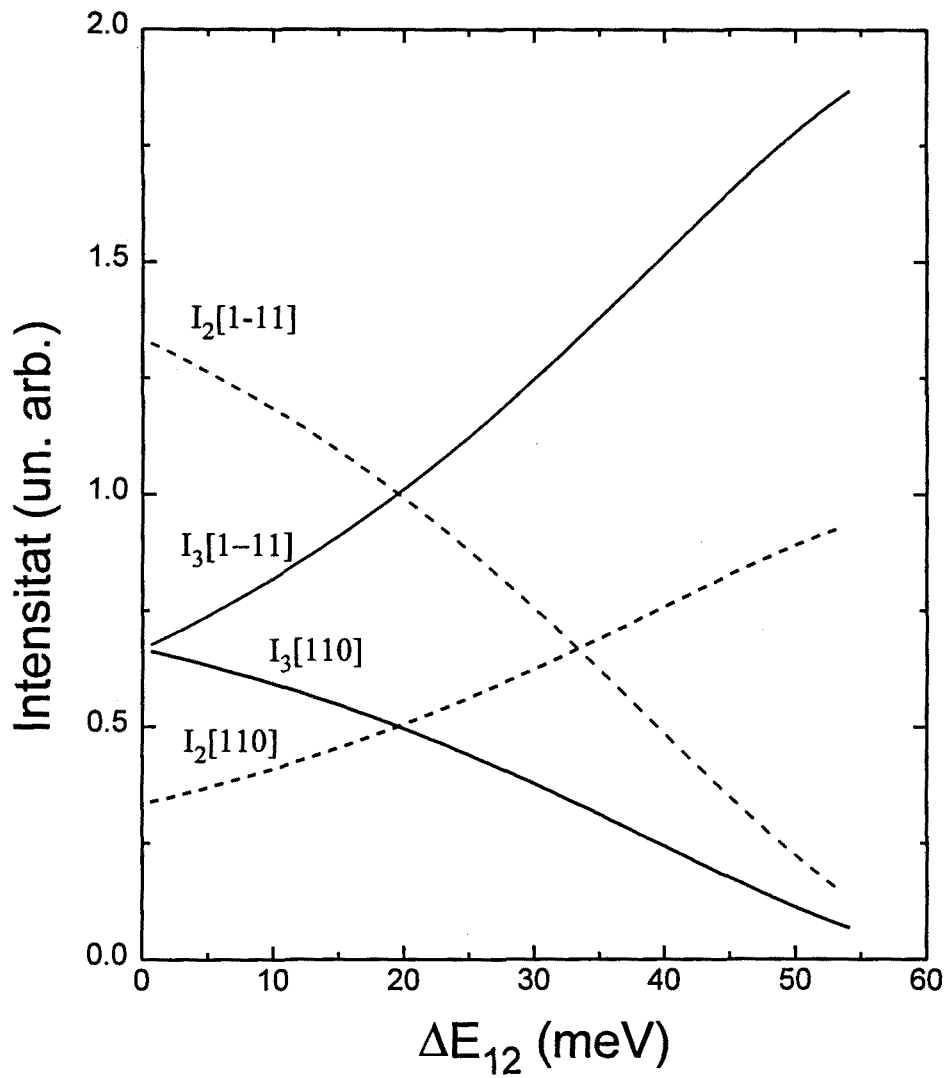


Figura 4.16: Intensitats de les transicions entre els estats  $|2\rangle$  ( $|3\rangle$ ) i la banda de conducció calculades pel material ordenat sense tensió epitaxial en funció del trencament de la banda de valència per  $\vec{e} \parallel [110]$  i  $\vec{e} \parallel [1\bar{1}1]$ .

$$I_{hh}^{[110]} = I_{hh}^{[1\bar{1}0]} \propto \frac{1}{3} \quad (4.36)$$

En el límit  $\Delta E_{12} \rightarrow 0$ , en introduir la tensió epitaxial s'observen dues diferències essencials respecte al cas d'ordenament pur. D'una part l'equivalència de les direccions de polarització  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$ . Per altra part la inversió de la posició relativa dels estats  $|lh\rangle$  i  $|hh\rangle$  segons el signe de  $\varepsilon$  (veure l'Eq.(4.17)), mentre que en el cas d'ordenament pur es tenia que  $|1\rangle = |lh\rangle$  i  $|2\rangle = |hh\rangle$ . Això explica la curvatura de les intensitats per  $\Delta E_{12} \rightarrow 0$ :

- Per  $\Delta_{001}^s > 0$  ( $\varepsilon < 0$ ) tenim que  $|1\rangle = |lh\rangle$  i  $|2\rangle = |hh\rangle$  de manera que per tal que es verifiqui l'Eq. 4.36 cal que es produeixi la curvatura de les línies d'intensitat amb polarització segons  $[1\bar{1}0]$ .  $I_1^{[1\bar{1}0]}$  passa de  $\frac{1}{3}$  a 1, per contra  $I_2^{[1\bar{1}0]}$  passa de 1 a  $\frac{1}{3}$ .
- Per  $\Delta_{001}^s < 0$  ( $\varepsilon > 0$ ) tenim que  $|1\rangle = |hh\rangle$  i  $|2\rangle = |lh\rangle$ . Per tal que es verifiqui l'Eq. 4.36 cal que es produeixi la curvatura de les línies d'intensitat amb polarització segons  $[110]$ .  $I_1^{[110]}$  passa de 1 a  $\frac{1}{3}$ , per contra  $I_2^{[110]}$  passa de  $\frac{1}{3}$  a 1.



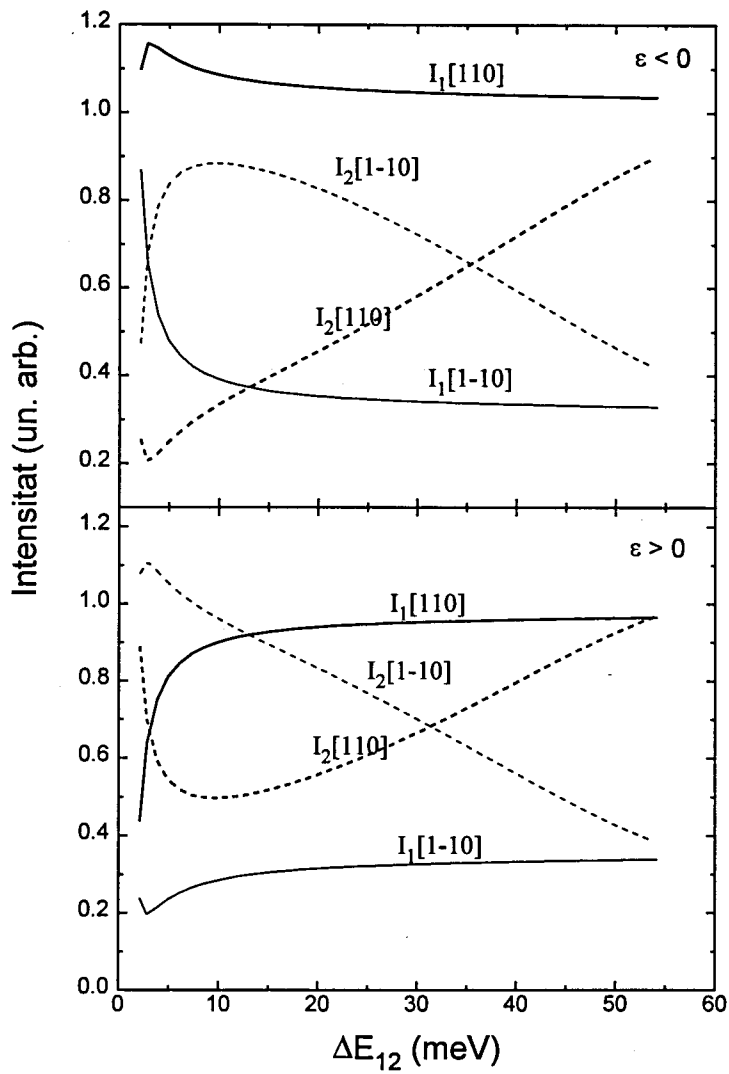


Figura 4.17: Intensitats de les transicions en funció de  $\Delta E_{12}(\eta)$  per llum polaritzada segons les direccions  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$ , amb: (a)  $\epsilon = -3 \cdot 10^{-4}$  i (b)  $\epsilon = 3 \cdot 10^{-4}$ .

# Capítol 5

## Ellipsometria

### 5.1 Polarització de la llum

La polarització d'una ona vectorial es refereix al comportament en el temps d'un dels camps vectorials associats a l'ona, en un punt de l'espai fixat. La llum en tant que ona electromagnètica requereix els camps vectorials  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{H}$ ,  $\vec{B}$ , per a la seva descripció completa. La determinació de la polarització d'un dels quatre camps permet definir la dels tres restants, degut a la seva relació a través de les equacions de Maxwell i la resposta del material en interacció. Normalment s'escolleix el camp elèctric per definir l'estat de polarització de la llum.

Per a una ona monocromàtica la variació temporal del vector elèctric  $\vec{E}$  és sinusoidal. Si assumim l'estructura espacial arbitrària, la discussió es pot aplicar a ones lluminoses de diferents tipus i en particular les ones planes. En un punt fixe de l'espai la vibració més general del vector camp elèctric  $\vec{E}$  es pot descomposar en tres vibracions harmòniques senzilles, lineals i independents  $E_x$ ,  $E_y$  i  $E_z$  al llarg de tres direccions ortogonals  $x$ ,  $y$  i  $z$  respectivament

$$\begin{aligned}\vec{E} &= E_x \hat{x} + E_y \hat{y} + E_z \hat{z} \\ E_i &= \tilde{E}_i \cos(\omega t + \delta_i), \quad i = x, y, z\end{aligned}\tag{5.1}$$

$\tilde{E}_i$  i  $\delta_i$  representen l'amplitud i fase, respectivament, de les vibracions lineals al llarg de la  $i$ -èsima coordenada i  $\omega$  representa la freqüència angular. El vector  $\vec{E}$  varia amb el temps en longitud i direcció. El seu extrem descriu una corba, essent-ne l'Eq. 5.1 la seva forma paramètrica. La forma més general d'aquesta corba és una el·lipse [72]; aquest fet s'expressa dient que l'ona es troba el·lipticament polaritzada.

En el que segueix, considerarem les ones electromagnètiques com monocromàtiques i transversals. Aquestes venen descrites per la freqüència

angular  $w$  i el vector d'ona  $\vec{q}$ . La freqüència angular descriu la modulació de l'ona en el temps, mentre que el vector d'ona descriu la seva modulació espacial. En el sistema de coordenades en què  $\vec{q}$  apunta al llarg de la direcció  $z$ , el vector elèctric es descriu per l'expressió

$$\vec{E} = \left[ \hat{x} \tilde{E}_x e^{i\delta_x} + \hat{y} \tilde{E}_y e^{i\delta_y} \right] e^{i(q_z z - wt)} \quad (5.2)$$

A l'Eq. 5.2,  $\tilde{E}_x$  i  $\tilde{E}_y$  representen les amplituds de les components –harmònicament i lineal oscil·lants– del camp elèctric al llarg dels eixos  $x$  i  $y$ ;  $\delta_x$  i  $\delta_y$  representen les respectives fases d'aquestes oscil·lacions.

En considerar la polarització de l'ona i la seva modificació per un element òptic, no cal l'expressió completa donada per l'Eq. 5.2. Es pot obtenir per a la descripció de l'ona una expressió matemàticament més concisa amb el formalisme dels anomenats vectors de Jones [72]. Així el vector de Jones de l'Eq. 5.2 és un vector  $2 \times 1$  format per les components complexes  $E_x e^{i\delta_x}$  i  $E_y e^{i\delta_y}$  en la base  $\hat{x}, \hat{y}$ .

Com hem dit abans, la polarització el·líptica és l'estat de polarització més general d'una ona lluminosa monocromàtica. El vector de Jones en coordenades cartesianes d'una vibració el·líptica d'amplitud  $A = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$ , fase temporal  $\delta$ , angles d'azimut  $\theta$  i el·lipticitat  $\epsilon$  (Fig. 5.1) ve representat pel vector [72]

$$\vec{E} = A e^{i\delta} \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \epsilon - i \sin \theta \sin \epsilon \\ \sin \theta \cos \epsilon + i \cos \theta \sin \epsilon \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

L'amplitud  $A$  és una mesura de la força de la vibració el·líptica i el seu quadrat és proporcional a la intensitat de la llum. L'angle d'azimut  $\theta$  defineix l'orientació de l'el·lipse en el seu pla. Per la seva part l'angle d'el·lipticitat  $\epsilon$  determina la forma de l'el·lipse. Els angles  $\theta$  i  $\epsilon$  estan limitats en els intervals

$$-\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} \quad (5.4)$$

i

$$-\frac{\pi}{4} \leq \epsilon \leq \frac{\pi}{4} \quad (5.5)$$

respectivament.

En el cas que l'amplitud i la fase absoluta ( $A$  i  $\delta$ ) no tinguin un interès especial, és possible obtenir informació sobre l'el·lipse (representada pels angles d'azimut  $\theta$  i el·lipticitat  $\epsilon$ ) de les components del vector de Jones, a partir de la relació

$$\chi = \frac{E_y}{E_x} \quad (5.6)$$

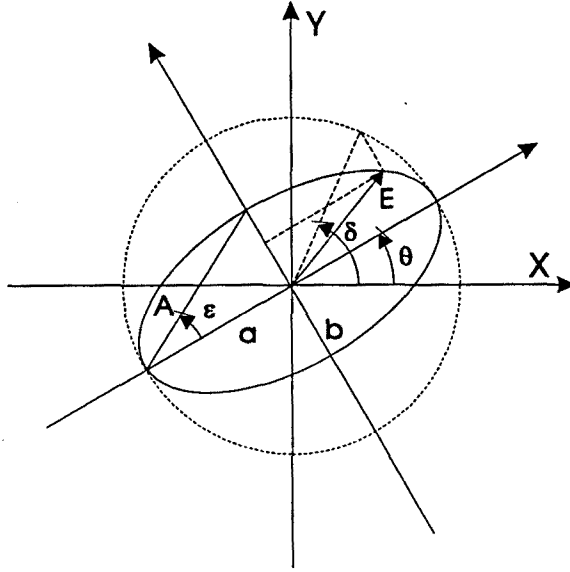


Figura 5.1: Estat de polarització el·líptica arbitrària i paràmetres que el descriuen.

Cada estat de polarització d'azimut  $\theta$  i el·lipticitat  $\epsilon$  es representa per un número complex  $\chi$ ,

$$\chi = \frac{\tan \theta + i \tan \epsilon}{1 - i \tan \theta \tan \epsilon} \quad (5.7)$$

## 5.2 Principi de la mesura

En la descripció macroscòpica de la interacció llum-matèria, assumint que aquesta és lineal i conserva la freqüència, la llei d'interacció entre l'ona incident i el sistema òptic s'expressa com una matriu de transformació lineal del vector de Jones de l'ona. La matriu  $2 \times 2$  de transformació s'anomena matriu de Jones del sistema òptic. D'aquesta manera el procés de reflexió d'una ona plana incident per la interfície entre dos medis, si es vol de l'aire i del sistema òptic sota estudi, es pot expressar com

$$\vec{E}_r = \mathbf{M} \cdot \vec{E}_i \quad (5.8)$$

En el·lipsometria de reflexió la polarització de la llum es defineix en el sistema de coordenades en el qual l'eix  $x$  és paral·lel al pla d'incidència i l'eix  $y$  és perpendicular a aquest (Fig. 5.2). Les components  $E_y$  i  $E_x$  es denoten com  $E_s$  (de l'alemany *senkrecht*, perpendicular) i  $E_p$  (paral·lel). En la base  $s, p$ , l'equació 5.8 queda de la forma

$$\begin{pmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{pp} & R_{ps} \\ R_{sp} & R_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

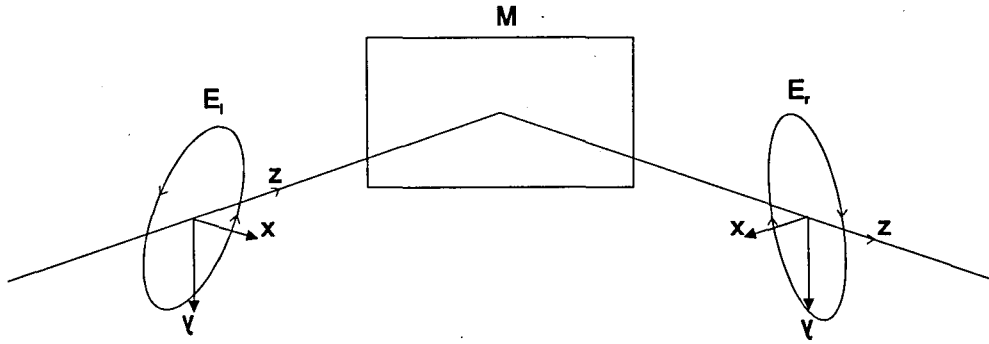


Figura 5.2: Reflexió de la llum per una superfície  $M$ .  $\vec{E}_i$  i  $\vec{E}_r$  estan referits als sistemes de coordenades on les components  $x$  i  $y$  són paral·leles i perpendiculars, respectivament, al pla d'incidència.

on  $\vec{E}_i$ ,  $\vec{E}_r$  són els vectors elèctrics incident i reflectit, respectivament, i  $M$  és la matriu dels coeficients complexos de reflexió.

En el·lipsometria interessa la transformació de l'el·lipse de polarització (representada per  $\theta$  i  $\epsilon$ ) pel sistema òptic i no es prenen en consideració els efectes sobre l'amplitud o la fase de l'ona incident. L'equació 5.6 defineix una variable que conté la informació sobre l'el·lipse de polarització. Es tracta de trobar una relació funcional que lligui les el·lipses de polarització de les ones incident i reflectida,  $\chi_r = f(\chi_i)$ . L'anomenada "funció de transferència de polarització" és aquesta funció que estableix l'el·lipse de polarització de l'estat de sortida a partir de l'el·lipse de polarització de l'estat inicial, independentment de l'amplitud i la fase de l'ona incident. A partir de les Eqs. 5.6 i 5.9 s'obté la relació

$$\chi_r = \frac{(R_{sp}/R_{ss}) + \chi_i}{(R_{pp}/R_{ss}) + (R_{ps}/R_{ss})\chi_i} \quad (5.10)$$

L'el·lipsometria de reflexió és una tècnica basada en la mesura dels estats de polarització de les ones obtenint-ne la llei de transformació de la polarització del medi, o sigui, la determinació de la relació entre els estats de polarització incident i reflectit que sovint s'expressa en funció dels anomenats angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$  [72]:

$$\frac{\chi_i}{\chi_r} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (5.11)$$

Si el procés de reflexió no acobla les polaritzacions  $s$  i  $p$ , com és el cas de la reflexió en un medi isòtrop o en certs casos d'orientacions de gran simetria

en un medi anisòtrop, els elements no diagonals de la matriu  $\mathbf{M}$  són nuls. La relació entre els estats de polarització ve donada per la relació dels coeficients complexos de Fresnel per a les polaritzacions  $s$  i  $p$

$$\frac{\chi_i}{\chi_r} = \frac{R_{pp}}{R_{ss}} = \frac{|R_{pp}|e^{i\delta_{pp}}}{|R_{ss}|e^{i\delta_{ss}}} = \rho \quad (5.12)$$

En aquest cas la tangent de l'angle  $\Psi$  dóna la relació de l'atenuació (o magnificació) de la relació d'amplituds per les polaritzacions  $s$  i  $p$  deguda a la reflexió

$$\tan \Psi = \frac{|R_{pp}|}{|R_{ss}|} \quad (5.13)$$

i l'angle  $\Delta$  dóna la diferència de fases que experimenten les polaritzacions  $s$  i  $p$

$$\Delta = \delta_{pp} - \delta_{ss} \quad (5.14)$$

La modificació de l'estat de polarització no és tota la informació que es pot extreure dels mesuraments per el·lipsometria, ni tampoc la que ens interessa en el present treball. L'el·lipsometria ens ha de servir per a extreure informació fonamental sobre el sistema, per a la qual cosa es requereix estudiar els detalls de la interacció llum-matèria dins de la teoria electromagnètica de la llum.

## 5.3 Determinació de les propietats òptiques d'un material

### 5.3.1 Introducció

El coneixement de la propagació de la llum en el medi sota estudi ens ha de servir per relacionar les amplituds complexos de reflexió (en el cas d'el·lipsometria de reflexió) amb les propietats òptiques macroscòpiques que caracteritzen el medi, això és, la interpretació de les dades obtingudes per l'el·lipsometre.

El cas més senzill és el d'una o més interfícies entre diversos materials isòtrops tots ell, on la radiació electromagnètica es pot dividir en dos modes independents (no acoblats): si l'ona incident té el vector elèctric polaritzat paral·lel ( $p$ ) al pla d'incidència, les ones reflectida i transmesa estan polaritzades de forma similar; per contra, si l'ona incident està polaritzada perpendicularment ( $s$ ) al pla d'incidència, les ones reflectides i transmesa estan polaritzades perpendicularment al mateix pla. El fet que les dues polaritzacions no estiguin acoblades fa que el problema es pugui tractar matricialment amb matrius  $2 \times 2$ . En medis anisòtrops en canvi, on es pot

produir l'acoblament de modes a la interfície, i per tant, una ona incident pot donar lloc a estats amb diferent polarització, es fa necessari la utilització d'un mètode amb matrius  $4 \times 4$ .

Per tal de comprendre els mecanismes de la propagació de les ones electromagnètiques en medis anisòtrops, anem a detallar un formulisme general vàlid per a qualsevol situació [73] del qual en derivarem els cassos que posteriorment necessitarem per analitzar les dades experimentals.

### 5.3.2 Propagació d'una ona plana en medis anisòtrops homogenis

Per conveniència escollim un sistema de coordenades cartesià amb el pla  $xz$  coincidint amb el pla d'incidència i amb l'eix  $z$  normal a les intercares. L'orientació del tensor dielèctric en un material anisòtrop ve descrit pels angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , respecte el sistema de coordenades  $xyz$  (Fig. 5.3). Així doncs, al tensor dielèctric que en un sistema d'eixos principals és de la forma

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_b & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_c \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

se li ha d'aplicar la transformació

$$A = \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \beta - \sin \gamma \cos \alpha \sin \beta & \cos \gamma \sin \beta + \sin \gamma \cos \alpha \cos \beta & \sin \gamma \sin \alpha \\ -\sin \gamma \cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha \sin \beta & -\sin \gamma \sin \beta + \cos \gamma \cos \alpha \cos \beta & \cos \gamma \sin \alpha \\ \sin \alpha \sin \beta & -\sin \alpha \cos \beta & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

quedant aquell

$$A\epsilon A^{-1} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

El camp elèctric d'una ona plana monocromàtica (Fig. 5.3) tindrà una dependència  $\exp i(k_x x + k_z z - \omega t)$  en les diferents capes en què estigui format el medi, el qual se suposa homogeni. Donat que tot el medi és homogeni al llarg de la direcció  $x$ , la component  $k_x$  es manté constant a través de tot ell. Fixada  $k_x$ , la component  $k_z$  es determina de l'equació d'ona

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) + \frac{\omega^2}{c} \mu \epsilon \vec{E} = 0 \quad (5.18)$$

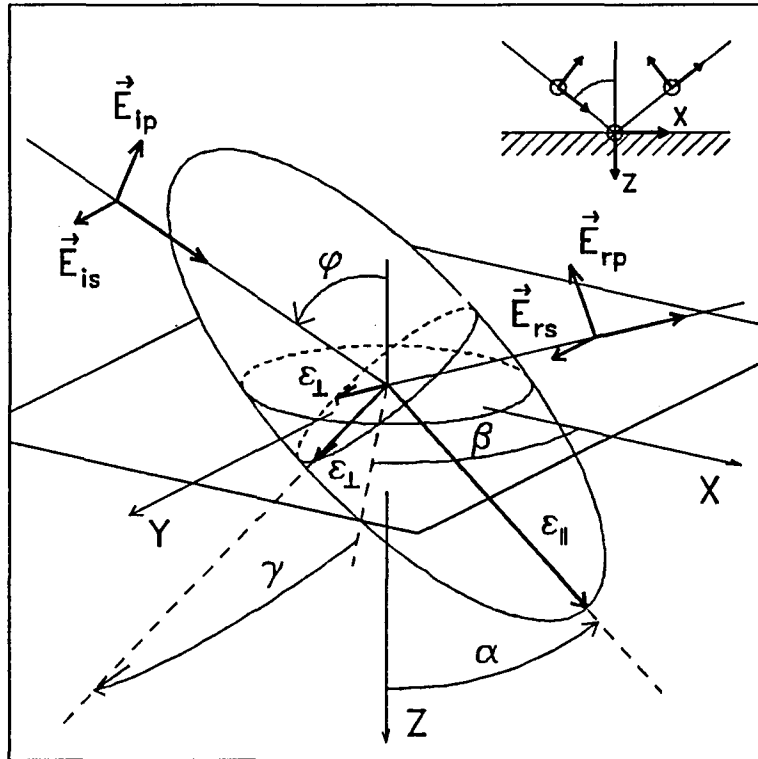


Figura 5.3: Reflexió de la llum per un material anisotrop. L'orientació dels eixos principals del tensor dielèctric respecte del pla d'incidència de la llum queda determinada pels angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .



que es pot posar de forma matricial

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} - q_z^2 & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} + q_x q_z \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} - q_x^2 - q_z^2 & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} + q_x q_z & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} + q_x^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (5.19)$$

havent definit el vector d'ona sense dimensions  $\vec{q} = c\vec{k}/\omega$ . L'equació 5.19 tindrà solucions no-trivials quan el determinant de la matriu sigui nul, donant una equació quadràtica en  $q_z$ .

Es pot trobar una solució a l'Eq. 5.19 en forma de problema de valors i vectors propis [49]. L'equació 5.19 es pot posar com

$$\left( \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} + q_z \begin{bmatrix} B_{11} & A_{12} \\ B_{21} & 0 \end{bmatrix} + q_z^2 \begin{bmatrix} C_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{v} \\ \vec{w} \end{pmatrix} = 0 \quad (5.20)$$

on  $\vec{v} = (E_x, E_y)$  i  $w = (E_z)$ .

De l'equació 5.20 s'obté la relació

$$\vec{w} = -(A_{22})^{-1} \cdot (A_{21} + q_z B_{21}) \cdot \vec{v} \quad (5.21)$$

obtenint

$$(F + q_z G + q_z^2 H) \cdot \vec{v} = 0 \quad (5.22)$$

on s'ha definit

$$\begin{aligned} F &= A_{11} - A_{12} \cdot A_{22}^{-1} \cdot A_{21} \\ G &= B_{11} - A_{12} \cdot A_{22}^{-1} \cdot B_{21} - B_{12} \cdot A_{22}^{-1} \cdot A_{21} \\ H &= C_{11} - B_{12} \cdot A_{22}^{-1} \cdot B_{21} \end{aligned} \quad (5.23)$$

El vector de quatre components  $(q_z \vec{v}, \vec{v})$  satisfà l'equació matricial d'autovalors i autovectors

$$\begin{pmatrix} H^{-1}G & -H^{-1}F \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_z \vec{v} \\ \vec{v} \end{pmatrix} = q_z \begin{pmatrix} q_z \vec{v} \\ \vec{v} \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

i el problema es redueix a la diagonalització de la matriu

$$\begin{pmatrix} -\frac{2q_x \epsilon_{13}}{\epsilon_{33}} & -\frac{q_x \epsilon_{23}}{\epsilon_{33}} & \frac{\epsilon_{11}(\epsilon_{33} - q_x^2) - \epsilon_{13}^2}{\epsilon_{33}} & \frac{\epsilon_{12}(\epsilon_{33} - q_x^2) - \epsilon_{13} \epsilon_{23}}{\epsilon_{33}} \\ -\frac{q_x \epsilon_{23}}{\epsilon_{33} - q_x^2} & 0 & \frac{\epsilon_{12}(\epsilon_{33} - q_x^2) - \epsilon_{13} \epsilon_{23}}{\epsilon_{33} - q_x^2} & \frac{(\epsilon_{22} - q_x^2)(\epsilon_{33} - q_x^2) - \epsilon_{23}^2}{\epsilon_{33} - q_x^2} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

### 5.3.3 Modes propis de propagació

En general s'obtenen quatre valors propis  $q_{z\sigma}$ , ( $\sigma = 1, 2, 3, 4$ ) i quatre vectors propis  $\vec{z}_\sigma$ , a partir dels quals es tenen els quatre vectors d'ona

$$\vec{q}_\sigma = (q_x, 0, q_z), \quad \sigma = 1, 2, 3, 4 \quad (5.26)$$

i les quatre polaritzacions associades

$$\vec{p}_\sigma = \begin{pmatrix} \vec{v}_\sigma \\ \vec{w}_\sigma \end{pmatrix} = c_\sigma \begin{pmatrix} v_{1\sigma} \\ v_{2\sigma} \\ -\frac{[(\epsilon_{13} + q_x q_{z\sigma})v_{1\sigma} + \epsilon_{23} v_{2\sigma}]}{\epsilon_{33} - q_z^2} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

on  $c_\sigma$  són les constants de normalització tals que  $\vec{p}_\sigma \cdot \vec{p}_\sigma = 1$ . El camp elèctric de l'ona plana és doncs,

$$\vec{E} = \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma \vec{p}_\sigma e^{i(q_x x + q_{z\sigma} z - \omega t)} \quad (5.28)$$

El camp magnètic s'obté a partir de les equacions de Maxwell i ve donat per

$$\vec{H} = \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma \vec{h}_\sigma e^{i(q_x x + q_{z\sigma} z - \omega t)} \quad (5.29)$$

on

$$\vec{h}_\sigma = \vec{q}_\sigma \times \vec{p}_\sigma = c_\sigma (-q_{z\sigma} p_{2\sigma}, q_{z\sigma} p_{1\sigma} - q_x p_{3\sigma}, q_x p_{2\sigma}) \quad (5.30)$$

són els vectors de polarització del camp magnètic.

Ordenant les polaritzacions pròpies de manera que  $\text{Re}(q_{z1}) \geq \text{Re}(q_{z2}) \geq \text{Re}(q_{z3}) \geq \text{Re}(q_{z4})$ , les ones amb polarització  $\vec{p}_1$  i  $\vec{p}_2$  incideixen a la intercara (direcció +z), mentre que  $\vec{p}_3$  i  $\vec{p}_4$  surten de la intercara. En el cas que el material sigui isòtrop (o en alguns casos particulars anisòtrop) els camps elèctrics corresponents són tipus  $p$ -incident i  $s$ -incident, els dos primers, i  $p$ -reflectit i  $s$ -reflectit, els dos següents.

Si considerem un sistema format per dos medis, a i b, semi-infinites, imposant la continuïtat de les components  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $H_x$  i  $H_y$  dels camps a la intercara, tenim les següents equacions,

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^a \vec{p}_\sigma^a \cdot \hat{x} &= \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^b \vec{p}_\sigma^b \cdot \hat{x} & \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^a \vec{p}_\sigma^a \cdot \hat{y} &= \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^b \vec{p}_\sigma^b \cdot \hat{y} \\ \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^a \vec{h}_\sigma^a \cdot \hat{y} &= \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^b \vec{h}_\sigma^b \cdot \hat{y} & \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^a \vec{h}_\sigma^a \cdot \hat{x} &= \sum_{\sigma=1}^4 A_\sigma^b \vec{h}_\sigma^b \cdot \hat{x} \end{aligned} \quad (5.31)$$

Les equacions de contorn es poden reescriure de forma matricial com

$$D^a \cdot \vec{A}^a = D^b \cdot \vec{A}^b \quad (5.32)$$

on

$$D^a = \begin{pmatrix} \vec{p}_1^a \cdot \hat{x} & \vec{p}_2^a \cdot \hat{x} & \vec{p}_3^a \cdot \hat{x} & \vec{p}_4^a \cdot \hat{x} \\ \vec{h}_1^a \cdot \hat{y} & \vec{h}_2^a \cdot \hat{y} & \vec{h}_3^a \cdot \hat{y} & \vec{h}_4^a \cdot \hat{y} \\ \vec{p}_1^a \cdot \hat{y} & \vec{p}_2^a \cdot \hat{y} & \vec{p}_3^a \cdot \hat{y} & \vec{p}_4^a \cdot \hat{y} \\ \vec{h}_1^a \cdot \hat{x} & \vec{h}_2^a \cdot \hat{x} & \vec{h}_3^a \cdot \hat{x} & \vec{h}_4^a \cdot \hat{x} \end{pmatrix} \quad i \quad \vec{A}^a = \begin{pmatrix} A_1^a \\ A_2^a \\ A_3^a \\ A_4^a \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

$D^a$  és l'anomenada matriu dinàmica. S'obté així una relació entre els camps electromagnètics a una banda i altra de la intercara

$$\vec{A}^a = (D^a)^{-1} \cdot D^b \cdot \vec{A}^b = T \cdot \vec{A}^b \quad (5.34)$$

a través de la matriu  $4 \times 4$

$$T = (D^a)^{-1} \cdot D^b \quad (5.35)$$

### 5.3.4 Coeficients complexos de reflexió

Si imposem que la llum incideixi desde la capa  $a$ , tenim quatre amplituds complexes,  $A_1^a, A_2^a, A_3^a$ , i  $A_4^a$ , associades a la reflexió, i quatre més  $A_1^b, A_2^b, A_3^b$ , i  $A_4^b$ , associades a la transmissió de les quals només tenen sentit les dues primeres ( $A_3^b = A_4^b = 0$ ). Aquestes sis amplituds complexes es poden expressar en termes dels elements de matriu de transferència  $T$ .

Si el medi  $a$  és isòtrop, en aquest cas  $A_1^a, A_2^a, A_3^a$ , i  $A_4^a$  són les amplituds de les components del camp elèctric  $p$ -incident,  $s$ -incident,  $p$ -reflectida i  $s$ -reflectida; de manera que l'equació 5.34 és

$$\begin{pmatrix} p+ \\ s+ \\ p- \\ s- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & T_{14} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^b+ \\ A_2^b+ \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

Coneguts els elements de la matriu de transferència, els coeficients de reflexió es poden definir i expressar en termes d'aquests:

$$R_{ss} = \left( \frac{s-}{s+} \right)_{p+=0} = \frac{T_{11}T_{42} - T_{12}T_{41}}{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}}$$

$$R_{sp} = \left( \frac{s-}{p+} \right)_{s+=0} = \frac{T_{41}T_{22} - T_{42}T_{21}}{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}}$$

$$\begin{aligned}
R_{ps} &= \left( \frac{p-}{s+} \right)_{p+=0} = \frac{T_{11}T_{32} - T_{12}T_{31}}{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}} \\
R_{pp} &= \left( \frac{p-}{p+} \right)_{s+=0} = \frac{T_{31}T_{22} - T_{32}T_{21}}{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}}
\end{aligned} \tag{5.37}$$

### 5.3.5 Solucions de casos especials

Anem a trobar les expressions explícites dels coeficients complexos de la matriu de reflexió, per als casos de més interès per a l'anàlisi dels resultats experimentals, amb el mètode de les matrius  $4 \times 4$  que hem detallat.

#### A. Medi isòtrop

En un medi isòtrop les components del tensor dielèctric (Eq.5.16) queden de la següent manera

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = \epsilon \quad \epsilon_{12} = \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0$$

i la matriu a diagonalitzar (Eq. 5.25) és

$$\begin{pmatrix}
0 & 0 & \epsilon - q_x^2 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \epsilon - q_x^2 \\
1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0
\end{pmatrix} \tag{5.38}$$

Els valors i vectors propis de l'Eq. 5.38, definint  $\Delta = \sqrt{\epsilon - q_x^2}$ , són:

$$\begin{aligned}
q_{1z} &= +\Delta & (\Delta, 0, 1, 0) \\
q_{2z} &= +\Delta & (0, \Delta, 0, 1) \\
q_{3z} &= -\Delta & (-\Delta, 0, 1, 0) \\
q_{4z} &= -\Delta & (0, -\Delta, 0, 1)
\end{aligned} \tag{5.39}$$

els quals ens permeten trobar (a través de les Eqs. 5.26 i 5.27) els vectors d'ona i de polarització de la ona plana,

$$\begin{aligned}
\vec{q}_1 &= (q_x, 0, \Delta) & \vec{p}_1 &= (\Delta, 0, -q_x)/\sqrt{\epsilon} \\
\vec{q}_2 &= (q_x, 0, \Delta) & \vec{p}_2 &= (0, 1, 0) \\
\vec{q}_3 &= (q_x, 0, -\Delta) & \vec{p}_3 &= (-\Delta, 0, -q_x)/\sqrt{\epsilon} \\
\vec{q}_4 &= (q_x, 0, -\Delta) & \vec{p}_4 &= (0, 1, 0)
\end{aligned} \tag{5.40}$$

Els vectors  $\vec{p}_1$  i  $\vec{p}_3$  són ones  $p$  incident i reflectida respectivament, mentre que  $\vec{p}_2$  i  $\vec{p}_4$  són ones  $s$  incident i reflectida respectivament.

Els vectors de polarització del camp magnètic són

$$\begin{aligned}
 \vec{h}_1 &= (0, \sqrt{\epsilon}, 0) \\
 \vec{h}_2 &= (-\Delta, 0, q_x) \\
 \vec{h}_3 &= (0, \sqrt{\epsilon}, 0) \\
 \vec{h}_4 &= (\Delta, 0, q_x)
 \end{aligned} \tag{5.41}$$

la matriu dinàmica queda doncs

$$D = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon}} & 0 & -\frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon}} & 0 \\ \sqrt{\epsilon} & 0 & \sqrt{\epsilon} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -\Delta & 0 & \Delta \end{pmatrix} \tag{5.42}$$

i la seva inversa

$$D^{-1} = \begin{pmatrix} \sqrt{\epsilon} & \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta & -1 \\ -\sqrt{\epsilon} & \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta & 1 \end{pmatrix} \tag{5.43}$$

La relació d'amplituds dels camps electromagnètics en la intercara entre dos medis isòtrops  $a$  i  $b$  amb la llum incidint desde el primer, donada per la matriu  $4 \times 4$  de transferència és

$$\begin{pmatrix} p_{a+} \\ s_{a+} \\ p_{a-} \\ s_{a-} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\Delta_a} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{\epsilon_a}}{\sqrt{\epsilon_b}} \Delta_b + \frac{\sqrt{\epsilon_b}}{\sqrt{\epsilon_a}} \Delta_a & 0 & -\frac{\sqrt{\epsilon_a}}{\sqrt{\epsilon_b}} \Delta_b + \frac{\sqrt{\epsilon_b}}{\sqrt{\epsilon_a}} \Delta_a & 0 \\ 0 & \Delta_a + \Delta_b & 0 & \Delta_a - \Delta_b \\ -\frac{\sqrt{\epsilon_a}}{\sqrt{\epsilon_b}} \Delta_b + \frac{\sqrt{\epsilon_b}}{\sqrt{\epsilon_a}} \Delta_a & 0 & \frac{\sqrt{\epsilon_a}}{\sqrt{\epsilon_b}} \Delta_b + \frac{\sqrt{\epsilon_b}}{\sqrt{\epsilon_a}} \Delta_a & 0 \\ 0 & \Delta_a - \Delta_b & 0 & \Delta_a + \Delta_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{b+} \\ s_{b+} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5.44}$$

Els modes  $s$  i  $p$  es troben desacoblats  $-R_{sp} = R_{ps} = 0$ . Reordenant l'Eq. 5.44, la matriu de transferència queda formada per dos blocs  $2 \times 2$  que es poden tractar per separat. Pels modes amb polarització  $p$  es té la relació

$$\begin{pmatrix} p_{a+} \\ p_{a-} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\Delta_a} \begin{pmatrix} \frac{\Delta_a \epsilon_b + \Delta_b \epsilon_a}{\sqrt{\epsilon_a} \sqrt{\epsilon_b}} & \frac{\Delta_a \epsilon_b - \Delta_b \epsilon_a}{\sqrt{\epsilon_a} \sqrt{\epsilon_b}} \\ \frac{\Delta_a \epsilon_b - \Delta_b \epsilon_a}{\sqrt{\epsilon_a} \sqrt{\epsilon_b}} & \frac{\Delta_a \epsilon_b + \Delta_b \epsilon_a}{\sqrt{\epsilon_a} \sqrt{\epsilon_b}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{b+} \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5.45}$$

de la que s'obté el coeficient complex de reflexió  $R_{pp} = r_p$ :

$$r_p = \frac{p_{a-}}{p_{a+}} = \frac{\Delta_a \epsilon_b - \Delta_b \epsilon_a}{\Delta_a \epsilon_b + \Delta_b \epsilon_a} \tag{5.46}$$

Pels modes amb polarització  $s$  tenim la relació

$$\begin{pmatrix} s_{a+} \\ s_{a-} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\Delta_a} \begin{pmatrix} \Delta_a + \Delta_b & \Delta_a - \Delta_b \\ \Delta_a - \Delta_b & \Delta_a + \Delta_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{b+} \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5.47}$$

obtenint-ne el coeficient complexe de reflexió  $R_{ss} = r_s$ :

$$r_s = \left( \frac{s_{a-}}{s_{a+}} \right) = \frac{\Delta_a - \Delta_b}{\Delta_a + \Delta_b} \quad (5.48)$$

La component  $q_x$  del vector d'ona és constant en ambdós medis

$$q_x = \sqrt{\epsilon_a} \sin \varphi_a = \sqrt{\epsilon_b} \sin \varphi_b$$

on  $\varphi_a$  i  $\varphi_b$  són els angles de incidència i refracció respectivament. Finalment els coeficients complexos de reflexió queden

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{\sqrt{\epsilon_a \epsilon_b} \cos \varphi_a - \sqrt{\epsilon_a \epsilon_b - \epsilon_a^2 \sin^2 \varphi_a}}{\sqrt{\epsilon_a \epsilon_b} \cos \varphi_a + \sqrt{\epsilon_a \epsilon_b - \epsilon_a^2 \sin^2 \varphi_a}} \\ r_s &= \frac{\sqrt{\epsilon_a} \cos \varphi_a - \sqrt{\epsilon_b - \epsilon_a \sin^2 \varphi_a}}{\sqrt{\epsilon_a} \cos \varphi_a + \sqrt{\epsilon_b - \epsilon_a \sin^2 \varphi_a}} \end{aligned} \quad (5.49)$$

Es pot trobar una expressió general dels coeficients de la matriu de reflexió quan la llum incideix des d'un medi isòtrop a un substrat anisòtrop explicitant les components dels vectors de polarització en el medi anisòtrop; a partir de les matrius dinàmiques donades per les Eqs. 5.42 i 5.33:

$$\begin{aligned} R_{ss} &= \frac{(\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\Delta p_{2y} + h_{2x}) - (\Delta p_{1y} + h_{1x})(\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})}{(\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\Delta p_{2y} - h_{2x}) - (\Delta p_{1y} - h_{1x})(\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})} \\ R_{pp} &= \frac{(-\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\Delta p_{2y} - h_{2x}) - (\Delta p_{1y} - h_{1x})(-\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})}{(\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\Delta p_{2y} - h_{2x}) - (\Delta p_{1y} - h_{1x})(\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})} \\ R_{sp} &= \epsilon_0 \frac{(\Delta p_{1y} + h_{1x})(\Delta p_{2y} - h_{2x}) - (\Delta p_{1y} - h_{1x})(\Delta p_{2y} + h_{2x})}{(\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\Delta p_{2y} - h_{2x}) - (\Delta p_{1y} - h_{1x})(\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})} \\ R_{ps} &= \frac{1}{\epsilon_0} \frac{(\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(-\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y}) - (-\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})}{(\epsilon_0^2 p_{1x} + \Delta h_{1y})(\Delta p_{2y} - h_{2x}) - (\Delta p_{1y} - h_{1x})(\epsilon_0^2 p_{2x} + \Delta h_{2y})} \end{aligned} \quad (5.50)$$

on  $\Delta = \sqrt{\epsilon_0 - q_x^2}$

## B. Medi Biaxial

Suposem que la llum incideix amb un cert angle  $\varphi$  desde un medi isòtrop, caracteritzat per  $\epsilon_0$ , a un substrat anisòtrop biaxial caracteritzat per tres constants dielèctriques principals (Eq. 5.15).

### B1. Eix principal $\epsilon_c$ perpendicular a la interfície

En primer lloc ens restringim al cas en què un dels eixos principals ( $\epsilon_c$ ) del medi anisòtrop és perpendicular a la interfície, mentre que un dels altres dos ( $\epsilon_a$ ) és paral·lel pla d'incidència ( $\alpha = \beta = \gamma = 0$ ). Les components del tensor dielèctric són

$$\begin{aligned}\epsilon_{11} &= \epsilon_a \\ \epsilon_{22} &= \epsilon_b \\ \epsilon_{33} &= \epsilon_c \\ \epsilon_{12} &= \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0\end{aligned}\quad (5.51)$$

Els valors i vectors propis de la matriu (Eq. 5.25)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \epsilon_a(\epsilon_c - q_x^2)/\epsilon_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_b - q_x^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\quad (5.52)$$

on hem considerat la direcció de propagació en el pla  $xz$ , són

$$\begin{aligned}q_{1z} &= \frac{n_a}{n_c} \Delta_c & \vec{z}_1 &= (q_{1z}, 0, 1, 0) \\ q_{2z} &= \Delta_b & \vec{z}_2 &= (0, q_{2z}, 0, 1) \\ q_{3z} &= -\frac{n_a}{n_c} \Delta_c & \vec{z}_3 &= (q_{3z}, 0, 1, 0) \\ q_{4z} &= -\Delta_b & \vec{z}_4 &= (0, q_{4z}, 0, 1)\end{aligned}\quad (5.53)$$

permeten trobar els vectors de polarització del camp elèctric

$$\vec{p}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -q_x \frac{n_a}{n_c \Delta_c} \end{pmatrix} \quad \vec{p}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{p}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ q_x \frac{n_a}{n_c \Delta_c} \end{pmatrix} \quad \vec{p}_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}\quad (5.54)$$

i a partir d'aquests els del camp magnètic

$$\vec{h}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{n_a n_c}{\Delta_c} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{h}_2 = \begin{pmatrix} -\Delta_b \\ 0 \\ q_x \end{pmatrix} \quad \vec{h}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{n_a n_c}{\Delta_c} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{h}_4 = \begin{pmatrix} \Delta_b \\ 0 \\ q_x \end{pmatrix}\quad (5.55)$$

Finalment, es poden trobar els coeficients complexos de reflexió a partir de les Eqs. 5.50:

$$\begin{aligned}R_{sp} &= 0 & R_{ps} &= 0 \\ R_{ss} &= \frac{\Delta p_{2y} + h_{2x}}{\Delta p_{2y} - h_{2x}} = \frac{\sqrt{\epsilon_0} \cos\varphi - \sqrt{\epsilon_b - \epsilon_0 \sin^2\varphi}}{\sqrt{\epsilon_0} \cos\varphi + \sqrt{\epsilon_b - \epsilon_0 \sin^2\varphi}} \\ R_{pp} &= \frac{-\epsilon_0 p_{1x} + \Delta h_{1x}}{\epsilon_0 p_{1x} + \Delta h_{1x}} = \frac{\sqrt{\epsilon_c \epsilon_a} \cos\varphi - \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_c - \epsilon_0^2 \sin^2\varphi}}{\sqrt{\epsilon_c \epsilon_a} \cos\varphi + \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_c - \epsilon_0^2 \sin^2\varphi}}\end{aligned}\quad (5.56)$$

Aquesta és una orientació molt simètrica, les components  $s$  i  $p$  no es barregen en el medi anisòtrop ( $R_{sp} = R_{ps} = 0$ ) ja que, com hem vist (Eq. 5.54 i Eq. 5.55), són modes propis dels camps en aquest. En el cas que el pla d'incidència es giri un angle  $\beta$  de  $\pi/2$ , a les Eqs. 5.56 només s'hauran d'intercanviar les components del tensor dielèctric  $\epsilon_a$  i  $\epsilon_b$ .

## B2. Eix principal $\epsilon_c$ formant un angle $\alpha$

En aquest cas haurem de distingir les dues incidències perpendiculars referides pels angles  $\beta = 0$  i  $\beta = \pi/2$ .

### B2a. $\epsilon_c$ fora del pla d'incidència: $\beta = 0$

Les components del tensor dielèctric en funció del eixos principals són

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{11} &= \epsilon_a \\
 \epsilon_{12} &= 0 \\
 \epsilon_{13} &= 0 \\
 \epsilon_{22} &= \epsilon_b \cos^2 \alpha + \epsilon_c \sin^2 \alpha \\
 \epsilon_{23} &= (\epsilon_b - \epsilon_c) \sin \alpha \cos \alpha \\
 \epsilon_{33} &= \epsilon_b \sin^2 \alpha + \epsilon_c \cos^2 \alpha
 \end{aligned} \tag{5.57}$$

La matriu a diagonalitzar és

$$\begin{pmatrix}
 0 & \frac{-q_x \epsilon_{23}}{\epsilon_{33}} & \frac{\epsilon_{11}(\epsilon_{33} - q_x^2)}{\epsilon_{33}} & 0 \\
 \frac{-q_x \epsilon_{23}}{\epsilon_{33} - q_x^2} & 0 & 0 & \frac{(\epsilon_{22} - q_x^2)(\epsilon_{33} - q_x^2) - \epsilon_{23}^2}{\epsilon_{33} - q_x^2} \\
 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0
 \end{pmatrix} \tag{5.58}$$

Els modes  $s$  i  $p$  no són propis en aquesta configuració, per tant la matriu de reflexió  $\mathbf{M}$  no és diagonal. A més, es troba una dependència de les components  $p_{1x}, p_{2x}, h_{1y}$  i  $h_{2y}$  dels vectors de polarització amb  $\epsilon_{23}$  i  $\epsilon_{23}^3$  de manera que els coeficients  $r_{ss}$  i  $r_{pp}$  són funcions parelles de  $\epsilon_{23}$ , mentre que  $R_{sp}$  i  $R_{ps}$  són funcions senars. Això implica que les reflexions a  $180^\circ$  ( $\beta = 0$  i  $\beta = \pi$ ) no són equivalents.

### B2b. $\epsilon_c$ dins del pla d'incidència: $\beta = \pi/2$

Les components del tensor dielèctric en funció del eixos principals són

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{11} &= \epsilon_b \cos^2 \alpha + \epsilon_c \sin^2 \alpha \\
 \epsilon_{12} &= 0 \\
 \epsilon_{13} &= (\epsilon_b - \epsilon_c) \sin \alpha \cos \alpha \\
 \epsilon_{22} &= \epsilon_a \\
 \epsilon_{23} &= 0 \\
 \epsilon_{33} &= \epsilon_b \sin^2 \alpha + \epsilon_c \cos^2 \alpha
 \end{aligned} \tag{5.59}$$



La matriu a diagonalitzar és

$$\begin{pmatrix} \frac{-2q_x \epsilon_{13}}{\epsilon_{33}} & 0 & \frac{\epsilon_{11}(\epsilon_{33} - q_x^2) - \epsilon_{13}^2}{\epsilon_{33}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{22} - q_x^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.60)$$

que podem posar com

$$\begin{pmatrix} a & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.61)$$

Els seus valors i vectors propis són

$$\begin{aligned} q_{1z} &= \frac{a + \sqrt{a^2 + 4b}}{2} & \vec{z}_1 &= (q_{1z}, 0, 1, 0) \\ q_{2z} &= \sqrt{c} & \vec{z}_2 &= (0, q_{2z}, 0, 1) \\ q_{3z} &= \frac{a - \sqrt{a^2 + 4b}}{2} & \vec{z}_3 &= (q_{3z}, 0, 1, 0) \\ q_{4z} &= -\sqrt{c} & \vec{z}_4 &= (0, q_{4z}, 0, 1) \end{aligned} \quad (5.62)$$

dels quals n'obtenim els vectors de polarització del camp elèctric (incident)

$$\vec{p}_1 = \begin{pmatrix} \epsilon_{33} - q_x^2 \\ 0 \\ -(\epsilon_{13} + q_x q_{1z}) \end{pmatrix} \quad \vec{p}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.63)$$

i a partir d'aquests els del camp magnètic

$$\vec{h}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{(\epsilon_{11}\epsilon_{33} - \epsilon_{13}^2)(\epsilon_{33} - q_x^2)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{h}_2 = \begin{pmatrix} -q_{2z} \\ 0 \\ q_x \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

Aquesta direcció d'incidència és de molta simetria: la matriu de reflexió és diagonal –els vectors de vibració dels camps són ones *s* i *p*– i no depèn del sentit d'incidència.

$$\begin{aligned} R_{sp} &= 0 & R_{ps} &= 0 \\ R_{ss} &= \frac{\Delta p_{2y} + h_{2x}}{\Delta p_{2y} - h_{2x}} = \frac{\Delta - \sqrt{\epsilon_{22} - q_x^2}}{\Delta + \sqrt{\epsilon_{22} - q_x^2}} \\ R_{pp} &= \frac{-\epsilon_0 p_{1x} + \Delta h_{1x}}{\epsilon_0 p_{1x} + \Delta h_{1x}} = \frac{\Delta \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{33} - \epsilon_{13}^2} - \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_{33} - q_x^2}}{\Delta \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{33} - \epsilon_{13}^2} + \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_{33} - q_x^2}} \end{aligned} \quad (5.65)$$

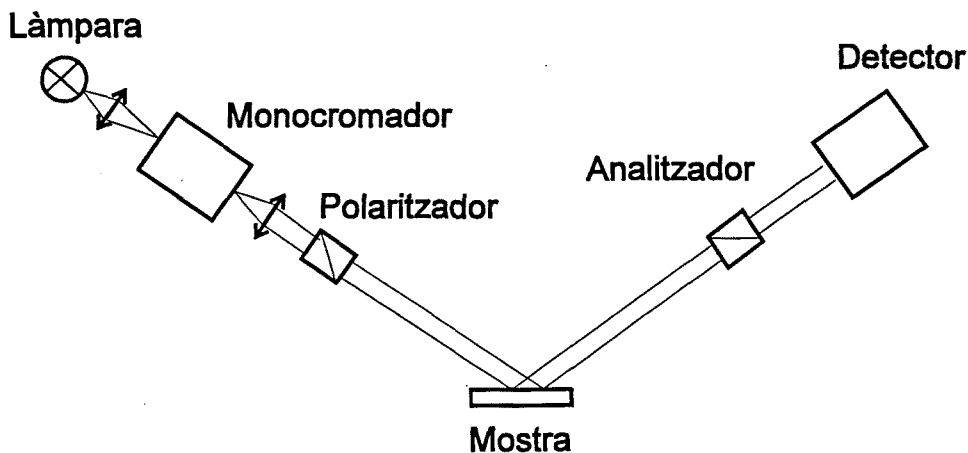


Figura 5.4: Esquema d'un muntatge experimental d'el·lipsometria.

## 5.4 El·lipsometria amb element giratori

En general, el muntatge experimental d'el·lipsometria consisteix, tal com s'esquematitza a la figura 5.4, d'una font que emet un flux que es fa incidir en un polaritzador. La llum polaritzada lineal que surt d'aquest és reflectida pel sistema sota estudi i es fa incidir en un segon polaritzador que actua d'analitzador. Finalment la llum passa per un monocromador i es detecta amb mètodes convencionals. Com a polaritzadors es solen utilitzar els anomenats prismes de Rochon de quars. Aquests actuen separant la llum incident en dues components ortogonals, una de les quals es deixa sortir a través d'una obertura, mentre que l'altre es bloqueja. La matriu de Jones d'un polaritzador ideal seria

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.66)$$

Per a polaritzadors no ideals, com és el cas dels prismes de Rochon de quars que presenten una petita activitat òptica, s'introdueix un paràmetre que descriu la desviació respecte de la idealitat [74]. Així la matriu que descriu el polaritzador és de la forma

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ i\gamma_p & 0 \end{pmatrix} \quad (5.67)$$

on  $\gamma_p$  és el coeficient d'activitat òptica ( $|\gamma_p| \simeq 0.001 \hbar\omega/eV$ ).

L'el·lipsometria amb element giratori es basa en la modulació del senyal per la rotació de l'analitzador o del polaritzador a una velocitat angular constant i en el seu tractament mitjançant un anàlisi de Fourier.

### 5.4.1 Ellipsòmetre amb analitzador giratori

Tot i no ser el sistema que s'ha emprat per realitzar les mesures experimentals del present treball, l'obtenció de les equacions que permeten trobar els angles el·lipsomètrics es simplifiquen molt en aquest cas podent-se tractar per separat la part de detecció i la part de generació. S'obtenen així les expressions pels estats de polarització inicial i final en termes de variables experimentals i sense haver de realitzar, fins aquí, cap tipus d'hipòtesi sobre la superfície reflectant.

#### 1. Detecció de l'estat de polarització.

Considerem que l'estat reflectit pel medi sota estudi és un estat general de polarització amb paràmetres  $\theta$  i  $\epsilon$ , angles d'azimut i el·lipticitat respectivament, descrit pel seu vector de Jones  $\vec{E}_r$  (Eq. 5.3) en la base  $s, p$ . Abans d'introduir l'efecte de l'analitzador sobre el vector de Jones de la llum reflectida, aquest s'haurà de transformar al sistema de referència de l'analitzador. La component de  $\vec{E}_r$  projectada sobre l'eix de transmissió de l'analitzador serà la que arribarà al detector

$$\vec{E}_d = \begin{pmatrix} 1 & -i\gamma_a \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(A_r - A_s) & \sin(A_r - A_s) \\ -\sin(A_r - A_s) & \cos(A_r - A_s) \end{pmatrix} \vec{E}_r \quad (5.68)$$

On  $A_r$  és l'angle que forma l'eix de transmissió de l'analitzador respecte la seva posició de repòs (zero de referència) i  $A_s$  és l'angle pel qual l'eix de transmissió és paral·lel al pla d'incidència. Dit d'altra manera,  $A_r$  i  $A_s$  són els angles d'azimut de l'analitzador i del pla d'incidència, respectivament, en el sistema de referència de l'analitzador (veure la Fig. 5.5).

La intensitat que incideix en el detector és proporcional al quadrat de mòdul del camp elèctric:

$$\begin{aligned} I \propto |\vec{E}_d|^2 &= (1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 + (\gamma_a + \tan \epsilon)^2 + \\ & \quad [(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 - (\gamma_a + \tan \epsilon)^2] \cos 2(\theta - A_r + A_s) \\ &= I_0 \left[ 1 + \frac{(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 - (\gamma_a + \tan \epsilon)^2}{(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 + (\gamma_a + \tan \epsilon)^2} \times \right. \\ & \quad \left. \times [\cos 2(\theta + A_s) \cos 2A_r + \sin 2(\theta + A_s) \sin 2A_r] \right] \quad (5.69) \end{aligned}$$

L'expressió de la intensitat que arriba al detector és de la forma

$$I \propto I_0(1 + \alpha \cos 2A_r + \beta \sin 2A_r) \quad (5.70)$$

on  $\alpha$  i  $\beta$  són els coeficients de Fourier

$$\alpha = \frac{(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 - (\gamma_a + \tan \epsilon)^2}{(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 + (\gamma_a + \tan \epsilon)^2} \cos 2(\theta + A_s)$$

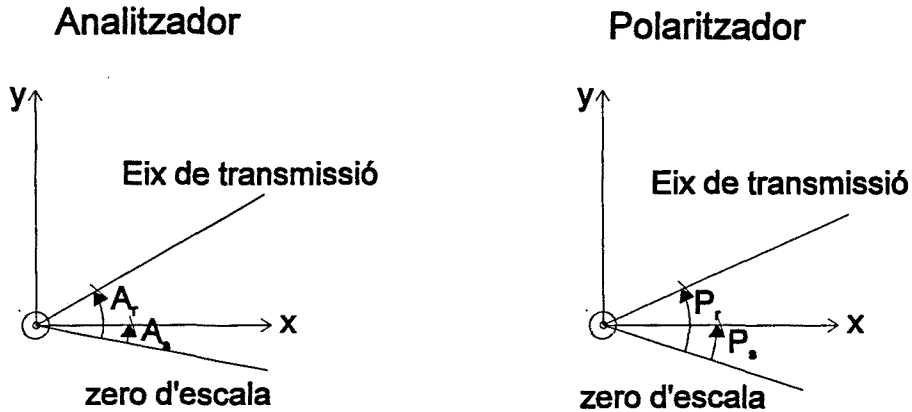


Figura 5.5: Definició dels angles d'azimut del polaritzador i de l'analitzador.

$$\beta = \frac{(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 - (\gamma_a + \tan \epsilon)^2}{(1 + \gamma_a \tan \epsilon)^2 + (\gamma_a + \tan \epsilon)^2} \sin 2(\theta + A_s) \quad (5.71)$$

L'estat de polarització final, definit per  $\theta$  i  $\epsilon$ , ve donat en termes de les variables experimentals  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{2} \arctan(\beta/\alpha) - A_s \\ \tan \epsilon &= \frac{\xi - \gamma_a}{1 - \xi \gamma_a}, \text{ on } \xi = \pm \sqrt{\frac{1 - (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}}{1 + (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}}} \end{aligned} \quad (5.72)$$

## 2. Determinació dels paràmetres ellipsomètrics ( $\tan \Psi$ , $\cos \Delta$ ).

A l'apartat anterior hem arribat a la determinació de l'estat de polarització reflectit pel medi. Per altra part el vector de Jones de la llum incident queda de la següent forma

$$\begin{aligned} \vec{E}_i &= \begin{pmatrix} \cos(P_r - P_s) & -\sin(P_r - P_s) \\ \sin(P_r - P_s) & \cos(P_r - P_s) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ i \gamma_p & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos(P_r - P_s) - i \gamma_p \sin(P_r - P_s) \\ \sin(P_r - P_s) + i \gamma_p \cos(P_r - P_s) \end{pmatrix} E_x \end{aligned} \quad (5.73)$$

en atravesar la llum que surt de la làmpara (d'amplitud  $E_x = E_y = E_0$ ) el polaritzador. Finalment, podem representar l'estat de polarització incident

per la variable complexa

$$\chi_i = \frac{\tan(P_r - P_s) + i\gamma_p}{1 - i\gamma_p \tan(P_r - P_s)} \quad (5.74)$$

que depèn només dels paràmetres del polaritzador com són els seus angles d'azimut,  $P_r$  i  $P_s$ , i el coeficient d'activitat òptica  $\gamma_p$ .

Coneguts l'estat final reflectit  $\chi_r = (\tan \theta + i \tan \epsilon)/(1 + i \tan \theta \tan \epsilon)$ , i la seva dependència amb els coeficients de Fourier  $\alpha$  i  $\beta$  a través de l'Eq. 5.72, i l'estat inicial (Eq. 5.74), es poden relacionar els angles el·lipsomètrics amb els coeficients de Fourier, mesurats experimentalment, mitjançant l'Eq.5.11. Si es negligeix l'activitat òptica dels prismes, la relació és de la forma següent:

$$\tan \Psi = |\tan(P_r - P_s)| \left( \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right)^{1/2} \quad i \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{(1 - \alpha^2)^{1/2}} \quad (5.75)$$

### 5.4.2 El·lipsòmetre amb polaritzador giratori

Les equacions desenvolupades per l'el·lipsòmetre amb analitzador giratori (RAE) es podran utilitzar en un muntatge amb polaritzador giratori sempre i quan es donin les condicions per les quals les expressions que es trobin per a la intensitat  $I_d$ , en un i altre muntatge, siguin equivalents. S'han de trobar doncs les condicions per les quals es pot realitzar l'intercanvi de polaritzador i analitzador, representats per les matrius  $\mathbf{P}$  i  $\mathbf{A}$  respectivament, que deixen invariant l'expressió de l'amplitud del camp elèctric en el detector

$$\vec{E}_d = \mathbf{A} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{P} \quad (5.76)$$

o bé que la transformen en la seva complexa conjugada. Explicitant l'Eq. 5.76 es té l'expressió:

$$\begin{aligned} \vec{E}_d = & (r_{pp} (\cos A \cos P + \gamma_a \gamma_p \sin A \sin P) + \\ & + R_{ss} (\sin A \sin P + \gamma_a \gamma_p \cos A \cos P) + \\ & + R_{sp} (\sin A \cos P - \gamma_a \gamma_p \cos A \sin P) + \\ & + R_{ps} (\cos A \sin P - \gamma_a \gamma_p \sin A \cos P) + \\ & + i [R_{pp} (\gamma_a \sin A \cos P - \gamma_p \cos A \sin P) + \\ & + R_{ss} (\gamma_p \sin A \cos P - \gamma_a \cos A \sin P) - \\ & - R_{sp} (\gamma_a \cos A \cos P + \gamma_p \sin A \sin P) + \\ & + R_{ps} (\gamma_a \sin A \sin P + \gamma_p \cos A \cos P)], 0) \quad (5.77) \end{aligned}$$

Es pot comprovar com a l'Eq. 5.77 l'intercanvi de les variables i paràmetres de l'analitzador ( $A$  i  $\gamma_a$ ) i del polaritzador ( $P$  i  $\gamma_p$ ) té com únic efecte

l'intercanvi de rol dels coeficients  $R_{sp}$  i  $R_{ps}$ . En casos de molta simetria tals que  $R_{sp} = R_{ps}$ , o bé que ambdós coeficients siguin idènticament nuls, l'expressió de la intensitat en el detector  $|\vec{E}_d|^2$  és invariant. En el cas més general es té que els coeficients  $R_{sp}$  i  $R_{ps}$  són diferents, però un canvi de signe de l'angle  $\beta$  intercanvia els seus valors <sup>1</sup>. Així doncs l'intercanvi de  $A(\gamma_a)$  i  $P(\gamma_p)$  equival al canvi del signe de  $\beta$ ; per tant en l'el·lipsòmetre amb polaritzador giratori l'angle  $\beta$  s'haurà d'agafar en el sentit contrari a les agulles del rellotge (a l'inrevés del sistema RAE) si es vol utilitzar les equacions del sistema RAE.

## 5.5 Obtenció de la funció dielèctrica

Les relacions que s'han obtingut en les seccions anteriors entre les dades experimentals i el canvi de l'estat de polarització (Secció 5.4), per una banda, i entre aquest i els coeficients complexos de reflexió (Secció 5.2), per l'altra, ens han de permetre derivar-ne les propietats macroscòpiques del medi que s'estigui estudiant dins del model que establim per a la interacció llum-matèria (Secció 5.3).

Per tal de simplificar els càlculs, analitzarem les dades experimentals a través d'un model de dues fases en el qual considerarem una sola interfície perfectament abrupta entre l'aire i el material (semi-infinit). Això és, evidentment, una idealització ja que en realitat els materials estudiats estan formats per capes primes depositades sobre substrats, de manera que s'hauria de tractar amb un model de tres o quatre fases si tinguéssim en compte el substrat. A més a més les interfícies no són abruptes, presentant una certa rugositat i en la superfície hi poden créixer capes d'òxid. Així doncs, les propietats òptiques que en derivem no seran exactament les propietats intrínseques del material, encara que a la pràctica els efectes essencials introdueixen només una petita correcció als valors mesurats. En tot cas sempre es pot millorar l'anàlisi de les dades utilitzant un model que tingui en compte tals efectes.

Els coeficients complexos de reflexió s'expliciten a l'Eq. 5.50 per un model de dues fases en el qual la interfície la forma un medi isòtrop de funció dielèctrica  $\epsilon_0$  (per exemple aire) i un medi anisòtrop sense cap restricció. El tensor dielèctric del medi anisòtrop s'obté per mitjà de l'anàlisi numèric relacionant les equacions 5.72, 5.74 i 5.10.

---

<sup>1</sup>per  $\alpha = 0^\circ$  o  $\alpha = 90^\circ$ , es té a més que  $R_{ps} = -R_{sp}$ .

$$\begin{array}{l}
\text{Mesura } I \quad \longrightarrow (\alpha, \beta) \longrightarrow (\theta, \epsilon) \longrightarrow \chi_r \\
\text{Condicions inicials} \quad \longrightarrow \chi_i
\end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Mesura } I \\ \text{Condicions inicials} \end{array}} \right\} (\chi_i, \chi_r) \longrightarrow \\
\longrightarrow \chi_r = \frac{(R_{sp}/R_{ss}) + \chi_i}{(R_{pp}/R_{ss}) + (R_{ps}/R_{ss}) \chi_i} \longrightarrow \hat{\epsilon}$$

En el cas que el segon medi sigui isòtrop la funció dielèctrica d'aquest,  $\epsilon_b$  està directament relacionada amb la reflectància complexa  $\rho$ . Substituint a l'Eq. 5.12 les expressions de  $r_s$  i  $r_p$  donades a l'Eq. 5.49, s'obté la relació

$$\frac{\epsilon_b}{\epsilon_0} = \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \varphi \sin^2 \varphi + \sin^2 \varphi \quad (5.78)$$

Podem definir la funció dielèctrica aparent d'un medi anisòtrop,  $\langle \epsilon \rangle_{2-P_h}^{iso}$  com aquella que s'obté de l'Eq. 5.78 a partir dels angles el·lipsomètrics mesurats per a un pla d'incidència determinat.

## Capítol 6

# Anisotropia òptica per sobre del gap fonamental

### 6.1 A propòsit de la mesura

L'ordenament dels plans de cations converteix l'aliatge desordenat isòtrop en uniaxial, amb un tensor dielèctric amb dues components diferents,  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$ , paral·lela i perpendicular a la direcció d'ordenament (veure la Fig. 6.1).

En el cas que creixin les dues variants en igual extensió i estiguin formades per dominis de dimensions molt més petites que la longitud d'ona de la llum <sup>1</sup>, podrem considerar el material com globalment biaxial. Els eixos principals del tensor dielèctric biaxial es troben al llarg de les direccions  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  i  $[001]$ , i les seves components són funció de  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$ .

Les mesures es realitzaren en un interval entre 1.5 i 5.0 eV a temperatura ambient, amb un angle d'incidència de  $65^\circ$  i amb l'analitzador situat a  $30^\circ$  del pla d'incidència. Per a l'obtenció de les components,  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$ , del tensor uniaxial, es necessiten com a mínim dues mesures amb diferent orientació del tensor dielèctric. Per conveniència, se'n portaren a terme dues en el pla que conté les dues possibles direccions d'ordre,  $(yz)$  i  $(\bar{y}z)$ , i dues més en el pla perpendicular a l'anterior,  $(xz)$  i  $(\bar{x}z)$ , segons es mostra a la Fig. 6.1.

### 6.2 Aliatge GaInP desordenat

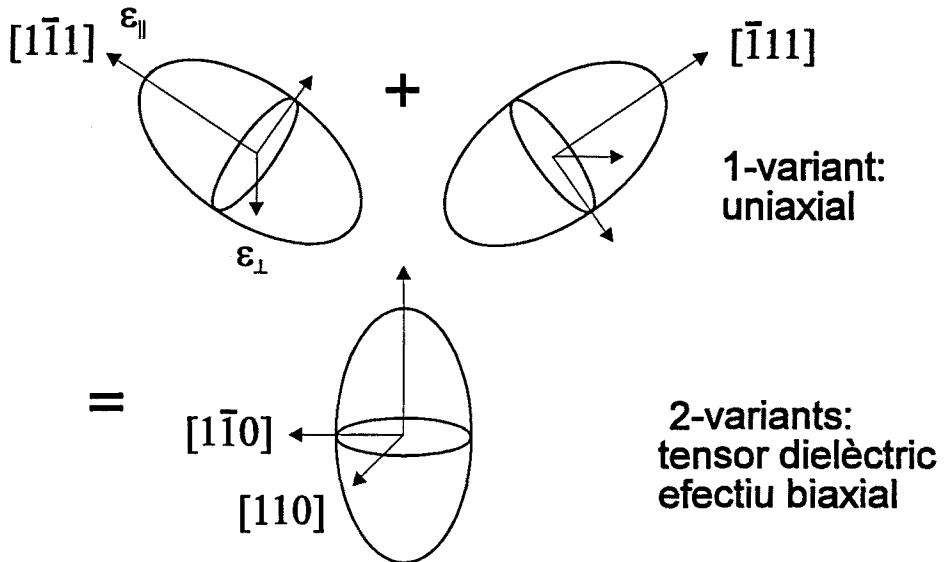
Comencem per l'anàlisi de la mostra de GaInP crescuda sobre un substrat (311) de GaAs, la qual sabem, tant per TEM com per l'estudi del gap fonamental, que pràcticament no presenta ordre. L'estudi de l'aliatge de-

---

<sup>1</sup>Les dues condicions es donen, tal i com mostren els anàlisis de TEM.



## Tensor dielèctric



## Disposició experimental

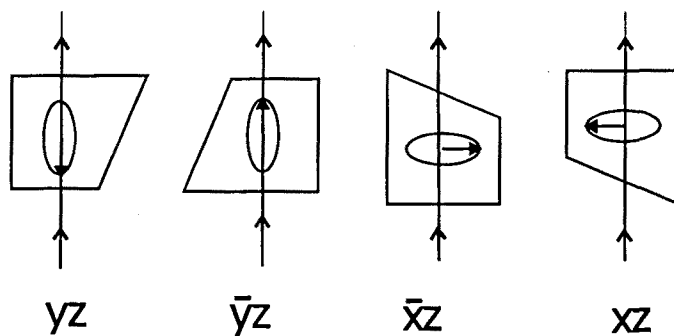


Figura 6.1: Orientació dels tensors òptics de les dues variants ordenades i tensor òptic efectiu que es considera en el cas que la proporció de dominis de cada variant és la mateixa. A sota, s'esquematitzen les disposicions del tensor òptic respecte el pla d'incidència amb que s'han realitzat les mesures experimentals.

sordenat per ell mateix ja té interès, en permetre el coneixement dels trets característics de l'espectre de l'aliatge GaInP. A més ens servirà de referència quan entrem en l'estudi de les mostres ordenades i per poder constatar les possibles diferències que sorgeixin i la seva relació amb l'ordenament.

### 6.2.1 Espectre en un model isòtrop de dues fases

A la Fig. 6.2 es mostra l'espectre de l'aliatge GaInP desordenat avaluat en un model isòtrop de dues fases. Tal i com s'ha assenyalat a la Secció 5.5, en aquest model, les dades el·lipsomètriques es relacionen amb una funció pseudodielèctrica complexa, que és el que es representa a la Fig. 6.2 amb les seva part real i imaginària. Podem observar com gairebé es superposen els dos espectre mesurats en plans d'incidència diferents, tal i com s'espera d'una mostra isòtropa.

Les oscil·lacions que s'observen en l'espectre a l'interval 1.5–1.9 eV corresponen a interferències degudes a reflexions múltiples en la capa prima de GaInP, en la regió on aquesta és transparent. Això indica que el model de dues fases no és vàlid en aquesta regió i que les dades el·lipsomètriques s'haurien d'analitzar amb un model d'almenys tres fases. Aquestes oscil·lacions s'extingeixen així que s'arriba en el llinard d'absorció del gap fonamental ( $E_0$ ). En tota la regió on l'absorció és forta la funció pseudodielèctrica ofereix una bona aproximació de la funció real del material. A grans trets, la forma de l'espectre no difereix de la dels binaris constituents, GaP i InP, ni de la majoria de compostos zinc-blenda i diamant [75]. Així podem associar les dues estructures que s'observen entorn de 3.3 eV i 4.8 eV amb les detectades entorn de 3.7 eV i 4.9 eV en el GaP, i entorn de 3.2 i 4.7 en el InP, denominades  $E_1$  i  $E_2$  respectivament. La part imaginària,  $\langle \epsilon_2 \rangle$ , assoleix dos màxims en aquestes energies amb valors de 16.5 i 17, clarament inferiors de la mitjana dels que s'obtenen pel GaP, 25.24 i 26.58, i pel InP, 17.04 i 22.95.

### 6.2.2 Transicions interbanda

Calculant numèricament la derivada segona de l'espectre de la funció dielèctrica respecte de l'energia es magnifiquen les estructures individuals. Els paràmetres dels punts crítics s'obtenen ajustant, amb un procediment de mínims quadrats, la part real i imaginària de la derivada segona, simultàniament, a les expressions analítiques estandard (Secció 3.2). Degut a la relació directa entre els punts crítics i regions amb una gran densitat conjunta d'estats electrònics, obtindrem informació directa de la separació energètica entre bandes de valència i conducció. La comparació amb els càlculs d'estructura de bandes hauria de permetre la localització o assignació

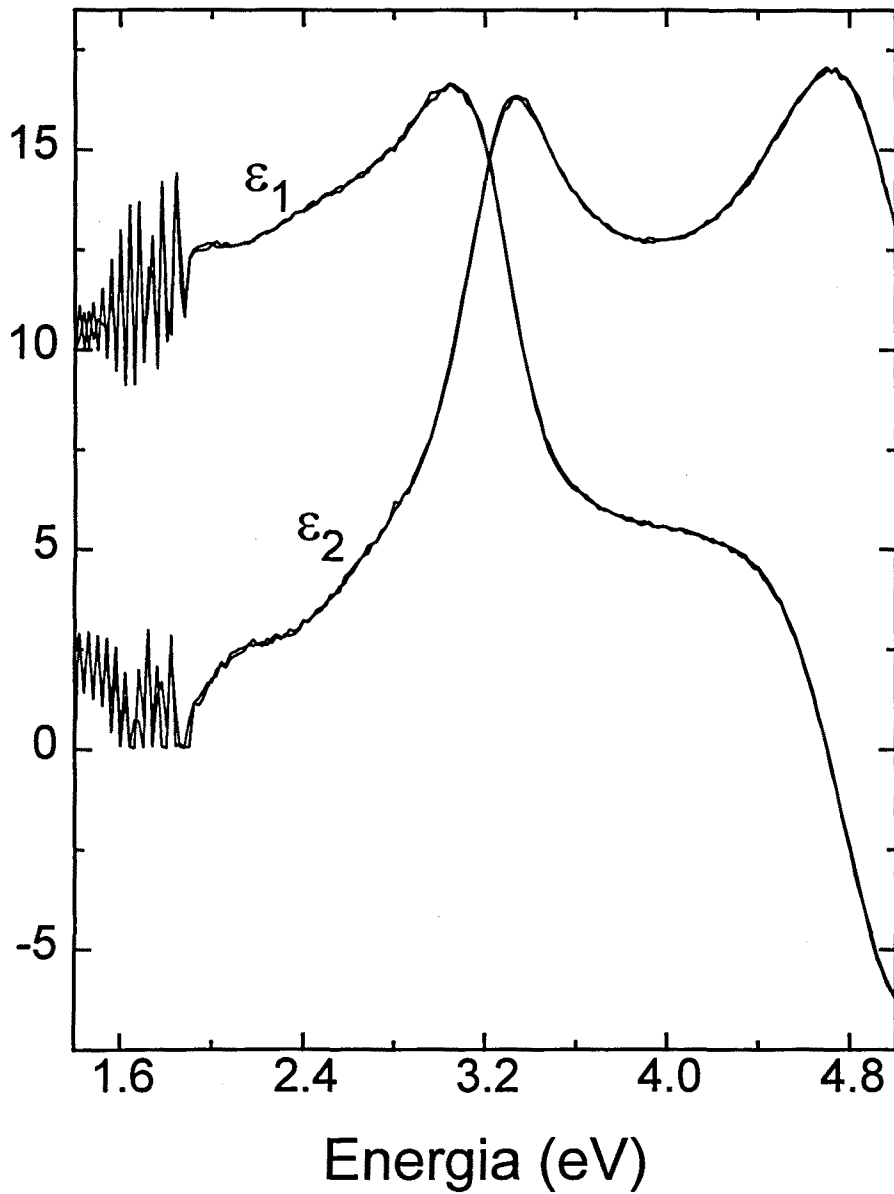


Figura 6.2: Part real ( $\epsilon_1$ ) i part imaginària ( $\epsilon_2$ ) de la funció dielèctrica de l'aliatge  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  desordenat. Els espectres s'han obtingut a partir de les dades el·lipsomètriques amb un model de dues fases.

GaInP	E (eV)	$\Gamma$ (meV)	$\phi$	A	Perfil
E <sub>1</sub>	3.261	180	67	7.37	2D
E <sub>2</sub>	4.88(2)	182(23)	154(13)	5(1)	2D

Taula 6.1: Paràmetres d'ajust dels punts crítics entre 3 i 5 eV de l'aliatge desordenat Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P. Els números entre parèntesi donen l'error de la darrera xifra significativa.

de les transicions interbanda.

A la Fig. 6.3 es superposa la derivada segona de l'espectre experimental  $d^2\langle\epsilon\rangle/d\omega^2$  i el resultat dels ajusts als perfils analítics. En no ser possible el seu estudi degut a la presència de les interferències, no es mostra la zona del gap fonamental. Considerarem que la seva energia coincideix amb el llindar d'absorció on les interferències s'extingeixen.

### La transició interbanda E<sub>1</sub>

A la taula 6.1 es dóna el resultat de l'anàlisi del punt crític que es troba a continuació del gap fonamental amb un perfil 2D de la densitat d'estats, el qual proveeix la millor aproximació. L'associem a la transició interbanda E<sub>1</sub> en analogia tant amb els compostos binaris i ternaris III-V com amb els tipus diamant [76, 48, 77]. Si bé inicialment es suggerí [78] un punt M<sub>1</sub> al llarg de  $\Lambda$  i un punt M<sub>0</sub> a l'extrem de zona com a origen d'aquesta estructura, posteriorment [79] s'eliminà aquest darrer. En una extensió important de la línia  $\Lambda$  les bandes són gairebé paral·leles (veure Fig. (6.4)) de manera que el perfil 2D proporciona la representació més raonable i consistent de les transicions interbanda E<sub>1</sub>.

Tot i preveure's un doblet, ja que de fet es tenen transicions entre  $\Lambda_4 + \Lambda_5$  que provenen del trencament del màxim de la banda de valència degut a l'acoblament spin-òrbita i l'estat  $\Lambda_6$  del mínim de la banda de conducció, amb una separació calculada per TB de l'ordre de  $\Delta_1 = 92 \text{ meV}$ , a temperatura ambient no es resol. Així doncs detectem una sola estructura a 3.26 eV que coincideix amb la mitjana del valor calculat per a les dues transicions a  $\Lambda(0.5, 0.5, 0.5)$  per TB.

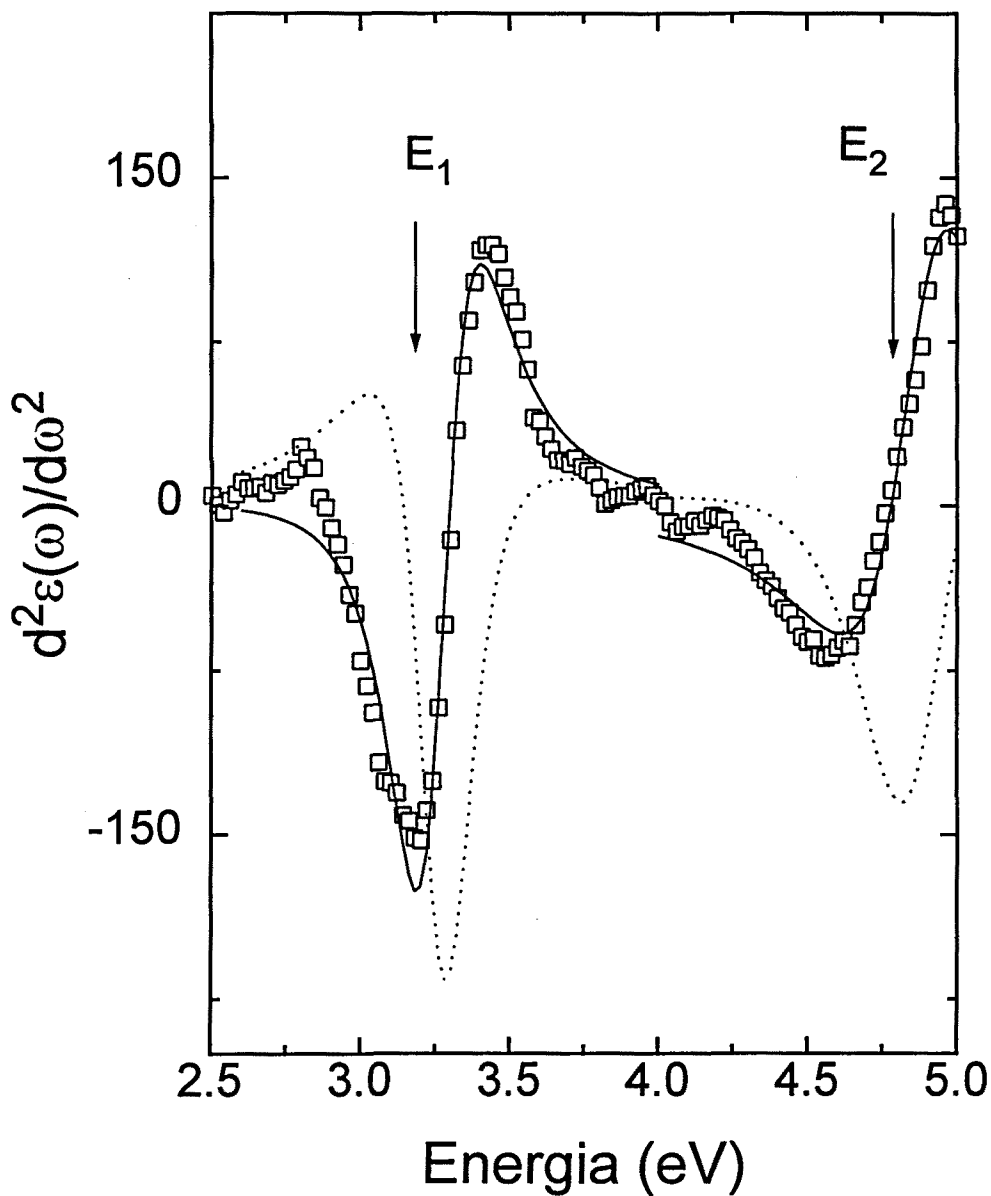


Figura 6.3: Derivada segona numèrica de la funció dielèctrica de l'aliatge  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  desordenat ( $\square$ ). En tret continu es representa el resultat de l'ajust teòric.

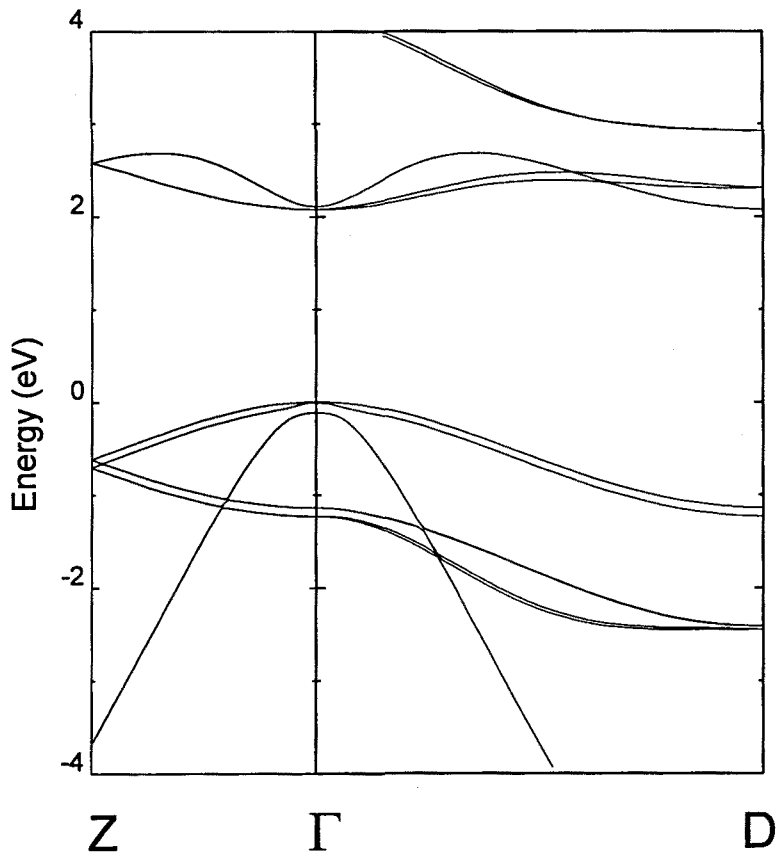


Figura 6.4: Càlcul TB de l'estructura de bandes de l'aliatge desordenat  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  en l'aproximació del cristall virtual.

## Transicions a més alta energia

En un semiconductor tipus diamant com el germani, per sobre de la transició interbanda  $E_1$  s'observen dues estructures [80] la primera de les quals, denotada  $E'_0$ , s'assigna a transicions a  $\Gamma$  entre els estats  $\Gamma_{15}$  i  $\Gamma'_{25}$ . La següent estructura,  $E_2$ , s'atribueix a regions entorn dels punts  $X$  i  $K$ , a la línia  $\Sigma$  i sobretot a la regió centrada en el punt  $(2\pi/a)(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  [79]. L'estructura de bandes de la majoria de compostos zinc-blenda té una gran semblança amb la del Ge [79] i l'anàlisi de l'espectre d'aquest s'ha traslladat, per analogia, a compostos binaris III-V [81, 82, 83, 84]. Degut però als canvis que provoca la disminució de simetria al llarg de la direcció  $\Delta$  i en el punt  $X$ , pot ser que es doni en alguns casos la distinció entre les diferents contribucions (punts crítics) que donaven lloc a l'estructura  $E_2$  en el Ge i fins i tot a l'aparició de nous punts crítics. Els canvis que es produeixen són el trencament de degeneració de l'estat  $X_5$  en l'estructura diamant que dona lloc als estats  $X_6$  i  $X_7$  de l'estructura zinc-blenda, i l'anticreuant de les línies amb simetria  $\Delta_1$  ( $\Delta_5$  en el grup doble) que provenen de les  $\Delta'_2$  i  $\Delta_1$  de l'estructura diamant. En el GaAs (o el GaSb) el càlcul de Chelikowsky i Cohen [79] no preveu que aquests efectes siguin massa importants. L'espectre experimental que s'obté [81] ([83]) es pot interpretar de manera molt semblant al Ge [80], amb l'excepció de l'aparició d'una estructura denotada  $E_2(X)$ . Aquesta, s'assigna al punt crític que apareix entorn de  $X_7^v \rightarrow X_6^c$  degut al canvi de curvatura produït pel trencament de degeneració de  $X_5^c$ . Pel contrari, en el cas del GaP o del AlAs la forta repulsió a la banda de conducció en la línia  $\Delta$  provoca que aquesta i la banda de valència siguin força paral·leles en una gran extensió, donant lloc, com a la línia  $\Lambda$ , a l'aparició d'un punt  $M_1$ . Segons el càlcul, aquest punt crític hauria de practicament coincidir, energèticament, amb la transició  $E'_0$  en el cas del AlAs [85] o, en el cas del GaP, trobar-se per sota d'aquesta (veure la taula 6.2). Experimentalment, s'atribueix a aquest punt crític l'origen de l'estructura més important que es detecta a l'espectre del AlAs. A més, de l'anàlisi de l'aliatge AlGaAs s'extreu que el paral·lisme entre les bandes de valència i conducció es manté almenys fins un contingut en Al no menor del 30-40% [85].

Pel que fa a aliatge GaInP, creiem que la situació és semblant a la trobada en el AlGaAs. En un cert interval de composició apareix un punt crític a  $\Delta$  degut al paral·lisme de les bandes (Fig. 6.4) en aquesta línia. Aquest donaria lloc a una estructura  $E_2(X)$ , en l'espectre experimental, inferior en energia a la transició interbanda  $E'_0$  i inferior a les transicions  $E_2(P)$  que es produeixen a la regió  $\Gamma XUL$ , segons la notació de la referència [85]. Així, la transició que Alibert *et al* [86] detecten en l'aliatge  $\text{Ga}_{0.57}\text{In}_{0.43}\text{P}$  a 4.78 eV l'assignariem a  $E_2(X)$  i no a  $E'_0$  com fan aquests autors. Les estructures que observen a 5.04 i 5.20 eV, les assignariem a  $E'_0$  i  $E_2(P)$  respectivament.

A l'interval entre 4 i 5 eV hem realitzat un ajust de  $d^2\langle\epsilon\rangle/dw^2$  (Fig. 6.3) amb un sol punt crític de perfil 2D (taula 6.1) obtenint una energia de 4.88 eV. El fet que l'ajust no sigui massa bo podria ser degut a la dispersió de l'energia al llarg de  $\Delta$ , o/i a la contribució d'altres zones entorn de  $X$ , fins i tot del punt  $E'_0$  que no està energèticament massa allunyat.



Localització a la BZ	GaP			GaInP			InP			
	Teoria	Punt crític	Simetria	Exp.	Teoria	Exp.	Teoria	Punt crític	Simetria	Exp.
$\Gamma_8^v - \Gamma_6^c(0, 0, 0)$	2.95	2.88	$M_0$	2.87(10K) 2.75(300K)	1.50	1.98(a)	1.50	1.50	$M_0$	1.42(10K) 1.357(300K)
$L_{4,5}^v - L_6^c(0.5, 0.5, 0.5)$	3.89	3.89	$M_1$	3.78(10K) 3.83(10K) 3.66(300K) 3.80(300K)	3.13	3.26(a)	3.13	3.13	$M_1$	3.24(5K) 3.38(5K) 3.162(300K) 3.298(300K)
$\Gamma_8^v - \Gamma_7^c(0, 0, 0)$	5.24	5.24		5.227(10K)	4.76	5.04(b)	4.64	4.64	$M_0$	4.78(5K)
$\Delta_5^v - \Delta_5^c(0.2, 0, 0)$					4.8		4.8	4.8	$M_1$	4.83(30K)
Pla prop de (0:7, 0.25, 0.25)	5.45			5.34(10K)	5.05	5.20(b)	5.00	5.00		5.10(5K)
$\Delta_5^v - \Delta_1^c(0.7, 0, 0)$	4.95	4.91	$M_1$	4.715(10K)	5.73	4.88(a) 4.78(b)	5.62	5.62	$M_1$	
$X_7^v - X_6^c(1, 0, 0)$	4.89			4.879(10K)						

Taula 6.2: Transicions observades en els espectres experimentals de l'aliatge GaInP i dels compostos binaris constituents GaP i InP a més de la seva identificació segons el càlcul de la Ref. [79]. GaP: (10K) Ref. [84] i (300K) Ref. [76]. InP: Ref. [82]. GaInP: (a) Aquest treball i (b) Ref. [86].

## 6.3 Mesures en mostres amb dues variants ordenades

Les mesures de la sèrie de mostres amb diferent grau d'ordre aconseguit a través de la inclinació del substrat es realitzaren tal i com s'ha detallat a la secció 6.1. A la Fig.6.5 es mostra l'espectre representat amb la funció pseudodielectrica aparent, definida a la secció 5.5, per la mostra G02 (2° tilt). A diferència de la mostra desordenada, en les mostres ordenades evidenciem una direccionalitat dels espectres a les zones entorn de les transicions  $E_0$  i  $E_1$ . A  $E_0$  es manifesta amb el conegut (veure el Capítol 4) desdoblament del llinar d'absorció, que té el seu origen en el trencament de la degeneració del màxim de la banda de valència pel camp cristal·lí. En la zona de la transició  $E_1$  la dependència direccional s'observa tant en la posició energètica de la transició com en el valor absolut de  $\langle \epsilon \rangle$ . A la zona de més alta energia, concretament entorn de la transició que anomenem  $E_2$ , les variacions tant de l'energia com del valor absolut de  $\langle \epsilon \rangle$  no són significatives i es troben dins de l'error de la mesura.

Experimentalment (veure Fig.6.5) hi ha una distinció clara entre les mesures realitzades en dos plans d'incidència diferents,  $xz$  (o  $\bar{x}z$ ) de  $yz$  (o  $\bar{y}z$ ). Si el material es comportés com a biaxial amb l'eix principal  $\epsilon_z$  formant un angle  $\alpha$  (secció 5.3.5), a més, hauriem de diferenciar les mesures  $xz$  i  $\bar{x}z$  fetes amb  $\epsilon_z$  fora del pla d'incidència. Els espectres experimentals, però, pràcticament es superposen en aquestes dues configuracions indicant que el creixement de les dues variants ordenades es realitza en la mateixa proporció o bé amb diferències no apreciables per la mesura.

Si bé la funció dielectrica aparent dóna, per les condicions en què s'han realitzat les mesures i la feble anisotropia de les mostres, una bona aproximació de les projeccions del tensor dielectric (veure l'apèndix B)

$$\begin{aligned} \epsilon_{xz} \sim \epsilon_x &= \epsilon_{\perp} && \text{al llarg de } [110] \\ \epsilon_{yz} \sim \epsilon_y &= \frac{1}{3}\epsilon_{\perp} + \frac{2}{3}\epsilon_{\parallel} && \text{al llarg de } [1\bar{1}0] \end{aligned} \quad (6.1)$$

s'ha realitzat una anàlisi més acurada ajustant les dades el·lipsomètriques a les equacions exactes de la reflexió en un medi biaxial (Secc. 5.3.5). Amb aquest procediment i tenint en compte la relació entre les components del medi efectiu (biaxial) i les components  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  del tensor uniaxial s'obté l'espectre d'aquest últim. Les components  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  extretes de les mesures de la mostra G02 es representen a la figura 6.6 en l'interval entre 2.6 i 4.0 eV entorn de  $E_1$ . La seva derivada segona numèrica permet observar la diferència en energia del pic  $E_1$  que existeix entre les dues components

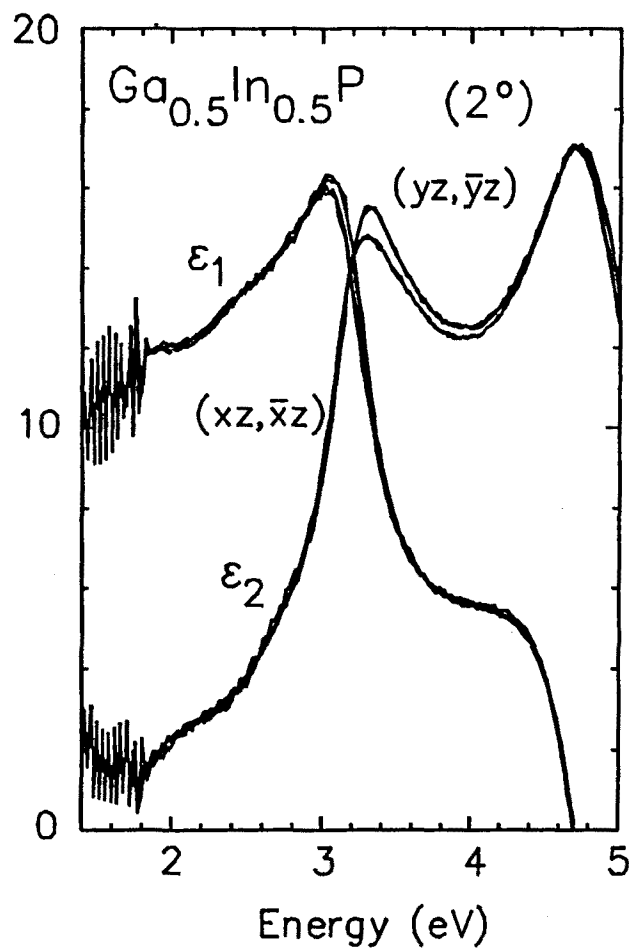


Figura 6.5: Funció dielèctrica aparent d'una capa de  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  crescuda sobre un substrat (001) de GaAs tallat amb una inclinació de  $2^\circ$  cap a la direcció [110]. Els espectres es mesuraren a temperatura ambient amb un angle d'incidència de  $65^\circ$  amb la direcció [110] paral·lela ( $xz$  i  $\bar{x}z$ ) o perpendicular ( $yz$  i  $\bar{y}z$ ) al pla d'incidència.

Mostra	G10	G05	G02	G00
$E_1^{\parallel}$	3.261(8)	3.243(8)	3.206(9)	3.219(6)
$E_1^{\perp}$	3.223(8)	3.189(8)	3.150(7)	3.177(7)
$\Gamma_1^{\parallel}$	171(8)	171(8)	173(9)	158(6)
$\Gamma_1^{\perp}$	177(8)	180(8)	166(7)	171(7)
$\phi_{\parallel}$	67(5)	59(5)	52(5)	54(4)
$\phi_{\perp}$	57(5)	46(4)	41(4)	46(4)
$A_{\parallel}$	7.9(6)	7.7(6)	6.9(6)	7.0(5)
$A_{\perp}$	6.7(5)	7.0(5)	5.9(4)	6.5(4)

Taula 6.3: Paràmetres obtinguts de l'ajust del punt crític que es troba entre 2.6 i 4.0 eV a un perfil 2D. Els subíndex  $\parallel$  i  $\perp$  estan referits a la component del tensor dielèctric uniaxial que s'analitza. Els números entre parèntesi donen l'error de la darrera xifra significativa.

(Fig.6.7); de l'ajust d'aquestes a un perfil 2D n'obtenim el valor precís de l'energia dels punts crítics que denotarem com  $E_1^{\parallel}$  per la component  $\epsilon_{\parallel}$  i  $E_1^{\perp}$  per la component  $\epsilon_{\perp}$ . A la taula 6.3 s'hi pot trobar sumariat l'anàlisi per a tota la sèrie de mostres.

L'evolució de  $E_1$  amb l'ordre es pot seguir gràficament representant el seu valor en funció de  $-\Delta E_0$  (Fig. 6.8a) –la reducció del gap fonamental respecte el valor obtingut pel GaInP desordenat– en ser coneguda la seva dependència amb el grau d'ordenament  $\eta$ . El GaInP desordenat mostra un sol punt crític  $E_1$ , però a mesura que augmenta l'ordre (o/i  $\Delta E_0$ ) la transició  $E_1$  es trenca gradualment en les dues components  $E_1^{\parallel}$  i  $E_1^{\perp}$  disminuint a la vegada el seu centre de masses en energia <sup>2</sup>. Un ajust lineal dona uns pendents de  $\Delta E_1^{\parallel}$  i  $\Delta E_1^{\perp}$  respecte  $-\Delta E_0$  de -0.63 i -1.11 respectivament. Dels restants paràmetres d'ajust del punt crític tan sols l'angle de fase varia amb l'ordre més enllà dels marges d'error. A la figura 6.8b es pot observar la disminució del valor de l'angle de fase amb l'augment del grau d'ordre, diferent a més d'una component a l'altra (de fins a un 22% la component paral·lela i fins a un 39% la component perpendicular).

Així doncs en augmentar l'ordre la transició interbanda  $E_1$  es desdobra en dues transicions mostrant evolucions diferents en l'energia i en el caràcter dels respectius punts crítics.

<sup>2</sup>La reducció de la transició interbanda  $E_1$  havia estat observada anteriorment amb reflectància piezomodulada [87].

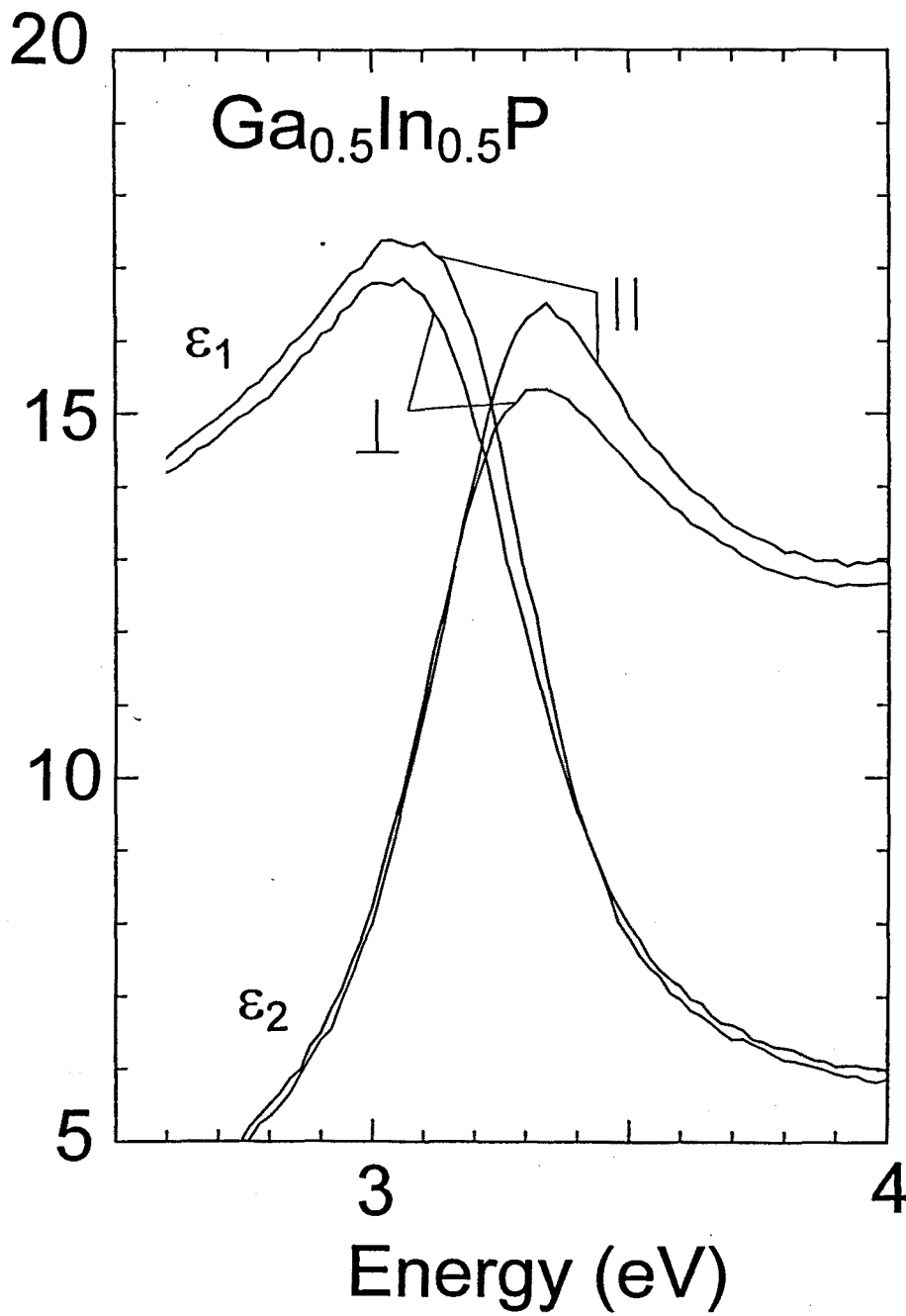


Figura 6.6: Components  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  del tensor dielèctric uniaxial del GaInP parcialment ordenat, entorn de la transició interbanda  $E_1$  obtingudes del model anisòtrop exacte.

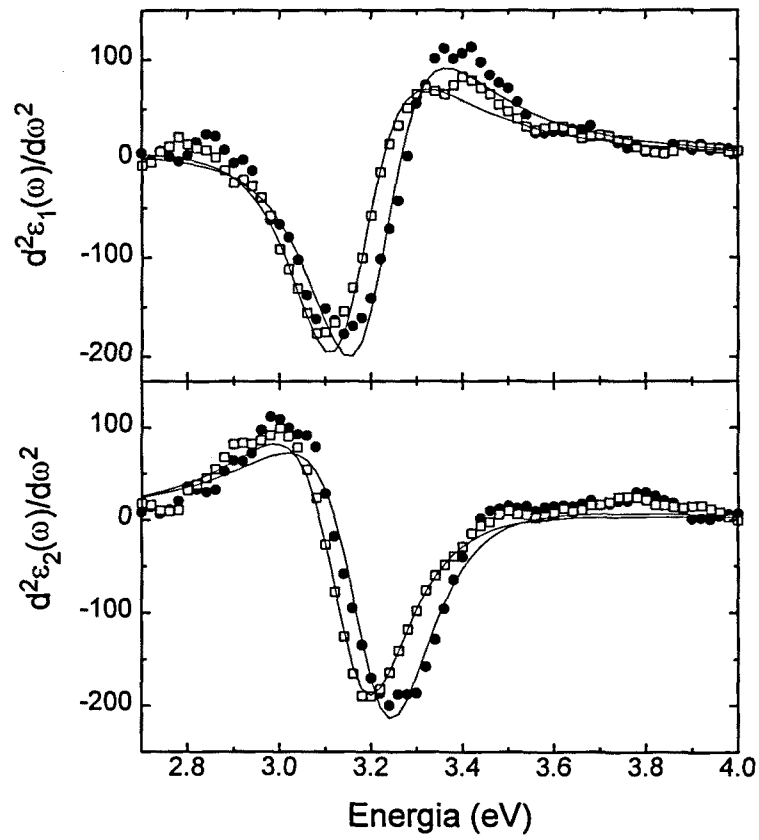


Figura 6.7: Derivada segona de les components  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  del tensor dielèctric uniaxial. En tret continu es mostra el resultat de l'ajust amb un perfil 2D.

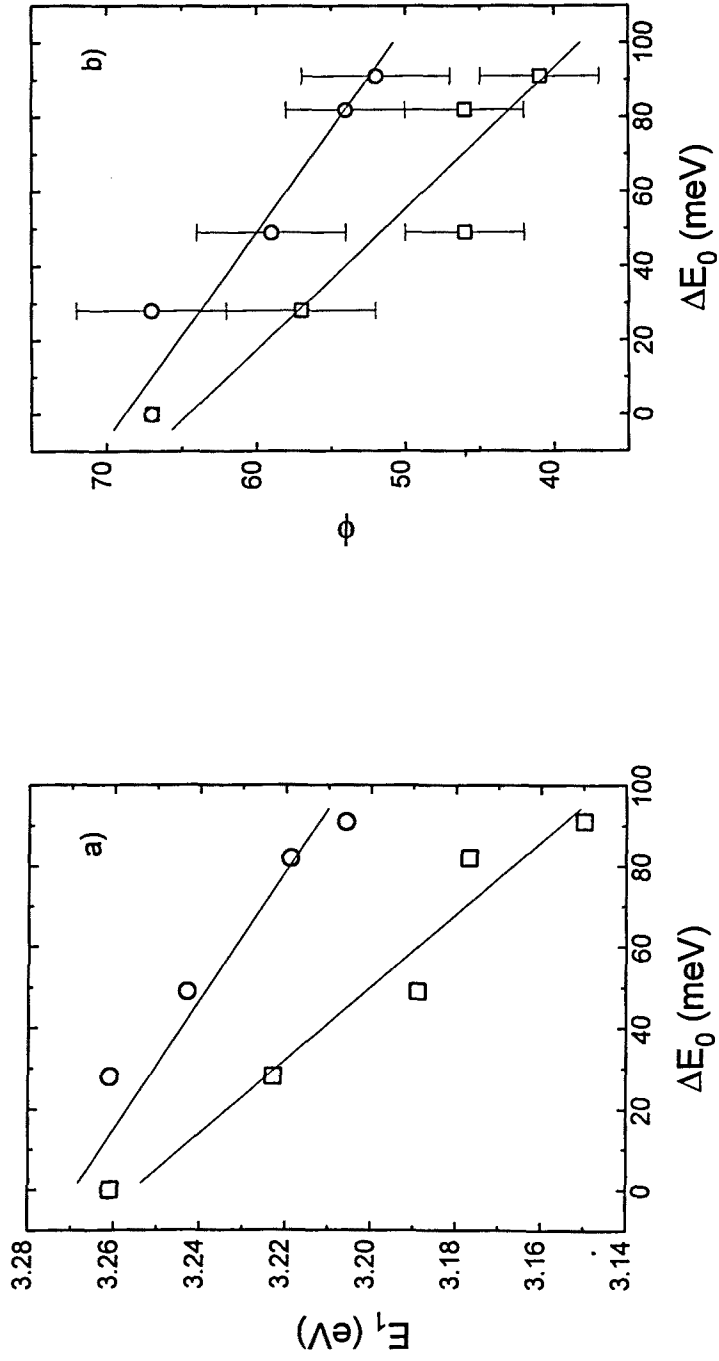


Fig. 6.8: Dependència amb el grau d'ordre  $\alpha$  a través de la reducció del gap fonamental— de (a) l'energia i (b) l'angle de fase de les dues transicions  $E_1$  observades en mostres GaInP parcialment ordenades. Les línies representen l'ajust lineal dels punts experimentals.

## 6.4 Mesures en mostres amb una sola variant ordenada

En aquesta secció presentem els resultats obtinguts amb la tècnica d'el·lipsoimetria amb la sèrie de mostres crescudes a la Univ. de Stuttgart que presenten la particularitat d'estar formades per dominis ordenats d'una sola variant. Com hem assenyalat a la Secc.2.1 el creixement d'una sola variant ordenada s'aconsegueix emprant substrats desorientats cap al pla  $\langle 111 \rangle_B$ ; per altra part la variació del grau d'ordre s'ha aconseguit realitzant el creixement a diferents temperatures.

Experimentalment, pel que fa a la realització de les mesures, no hi han variacions respecte de les mostres amb dues variants. Com en aquelles, s'observen variacions de la funció pseudodielectrica, registrada en diferents plans d'incidència, entorn de les transicions  $E_0$  i  $E_1$  mentre que a la transició  $E_2$  no s'aprecien dependències direccionals. Tanmateix, a l'hora de tractar les dades dins del model anisòtrop hem considerat el material com un medi uniaxial amb la component  $\epsilon_{||}$  formant un angle  $\alpha$  respecte de la direcció de creixement de  $48.7^\circ$ <sup>3</sup>.

La derivada segona de les components  $\epsilon_{||}$  i  $\epsilon_{\perp}$  del tensor dielectric uniaxial presenta a l'interval entre 2.6 i 4.0 eV, a part de les estructures que hem relacionat amb la transició  $E_1$  i que notarem com  $E_1^l$ , una estructura més feble i situada energèticament per sobre d'aquestes (aproximadament entre 3.4 i 3.6 eV dependent de la mostra) que notarem com  $E_1^u$ . A la Fig.6.9 representem per la mostra que presenta el màxim grau d'ordre de la sèrie, la derivada segona de la component  $\epsilon_{\perp}$  i l'ajust teòric a un perfil 2D del qual obtenim, pels dos punts crítics considerats, unes energies de 3.134 i 3.608 eV per  $(E_1^l)_{\perp}$  i  $(E_1^u)_{\perp}$  respectivament. L'evolució d'aquests dos punts crítics respecte la disminució del gap fonamental, mesurada a les mateixes mostres, es pot observar a la Fig.6.10. Per a la branca de menor energia s'obté un pendent de  $(\Delta E_1^l)_{\perp} = -1.37(-\Delta E_0)$ , a comparar amb el pendent de  $-1.11$  obtingut de les mostres amb dues variants. La nova estructura, branca superior a la Fig. 6.10, és més sensible a l'ordenament obtenint-se un pendent de  $(\Delta E_1^u)_{\perp} = 3.49(-\Delta E_0)$ . Cal remarcar que la imprecisió en l'energia mesurada per a aquesta transició és força gran, reflectint-se a la Fig.6.10 a través de les barres d'error. La feblesa de la transició juntament amb la proximitat en energia de l'estructura més forta són responsables d'aquesta imprecisió en dificultar l'ajust de la derivada segona.

---

<sup>3</sup>Es té en compte l'angle que forma la direcció  $[111]$  respecte de la  $[001]$  i la desorientació del substrat ( $6^\circ$ ) respecte de la  $[001]$  exacta.



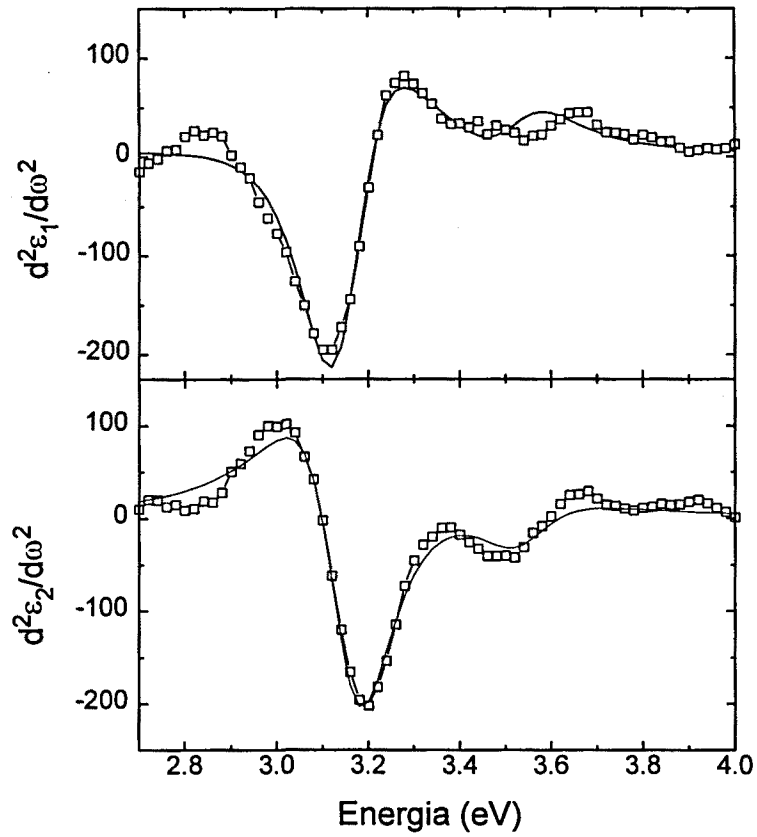


Figura 6.9: Derivada segona de la component  $\epsilon_{\perp}$  del tensor dielèctric uniaxial de la mostra amb una sola variant ordenada creixuda a  $T_c=690^{\circ}\text{C}$ . En tret continu es representa l'ajust teòric a un perfil 2D.

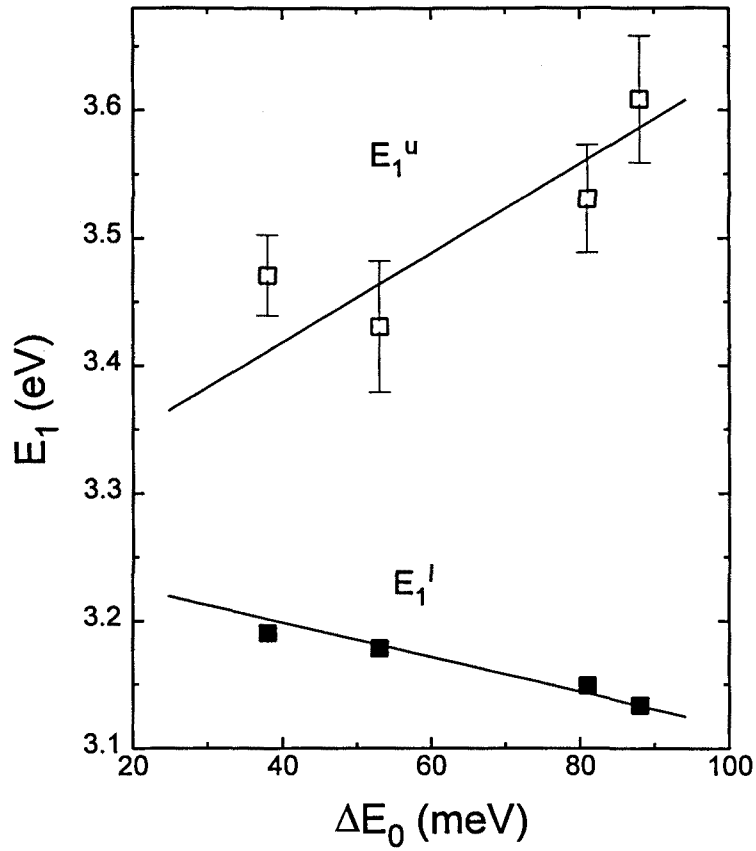


Figura 6.10: Dependència amb el grau d'ordre –a través de la reducció del gap fonamental– de l'energia de les transicions  $(E_1^u)_\perp$  i  $(E_1^l)_\perp$  observades en les mostres  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  amb una sola variant ordenada. Les línies representen l'ajust lineal dels punts experimentals.

	Dues variants (Harlow)	Una variant (Stuttgart)
$\epsilon_{\perp}$	$\Delta E_1^{\perp} = -1.11 (-\Delta E_0)$ —	$(\Delta E_1^l)_{\perp} = -1.37 (-\Delta E_0)$ $(\Delta E_1^u)_{\perp} = 3.49 (-\Delta E_0)$
$\epsilon_{\parallel}$	$\Delta E_1^{\parallel} = -0.63 (-\Delta E_0)$ —	$(\Delta E_1^l)_{\parallel} = -1.10 (-\Delta E_0)$ $(\Delta E_1^u)_{\parallel} = 3.52 (-\Delta E_0)$

Taula 6.4: Resum dels resultats experimentals obtinguts amb les dues series de mostres.

Pel que fa a l'anàlisi de la component  $\epsilon_{\parallel}$ , trobem novament una estructura més forta a menor energia amb un pendent  $(\Delta E_1^l)_{\parallel} = -1.10 (-\Delta E_0)$  i l'estructura més feble a una energia superior amb un pendent no gaire més gran de  $(\Delta E_1^u)_{\parallel} = 3.52 (-\Delta E_0)$ . El pendent de la branca inferior difereix de manera important del valor obtingut a la secció anterior per mostres amb dues variants. A la taula 6.4 es comparen els resultats d'ambdós casos.

## 6.5 Estudi de la transició $E_1$ en l'estructura CuPt

L'ordenament al llarg de la direcció  $G_{ord} = [1\bar{1}1]$  trenca l'equivalència entre les quatre direccions  $\langle 111 \rangle$ . Per consideracions de simetria (Capítol 2) les podem dividir en dos grups:

- Una amb el vector  $k$  paral·lel a  $G_{ord}$  en què el grup del vector  $k$  segueix essent el  $C_{3v}$ .
- Les tres restants que corresponen a aquelles per les quals el vector  $k$  no és paral·lel a  $G_{ord}$  segueixen essent equivalents. El grup del vector  $k$  es redueix al  $C_s$ .

Aquesta diferència en la simetria provoca, d'una part, efectes d'acoblament interbanda que trenquen l'equivalència entre les transicions  $E_1$  que es donen en aquestes línies, i d'altra part efectes d'acoblament intrabanda per alteracions que la disminució de simetria pot induir en les bandes a dins d'una línia. Aquests darrers, entre els quals s'hi troben els acoblaments induïts per camp cristal·lí i el plegament de bandes, impliquen, també, una modificació dels punts crítics i en conseqüència de les transicions interbanda.

### A. Direcció amb $k$ equivalent a $G_{ord}$

Al llarg d'aquesta línia es produeix l'acoblament amb els estats que provenen del plegament (veure Fig.6.11) d'aquesta sobre ella mateixa. L'acoblament és fort en tota la línia entre els estats  $\Lambda_6$  de la banda de conducció produint-se una forta repulsió i, a l'extrem de la zona reduïda,  $Z$ , entre els estats de la banda de valència amb la mateixa simetria. El plegament i repulsió entre estats dona lloc a la reducció de la transició anàlega a  $E_1$  (i  $E_1 + \Delta_1$ ), que denotarem com  $E_{1,I}$  (i  $E_{1,II}$ ), que té lloc entre els estats  $\Lambda_{4+5,v}$  (i  $\Lambda_{6,v}$ ) i els estats  $\Lambda_{6,c}$  de la banda inferior, i a l'aparició d'una nova transició, que denotarem com  $E_{1,V}$  (i  $E_{1,VI}$ ), entre els mateixos estats de la Bv  $\Lambda_{4+5,v}$  (i  $\Lambda_{6,v}$ ) i els estats  $\Lambda_{6,c}$  de la banda de conducció superior. La transició interbanda  $E_{1,V}$  (i  $E_{1,VI}$ ) no té anàleg en el compost zinc-blenda ja que es produeix entre estats amb diferent  $k$  en aquesta estructura, però equivalents en el compost ordenat.

Ajustant els termes  $V_{ss}$  del càlcul tight-binding de manera que doni el valor de reducció del gap fonamental obtingut per S.-H. Wei *et al.* [44], trobem que en el sistema GaInP<sub>2</sub>, totalment ordenat, la transició  $E_{1,I}$  és 0.31 eV inferior que la transició  $E_1$  del compost zinc-blenda, mentre que la transició  $E_{1,V}$  es troba 0.39 eV per sobre, valors semblants (0.30 i 0.41 eV

respectivament) als calculats pels mateixos autors [88]. La reducció de  $E_1$  és comparable en magnitud a la del gap fonamental degut a que la causa més important d'aquesta reducció és el fort acoblament de la banda de conducció al llarg de tota la línia.

Per conveniència establim l'origen d'energia en un punt equidistant entre els dos nivells del màxim de la banda de valència. Definim  $\bar{E}_1(0)$  com el valor de la Bc en el compost desordenat relatiu al zero de referència (veure la Fig.6.12). En el compost ordenat hem de considerar també la banda de conducció que prové del plegament de la línia  $\Lambda_{6c}$  sobre ella mateixa. Per la banda inferior podem definir la seva energia respecte al zero de referència, denotada  $\bar{E}_1'$ . Englobarem en un sol paràmetre,  $B_{1\bar{1}1}$ , totes aquelles contribucions, tant de la Bv com de la Bc, a la reducció de  $\bar{E}_1(0)$  que provenen de: la repulsió entre estats deguda al plegament de la zona de Brillouin,  $C_{1\bar{1}1}$ , de components de tipus hidrostàtic,  $\delta E_H$ , i de termes d'acoblament interbanda,  $\frac{1}{3}\delta E_{1\bar{1}1}$ :

$$B_{1\bar{1}1} = \delta E_H - \frac{1}{3}\delta E_{1\bar{1}1} + C_{1\bar{1}1} \quad (6.2)$$

Per establir una expressió de la dependència de la transició amb el paràmetre d'ordre  $\eta$  ens hem de referir a l'equació 2.14 que estableix la dependència de qualsevol propietat de l'aliatge ordenat amb el paràmetre d'ordre. D'aquesta en resulta pels dos primers termes de l'Eq. 6.2 una dependència amb  $\eta$  quadràtica, mentre que pel tercer terme es pot considerar una dependència d'aquesta mena sempre i quan la separació inicial dels estats que interactuen sigui inferior en magnitud al valor de l'acoblament. Tenint en compte aquestes consideracions, l'energia de la banda de conducció inferior respecte el zero de la Bv en un compost parcialment ordenat, pren la següent forma

$$\bar{E}_1'(\eta) = \bar{E}_1(0) - B_{1\bar{1}1} \eta^2 \quad (6.3)$$

L'expressió de l'energia de la transició interbanda  $E_1$  amb  $k$  paral·lel a la direcció d'ordenament  $G_{ord}$  s'obté introduint a l'equació 6.3 els efectes intrabanda de la banda de valència que no hem inclòs a  $B_{1\bar{1}1}$  i que es redueixen al trencament de degeneració per acoblament spin-òrbita,

$$\begin{aligned} E_{1,I}(\eta) &= \bar{E}_1(0) - \frac{1}{2}\Delta_1 - B_{1\bar{1}1} \eta^2 \\ E_{1,II}(\eta) &= \bar{E}_1(0) + \frac{1}{2}\Delta_1 - B_{1\bar{1}1} \eta^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

on  $\Delta_1$  és el terme d'acoblament spin-òrbita a  $\Lambda$ .

De forma semblant podem definir l'energia de la banda de conducció superior (veure Fig. 6.12) respecte al zero de referència,  $\bar{E}_1^u$  i el paràmetre, en aquest cas d'increment,  $B'_{1\bar{1}1}$ , de tal manera que pel compost parcialment ordenat es s'obté:

$$\bar{E}_1^u(\eta) = \bar{E}_1(0) + B'_{1\bar{1}1} \eta^2 \quad (6.5)$$

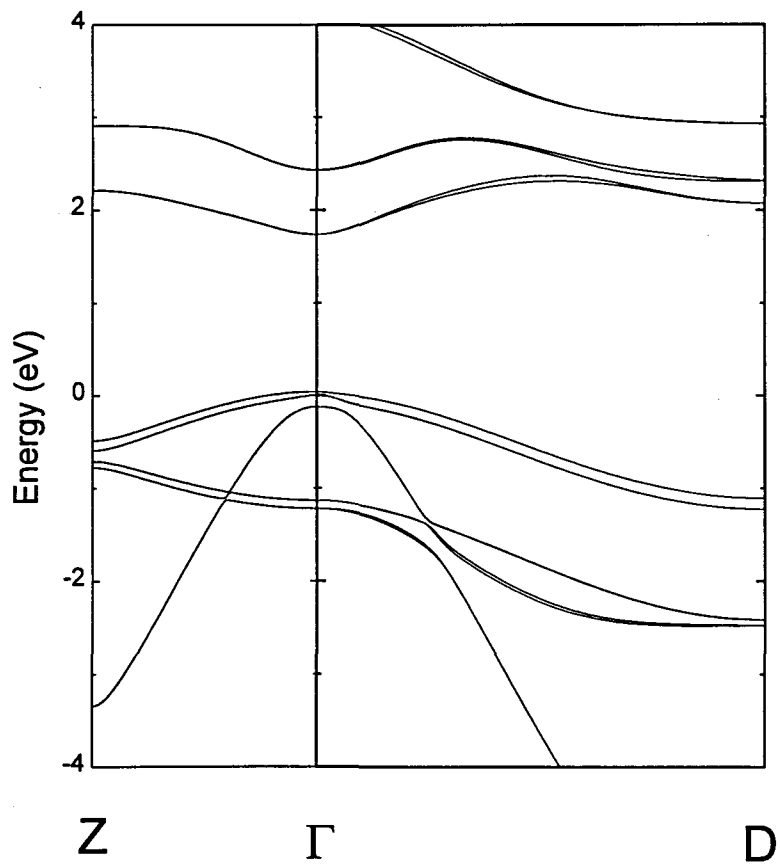


Figura 6.11: Càlcul TB de l'estructura de bandes del compost GaInP<sub>2</sub>.

i les transicions al nivell superior de la Bc queden de la forma:

$$\begin{aligned} E_{1,V}(\eta) &= \bar{E}_1(0) - \frac{1}{2}\Delta_1 + B'_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \eta^2 \\ E_{1,VI}(\eta) &= \bar{E}_1(0) + \frac{1}{2}\Delta_1 + B'_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \eta^2 \end{aligned} \quad (6.6)$$

Les funcions d'ona dels estats  $\Lambda_{4+5,v}$  i  $\Lambda_{6,v}$  de la banda de valència que intervenen en les transicions  $E_1$  estan generades, com en el cristall zincblenda, per la representació  $(X_1, Y_1) \times (\uparrow\downarrow)$  del grup doble  $C'_{3v}$ , si negligim la zona entorn de  $\Lambda(0.2, 0.2, 0.2)$  on l'estat  $\Lambda_{6,v}$  adquireix una component  $Z_1$ , on  $X_1$  i  $Y_1$  són qualsevol parella de vectors ortonormals que es trobin en el pla perpendicular a la direcció d'ordenament la qual escollim com  $Z_1$ . Les funcions d'ona en el punt crític  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  es poden escriure com [48]

$$A|S \uparrow\rangle + B|Z_1 \uparrow\rangle \quad (6.7)$$

i

$$A'|S \downarrow\rangle + B'|Z_1 \downarrow\rangle \quad (6.8)$$

pels estats  $\Lambda_{6,c}$  de les bandes inferior i superior, respectivament, de conducció,

$$\begin{aligned} &\sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 + iY_1) \uparrow\rangle \\ &\sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 - iY_1) \downarrow\rangle \end{aligned} \quad (6.9)$$

i

$$\begin{aligned} &\sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 + iY_1) \downarrow\rangle \\ &\sqrt{\frac{1}{2}}|(X_1 - iY_1) \uparrow\rangle \end{aligned} \quad (6.10)$$

pels estats  $\Lambda_{4+5,v}$  i  $\Lambda_{6,v}$ , respectivament.

## B. Direccions $\Lambda$ amb $k$ no equivalent a $G_{ord}$

Les línies  $\Lambda$  en les direccions  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  i  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  resten equivalents. Els efectes que per la reducció de la simetria tenen lloc dins d'aquestes línies són, per una part, el possible acoblament amb estats que provinguin del plegament de la línia  $L-X$  i, per altra part, el trencament de degeneracions.

### B1. Efectes a la banda de valència: grup senzill

L'estat  $\Lambda_3$  del màxim de la banda de valència es trenca en dos estats amb

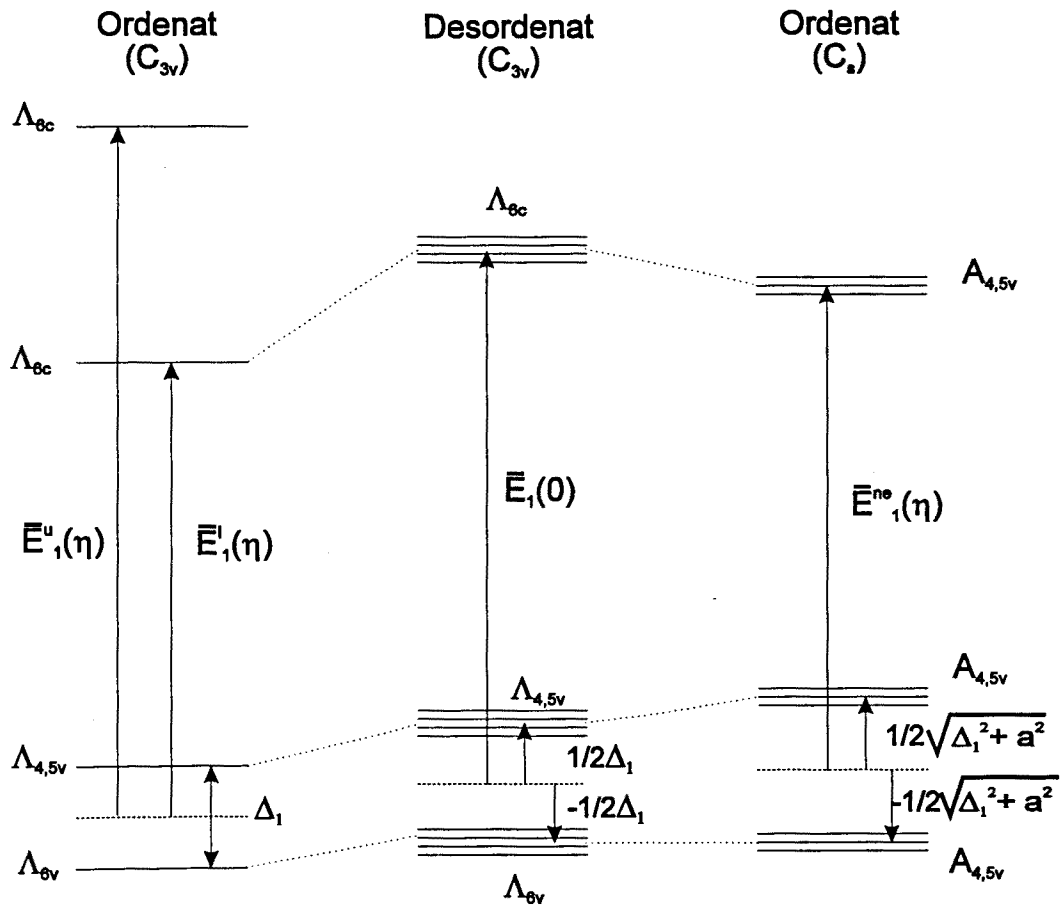


Figura 6.12: Esquema de les bandes que intervenen en les transicions "tipus"  $E_1$ . En el centre es representen les quatre direccions  $\langle 111 \rangle$  equivalents en el compost desordenat. En el material ordenat l'equivalència es trenca i es té per una part la direcció amb  $k$  paral·lel a  $G_{ord}$  que manté la simetria  $C'_{3v}$  (esquerra) i per altre part, les tres direccions restants amb simetria reduïda a  $C'_s$  (dreta).



representacions  $A$  i  $A'$  del nou grup de  $\mathbf{k}$ ,  $C_s$  (veure el capítol 2). Agafem per exemple la direcció  $[111]$ , les funcions de  $\Lambda_3$  poden ser qualsevol combinació de vectors ortonormals del pla perpendicular a aquesta direcció. Prenent aquelles combinacions parelles i imparelles de vectors respecte del pla de simetria, en aquest cas particular és el  $(10\bar{1})$ , trobarem les funcions dels estats  $A$  i  $A'$  del màxim de la banda de valència:

$$\begin{aligned} X_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - z) \\ Y_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-x + 2y - z) \end{aligned} \quad (6.11)$$

$X_2$  i  $Y_2$  són les funcions imparella i parella respectivament en la base cartesiana  $(x, y, z)$ .

El Hamiltonià que descriu el trencament de degeneració a la banda de valència és diagonal si es representa en la base  $(X_2, Y_2)$

$$H_{1\bar{1}\bar{1},v}^o(\mathbf{k} = (\lambda, \lambda, \lambda)) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & -a \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

on  $a$  és el valor del camp cristal·lí en la direcció  $[111]$ . El valor que calculem amb TB pel camp cristal·lí,  $a$ , pel compost perfectament ordenat GaInP<sub>2</sub> és de 68 meV, exactament un 32 per cent inferior al valor calculat a la referència [88].

## B2. Efectes a la banda de valència: grup doble

Per introduir els efectes d'acoblament spin-òrbita als estats de la banda de valència en la direcció  $[111]$ , representarem el Hamiltonià d'interacció en la base  $(X_2, Y_2) \times (\uparrow, \downarrow)$ ,

$$H_v(\mathbf{k} = (\lambda, \lambda, \lambda)) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a & 0 & \frac{-i\Delta_1}{\sqrt{3}} & \frac{-(1+i)\Delta_1}{\sqrt{3}} \\ 0 & a & \frac{(1-i)\Delta_1}{\sqrt{3}} & \frac{i\Delta_1}{\sqrt{3}} \\ \frac{i\Delta_1}{\sqrt{3}} & \frac{(1+i)\Delta_1}{\sqrt{3}} & -a & 0 \\ \frac{-(1-i)\Delta_1}{\sqrt{3}} & \frac{-i\Delta_1}{\sqrt{3}} & 0 & -a \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

on  $a$  s'ha definit anteriorment com el camp cristal·lí induït per la reducció de simetria i  $\Delta_1$  és el terme d'interacció spin-òrbita. Aquest darrer es pot considerar que no varia respecte del compost desordenat ni del valor que pren al llarg de la línia  $\mathbf{k}$  equivalent a  $\mathbf{G}_{ord}$  en el compost ordenat. Diagonalitzant 6.13 s'obtenen dos nivells d'energia, ambdós de simetria  $A_4 + A_5$  ( $A_4$  i  $A_5$  són les representacions addicionals del grup doble de  $C_s$ ) separats (veure la Fig. 6.12)

$$\sqrt{a^2 + \Delta_1^2} \quad (6.14)$$

La reducció de la transició  $E_1$  que calculem per TB en el punt  $D$  de la zona de Brillouin reduïda és de només 26 meV, valor molt inferior als 190 meV de la ref. [88]. L'origen de la reducció en aquestes línies s'ha de buscar en l'acoblament entre els estats  $L_1$  i  $X_1$  de la banda de conducció que es pleguen en el mateix punt  $D$  en la simetria CuPt i en el dels corresponents estats de les línies  $\Gamma - L$  i  $\Gamma - X$  del compost zinc-blenda, que esdevenen equivalents en el compost CuPt.

Anàlogament a l'Eq. 6.4 podem trobar una expressió per l'evolució de les dues transicions  $E_1$  que tenen lloc entre els estats  $A_4 + A_5$  del màxim de la Bv i del mínim de la Bc, amb el paràmetre d'ordre. El terme de reducció de la transició es pot descompondre també com

$$B_{111} = \delta E_H + \frac{1}{9} \delta E_{111} + C_{111} \quad (6.15)$$

on els segon i tercer termes són el d'acoblament interbanda i de reducció de la banda de conducció per acoblament entre estats plegats, respectivament, per la direcció [111] i equivalents. Definim l'energia del mínim de la Bc en aquesta direcció respecte l'origen d'energia,  $\bar{E}_1^{ne}$ , que en el compost parcialment ordenat pren la forma següent:

$$\bar{E}_1^{ne}(\eta) = \bar{E}_1(0) - B_{111} \eta^2 \quad (6.16)$$

Tenint en compte que l'acoblament a la banda de conducció és relativament feble i una expressió com la de l'equació 6.3 pot no ser del tot correcta per valors petits de  $\eta$ , l'evolució de la transició interbanda  $E_1$  ve donada en bona aproximació per

$$\begin{aligned} E_{1,III}(\eta) &= \bar{E}_1(0) - \frac{1}{2} \sqrt{(a\eta^2)^2 + \Delta_1^2} - B_{111} \eta^2 \\ E_{1,IV}(\eta) &= \bar{E}_1(0) + \frac{1}{2} \sqrt{(a\eta^2)^2 + \Delta_1^2} - B_{111} \eta^2 \end{aligned} \quad (6.17)$$

A la Fig. 6.11 s'observa a les zones amb fort acoblament entre bandes el trencament de degeneració dels estats  $A_4$  i  $A_5$ . Qualsevol estat general amb un  $k$  donat, a excepció del punts frontera de zona o amb representació  $\Lambda_6$ , té degeneració u. Això és degut al fet que la simetria d'inversió temporal no introdueix cap degeneració suplementària en mancar la simetria d'inversió espacial (apèndix A.2). Malgrat això els seus efectes en les regions on tenen lloc les transicions  $E_1$  els negligirem en ser molt petits comparats amb altres efectes de la reducció de la simetria.

D'acord amb les Eqs 6.4, 6.6 i 6.17, per les transicions  $E_{1,I}$ ,  $E_{1,II}$ ,  $E_{1,V}$  i  $E_{1,VI}$  trobem expressions amb una dependència quadràtica amb  $\eta$ ; per

Transició	Nom	Energia (eV)
$\Lambda_{4+5,v} \rightarrow \Lambda_{6,c}$	$E_{1,I}$	$3.215 - 0.30 \eta^2$
$\Lambda_{6,v} \rightarrow \Lambda_{6,c}$	$E_{1,II}$	$3.305 - 0.30 \eta^2$
$A_{4+5,v} \rightarrow A_{4+5,c}$	$E_{1,III}$	$3.26 - \frac{1}{2} \sqrt{(0.10 \eta^2)^2 + (0.09)^2} - 0.19 \eta^2$
$A_{4+5,v} \rightarrow A_{4+5,c}$	$E_{1,IV}$	$3.26 + \frac{1}{2} \sqrt{(0.10 \eta^2)^2 + (0.09)^2} - 0.19 \eta^2$
$\Lambda_{4+5,v} \rightarrow \Lambda_{6,c}$	$E_{1,V}$	$3.215 + 0.41 \eta^2$
$\Lambda_{6,v} \rightarrow \Lambda_{6,c}$	$E_{1,VI}$	$3.305 + 0.41 \eta^2$

Taula 6.5: Energies de les transicions  $E_{1,I}$ ,  $E_{1,II}$ ,  $E_{1,III}$ ,  $E_{1,IV}$ ,  $E_{1,V}$  i  $E_{1,VI}$  en funció del paràmetre d'ordre. Els valors del camp cristal·lí  $a$ , paràmetre spin-òrbita  $\Delta_1$  i de les reduccions de gap s'han pres de la referència [88].

contra, per  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$ , la dependència és més complexa en produir-se l'acoblament entre el camp cristal·lí i el terme de spin-òrbita, si bé la part dominant és la quadràtica amb  $\eta$ . Dependència que serà exacta, d'altra banda, pel centre de gravetat de les transicions  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$ . A la taula 6.5 es donen les expressions de les sis transicions que s'esperen del trencament de l'equivalència entre les direccions  $\langle 111 \rangle$ , i per tant en certa manera relacionades amb la transició  $E_1$ , com a conseqüència de la disminució de simetria. En les expressions hem substituït els paràmetres de disminució del gap, de camp cristal·lí i d'acoblament spin-òrbita, pels valors numèrics calculats a la referència [88].

Coneguda la dependència de la reducció del gap fonamental amb el paràmetre d'ordre (Eq. 4.11) podem transformar les equacions quadràtiques (i aproximadament quadràtiques) amb  $\eta$  de la taula 6.5 en lineals (i aproximadament lineals) amb  $\Delta E_0$ . La relació entre la variació d'una transició "tipus"  $E_1$  i la variació del gap fonamental, induïdes ambdues per l'ordenament, és aproximadament constant,

$$\Delta E_{1,i} / (-\Delta E_0) = Q_i \quad (6.18)$$

Gràficament, a la Fig. 6.13 es mostra aquesta dependència per les transicions  $E_{1,I}$ ,  $E_{1,II}$ ,  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  (i els respectius centres de gravetat  $\bar{E}_1^I$  i  $\bar{E}_1^{ne}$ ) on a més hem sobreposat els valors experimentals  $E_1^{\parallel}$  i  $E_1^{\perp}$ . A la Fig. 6.14 s'hi ha representat l'evolució del centre de gravetat de les transicions  $E_{1,I}$  i  $E_{1,II}$  ( $\bar{E}_1^I$ ) i de les transicions  $E_{1,V}$  i  $E_{1,VI}$  ( $\bar{E}_1^u$ ) juntament amb els valors experimentals  $(E_1^u)_{\perp}$  i  $(E_1^I)_{\perp}$ .

En el compost desordenat,  $\Delta E_0 = 0$ ,  $E_1$  pren dos valors separats per  $\Delta_1$ . A mesura que  $-\Delta E_0$  augmenta es té la següent evolució:

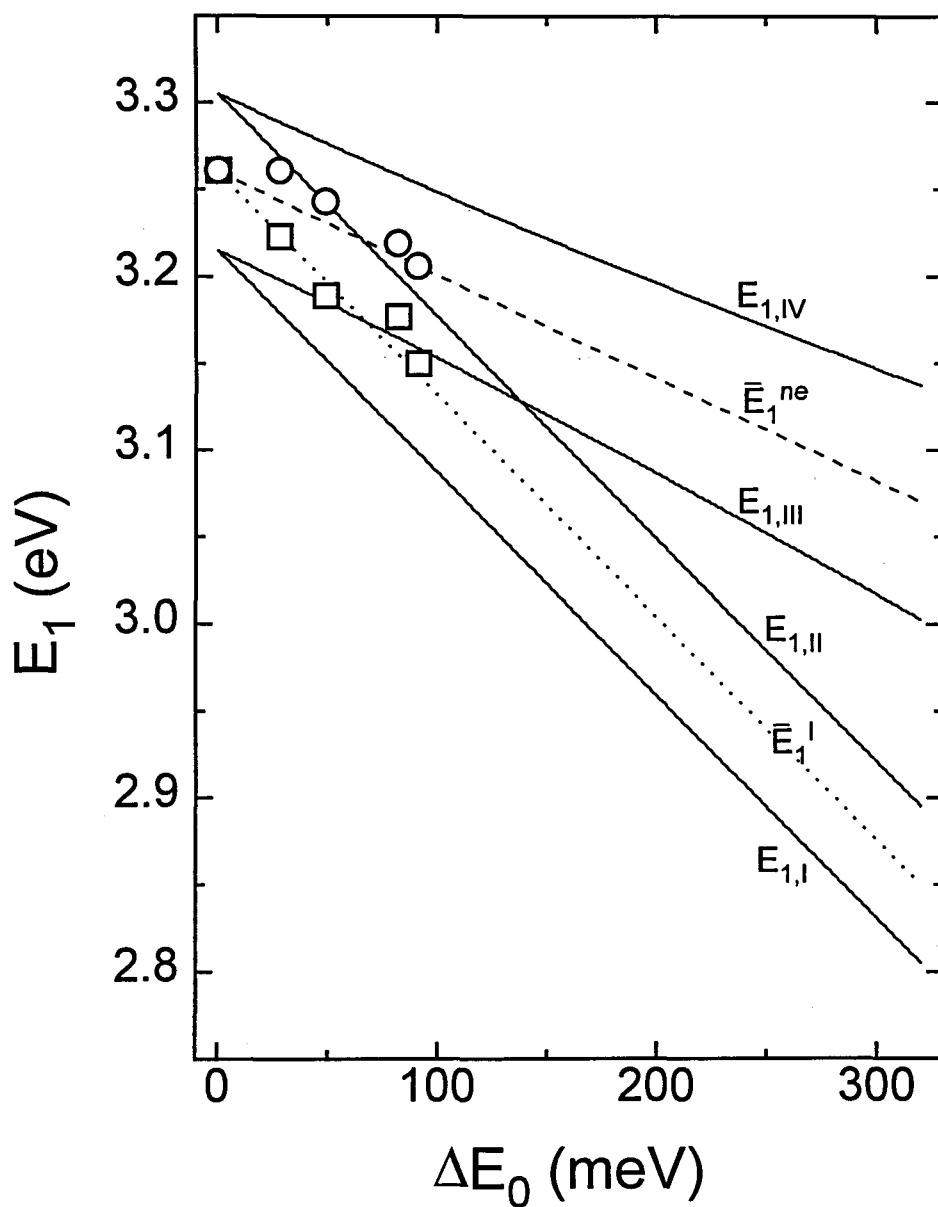


Figura 6.13: Evolució de l'energia de les transicions  $E_{1,I}$ ,  $E_{1,II}$ ,  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$ , segons les expressions de la taula 6.5 on hem substituït la dependència quadràtica (i aproximadament quadràtica) en  $\eta$  per una dependència lineal (i aproximadament lineal) amb  $\Delta E_0$ . Amb (o) es representa les dades experimentals  $E_1^{\parallel}$ , mentre que amb (□) es representa  $E_1^{\perp}$ .

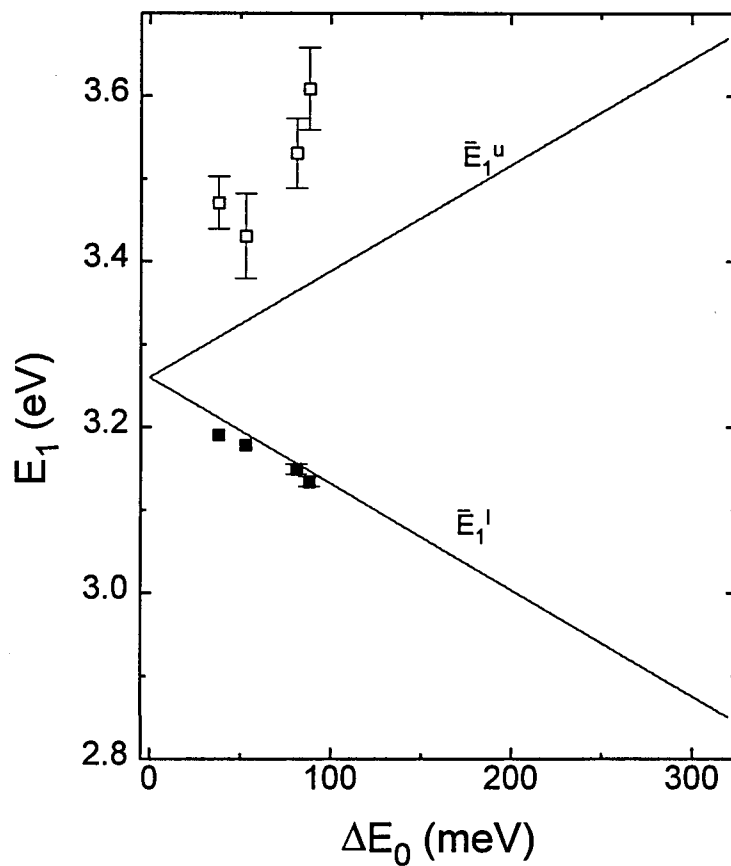


Figura 6.14: Evolució de l'energia dels centre de gravetat de les transicions  $E_{1,I}$ ,  $E_{1,II}$ ,  $E_{1,V}$  i  $E_{1,VI}$  segons les expressions de la taula 6.5 on hem substituït la dependència quadràtica (i aproximadament quadràtica) en  $\eta$  per una dependència lineal (i aproximadament lineal) amb  $\Delta E_0$ . Amb (□) es representa les dades experimentals  $(E_1^u)_\perp$ , mentre que amb (■) es representa  $(E_1^l)_\perp$ .

- Les quatre branques amb una separació constant (dos a dos)  $\Delta_1$  corresponen a les transicions en la direcció amb  $\mathbf{k}$  equivalent a  $\mathbf{G}_{ord}$ . Les dues que presenten un pendent negatiu (-0.94) són les transicions a la banda de conducció inferior ( $\bar{E}_1^l$ ) i les dues amb pendent positiu (1.28) són les transicions a la Bc superior ( $\bar{E}_1^u$ ).
- Les dues branques que presenten una obertura a mesura que augmenta l'ordre (pendents -0.50 i -0.69) corresponen a les transicions en les direccions  $\langle 111 \rangle$  amb simetria reduïda  $C_s$ . La seva separació va de  $\Delta_1$  en el compost desordenat fins a  $\sqrt{a^2 + \Delta_1^2}$  en el compost completament ordenat.

L'evolució predita [88] per les transicions tipus  $E_1$  en el GaInP parcialment ordenat és pot resumir com

$$C_s \begin{cases} \Delta E_{1,III} = -0.50(-\Delta E_0) \\ \Delta E_{1,IV} = -0.69(-\Delta E_0) \end{cases}$$

$$C_{3v} \begin{cases} \Delta \bar{E}_1^l = -0.94(-\Delta E_0) \\ \Delta \bar{E}_1^u = 1.28(-\Delta E_0) \end{cases}$$

Els valors experimentals  $E_1^\perp$  segueixen aproximadament el centre de gravetat de les transicions  $E_{1,I}$  i  $E_{1,II}$ , mentre que els valors  $E_1^\parallel$  evolucionen aproximadament com el centre de gravetat de  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  (veure la Fig.6.13). Els pendents  $E_1^\perp/(-\Delta E_0)$  i  $E_1^\parallel/(-\Delta E_0)$ , -0.63 i -1.11, s'aproximen a la mitjana dels pendents  $E_{1,I}$  i  $E_{1,II}$ ,  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  en funció de  $-\Delta E_0$ , calculats -0.60 i -0.94. Sembla doncs que a partir de la component perpendicular, fonamentalment tenim accés a les transicions en la direcció  $\mathbf{G}_{ord}$  mentre que les contribucions a la component paral·lela provenen sobretot del triplet de direccions no equivalents a  $\mathbf{G}_{ord}$ . En cap dels dos casos es resol el trenca ment de la Bv. L'evolució, diferent en cada branca, de l'angle de fase sembla confirmar el domini de les transicions al llarg de la direcció de simetria  $C_{3v}$  en un cas i de les transicions al llarg de les direccions  $C_s$  en l'altre. La branca perpendicular és la que presenta un major grau de transformació tant de l'energia del punt crític com del seu angle de fase. És normal doncs pensar que la component perpendicular estigui associada a les transicions  $E_{1,I}$  i  $E_{1,II}$  originades en unes bandes en les quals els forts acoblaments i la reducció de la zona de Brillouin han de donar lloc a la reducció de la densitat conjunta d'estats i a la dràstica transformació del punt crític. En la direcció  $C_s$ , en canvi, l'acoblament i distorsió de les bandes no és tant fort ni ho és,

per tant, la transformació del punt crític.

Respecte al comportament de les dades obtingudes de les mostres amb una sola variant ordenada, observem, pel que fa a la component perpendicular (Fig. 6.14), com per la branca inferior  $(E_1^l)_\perp$  l'evolució és molt propera a la de  $\bar{E}_1^l$  i, consegüentment, semblant a la de  $E_1^\perp$ . Per contra,  $(E_1^u)_\perp$  creix més ràpidament que el que es preveu teòricament per a la transició a la Bc superior,  $\bar{E}_1^l$ , a la qual associem. La variació de  $(E_1^l)_\parallel$ , en canvi, difereix de forma important de  $E_1^\parallel$ . Tant per  $(E_1^l)_\perp$  com per  $(E_1^l)_\parallel$  no s'observa una evolució clara de l'angle de fase. Per tal de resoldre millor les diferents transicions i clarificar el seu comportament caldria realitzar mesures a baixa temperatura.

## 6.6 Intensitat de les transicions

Com que a partir del tractament de les dades experimentals tenim accés a les components  $\epsilon_\parallel$  i  $\epsilon_\perp$  del tensor dielèctric, calcularem les intensitats de les diferents transicions tipus  $E_1$  per les polaritzacions del camp elèctric paral·lela i perpendicular a la direcció d'ordenament, considerada com la  $[1\bar{1}1]$ .

### Direcció $\Lambda$ amb $k$ equivalent a $G_{ord}$

Les variacions de les funcions d'ona de la Bv amb l'ordre són negligibles, per tant l'única modificació important de les intensitats en funció de l'ordre pot venir de l'acoblament de les bandes de conducció. Donat que la projecció de les funcions d'ona dels estats  $\Lambda_{4,5v}$  i  $\Lambda_{6v}$ , Eqs. 6.9 i 6.10, sobre l'eix d'ordre és nul·la, només haurem de considerar la part  $S$  de les funcions de la Bc, Eqs. 6.7 i 6.8, i d'entrada podem dir que per la component paral·lela la intensitat d'aquestes transicions és nul·la ja que per simetria només són diferents de zero els elements

$$\begin{aligned} P_1 &= A\langle S|X_1|X_1\rangle = A\langle S|Y_1|Y_1\rangle = A\langle S|Z_1|Z_1\rangle \\ P_2 &= A'\langle S|X_1|X_1\rangle = A'\langle S|Y_1|Y_1\rangle = A'\langle S|Z_1|Z_1\rangle \end{aligned} \quad (6.19)$$

Així doncs pel camp polaritzat paral·lel a la direcció d'ordre,  $\vec{e} \cdot \vec{r} = Z_1$ , la intensitat de les transicions és (Eq. 4.24)

$$I_{E_1,i}^\parallel = 0 \quad \text{per } i = I, II, V, VI \quad (6.20)$$

contràriament, les quatre transicions són permeses amb polarització perpendicular a la direcció d'ordenament,  $\vec{e} \cdot \vec{r} = X_1$ ,

$$\begin{aligned} I_{E_1,i}^\perp &= P_1^2 & \text{per } i &= I, II \\ I_{E_1,i}^\perp &= P_2^2 & \text{per } i &= V, VI \end{aligned} \quad (6.21)$$

La relació entre  $P_1$  i  $P_2$  depèn de l'acoblament de les bandes de conducció, inferior i superior, i per tant de l'ordenament.

### Direccions $\Lambda$ amb $k$ no equivalent a $G_{ord}$

Donat que les tres línies són equivalents i per tant degenerades energèticament, per trobar la intensitat total s'haurà d'addicionar l'aportació de cadascuna d'elles. En el cas que el grau d'ordenament sigui feble, podem considerar que les funcions d'ona mantenen la simetria  $C'_{3v}$  i calcular les intensitats en aquesta aproximació.

a) Intensitats en el límit quasicúbic.

Els estats de la banda de valència pertanyen, com en la direcció  $[1\bar{1}1]$ , a les representacions  $\Lambda_{4,5}$  i  $\Lambda_6$  ( $\Lambda_3(X_j, Y_j) \times (\uparrow, \downarrow)$ ), per tant les seves funcions d'ona són formalment semblants a les Eqs. 6.9 i 6.10. Així per la  $j$ -èssima línia, les funcions d'ona dels estats  $\Lambda_{4,5v}$  i  $\Lambda_{6v}$  són:

$$\begin{aligned} |1a\rangle_j &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_j + iY_j) \uparrow) \\ |1b\rangle_j &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_j - iY_j) \downarrow) \\ |2a\rangle_j &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_j + iY_j) \downarrow) \\ |2b\rangle_j &= \sqrt{\frac{1}{2}}|(X_j - iY_j) \uparrow) \end{aligned} \quad (6.22)$$

on  $X_j$  i  $Y_j$  són vectors ortonormals que es troben en el pla normal a  $Z_j$  vector paral·lel a la direcció de la línia.

- Polarització  $\parallel$  (a  $[1\bar{1}1]$ )  
Respecte a aquesta polarització, les tres direccions són equivalents. Per exemple l'operador moment dipolar en les representacions  $\Lambda_3(X_2, Y_2)$  i  $\Lambda_1(Z_2)$  de la línia en la direcció  $[111]$  s'expressa de la forma:

$$\vec{e} \cdot \vec{r} \equiv \frac{1}{3}(x - y + z) = -\frac{2\sqrt{2}}{3}Y_2 + \frac{1}{3}Z_2 \quad (6.23)$$

Considerant que l'estat del mínim de la banda de conducció és de la forma (Eq. 6.7):

$$|c\rangle = A''|S \uparrow) + B''|Z_2 \uparrow) \quad (6.24)$$

i per tant negligint l'acoblament amb les bandes que provenen del plegament de la línia  $L-X$ , la intensitat de les transicions  $E_{1,III}$  i



$E_{IV}$  a la línia [111] en aquesta configuració, considerant significants únicament els elements

$$P_3 = A'' \langle S|X_2^2 \rangle = A'' \langle S|Y_2^2 \rangle = A'' \langle S|Z_2^2 \rangle \quad (6.25)$$

és

$$I_{1,III}^{\parallel}([111]) = I_{1,IV}^{\parallel}([111]) = \frac{8}{9}P_3^2 \quad (6.26)$$

i la intensitat total tinguent en compte les tres línies:

$$I_{1,III}^{\parallel} = I_{1,IV}^{\parallel} = \frac{8}{3}P_3^2 \quad (6.27)$$

- Polarització  $\perp$ .

Agafem com a direcció perpendicular a  $[1\bar{1}1]$  la  $[110]$ . Respecte a aquesta, les direccions  $[111]$  i  $[\bar{1}\bar{1}1]$  són equivalents, de manera que el que calculem per la primera serà aplicable a la segona. La descomposició del moment dipolar és de la forma:

$$\vec{e} \cdot \vec{r} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y) = \frac{1}{2}X_2 + \frac{1}{2\sqrt{3}}Y_2 + \sqrt{\frac{2}{3}}Z_2 \quad (6.28)$$

i la intensitat de les transicions  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  a cadascuna de les línies en les direccions  $[111]$  i  $[\bar{1}\bar{1}1]$  és

$$I_{1,III}^{\perp}([111]) = I_{1,IV}^{\perp}([111]) = \frac{1}{3}P_3^2 \quad (6.29)$$

Respecte a la direcció  $[1\bar{1}0]$ , la direcció  $[\bar{1}11]$ , en canvi, és equivalent a la  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Anàlogament a l'Eq. 6.21 es té

$$I_{1,III}^{\perp}([\bar{1}11]) = I_{1,IV}^{\perp}([\bar{1}11]) = P_3^2 \quad (6.30)$$

Finalment, la intensitat total, tenint en compte totes tres línies és

$$I_{1,III}^{\perp} = I_{1,IV}^{\perp} = (2 \times \frac{1}{3} + 1)P_3^2 = \frac{5}{3}P_3^2 \quad (6.31)$$

A la Fig. 6.15 es mostren esquemàticament els diagrames d'energia de les transicions  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  i les intensitats calculades dins de l'aproximació quasicúbica.

b) Estats de la  $B_v$  amb simetria  $C_3$ .

Una millora del càlcul de les intensitats respecte del model quasicúbic, però continuant amb la restricció d'ordenament feble, és evaluar les funcions d'ona

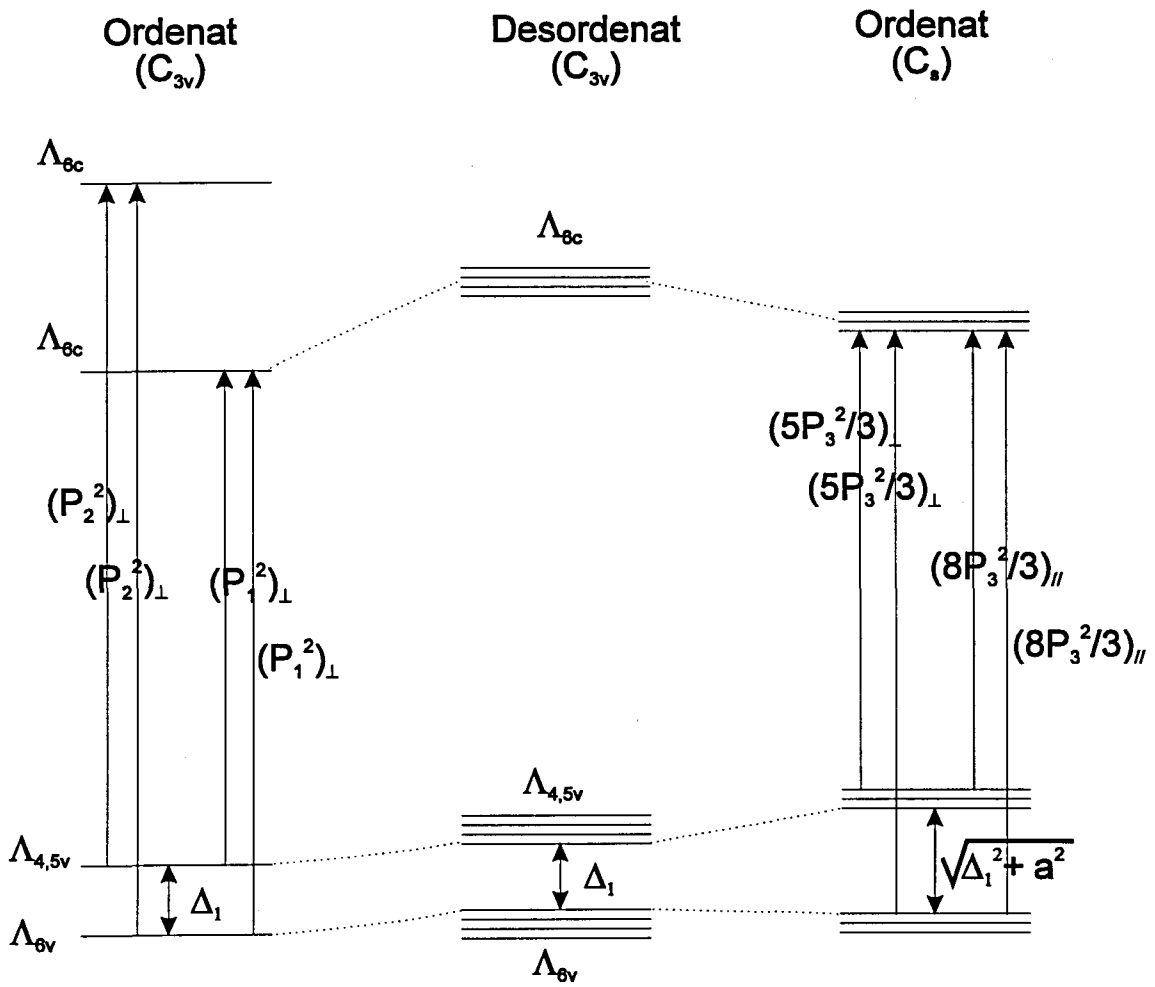


Figura 6.15: Esquema de les diferents transicions tipus  $E_1$  i les seves regles de selecció. En el cas de la direcció  $[1\bar{1}1]$  (simetria  $C_{3v}$ ) les intensitats s'han calculat a partir dels estats "exactes", per contra, per les altres línies (simetria  $C_s$ ) s'han obtingut a partir de l'aproximació quasicúbica.

de la Bv tenint en compte la reducció de simetria, això és, els acoblaments induïts pel camp cristal·lí. En el cas de la direcció [111], aquests estats resulten de la diagonalització de l'Eq. 6.13. El moment dipolar elèctric s'expressarà en les representacions del grup  $C_s$ ,  $A(Y_2, Z_2)$  i  $A'(X_2)$ . Els estats de la banda de conducció en canvi els mantenim inalterats i continuen essent de la forma donada per l'Eq. 6.24. Coneguts els estats de conducció i valència es poden calcular les intensitats de les transicions a  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  a partir de l'Eq. 4.24 considerant la contribució de cada línia. A la Fig. 6.16 es mostra el càlcul de les intensitats en funció del grau d'ordenament, en el qual hem restringit els elements de matriu no nuls als donats a l'Eq. 6.25. Es pot observar com per valors propers a zero de  $\Delta E_0$  les intensitats tendeixen als valors obtinguts en el model quasicúbic, i a mesura que  $\Delta E_0$  augmenta hi ha una transferència de força relativa d'una transició a l'altra degut a l'acoblament dels estats de la Bv pel camp cristal·lí. Per la component paral·lela la transició  $E_{1,IV}$  incrementa la seva intensitat a costa de la transició  $E_{1,III}$ . Per la polarització perpendicular l'evolució s'inverteix tot i que la transferència no és tan forta.

Recapitulant, amb la polarització paral·lela s'haurien de detectar únicament les transicions  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  amb una intensitat relativa pràcticament igual per ordenament molt feble, i amb un increment de la intensitat de  $E_{1,IV}$  en augmentar el grau d'ordre. Amb polarització perpendicular estan permeses totes les transicions:  $E_{1,I}$  i  $E_{1,II}$  amb la mateixa intensitat relativa, de la mateixa manera que  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  per ordenament molt feble, relació que varia en favor de la transició de menor energia per a aquestes dues últimes. Llavors, en el cas que no es resolgui el trencament de la Bv, s'espera una diferència substancial en l'evolució de les energies obtingudes amb cada polarització en funció del grau d'ordre (pendents diferents de les dues branques), ja que per una polarització  $-||-$  s'han de detectar únicament les transicions en la direcció  $C_s$  mentre que per l'altra  $-\perp-$  es té l'aportació de les transicions en la direcció  $C_{3v}$ .

Experimentalment, això es confirma en les dades obtingudes de les mostres de dues variants ordenades tant pel que fa a l'evolució de les energies de les components paral·lela i perpendicular com dels angles de fase. En canvi a les mostres d'una sola variant, l'evolució de  $(E_1^l)_{||}$  és més propera a la de  $(E_1^l)_{\perp}$  que l'esperada. D'altra part, les regles de selecció indiquen que les transicions  $E_{1,V}$  i  $E_{1,VI}$  a la segona banda de conducció que tenen lloc en la direcció d'ordre no haurien d'aparèixer per polarització paral·lela. Malgrat això, a les mostres d'una sola variant ordenada l'estructura  $(E_1^u)$ , la qual associem a aquestes transicions, és present en la component paral·lela. És possible que l'evolució de  $(E_1^l)_{||}$  i l'aparició de  $(E_1^u)_{||}$  estiguin relacionats i respongui a un trencament de les regles de selecció del qual en resultin

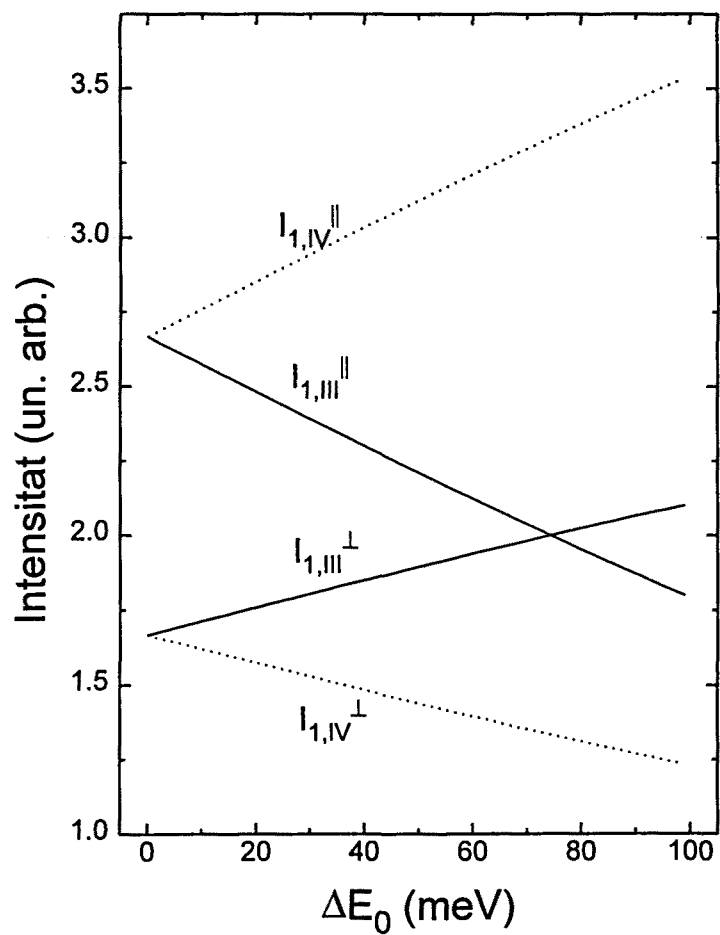


Figura 6.16: Intensitats de les transicions  $E_{1,III}$  i  $E_{1,IV}$  en funció de la reducció del gap fonamental per les polaritzacions paral·lela i perpendicular a la direcció d'ordenament  $[1\bar{1}1]$ .

permeses, per a aquesta polarització, les transicions òptiques al llarg de la direcció d'ordre.

## 6.7 Mesures amb $\beta$ variable

A les seccions 6.3 i 6.4 hem observat la dependència de la funció pseudo-dielèctrica  $\langle \epsilon \rangle$ , sobretot entorn de la transició  $E_1$ , amb la direcció d'incidència degut a l'anisotropia que presenta el material. Com ja hem dit,  $\langle \epsilon \rangle$  està relacionada amb els paràmetres el·lipsomètrics els quals es modifiquen en variar els coeficients de reflexió per a cada configuració d'incidència. La relació entre els estats incident i reflectit, o sigui la resposta del material, depèn de la posició relativa del tensor dielèctric respecte del pla d'incidència.

De les equacions d'Aspnes per a materials poc anisòtrops [108] (apèndix B) esperaríem una dependència sinusoidal dels paràmetres el·lipsomètrics amb l'angle d'azimut  $\beta$  per a qualsevol inclinació  $\alpha$  del tensor dielèctric <sup>4</sup>.

A les Figs. 6.17(a) i 6.17(b) es mostra la variació dels paràmetres el·lipsomètrics en funció de l'angle  $\beta$  per les mostres de dues variants ordenades G02 i G05 respectivament. Les mesures s'han realitzat a l'energia de 3.3 eV a la qual el tensor dielèctric mostra una major anisotropia i amb un angle d'incidència de 65° i amb l'analitzador situat a 30°. A pesar del soroll i d'unes variacions molt petites dels paràmetres, és apreciable la forma sinusoidal amb una periodicitat reproduïble de 180°.

La forma dels scans obtinguts de les mostres d'una variant ordenada trenca amb la forma sinusoidal esperada pel model per anisotropia feble tal i com es pot veure a les Figs. 6.18(a) i 6.18(b). Les línies contínues representen l'ajust a les equacions de propagació de la llum en un medi uniaxial del qual se'n determinen els valors de  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  a l'energia de 3.3 eV i l'orientació del tensor òptic. La periodicitat de 180° només es manté per aquelles posicions per les quals  $R_{sp} = R_{ps} = 0$  ( $\beta=90^\circ, 270^\circ, 720^\circ, \dots$ ) en què l'eix extraordinari ( $\epsilon_{\parallel}$ ) es troba a dins del pla d'incidència (Secció 5.3.5). Per tant tot i la feble anisotropia de les mostres es posa de manifest, degut a la inclinació del tensor dielèctric respecte de la normal a la superfície, l'acoblament entre els modes  $s$  i  $p$ . Amb les mesures d'angle variable és distingible el creixement d'una sola variant ordenada, essent possible de determinar la direcció dels plans ordenats, del creixement de les dues variants; observant en aquest últim cas un comportament que no es contradiu amb la hipòtesi que hem fet

---

<sup>4</sup>A excepció, evidentment, del cas en què el tensor és uniaxial i amb l'eix extraordinari normal a la superfície de la mostra.

de considerar el medi com a biaxial amb l'eix òptic normal a la superfície de creixement. Respecte la direcció [001] exacta, per tant tenint en compte la inclinació del substrat, l'angle  $\alpha$  que s'obté de l'ajust de les Figs. 6.18(a) i 6.18(b) al model teòric és de  $44^\circ (\pm 7.6)$ , indicant que la variant crescuda a la mostra és la  $[1\bar{1}1]$ .

La llum reflectida prové dels dipòls oscil·lants induïts en el material pel camp elèctric de la llum incident. La direcció d'oscil·lació d'aquests dipòls en un medi anisòtrop no és, en general, paral·lela al camp elèctric incident. Fora d'alguna situació d'alta simetria en la qual la relació entre els estats incident i reflectit és lineal, el medi anisòtrop acobla les components  $s$  i  $p$  tal i com descriu l'equació bilineal 5.10 de manera que la resposta del material depèn de l'estat inicial. En la mesura que la selecció de les components de l'estat inicial es realitza a través de la posició del polaritzador <sup>5</sup> s'hauria de trobar a les mesures d'angle  $\beta$  variable alguna dependència amb l'angle d'aquest. Introduint l'Eq. 5.74 a l'Eq. 5.10 i prenent per simplificar  $\gamma_p = 0$ , obtenim:

$$\frac{\chi_i}{\chi_r} = \tan(P_r - P_s) \frac{R_{pp}/R_{ss} + (R_{ps}/R_{ss}) \tan(P_r - P_s)}{R_{sp}/R_{ss} + \tan(P_r - P_s)} \quad (6.32)$$

Per tal d'exemplificar-ho, a la Fig. 6.19 es mostren els valors de  $\tan \Psi$  i  $\cos \Delta$  en funció de  $\beta$  simulats a partir d'uns valors de les components del tensor dielèctric representatius de les mostres estudiades:

- El material simulat en el primer cas (veure la Fig. 6.19(a)) és biaxial amb  $\alpha = 0$ . S'observa la dependència amb l'angle  $P$  dels valors dels paràmetres el·lipsomètrics a cada posició de  $\beta$  excepte per a aquelles (on les línies es creuen) en què l'acoblament entre modes és nul ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$ , ...). Aquestes últimes són quatre per una volta completa de  $\beta$  coincidint amb les posicions on dues de les components del tensor òptic es troben dins del pla d'incidència.
- En el segon cas hem simulat un material uniaxial amb  $\alpha = 54.7^\circ$  (veure Fig. 6.19(b)). Les orientacions per les quals els paràmetres el·lipsomètrics són independents de  $P$  es redueixen a dues ( $90^\circ$  i  $270^\circ$ ). D'altra part es pot observar com per certs angles  $P$  l'anisotropia es manifesta de forma més acusada tant en el trencament de la simetria entorn de  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ , ... com de la periodicitat de  $180^\circ$ .

Per tant fins i tot en un cas d'anisotropia feble es pot buscar un angle del polaritzador pel qual es posi de manifest la natura anisòtropa del material

<sup>5</sup>En un sistema amb polaritzador giratori la posició de l'analitzador juga un paper simètric (Secc. 5.4.2), seleccionant aquest les components de la llum reflectida.

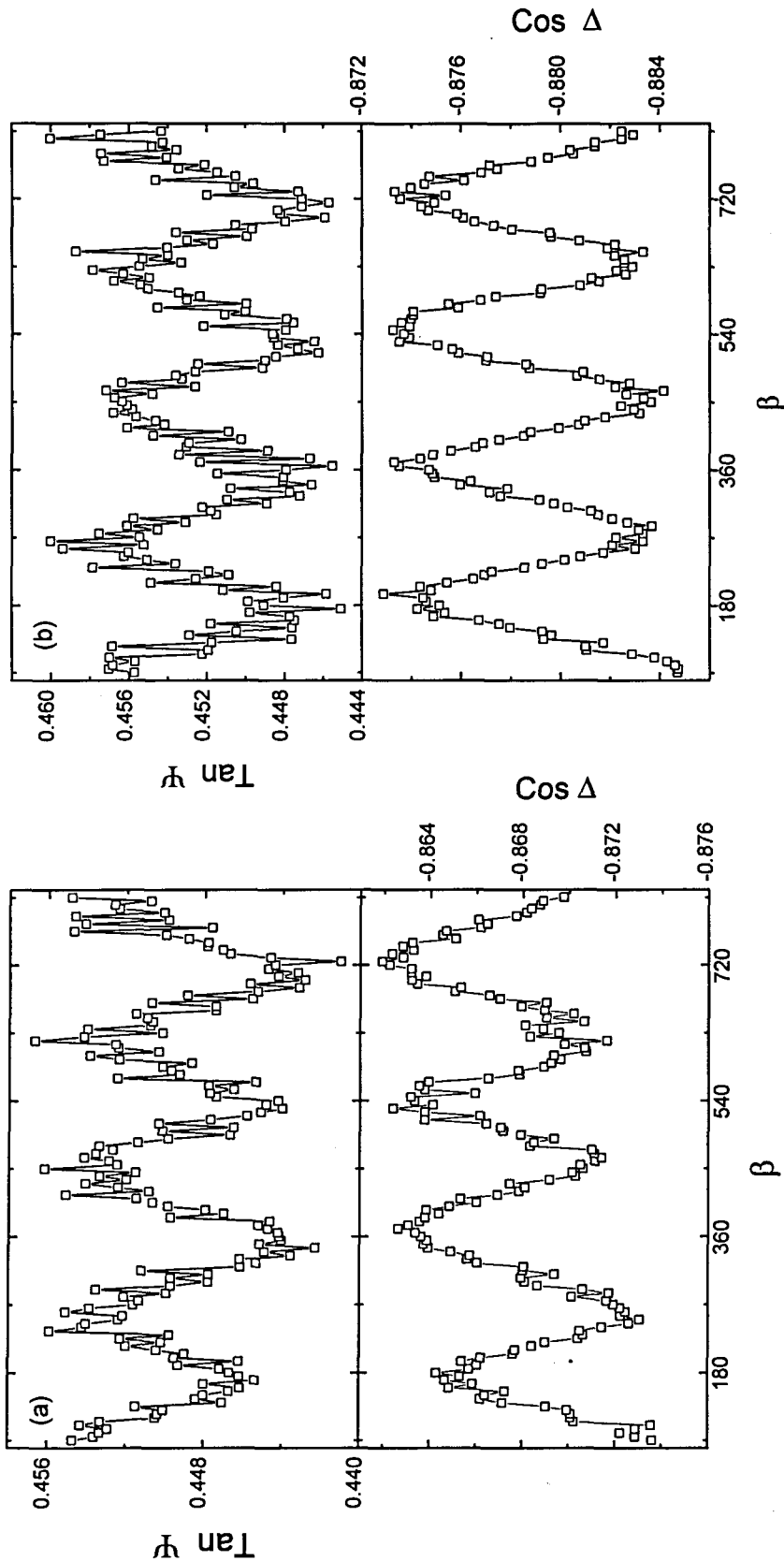


Fig. 6.17: Mesures dels paràmetres elipsomètrics en funció de l'angle d'azimut  $\beta$  obtingudes de les mostres: (a) amb 2° i (b) 5° de tilt del substrat, presentant dues variants ordenades. Les mesures s'han realitzat a 3.3 eV amb una incidència de 65° i amb l'analitzador situat a 30°.

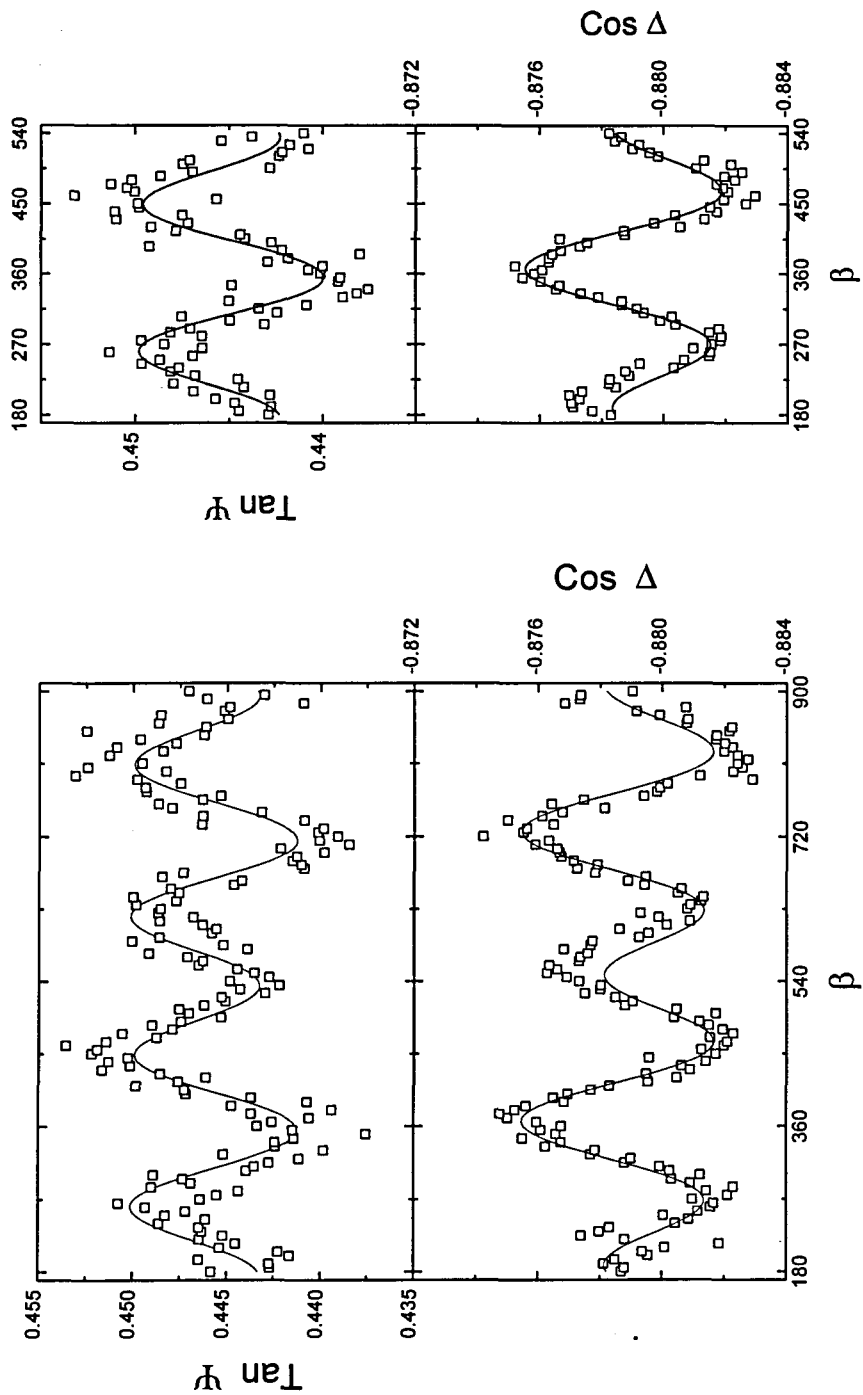


Fig. 6.18: Comparació de la mesura dels paràmetres el·lipsomètrics en funció de l'angle d'azimut  $\beta$  ( $\square$ ), obtinguda amb la mostra que presenta més grau d'ordre de tota la sèrie amb una sola variant, amb l'ajust al model teòric (-). Les mesures s'han realitzat amb diferent sensibilitat de detecció ((a) i (b)) per tal d'intentar millorar-ne la relació senyal-soroll, a 3.3 eV amb una incidència de 65° i amb l'analitzador situat a 30°.



i poder-ne determinar les components del tensor òptic i la seva orientació. A la pràctica ens trobem que en aquests casos el comportament singular de  $\tan \Psi$  i  $\cos \Delta$  es produeix per a angles molt petits pels quals la variació que es dóna a la  $\tan \Psi$  no compensa la disminució de precisió <sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup>Per tal de maximitzar la relació senyal-soroll és convenient situar el polaritzador el més proper possible de  $P = \Psi$  [89].

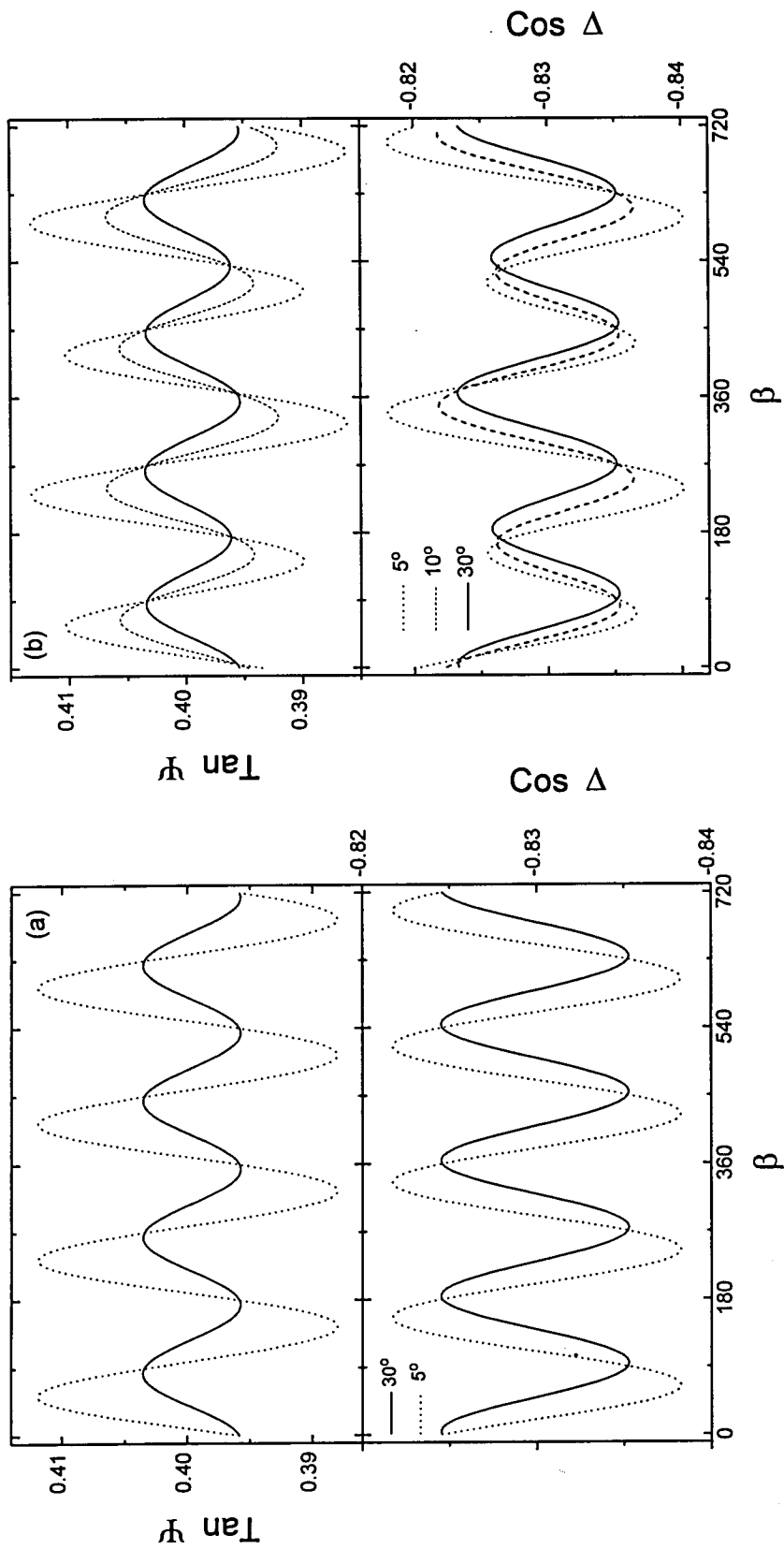


Fig. 6.19: Paràmetres el·lipsomètrics calculats en funció de  $\beta$  per un material: (a) biaxial amb  $\alpha = 0^\circ$  i (b) uniaxial amb  $\alpha = 54.7^\circ$  per diferents angles del polaritzador. L'angle d'incidència es de  $65^\circ$  en tots els casos.

## Capítol 7

# Modes polars en el compost ordenat

Els estudis sobre els efectes de l'ordenament s'han centrat sobretot en les propietats dels estats electrònics de manera que són pocs els treballs sobre les característiques associades a la dinàmica de xarxa. Amb tot, de la reducció de simetria de  $T_d$  a  $C_{3v}$  s'espera el plegament dels estats  $L(2L_1 + 2L_3)$  i  $\Gamma(2\Gamma_{15})$  zinc-blenda en els modes  $(4\Gamma_1 + 4\Gamma_3)$  CuPt en el centre de zona. Conseqüentment, n'hauria de resultar la modificació de l'espectre i les regles de selecció dels processos Raman de primer ordre.

L'espectre Raman de l'aliatge  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  mostra un comportament a dos modes, o sigui, que s'observa la presència de dos modes longitudinals òptics (LO) i dos modes transversals òptics (TO) en tot l'interval de composicions associats amb els respectius compostos constituents [90, 91]. Els estudis Raman realitzats anteriorment en el compost GaInP ordenat s'havien concentrat en el perfil dels pics tipus GaP i InP [25, 92, 93, 94]. En aquests es trobà una correlació entre l'energia del pic de fotoluminiscència i la relació b/a de la fondària de la vall entre els pics tipus GaP-LO i InP-LO (b) amb l'alçada del pic tipus InP-LO (a). L'aparició d'un pic entorn de  $207\text{ cm}^{-1}$  fou assenyalada per Suzuki *et al.* [25], els qual, l'assignen temptativament, al mode que prové del plegament de l'anàleg en l'estructura ZnS  $L_1(\text{LA})$ . Més recentment s'han observat desviacions respecte de les regles de selecció previstes per a un material amb simetria  $T_d$  [95, 96, 97]. A més Shina *et al.* [97] han mostrat que les diferències en els perfils de Raman ressonant per polaritzacions de la radiació incident al llarg de  $[110]$  i  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , permeten determinar el valor del trencament del màxim de la Bv. Uchida *et al.* [98] han observat la presència d'un pic en l'espectre Raman a  $352\text{ cm}^{-1}$  en GaInP ordenat i amb una concentració important d'impureses de Se ( $3\text{-}4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ). Aquest pic és absent en mostres desordenades i l'assignen temptativament a un mode de plasmó.

## 7.1 Vibracions de la xarxa en el centre de zona del GaInP<sub>2</sub>

La cella unitat de l'estructura CuPt està formada per quatre àtoms, de manera que es preveuen dotze fonons en el centre de zona. L'anàlisi de grups permet trobar les simetries que corresponen a aquests modes. Així doncs la descomposició en representacions irreduïbles del grup C<sub>3v</sub> que s'obté és la següent:

$$4\Gamma_1 + 4\Gamma_3 \quad (\text{o } 4A_1 + 4E) \quad (7.1)$$

Tres d'aquests modes són acústics ( $\Gamma_1 + \Gamma_3$ ), mentre que els restants nou són modes òptics ( $3\Gamma_1 + 3\Gamma_3$ ). Els modes de simetria  $\Gamma_1$  estan polaritzats al llarg de l'eix trigonal  $[1\bar{1}1]$ . Els de simetria  $\Gamma_3$ , en canvi, són parells de modes degenerats i polaritzats en el pla normal a  $[1\bar{1}1]$ .

Els resultats del càlcul dels fonons de centre de zona utilitzant un model de Keating amb dos sèries de paràmetres que tenen en compte les forces de *stretching* entre primers veïns, i les forces de *bending* entre enllaços adjacents indiquen el següent [99]:

- a) A la fase ordenada s'haurien de detectar dos modes nous  $\Gamma_1 + \Gamma_3$ , associats amb el plegament dels estats zinc-blenda  $L_1(LA)$  i  $L_3(TA)$ . El caràcter "L-acústic" dels modes es reflecteix en el fet que vibren cations en oposició de fase. L'energia que hom calcula per a aquests modes és aproximadament la mitjana de l'energia dels modes a la frontera de zona ( $L$ ) dels compostos constituents GaP i InP (veure la taula 7.1).
- b) Pel que fa als modes "òptics", es troben dos doblets,  $\Gamma_1 + \Gamma_3$  propers en energia als modes dels binaris constituents. En ambdós casos l'energia de les vibracions en el pla perpendicular a l'eix d'ordenament ( $\Gamma_3$ ) es preveuen més grans que els modes que vibren al llarg de  $[1\bar{1}1]$ . S'observa en el doblet  $\Gamma_1 + \Gamma_3$  energèticament superior, un caràcter "Γ-òptic" en vibrar parells anió-catió (GaP sobretot) en oposició de fase. Així doncs aquest parell de modes prové del trencament de l'estat  $\Gamma_{15}$  que es preveu entorn dels 20cm<sup>-1</sup>. En canvi el caràcter que s'observa pel parell de modes energèticament inferior és "L-òptic" ja que vibra sobretot la subxarxa d'anions i en oposició de fase. Aquest parell prové doncs en gran mesura del plegament de la branca  $L$  òptica. L'acoblament entre les branques "òptiques" amb la mateixa simetria degut a la seva proximitat, dóna lloc a que la separació en energia dels modes  $\Gamma_1 + \Gamma_3$  inferiors (entorn de 10cm<sup>-1</sup>) sigui força més reduïda que la dels seus anàlegs  $L_1(LO)$  i  $L_3(TO)$  (la mitjana dels binaris GaP i InP és d'uns 30cm<sup>-1</sup>). En el model no s'han tingut en compte les interaccions

	GaP	InP	(GaIn)P		GaInP <sub>2</sub>
	mode (cm <sup>-1</sup> )				mode (cm <sup>-1</sup> )
$\Gamma_{15}$	390	313	349	$\Gamma_3$	378
$L_3$	376	306	336	$\Gamma_1$	359
$L_1$	332	283	307	$\Gamma_3$	315
				$\Gamma_1$	305
$L_1$	204	135	164	$\Gamma_1$	162
$L_3$	76	48	60	$\Gamma_3$	61

Taula 7.1: Càlcul teòric de les freqüències dels fonons en: els binaris GaP i InP, cristall virtual (GaIn)P i en el compost ordenat GaInP<sub>2</sub>; d'acord amb la ref. [].

Coulombianes de llarg abast, de manera que no s'obtenen els efectes de trencament TO-LO.

## 7.2 Resultats experimentals

Hem emprat l'espectroscòpia Raman per tal d'estudiar els efectes de l'ordenament espontani en els modes polars del centre de zona. Els resultats que presentem s'han obtingut amb la sèrie de mostres crescudes a la Universitat de Stuttgart, les quals presenten dues característiques importants pel tipus de mesura que es porta a terme: d'una banda, la inclinació respecte el pla (001) és en tots els casos la mateixa, de l'altra banda, els dominis ordenats creixen en una sola de les variants i la seva extensió és molt més gran que en el cas en què les dues variants hi són presents.

Les mesures de dispersió Raman s'han portat a terme a temperatura ambient, utilitzant com a excitació la línia 5145 Å (en alguns casos també s'ha emprat la 5017 Å) d'un làser Ar<sup>+</sup> i amb una potència sobre la mostra de 250 mW. La llum dispersada per la mostra s'analitzava amb un triple monocromador amb detecció per un fotomultiplicador per comptatge de fotons. La configuració emprada era la d'incidència amb angle de Brewster que degut a l'elevat índex de refracció que presenten els materials estudiats era gairebé de retrodispersió (*backscattering*). S'han portat a terme mesures complementàries en geometria de *backscattering* emprant un monocromador senzill, equipat amb detectors CCD. En aquest cas la llum es focalitzava i collectava utilitzant un microscopi d'objectiu ×100; la potència sobre la mostra era de 5 mW.

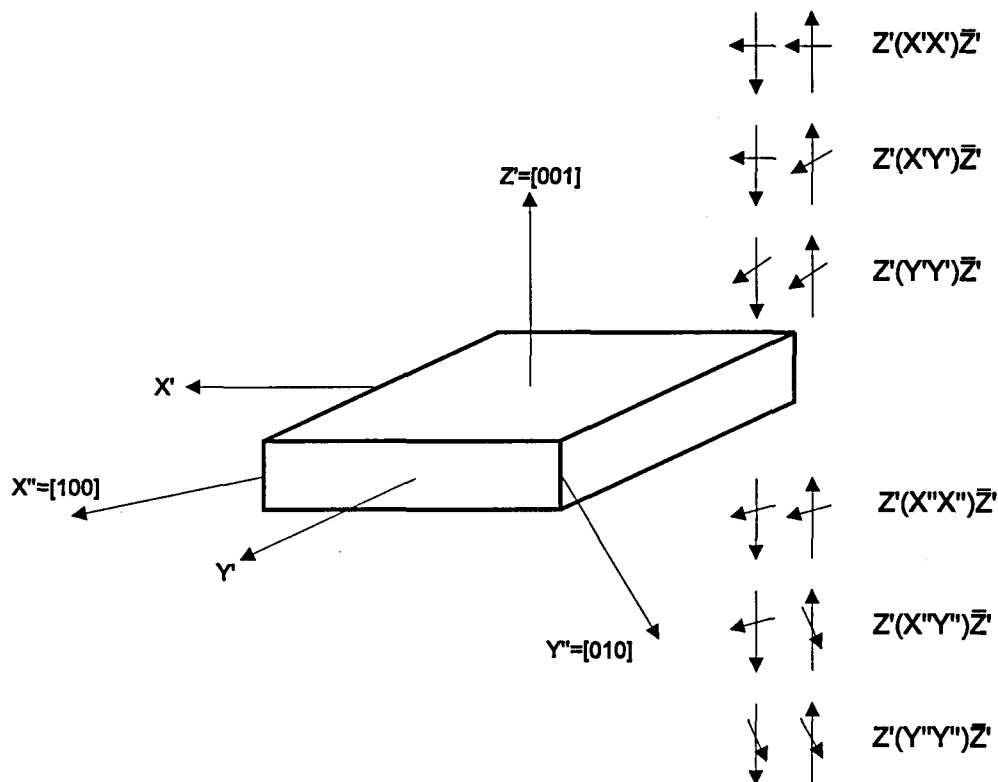


Figura 7.1: Esquema de les diferents geometries utilitzades en les mesures Raman.

Totes les mesures es portaren a terme sobre la cara (001), de manera que la direcció de propagació dels fonons,  $\vec{q}$ , es troba sempre continguda en el pla  $XZ$ . La llum incident i reflectida es polaritzava en una de les següents direccions:  $X' = [1\bar{1}0]$  continguda en el pla definit per les direccions de creixement i ordre;  $Y' = [110]$  perpendicular al pla anterior;  $X'' = [100]$  i  $Y'' = [010]$ ; tal i com s'indica a la Fig. 7.1.

Per tal de fer més clar l'anàlisi dels resultats obtinguts, és convenient de considerar per separat els modes observats a altes freqüències i els modes de baixes freqüències.

## Modes a altes freqüències

A la Fig. 7.2 es poden observar els espectres obtinguts de les mostres MM984b i M1110a en la configuració  $Z'(X'X')\bar{Z}'$ . Les estructures que s'observen en l'espectre de la mostra que presenta menor grau d'ordre (MM-984b) es corresponen als atribuïts a l'aliatge desordenat. El pic situat a  $360\text{ cm}^{-1}$  correspon al mode LO tipus InP, mentre que l'estructura ampla que es troba entorn de  $330\text{ cm}^{-1}$  prové del mode TO tipus InP. Aquest darrer mode està prohibit en geometria de *backscattering* en una superfície (100) d'un cristall amb estructura zinc-blenda, però apareix a l'espectre degut al relaxament de la regla de conservació del moment causada per efecte de l'aliatge. Pel que fa a la mostra que presenta un major grau d'ordre (M1110a), s'observen els següents trets característics: d'una banda es detecta el desplaçament del mode LO tipus GaP d'uns  $1.5\text{ cm}^{-1}$ , d'altra banda, a la regió situada entre  $360\text{ cm}^{-1}$  i  $375\text{ cm}^{-1}$ , remarcuem una gran diferència en la relació (b/a) entre aquesta mostra i la més desordenada, i finalment, es té la presència d'un pic a  $352\text{ cm}^{-1}$  no observat en la mostra MM984b.

Donat que no s'observen canvis clars en el mode TO tipus InP, excepte que el perfil es fa més afilat (veure la Fig. 7.2), concentrarem l'atenció en la regió espectral entre  $340\text{ cm}^{-1}$  i  $400\text{ cm}^{-1}$ . A la Fig 7.3 presentem els espectres Raman de tota la sèrie de mostres, realitzats amb les configuracions de dispersió  $Z'(X'X')\bar{Z}'$  i  $Z'(Y'Y')\bar{Z}'$ . El pic a  $352\text{ cm}^{-1}$  és absent a la mostra amb menor grau d'ordre per les dues configuracions. Per  $Z'(X'X')\bar{Z}'$ , a mesura que el grau d'ordre augmenta, el nou pic es va fent més visible incrementant la seva intensitat. Per la configuració  $Z'(Y'Y')\bar{Z}'$ , la nova estructura gairebé s'extingeix i apareix només com una espatlla en les mostres amb més grau d'ordre.

A la Fig. 7.4 es mostren els espectres obtinguts amb la mostra M1110a en tres configuracions de dispersió diferents:  $Z'(X'Y')\bar{Z}'$ ,  $Z'(X''X'')\bar{Z}'$  i  $Z'(X''Y'')\bar{Z}'$ . Per la polarització creuada ( $X'Y'$ ) totes les línies Raman desapareixen. En les polaritzacions ( $X''X''$ ) i ( $X''Y''$ ), en canvi, el pic situat a  $352\text{ cm}^{-1}$  s'observa clarament en tot dos espectres. Els espectres registrats amb les polaritzacions ( $X''X''$ ) i ( $X''Y''$ ) estan normalitzats, a la Fig. 7.4, al mateix fonó LO tipus GaP. Remarcuem que la intensitat del mode LO tipus GaP per la configuració paral·lela ( $X''X''$ ), per la qual la dispersió Raman de primer ordre pels modes LO és prohibida en els cristalls amb estructura ZnS, és al voltant de a sis vegades menor que la polarització creuada ( $X''Y''$ ), configuració per la qual la dispersió pels modes LO és permesa en el grup de simetria  $T_d$ . El senyal Raman a  $352\text{ cm}^{-1}$ , en canvi, només és tres vegades menor en intensitat per la polarització paral·lela. Aquest comportament suggereix en certa manera que aquest mode presenta una desviació respecte

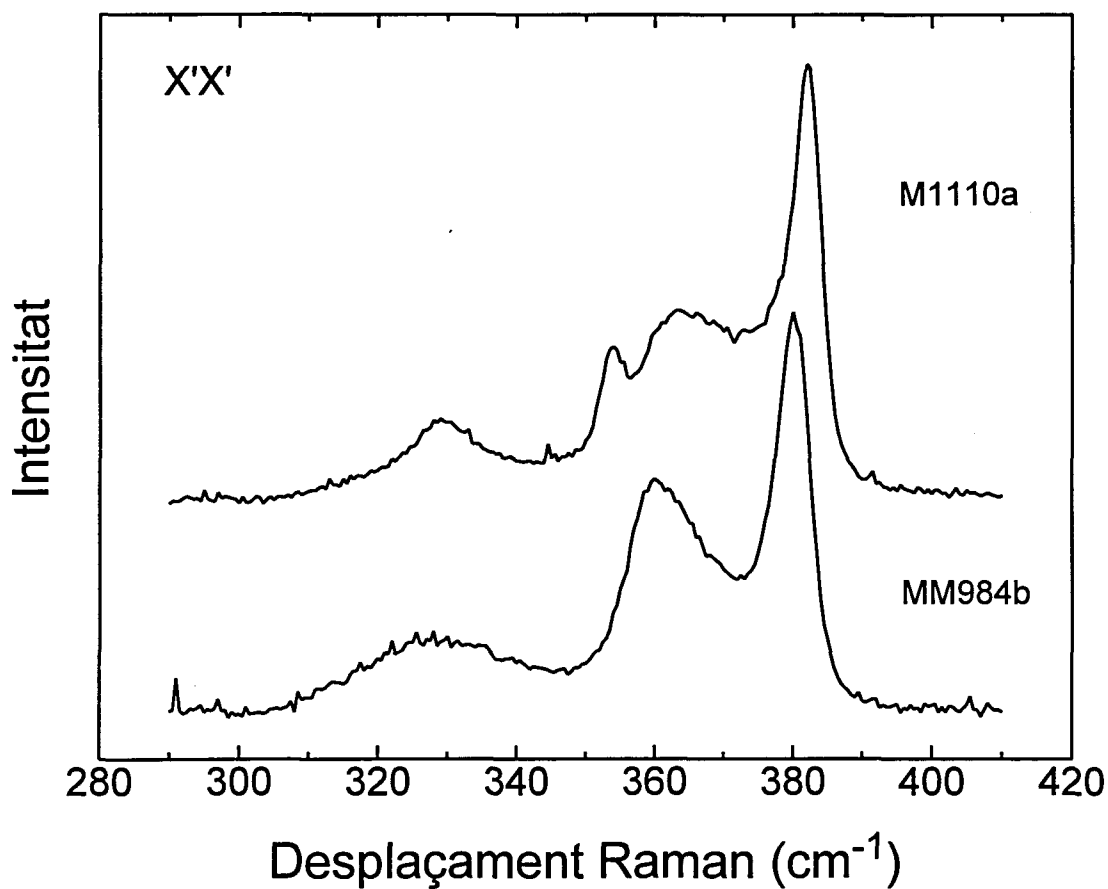


Figura 7.2: Espectres Raman de les mostres MM984b ( $T_c=780^\circ\text{C}$ ) i M1110a ( $T_c=690^\circ\text{C}$ ) a la regió que en el text denominem com d'altres freqüències. La configuració de dispersió en ambdós casos és la que s'indica a la figura.



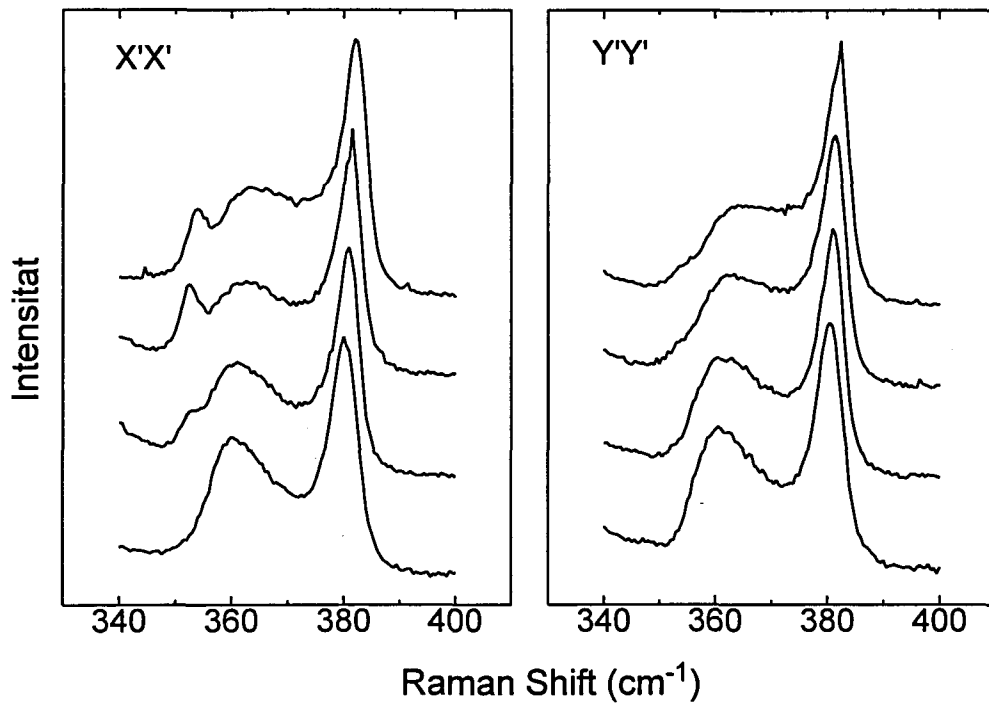


Figura 7.3: Espectres Raman de tota la sèrie de mostres amb una sola variant ordenada realitzats amb dues configuracions de dispersió diferents.

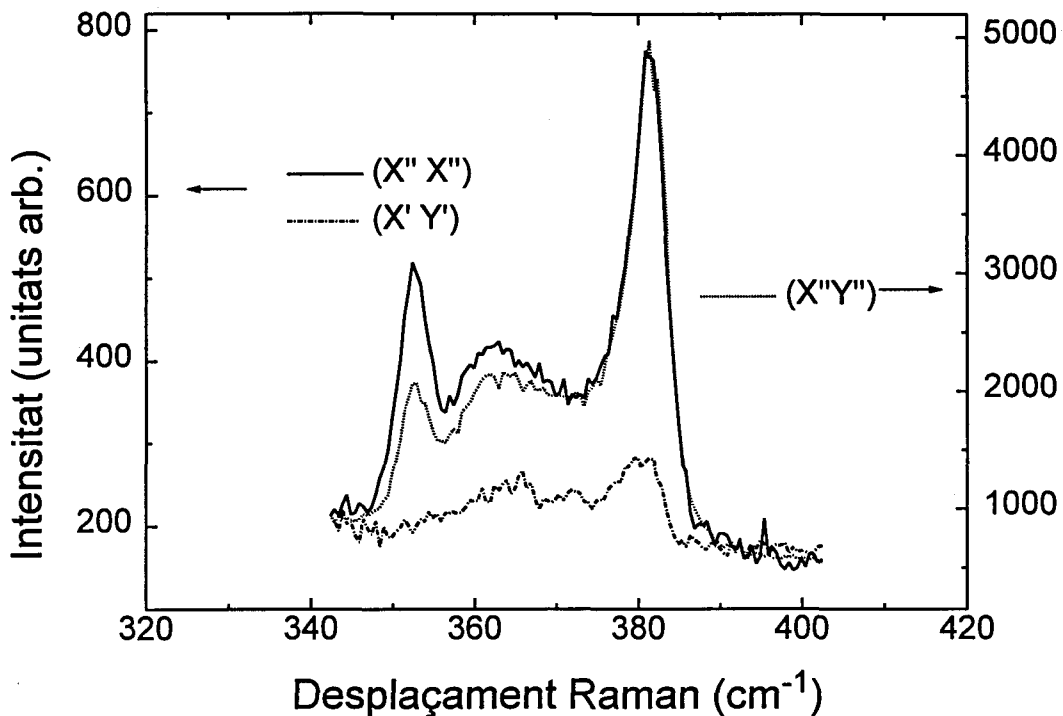


Figura 7.4: Espectres Raman de la mostra més ordenada (M1110a) amb tres configuracions de polarització diferents. Els espectres ( $X''X''$ ) i ( $Y''Y''$ ) s'han normalitzat a la mateixa intensitat del fonó LO tipus GaP.

les regles de selecció esperades pel grup  $T_d$ .

Dels anteriors resultats podem extreure les següents conclusions respecte del comportament del mode a  $352\text{ cm}^{-1}$ : en primer lloc, presenta unes regles de selecció específiques que no coincideixen amb les del grup  $T_d$ . En segon lloc, la seva intensitat augmenta a mesura que el grau d'ordenament és més gran i finalment, la seva freqüència no sembla dependre d'una manera important amb  $\eta$ . El fet que aquest mode s'observi en epilayers no dopats i que la seva intensitat estigui correlacionada amb el paràmetre d'ordre a la mostra, ens indueix a assignar aquest mode a una vibració de la xarxa i no a una excitació electrònica com suggeriren Uchida *et al* [98].

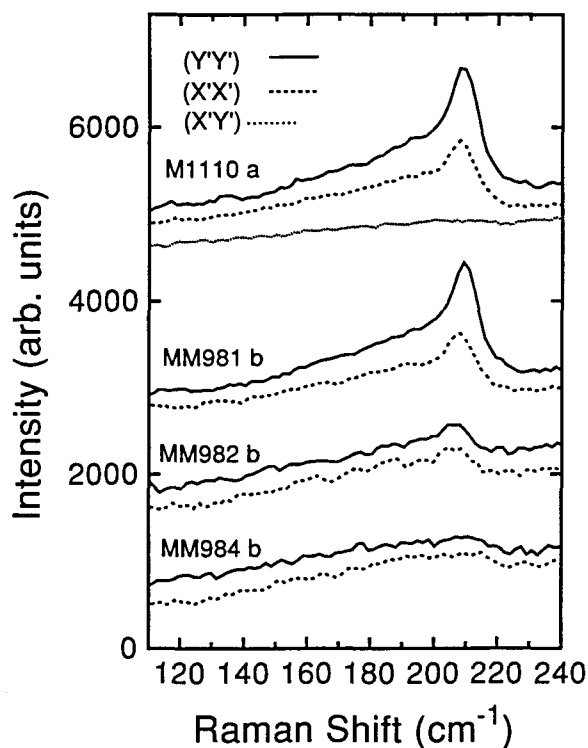


Figura 7.5: Espectres Raman a la regió de baixes freqüències de tota la sèrie amb dues configuracions de polarització diferents.

### Modes a baixa freqüència

A la Fig. 7.5 es mostra l'espectre Raman de tota la sèrie de mostres en l'interval de freqüències de  $110 \text{ cm}^{-1}$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$ . L'estructura que s'observa entre  $140 \text{ cm}^{-1}$  i  $200 \text{ cm}^{-1}$  s'associa als modes longitudinals acústics de frontera de zona activats pel desordre (DALA) [103, 104]. A l'extrem superior d'aquesta estructura, entorn de  $205 \text{ cm}^{-1}$  es detecta un senyal Raman la intensitat del qual augmenta en incrementar-se el paràmetre d'ordre. Com es pot observar a la Fig. 7.5, el pic a  $205 \text{ cm}^{-1}$  s'observa amb les polaritzacions (X'X') i (Y'Y') amb diferent intensitat, i s'extingeix amb les polaritzacions creuades.

Els espectres Raman de les mostres més ordenada (MM1110a) i més desordenada (MM984b) a l'interval de freqüències entre  $40 \text{ cm}^{-1}$  i  $125 \text{ cm}^{-1}$

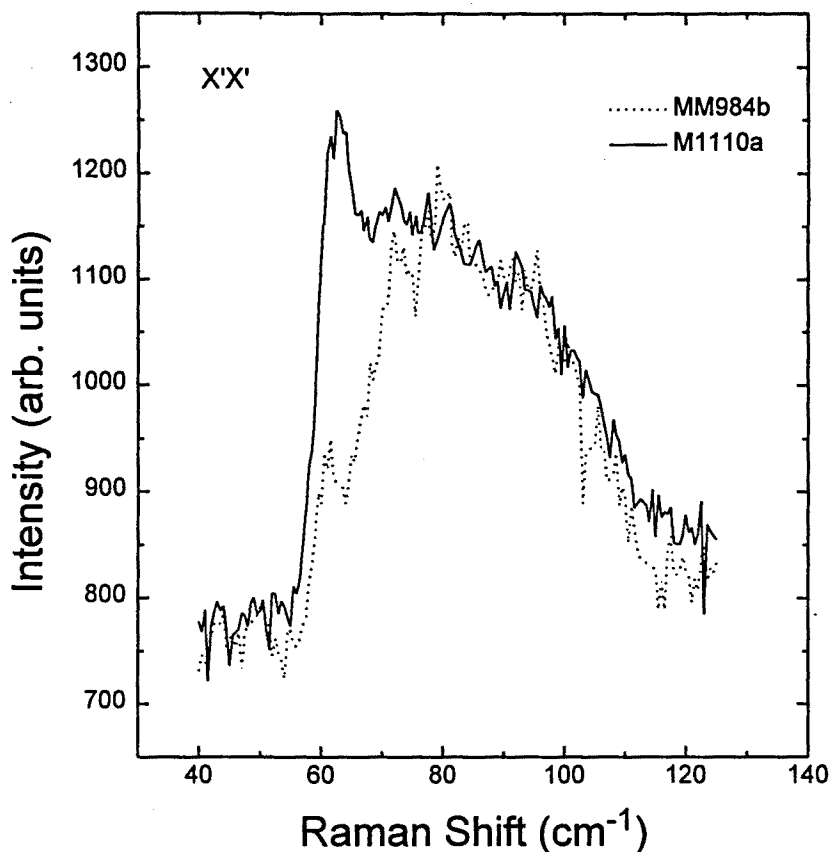


Figura 7.6: Espectres Raman a la regió de baixes freqüències de les mostres M1110a i MM984b amb dos configuracions de polarització diferents.

es mostren a la Fig. 7.6. A més de l'estructura associada als modes transversals acústics de frontera de zona activats pel desordre (DATA) que es detecta entre  $65 \text{ cm}^{-1}$  i  $110 \text{ cm}^{-1}$ , s'observa a l'extrem inferior d'aquesta, entorn de  $62 \text{ cm}^{-1}$ , l'aparició en la mostra més ordenada d'un nou senyal Raman. Aquest senyal és present tant en les configuracions paral·leles ( $X'X'$ ) i ( $Y'Y'$ ) com en les creuades.

### 7.3 Tensors Raman en el grup $C_{3v}$

Un fonó pot participar en un procés Raman de primer ordre si i només si la seva representació irreduïble és la mateixa que una de les representacions irreduïbles que s'obtenen de la reducció del tensor de polaritzabilitat. Fixada

l'orientació (Fig. 2.7) dels eixos respecte de l'eix de rotació i dels plans de simetria del grup puntual i, consegüentment, fixada la forma de les matrius de les operacions de simetria en cadascuna de les representacions irreduïbles (Eqs. 2.8 i 2.9), podem obtenir la forma dels tensors Raman corresponents a aquestes representacions.

$$P_n^{(i)} = \sum_m R^{-1} P_m^i D_{mm}^i(R) \quad (7.2)$$

1) Matrius associades a  $\Gamma_1$ :

La representació irreduïble  $\Gamma_1$  és no degenerada de manera que li correspon una sola matriu Raman. A més  $\Gamma_1$  té com a base  $Z$  de manera que

$$P_n^{\Gamma_1} = P_z^{\Gamma_1}$$

Prenem la matriu  $3 \times 3$  de la forma:

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix}$$

Com que les matrius de les operacions de simetria en la representació  $\Gamma_1$  son d'una dimensió i en totes elles l'únic element val 1

$$D_{11}^{\Gamma_1}(R) = 1, \forall R$$

es té que

$$P_z^{\Gamma_1} = R^{-1} P_z^{\Gamma_1} R$$

- Prenem  $R = \sigma_1$

$$\begin{aligned} R_{\sigma_1}^{-1} P_z^{\Gamma_1} R_{\sigma_1} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & -b & c \\ d & -e & f \\ g & -h & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & -b & c \\ -d & -e & -f \\ g & -h & i \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Igualant les matrius

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & -b & c \\ -d & -e & -f \\ g & -h & i \end{pmatrix}$$

obtenim les relacions

$$b = d = f = h = 0$$

de manera que  $P_z^{\Gamma_1}$  queda de la forma

$$P_z^{\Gamma_1} = \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & e & 0 \\ g & 0 & i \end{pmatrix}$$

- Prenem  $R = \sigma_2$

$$\begin{aligned} R_{\sigma_2}^{-1} P_z^{\Gamma_1} R_{\sigma_2} &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & e & 0 \\ g & 0 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}a & c \\ \frac{\sqrt{3}}{2}e & \frac{e}{2} & 0 \\ -\frac{g}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}g & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a}{4} + \frac{3}{4}e & -\frac{\sqrt{3}}{4}a + \frac{\sqrt{3}}{4}e & -\frac{c}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}a + \frac{\sqrt{3}}{4}e & \frac{3}{4}a + \frac{1}{4}e & \frac{\sqrt{3}}{2}c \\ -\frac{g}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}g & i \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Igualant les matrius

$$\begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & e & 0 \\ g & 0 & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a}{4} + \frac{3}{4}e & -\frac{\sqrt{3}}{4}a + \frac{\sqrt{3}}{4}e & -\frac{c}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}a + \frac{\sqrt{3}}{4}e & \frac{3}{4}a + \frac{1}{4}e & \frac{\sqrt{3}}{2}c \\ -\frac{g}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}g & i \end{pmatrix}$$

s'obtenen les relacions entre els termes

$$c = g = 0 \quad i \quad a = e$$

de manera que finalment la matriu Raman de la representació irreduïble  $\Gamma_1$  té la forma

$$P_z^{\Gamma_1} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

havent fet el canvi  $i \rightarrow b$ .

2) Matrius associades a  $\Gamma_3$ :

La representació irreduïble  $\Gamma_3$  és dues vegades degenerada, en la base  $(X, Y)$  tindrem dues matrius de polaritzabilitat

$$P_x^{\Gamma_3}, P_y^{\Gamma_3}$$

Agafem les matrius de la forma

$$P_x^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix}, \quad P_y^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} a' & b' & c' \\ d' & e' & f' \\ g' & h' & i' \end{pmatrix}$$

- Prenem  $R = \sigma_1$ . De l'Eq. 7.2 tenim per  $P_x^{\Gamma_3}$ :

$$P_x^{\Gamma_3} = R_{\sigma_1}^{-1} P_x^{\Gamma_3} R_{\sigma_1} D_{xx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1}) + R_{\sigma_1}^{-1} P_y^{\Gamma_3} R_{\sigma_1} D_{yx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1})$$

donat que

$$D_{xx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1}) = 1, D_{yx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1}) = 0$$

es té

$$P_x^{\Gamma_3} = R_{\sigma_1}^{-1} P_x^{\Gamma_3} R_{\sigma_1}$$

que dóna

$$P_x^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & e & 0 \\ g & 0 & i \end{pmatrix}$$

Per  $P_y^{\Gamma_3}$ , a partir de l'Eq. 7.2

$$P_y^{\Gamma_3} = R_{\sigma_1}^{-1} P_y^{\Gamma_3} R_{\sigma_1} D_{yy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1}) + R_{\sigma_1}^{-1} P_x^{\Gamma_3} R_{\sigma_1} D_{xy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1})$$

però,

$$D_{yy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1}) = -1, D_{xy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_1}) = 0$$

per tant,

$$P_y^{\Gamma_3} = R_{\sigma_1}^{-1} P_y^{\Gamma_3} R_{\sigma_1}$$

que dóna

$$P_y^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} 0 & b' & 0 \\ d' & 0 & f' \\ 0 & h' & 0 \end{pmatrix}$$

- Prenem  $R = \sigma_2$ .

$$P_x^{\Gamma_3} = R_{\sigma_2}^{-1} P_x^{\Gamma_3} R_{\sigma_2} D_{xx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2}) + R_{\sigma_2}^{-1} P_y^{\Gamma_3} R_{\sigma_2} D_{yx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2})$$

$$P_y^{\Gamma_3} = R_{\sigma_2}^{-1} P_x^{\Gamma_3} R_{\sigma_2} D_{xy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2}) + R_{\sigma_2}^{-1} P_y^{\Gamma_3} R_{\sigma_2} D_{yy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2})$$

però,

$$\begin{aligned} D_{xy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2}) &= D_{yx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \\ D_{xx}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2}) &= -D_{yy}^{\Gamma_3}(R_{\sigma_2}) = -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

per tant,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & e & 0 \\ g & 0 & i \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{8}(a+3e) & -\frac{\sqrt{3}}{8}(-a+e) & \frac{1}{4}c \\ \frac{\sqrt{3}}{8}(a-e) & -\frac{1}{8}(3a+e) & -\frac{\sqrt{3}}{4}c \\ \frac{1}{4}g & -\frac{\sqrt{3}}{4}g & -\frac{1}{2}i \end{pmatrix} - \\ &- \begin{pmatrix} \frac{3}{8}(b'+d') & \frac{\sqrt{3}}{8}(b'-3d') & -\frac{3}{4}f' \\ \frac{\sqrt{3}}{8}(-3b'+d') & -\frac{3}{8}(b'+d') & -\frac{\sqrt{3}}{4}f' \\ \frac{3}{4}h' & \frac{\sqrt{3}}{4h'} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & e & 0 \\ g & 0 & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{8}(-a - 3e - 3b' - 3d') & \frac{\sqrt{3}}{8}(a - e - b' + 3d') & \frac{1}{4}(c + 3f') \\ \frac{\sqrt{3}}{8}(a - e + 3b' - d') & -\frac{1}{8}(-3a - e + 3b' + 3d') & -\frac{\sqrt{3}}{4}(c - f') \\ \frac{1}{4}(g + 3h') & -\frac{\sqrt{3}}{4}(g - h') & -\frac{1}{2}i \end{pmatrix}$$

de l'anterior igualtat n'obtenim les següents equivalències,

$$b' = d' = -a = e$$

i les matrius queden de la forma

$$P_x^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & -a & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix}, P_y^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} 0 & -a & 0 \\ -a & 0 & c \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix}$$

Per tal d'evitar confusions amb els paràmetres del tensor de l'Eq. 7.3 fem el canvi

$$\begin{aligned} a &\longrightarrow c \\ g &\longrightarrow d \\ c &\longrightarrow f \end{aligned}$$

i en resulta:

$$P_x^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} c & 0 & f \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, P_y^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & f \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

Els tensors Raman, estrictament, només són simètrics en el cas que es pugui negligir la freqüència del fonó en comparació amb la freqüència de la radiació. Per a aquest cas i amb els eixos  $X, Y$  i  $Z$  escollits com  $Z = [1\bar{1}1] \parallel C_3, X = [\bar{1}12] \parallel \sigma_v$  i  $Y = [\bar{1}\bar{1}0]$ , de les Eqs. 7.3 i 7.4 tenim,

$$P_z^{\Gamma_1} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, P_x^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, P_y^{\Gamma_3} = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

## 7.4 Dispersió Raman en un cristall uniaxial ( $C_{3v}$ )

La freqüència d'un fonó òptic polar, actiu Raman i infraroig, es trenca en una component longitudinal (LO) i una component transversal (TO) degut al camp elèctric associat amb el fonó longitudinal. El camp elèctric endureix la constant de força del fonó de manera que la freqüència del mode LO



augmenta respecte la del mode TO. La relació de Lyddane-Sachs-Teller entre els dos modes s'expressa com

$$\omega_{LO} = \omega_{TO} \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.6)$$

En cristalls de simetria cúbica amb un trencament LO-TO important, els espectres Raman de primer ordre consisteixen de dos pics, un a la freqüència del mode LO i l'altre a la freqüència del mode TO dues vegades degenerat.

En cristalls uniaxials, la situació és força més complicada pel fet que es fa necessari de considerar, de manera simultània, dues forces independents: les forces electrostàtiques de llarg abast responsables del trencament LO-TO, i les forces interatòmiques de curt abast, les quals exhibeixen l'anisotropia de les constants de força [100, 101, 102]. Si la direcció de propagació en un cristall trigonal és al llarg d'un dels eixos principals  $X$ ,  $Y$ , o  $Z$  (on  $Z$  coincideix amb l'eix trigonal) només s'observaran fonons longitudinals purs i transversals purs amb una simetria ben definida. A la taula 7.2 es donen els diferents tipus de fonons que es poden trobar per cada propagació al llarg dels diferents eixos principals. Per un vector d'ones  $\vec{q}$  paral·lel a l'eix  $Z$ , els modes  $\Gamma_3$  són transversals amb una freqüència comuna  $\omega_{TO}^\perp$ , mentre que el mode  $\Gamma_1$  és longitudinal amb una freqüència  $\omega_{LO}^\parallel$ . De forma similar, per  $\vec{q}$  perpendicular a l'eix  $Z$ , el mode  $\Gamma_1$  és transversal amb una freqüència  $\omega_{TO}^\parallel$ , un dels modes  $\Gamma_3$  és transversal amb una freqüència  $\omega_{TO}^\perp$  i l'altre mode  $\Gamma_3$  és longitudinal amb una freqüència  $\omega_{LO}^\perp$ . Un aspecte important que s'extreu de la taula 7.2 és que es poden escriure relacions independents de Lyddane-Sachs-Teller per les direccions ordinària i extraordinària. Per la direcció ordinària tenim

$$\omega_{LO}^\perp = \omega_{TO}^\perp \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.7)$$

i per la direcció extraordinària

$$\omega_{LO}^\parallel = \omega_{TO}^\parallel \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.8)$$

Per una direcció general de propagació (que no sigui al llarg d'un eix principal) la situació és més complicada ja que es tenen tres modes no degenerats:

- El mode denominat ordinari té el vector de desplaçament  $\vec{r}$  (paral·lel a la polarització  $\vec{\xi}^o$  a la Fig. 7.7(a)) perpendicular al pla format per l'eix principal  $Z$  i el vector d'ona  $\vec{q}$ . Per tant, es tracta d'un mode transversal pur (amb el vector camp elèctric nul) i tipus  $\Gamma_3$  de freqüència  $\omega_{TO}^\perp$  que es manté inalterada per qualsevol direcció de propagació.

	Polarització del fonó			
	$X(\Gamma_3)$	$Y(\Gamma_3)$	$Z(\Gamma_1)$	
Propagació	$X$	$\omega_{LO}^\perp$	$\omega_{TO}^\perp$	$\omega_{TO}^\parallel$
del	$Y$	$\omega_{TO}^\perp$	$\omega_{LO}^\perp$	$\omega_{TO}^\parallel$
fonó	$Z$	$\omega_{TO}^\perp$	$\omega_{TO}^\perp$	$\omega_{LO}^\parallel$

Taula 7.2: Tipus de fonó possibles per les diferents direccions de propagació.

- Dos modes extraordinaris, amb el vector de desplaçament  $\vec{r}$  (paral·lel a  $\vec{\xi}_1^e$  i  $\vec{\xi}_2^e$  a la Fig. 7.7(a)) contingut en el pla format per  $Z$  i el vector d'ona  $\vec{q}$ . El vector camp elèctric que no és paral·lel al desplaçament de cap dels dos fonons, es troba al llarg del vector  $\vec{q}$  (quan  $q \gg \omega/c$ ). La freqüència d'aquests dos modes depèn de la direcció de propagació i el seu caràcter no és ni pur  $\Gamma_3$  o pur  $\Gamma_1$ , ni pur TO o pur LO.

Donada la competència entre els efectes deguts a les forces de llarg i curt abast, podem considerar dos casos extrems: cas I, en el qual les forces electrostàtiques dominen sobre l'anisotropia, i el cas II, pel qual les forces interatòmiques de curt abast són molt més grans que les forces electrostàtiques.

### Cas I (Fig. 7.7(b))

Donat que les forces electrostàtiques dominen sobre l'anisotropia, el trencament LO-TO ha de ser molt més gran que el trencament  $\Gamma_1 - \Gamma_3$ . Això implica que un dels modes extraordinaris passa a ser gairebé transversal pur ( $E \sim 0$  i  $\vec{\xi}_2^e$  gairebé perpendicular a  $\vec{q}$ ), mentre que l'altre mode extraordinari esdevé en bona part longitudinal pur ( $\vec{\xi}_1^e$  i  $\vec{q}$  gairebé colineals). Ambdós modes tenen caràcter  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  barrejat i les seves freqüències tenen un valor intermedi entre els valors dels modes  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  purs. Pel mode quasilongitudinal

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{LO}^{\parallel 2} \cos^2 \theta + \omega_{LO}^{\perp 2} \sin^2 \theta \quad (7.9)$$

mentre que pel mode quasitransversal

$$\omega_{TO}^2 = \omega_{TO}^{\parallel 2} \sin^2 \theta + \omega_{TO}^{\perp 2} \cos^2 \theta \quad (7.10)$$

### Cas II (Fig. 7.7(c))

Si les forces de curt abast dominen sobre les forces de llarg abast, llavors el trencament entre els modes  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  serà molt més gran que el trencament LO-TO. Això implica que els fonons mantindran el seu caràcter  $\Gamma_1$  o  $\Gamma_3$  independentment de la direcció de propagació. El caràcter LO o TO pur deixa

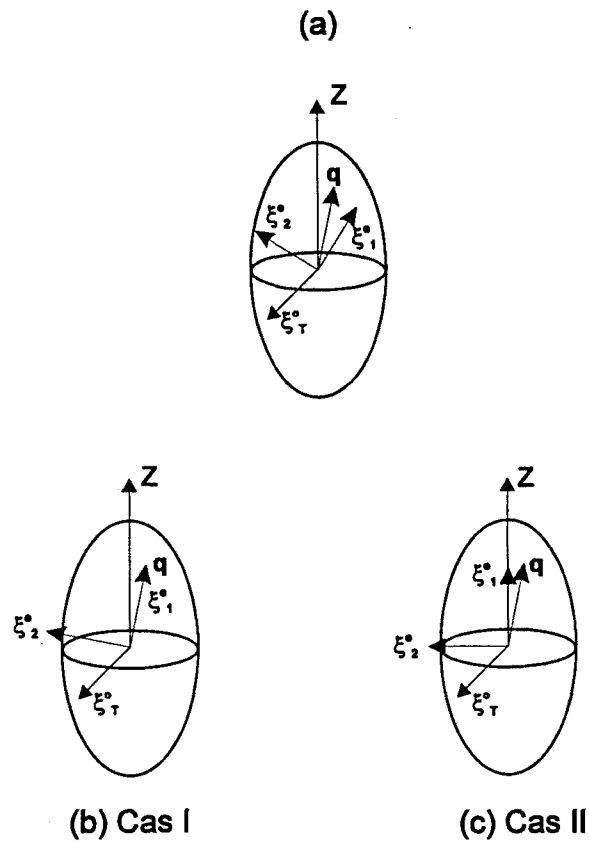


Figura 7.7: Direccions de propagació i de polarització dels modes de vibració extraordinari i ordinari en un cristall uniaxial pels casos: a)  $LO-TO \sim \Gamma_1 - \Gamma_3$ , b)  $LO-TO \gg \Gamma_1 - \Gamma_3$ , c)  $\Gamma_1 - \Gamma_3 \gg LO-TO$ .

d'existir. Un dels fonons passa a tenir la direcció de polarització gairebé paral·lela a  $Z$  (caràcter  $\Gamma_1$ ); la seva freqüència es troba entre les freqüències dels modes  $\Gamma_1$  amb caràcter TO pur i LO pur:

$$\omega_1^2 = \omega_{TO}^{\parallel 2} \sin^2 \theta + \omega_{LO}^{\parallel 2} \cos^2 \theta \quad (7.11)$$

Mentre que l'altre fonó té la direcció de polarització gairebé perpendicular a  $Z$ , per tant caràcter  $\Gamma_3$ . La seva freqüència es situarà doncs entre les freqüències dels modes  $\Gamma_3$  amb caràcter TO i LO pur:

$$\omega_2^2 = \omega_{TO}^{\perp 2} \cos^2 \theta + \omega_{LO}^{\perp 2} \sin^2 \theta \quad (7.12)$$

### 7.4.1 Eficiència de la dispersió Raman

Recapitulant, els fonons actius Raman poden ser no degenerats del tipus  $\Gamma_1$  corresponents a desplaçaments de la xarxa paral·lels a l'eix principal  $Z$ , o dues vegades degenerats, del tipus  $\Gamma_3$ , corresponents a desplaçaments perpendiculars a aquest eix. Les forces electrostàtiques, de llarg abast, trenquen la doble degeneració i barrejen els fonons de simetria  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$ , de manera que per una direcció de propagació qualsevol hi han tres tipus de fonons no degenerats, dos dels quals no tenen simetria pura  $\Gamma_1$  o  $\Gamma_3$ . Així doncs, totes tres matrius  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  (Eq. 7.5) contribueixen, en general, a l'eficiència de la dispersió Raman per dues de les tres branques de fonons. En un cristall uniaxial cal generalitzar l'equació de l'eficiència de la dispersió per tal de tenir en compte els dos tipus d'interacció electró-xarxa. Donat que el desplaçament  $\vec{r}$  (paral·lel a  $\vec{\xi}$ ), que controla la dispersió deguda al potencial de deformació, no és, en general, paral·lel al camp elèctric (paral·lel a  $\vec{q}$ ), que controla la dispersió polar, s'ha d'extendre l'expressió de l'eficiència de la dispersió en un cristall polar amb la inclusió de termes tant en  $\vec{r}$  com en  $\vec{E}$  a l'expansió de la polaritzabilitat.

Siguin  $\vec{e}_i$  i  $\vec{e}_s$  les direccions de polarització dels fotons incident i dispersat, respectivament. L'eficiència de la dispersió ve donada per:

$$S = \left\{ \sum_{\rho, \sigma, \tau} \vec{e}_i^\sigma R_{\sigma\rho}^\tau (\alpha \hat{\xi}^\tau + \beta \hat{q}^\tau) \vec{e}_s^\rho \right\}^2 \quad (7.13)$$

on  $\beta$  és proporcional a l'amplitud del camp elèctric  $|\vec{E}|$ . Per un cristall cúbic, en el que  $\hat{\xi}$  i  $\hat{q}$  són colineals per les vibracions longitudinals, l'eficiència és proporcional a  $(\alpha + \beta)^2$ . Per les vibracions transversals, en canvi, on  $\beta$  és nul·la, l'eficiència és proporcional a  $\alpha^2$ . Tant en el cas cúbic com en el cas uniaxial per una vibració transversal  $\beta$  és sempre nul·la.

Hem evaluat l'eficiència de la dispersió dels fonons en el cristall amb simetria  $C_{3v}$ , en la geometria que esquematitzem a la Fig. 7.1, tant en l'aproximació que hem denominat cas I com pel cas II. A grans trets, els resultats es resumeixen de la següent forma:

- En els dos casos els dos fonons extraordinaris estan permesos per les diferents polaritzacions paral·leles que es donen a la Fig. 7.1, amb diferent intensitat per cadascuna d'elles i segons el cas que s'estigui tractant. En canvi estaran prohibits si la polarització és creuada.
- El fonó ordinari està prohibit per les polaritzacions paral·leles ( $X'X'$ ) i ( $Y'Y'$ ) i permès per la polarització creuada ( $X'Y'$ ), per contra estarà permès per les polaritzacions paral·leles ( $X''X''$ ) i ( $Y''Y''$ ) i prohibit per la polarització creuada corresponent.
- En els modes extraordinaris l'expressió de l'eficiència sempre barreja components de les matrius  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$ , fins i tot quan s'evalua en l'aproximació donada pel cas II en què els modes tenen una simetria definida.
- Donat que el fonó ordinari pertany sempre a la representació  $\Gamma_3$  i és transversal pur, l'eficiència depèn únicament de les components de les matrius corresponents a aquesta representació.

A les taules 7.3 i 7.4 es donen les regles de selecció per les diferents configuracions de polarització evaluades en l'aproximació que hem denominat cas I. Explícitament, els termes són:

$$\begin{aligned}
 l &= (\alpha + \beta)^2 \left( \frac{a}{\sqrt{3}} - \frac{2c}{\sqrt{6}} \right)^2 \\
 m &= (\alpha + \beta)^2 \left( \frac{a}{3\sqrt{3}} - \frac{2b}{3\sqrt{3}} + \frac{2c}{3\sqrt{6}} - \frac{4d}{3\sqrt{3}} \right)^2 \\
 n &= (\alpha + \beta)^2 \left( \frac{2a}{\sqrt{6}} - \frac{c}{\sqrt{3}} \right)^2 \\
 p &= (\alpha + \beta)^2 \left( \frac{2a}{3\sqrt{6}} + \frac{4b}{3\sqrt{6}} + \frac{c}{3\sqrt{6}} - \frac{4d}{3\sqrt{6}} \right)^2 \\
 s &= \alpha^2 \left( \frac{c}{3\sqrt{3}} + \frac{2d}{\sqrt{6}} \right)^2
 \end{aligned}$$

A la taula 7.5 donem les regles de selecció pel cas II per les polaritzacions ( $X'X'$ ), ( $Y'Y'$ ) i ( $X'Y'$ ). A les expressions de l'eficiència dels modes extraordinaris només hem considerat els termes que corresponen a la simetria de cada mode ja que, estrictament, es té una barreja de les components de les matrius de  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$ . Per simplificar hem substituït  $\alpha + \beta/\sqrt{3}$  per  $\gamma$ .

	$Z'(X'X')Z'$	$Z'(Y'Y')Z'$	$Z'(X'Y')Z'$
$\vec{\xi}_1^e(\text{LO})$	$l$	$m$	$0$
$\vec{\xi}_2^e(\text{TO})$	$n$	$p$	$0$
$\vec{\xi}^o(\Gamma_3(\text{TO}))$	$0$	$0$	$s$

Taula 7.3: Eficiència de la dispersió Raman en el cas I per les configuracions de polarització  $(X'X')$ ,  $(Y'Y')$  i  $(X'Y')$ .

	$Z'(X''X'')Z'$ , $Z'(Y''Y'')Z'$	$Z'(X''Y'')Z'$
$\vec{\xi}_1^e(\text{LO})$	$l'$	$m'$
$\vec{\xi}_2^e(\text{TO})$	$n'$	$p'$
$\vec{\xi}^o(\Gamma_3(\text{TO}))$	$s$	

Taula 7.4: Eficiència de la dispersió Raman en el cas I per les configuracions de polarització  $(X''X'')$ ,  $(Y''Y'')$  i  $(X''Y'')$ .

	$Z'(X'X')Z'$	$Z'(Y'Y')Z'$	$Z'(X'Y')Z'$
$\vec{\xi}_1^e(\Gamma_1)$	$\gamma^2 a^2$	$\gamma^2 \left(\frac{a}{3} + \frac{2b}{3}\right)^2$	$0$
$\vec{\xi}_2^e(\Gamma_3)$	$\gamma^2 c^2$	$\gamma^2 \left(\frac{c}{3} - \frac{2\sqrt{2}d}{3}\right)^2$	$0$
$\vec{\xi}^o(\Gamma_3(\text{TO}))$	$0$	$0$	$s$

Taula 7.5: Eficiència de la dispersió Raman en el cas II per les configuracions de polarització  $(X'X')$ ,  $(Y'Y')$  i  $(X'Y')$ .

## 7.5 Discussió

La direcció de propagació,  $\vec{q}$ , dels fonons en una geometria de retrodispersió en una cara (001) no coincideix amb cap dels eixos principals  $X$ ,  $Y$ , o  $Z$  (de fet  $\vec{q}$  es troba en el pla  $XZ$ ). D'acord amb la teoria exposada breument a la secció anterior, tindrem dos modes que no tindran un caràcter purament  $\Gamma_1$  o  $\Gamma_3$ , si pertanyen al cas I, o bé no tindran un caràcter purament longitudinal o transversal, si pertanyen al cas II; essent el cas més general una situació intermitja entre aquestes dues. En qualsevol cas sempre es té un tercer mode amb simetria  $\Gamma_3$  pura i caràcter transversal pur. Per a més claredat, considerem novament la divisió entre modes d'alta energia i modes de baixa energia.

### Modes a altes freqüències

El model teòric preveu un trencament  $\Gamma_1$ - $\Gamma_3$  induït només pel camp cristallí (el model no té en compte les interaccions Coulombianes) d'uns  $20 \text{ cm}^{-1}$  pels modes tipus GaP, i de  $10 \text{ cm}^{-1}$  pels modes InP. Podem comparar el trencament induït pel camp cristallí en el compost completament ordenat amb el trencament LO-TO del compost desordenat si considerem que aquest últim, en primera aproximació, no varia de forma important amb l'ordenament. El trencament LO-TO per a cada mode del compost desordenat GaInP és de  $16 \text{ cm}^{-1}$  pels modes tipus GaP i de  $30 \text{ cm}^{-1}$  pels modes tipus InP. Així doncs, pels fonons de centre de zona d'alta energia el trencament induït per la interacció Coulombiana és força similar al trencament induït pel camp cristallí. Sembla justificat considerar que la fase ordenada presenta una situació imtermitja entre els dos casos extrems, de manera que per la direcció de propagació estudiada s'espera una forta barreja entre les simetries  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  i els caràcters longitudinal i transversal.

Donat que les mostres presenten ordre parcial, la relació entre les forces de curt i llarg abast en aquestes no serà la mateixa que en el cas que l'ordre sigui total. En el límit de desordre complet,  $\eta = 0$  l'aliatge presenta un comportament a dos modes amb un trencament LO-TO ben definit. En altres paraules, es pot considerar com un cristall "trigonal" amb els modes  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  degenerats. La degeneració  $\Gamma_1$ - $\Gamma_3$  es lleva en incrementar-se el grau d'ordre, i depenent de la propagació del fonó, es preveuen dispersions Raman entre  $\omega_{LO}(\Gamma_1)$  i  $\omega_{LO}(\Gamma_3)$ , i també, entre  $\omega_{TO}(\Gamma_1)$  i  $\omega_{TO}(\Gamma_3)$ . Això vol dir que s'espera un comportament de les vibracions del tipus GaP i del tipus InP, per un grau d'ordenament més aviat baix, com el que s'ha descrit per cas I. En el cas I, tal i com es pot veure a la taula 7.3, les dues vibracions extraordinàries, una amb caràcter LO, per tant amb  $\vec{\xi}$  i  $\vec{q}$  colineals amb  $[001]$ , i l'altra amb caràcter TO, així doncs amb  $\vec{\xi}$  paral·lel a  $[1\bar{1}0]$ , estan permeses

per les configuracions de polarització ( $X'X'$ ) i ( $Y'Y'$ ) i prohibides per la configuració creuada ( $Y'Y'$ ). El mode ordinari, amb  $\xi$  paral·lel a  $[110]$ , està prohibit per les polaritzacions paral·leles i permès per la polarització creuada (veure la taula 7.3).

Comparant amb els resultats experimentals, el mode observat a  $352\text{ cm}^{-1}$  l'identifiquem amb el mode LO amb barreja de simetries  $\Gamma_1$ - $\Gamma_3$  (mode LO extraordinari,  $\xi_1^e(\text{LO})$ ). Hom podria pensar que donat que tenen les mateixes regles de selecció, que aquest fonó podria tractar-se del mode TO extraordinari ( $\xi_1^e(\text{LO})$ ). Si fos així s'hauria de detectar un mode pròxim a  $352\text{ cm}^{-1}$  per la polarització creuada ( $X'Y'$ ), en contra del que mostren les mesures, donat que per un grau d'ordre baix, hom esperaria els dos modes TO (extraordinari i ordinari) propers en freqüència. Així doncs identifiquem el senyal Raman situat a  $352\text{ cm}^{-1}$  com el mode LO tipus InP a la fase ordenada ja que la seva freqüència és propera a la del mode LO tipus InP de l'aliatge desordenat.

Tal com hem assenyalat abans, el mode a  $330\text{ cm}^{-1}$  (que a l'aliatge desordenat s'identifica amb el fonó TO tipus InP) mostra un aflament del seu perfil en incrementar el grau d'ordre. Aquest efecte l'assignem de forma tentativa a l'aparició del mode TO corresponen al fonó situat a  $352\text{ cm}^{-1}$ .

### Modes a baixa freqüència

Tal i com hem dit, en el GaInP ordenat s'espera l'aparició de dos nous modes en el centre de zona amb simetria  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$ , associats respectivament amb el plegament de  $L$  a  $\Gamma$  de les branques  $L_1(\text{LA})$  i  $L_3(\text{TA})$ . El mode  $\Gamma_1$  que prové de la branca longitudinal acústica es preveu a energia més alta que el mode  $\Gamma_3$  que prové de la branca transversal acústica. En aquest cas el trencament entre  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_3$  és gran (entorn els  $100\text{ cm}^{-1}$ ), a més és de preveure un trencament LO-TO a cada mode amb un valor petit d'acord amb el comportament d'altres sistemes ordenats [105]. Conseqüentment, aquests modes pertanyen clarament al cas II en ser l'anisotropia molt més gran comparada amb les força electrostàtica de llarg abast.

Les regles de selecció pel cas II, que es donen a la taula 7.5, preveuen que el mode  $\Gamma_1$  estigui permès en el cas que la llum incident i dispersada siguin paral·leles, i que estigui prohibit per polaritzacions creuades. A més les polaritzacions ( $X'X'$ ) i ( $Y'Y'$ ) es preveuen amb diferent intensitat. El comportament del pic a  $205\text{ cm}^{-1}$  (Fig 7.5) està en acord amb el que es preveu pel mode  $\Gamma_1$ . Així doncs identifiquem aquest fonó com el mode òptic  $\Gamma_1$ , que està associat amb el plegament de la branca  $L_1(\text{LA})$ . La freqüència



mesurada es troba uns  $40 \text{ cm}^{-1}$  per sobre del valor donat pel model teòric.

D'acord amb les regles de selecció pel cas II (taula 7.5), els modes  $\Gamma_3$  estan permesos tant per polarització paral·lela com per polarització creuada. Per tant, considerant la seva freqüència i les seves regles de selecció, identifiquem el senyal Raman que apareix a  $60 \text{ cm}^{-1}$  7.6 com el mode òptic degenerat  $\Gamma_3$  associat al plegament de la branca  $L_3(\text{TA})$ .