

Este exemplar corresponde à redação final da Tese
defendida pelo aluno Pedro Augusto Matos Rodrigues
e aprovada pela comissão julgadora

Campinas 23 de junho de 1988

Fernando Cerdeira

ESPALHAMENTO RAMAN POR SEMICONDUTORES MESOSCÓPICOS

PEDRO AUGUSTO MATOS RODRIGUES

Orientador: Fernando Cerdeira

Trabalho apresentado ao Institu-
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campi-
nas, para a obtenção do grau de
Mestre em Ciências

Junho de 1988

Dedico este trabalho à
Lourdes e Dulce

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Fernando Cerdeira, pela orientação e estímulo neste trabalho e em minha formação profissional.

À profa. Hilda Cerdeira, pelas valiosas discussões e apoio, sem os quais a realização deste trabalho seria bem mais árdua.

À profa. Vólia Lemos, por suas opiniões e cooperação na realização da parte experimental deste trabalho.

Ao prof. Franco Decker, Márcia Fantini e aos outros membros do laboratório de células solares por sua cooperação no crescimento das amostras.

À profa. Iris Torriani, por seu auxílio na realização e análise das medidas de difração de raios-x.

À Dulce, por seu amor, indispensável em todas as fases deste trabalho.

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e também pelos bolos de coca-cola, idas à rodoviária, empréstimos nunca pagos...

Aos mineiros que juntamente comigo realizaram a travessia da Fernão Dias, pela amizade.

Ao Márcio, Rogério, Cristina, Ricardo e outras pessoas que tornaram Campinas uma cidade agradável.

Ao CNPq, FAPESP e UNICAMP pelo apoio financeiro.

os meus agradecimentos.

RÉSUMO

Nós desenvolvemos um modelo para o espectro Raman de semicondutores microcristalinos. Neste modelo o confinamento dos fonons tem dois efeitos: a) produz uma relaxação da lei de conservação do momento cristalino; b) limita as vibrações óticas permitidas àquelas que satisfaçam a condição de onda estacionária. Estas modificações em relação a um cristal macroscópico resultam em um espectro Raman composto de vários picos que é claramente distinto daquele de um cristal macroscópico mesmo no caso em que o tamanho dos microcristais não é constante em toda a amostra. Nossos resultados são utilizados para caracterizar amostras de CdSe microcristalino obtido por deposição química.

ABSTRACT

We developed a model for the Raman spectrum of small semiconductors crystallites. In this model phonon confinement has two effects: a) it produces a relaxation of the \vec{k} conservation rule; b) it limits the amount of allowed optical vibrations to those which obey the stationary wave condition. These modifications with respect to macroscopic crystal result in a Raman spectrum containing several peaks which is clearly distinguished from that of bulk materials even in the case where the crystallite size is not constant throughout the sample. Our results are used to characterize microcrystalline samples of CdSe obtained by chemical deposition.

INDICE

| | |
|--|----|
| Introdução..... | 1 |
| I - Teoria Quântica do Espalhamento Raman..... | 4 |
| A - Solução do Problema Não Perturbado..... | 5 |
| B - Hamiltoniano de Interação..... | 7 |
| B.1 - Interação Eletron Radiação..... | 8 |
| B.2 - Interação Eletron Fonon..... | 11 |
| C - Probabilidade de Transição..... | 14 |
| D - Semicondutores Macroscópicos..... | 21 |
| II - Modelo para a Forma de Linha do Espectro Raman de um Semi- condutor Mesoscópico..... | 25 |
| A - Forma de Linha do Espectro Raman de um Semicondutor Mesoscópico..... | 27 |
| A.1 - Hipóteses do Modelo..... | 27 |
| A.2 - Influência do Tamanho Finito na Conservação do Momento Cristalino e a Intensidade Raman..... | 29 |
| B - Resultados Numéricos do Modelo de Cálculo do Espalha- mento Raman por um Sistema Mesoscópico..... | 39 |
| B.1 - Resultados do Modelo para um Conjunto de SCMEs de Mesmo Tamanho..... | 42 |
| B.2 - Resultados do Modelo para um Conjunto de SCMEs com um Distribuição de Tamanhos..... | 46 |
| C - Resultados do Modelo Richter e Comparação com o Modelo RCC..... | 52 |
| III - Resultados Experimentais..... | 64 |
| A - Preparação das Amostras..... | 65 |

| | |
|---|----|
| B - Medidas de Difração de Raios-X..... | 67 |
| C - Formas de Linha e Medidas de Espectroscopia Raman..... | 70 |
| D - Aplicação dos Modelos RCC e RWL às Amostras de CdSe(CD) em pó..... | 74 |
| IV - Conclusões..... | 83 |
| Bibliografia..... | 85 |

INTRODUCAO

Este trabalho procura contribuir ao estudo de sistemas de baixa dimensionalidade. Recentemente tem-se demonstrado grande interesse nas propriedades físicas de estruturas artificiais bidimensionais também conhecidas como poços quânticos. Estas estruturas têm efeitos quânticos causados pelo confinamento de suas partículas em uma direção e conseqüentemente exibem propriedades que não são encontradas em materiais naturais. Parte do interesse neste tipo de material vem das aplicações tecnológicas que hoje acredita-se que tais estruturas possam ter. Uma vez que estas novas propriedades são consequência do confinamento das partículas em uma direção é natural investigar o comportamento de materiais cujas partículas estejam confinadas em duas ("fios quânticos") ou três direções ("quantum dots").

Algumas propriedades lineares dos "quantum dots" já são teoricamente conhecidas e é crescente o interesse em suas propriedades não-lineares [Schmitt-Rink, 1987] pois espera-se que elas possam contribuir para a construção de novos materiais com aplicação em áreas variadas como chaveamento ótico e processamento de sinais. Por outro lado, vários laboratórios estão engajados na obtenção de "quantum dots" e para isto utilizam técnicas como crescimento de partículas coloidais em solventes [Rossetti, 1984] e crescimento de partículas em matrizes dielétricas [Ekimov, 1985]. Podemos considerar que os "quantum dots" são cristais perfeitos e muito pequenos e, como cálculos teóricos [Schmitt-Rink, 1987] indicam que é mais fácil obtê-los com semicondutores de gap estreito, neste trabalho os denominaremos

"semicondutores mesoscópicos" (SCME).

Este trabalho é um estudo do espalhamento Raman em SCMEs e foi também motivado pelo fato de que o Grupo de Células Solares do Departamento de Física Aplicada do IFGW/Unicamp cresce um material que suspeitávamos ter as características de semicondutores mesoscópicos: trata-se do CdSe obtido por deposição química - CdSe(CD). Estudos dos estados eletrônicos [Cerdeira, 1987] do CdSe(CD) indicam que seu gap varia com o tamanho dos cristais como se seus elétrons estivessem confinados. Uma vez que esta interpretação (confinamento dos elétrons) explica razoavelmente bem os resultados experimentais relacionados aos estados eletrônicos procuramos investigar as consequências deste confinamento nos estados vibracionais do CdSe(CD) e, portanto, no seu espectro Raman, numa tentativa de confirmar ou não a baixa dimensionalidade do CdSe(CD).

No entanto, não tínhamos nenhum modelo teórico do espectro Raman de SCMEs para, fazendo uma comparação com o espectro experimental do CdSe(CD), confirmar se este material é um sistema mesoscópico.¹ Assim, desenvolvemos um modelo simples para o espectro Raman de semicondutores mesoscópicos e comparamos as previsões deste modelo com os resultados experimentais do CdSe(CD).

No capítulo I fazemos uma discussão da teoria quântica do espalhamento Raman de forma a obtermos uma expressão para a intensidade Raman que possa ser particularizada tanto para cristais macroscópicos

¹Existe um modelo teórico na literatura [Richter, 1981] que apesar de vir sendo utilizado para o estudo de microcristais concluímos ser melhor adequado a materiais parcialmente ordenados.

quanto mesoscópicos. Ainda neste capítulo particularizamos esta expressão obtendo a forma de linha do espectro Raman de semicondutores macroscópicos. Iniciamos o capítulo II dando uma definição do que consideramos ser um semicondutor mesoscópico para então desenvolvermos o modelo para a forma de linha do espectro Raman destes materiais. A seguir apresentamos as previsões do modelo para o GaAs e fazemos uma comparação com o modelo de Richter et al. No capítulo III apresentamos os resultados experimentais do CdSe(CD) (medidas de difração de raios-x e espectroscopia Raman) e aplicamos o modelo desenvolvido no capítulo II a este material. Finalmente, no capítulo IV apresentamos as conclusões do trabalho.

I. TEORIA QUÂNTICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

Em termos fenomenológicos podemos descrever o espalhamento Raman por um cristal da seguinte forma: ao incidirmos luz monocromática de frequência ω_i sobre o material parte da luz espalhada tem frequência $\omega_s = \omega_i \pm \Omega_0$, onde Ω_0 depende do material espalhador. Este fenômeno é chamado espalhamento Raman ou Brillouin dependendo da magnitude de Ω_0 . No primeiro caso $\Omega_0 \cong 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e trata-se de espalhamento da luz por fonons óticos enquanto que no segundo $\Omega_0 \cong 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e os fotons são espalhados por fonons acústicos. As linhas do espectro da luz espalhada com frequência $\omega_s = \omega_i - \Omega_0$ são chamadas de Stokes e aquelas com $\omega_s = \omega_i + \Omega_0$ anti-Stokes. Em qualquer espectro Raman ou Brillouin as duas estão presentes sendo a primeira mais intensa que a segunda.

Neste capítulo faremos uma descrição da teoria quântica do espalhamento Raman por cristais semicondutores e seus principais resultados. Estamos interessados nas características do espectro Raman de dois tipos de sistemas espalhadores:

- Semicondutor monocristalino com dimensões lineares "L" muito maiores que o comprimento de onda da luz incidente ou espalhada ($L \gg \lambda_i \cong \lambda_s$);
- Semicondutor monocristalino com dimensões lineares muito menores que o comprimento de onda da luz incidente ou espalhada ($L \ll \lambda_i \cong \lambda_s$).

Chamaremos o primeiro de semicondutor macroscópico (SCMA) e o segundo de mesoscópico (SCME). O espectro Raman de um SCMA é conhecido. O nosso objetivo é desenvolver um modelo para o espalhamento Raman de um semicondutor mesoscópico (SCME). Neste capítulo descreveremos uma parte da teoria comum aos dois sistemas e a particularizaremos para um SCMA.

O problema que desejamos resolver usando a teoria quântica é

constituído do campo eletromagnético mais o cristal. Adotaremos o procedimento usual [Loudon, 1963] de separar o problema original em três mais simples, cujos autovetores e autovalores conhecemos: campo eletromagnético, elétrons de valência dos átomos e íons na rede cristalina. Trataremos então a interação entre os três utilizando teoria de perturbação. Em outras palavras, escrevemos o Hamiltoniano do problema de espalhamento como:

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_I \\
 H_0 &= H_r + H_e + H_p \\
 H_I &= H_{er} + H_{ep} + H_{pr}
 \end{aligned}
 \tag{I.1}$$

onde H_0 é o Hamiltoniano não perturbado, H_I a perturbação, H_{er} a interação elétron-campo, H_{ep} a interação elétron-íon e H_{pr} íons-campo.

A. SOLUÇÃO DO PROBLEMA NÃO PERTURBADO

A seguir fazemos uma descrição sumária das soluções do problema não-perturbado. O estado do campo eletromagnético é especificado por um conjunto de números $\langle n(\vec{k}) \rangle$ onde cada um deles nos dá o número de fótons de vetor de onda \vec{k} e energia $\hbar\omega(\vec{k})$. Nesta quantização do campo eletromagnético são definidos operadores criação e aniquilação de fótons $a^+(\vec{k})$ e $a(\vec{k})$, em função dos quais pode ser escrito o Hamiltoniano do campo H_r . Os operadores $a^+(\vec{k})$, $a(\vec{k})$ e H_r satisfazem as seguintes igualdades:

$$\begin{aligned}
 a^+(\vec{k}) |n(\vec{k})\rangle &= (n(\vec{k}) + 1)^{1/2} |n(\vec{k}) + 1\rangle \\
 a(\vec{k}) |n(\vec{k})\rangle &= n(\vec{k})^{1/2} |n(\vec{k}) - 1\rangle \\
 H_r | \langle n(\vec{k}) \rangle \rangle &= \left[\sum_{\vec{k}} (n(\vec{k}) + 1/2) \hbar\omega(\vec{k}) \right] | \langle n(\vec{k}) \rangle \rangle
 \end{aligned}
 \tag{I.2}$$

onde $|n(\vec{R})\rangle$ é o estado com $n(\vec{R})$ fons com vetor de onda \vec{R} e $| \langle n(\vec{R}) \rangle \rangle$ é o estado descrito pelo conjunto $\langle n(\vec{R}) \rangle$.

Para separarmos o Hamiltoniano total do cristal no Hamiltoniano dos eletrons de valência e o dos ions usamos a aproximação de Born-Oppenheimer (adiabática). Ela baseia-se no fato de que sendo a energia cinética média de um ion igual à de um eletron (equipartição de energia) e a massa dos primeiros muito maior que a dos segundos, os eletrons se movem muito mais rapidamente que os ions. Supomos então que os eletrons ajustam-se instantaneamente a qualquer mudança de posição dos ions. Nesta aproximação o problema dos eletrons se reduz à solução da equação de Schrödinger em um potencial periódico, cujos autovalores são as bandas de energia e os autovetores as funções de Bloch.

O problema iônico tem como solução, utilizando a aproximação harmônica, os fonons. Descreveremos a posição do ion na rede cristalina como:

$$\vec{R} + \vec{\lambda}_n + \vec{u}_n(\vec{R}) \quad \text{I.3}$$

onde \vec{R} descreve todos os pontos da rede direta, $\vec{\lambda}_n$ é a posição dentro de uma célula unitária do ion "n" e $\vec{u}_n(\vec{R})$ o deslocamento a partir da posição de equilíbrio do ion "n" na célula descrita pelo vetor \vec{R} . De forma simplificada, podemos dizer que o estado quântico do sistema de N ions é descrito univocamente por um conjunto $3N$ de números $\langle n(\vec{q}, \mu) \rangle$ onde cada um deles especifica o número de fonons de vetor de onda \vec{q} , pertencentes ao ramo " μ " e com energia $\hbar \Omega_\mu(\vec{q})$. Analogamente ao problema do campo eletromagnético podemos definir operadores criação e aniquilação de fonons $b_{q\mu}^+$ e $b_{q\mu}$, respectivamente, tal que:

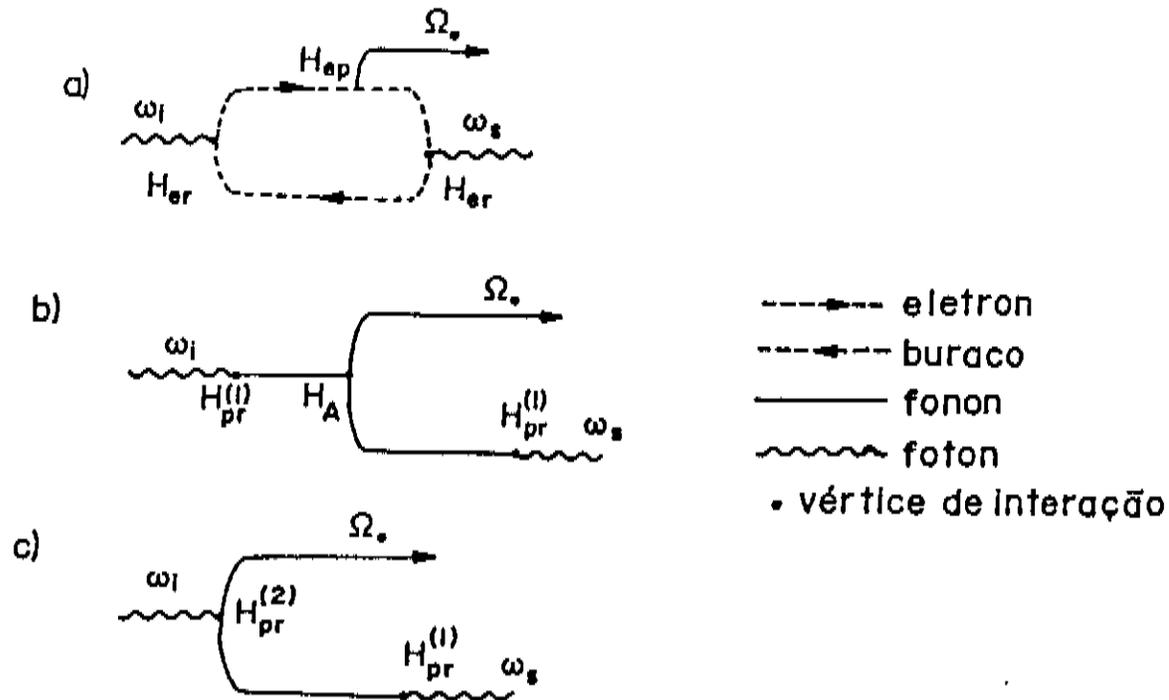
$$\begin{aligned} b_{q\mu}^+ |n(\vec{q}, \mu)\rangle &= (n(\vec{q}, \mu) + 1)^{1/2} |n(\vec{q}, \mu) + 1\rangle \\ b_{q\mu} |n(\vec{q}, \mu)\rangle &= n(\vec{q}, \mu)^{1/2} |n(\vec{q}, \mu) - 1\rangle \end{aligned} \quad \text{I.4}$$

$$H_p |\langle n(\vec{q}, \mu) \rangle\rangle = \left[\sum_{q\mu} \langle n(\vec{q}, \mu) \rangle + 1/2 \right] \hbar \Omega_\mu(\vec{q}) |\langle n(\vec{q}, \mu) \rangle\rangle$$

onde $|\langle n(\vec{q}, \mu) \rangle\rangle$ é o estado com $n(\vec{q}, \mu)$ fonons com vetor de onda " \vec{q} " do ramo " μ "; H_p é o Hamiltoniano dos íons e $|\langle n(\vec{q}, \mu) \rangle\rangle$ é o estado descrito pelo conjunto de números $\langle n(\vec{q}, \mu) \rangle$.

B. O HAMILTONIANO DE INTERAÇÃO

A figura 1 ilustra três processos de espalhamento Raman possíveis em termos das interações elementares entre o campo eletromagnético, os eletrons e a rede.



H_{er} : interação elétron-radiação; H_{ep} : interação elétron-fonon

$H_{pr}^{(i)}$: interação fonon-radiação de ordem "i"

H_A : interação anarmônica entre três fonons

Figura 1 - Três processos Raman possíveis. Em todos eles à esquerda temos um foton de frequência ω_i e à direita um fonon de frequência Ω_s e um foton de frequência ω_s .

Os processos 1b e 1c exigem o acoplamento do campo eletromagnético com os íons na rede, o que só ocorre em cristais polares, e mesmo quando os três processos são possíveis estimativas numéricas [Loudon, 1964] indicam que o processo 1a é o mais importante. Desta forma nos restringiremos ao cálculo da intensidade Raman dada pelo processo 1a. Passemos então à descrição dos Hamiltonianos de interação neste processo.

B1. INTERAÇÃO ELETRON-RADIAÇÃO

A interação dos elétrons com o campo eletromagnético pode ser descrita por $\hat{A} \cdot \vec{p}$, donde \hat{A} é o vetor potencial do campo eletromagnético e \vec{p} o momento do elétron. Utilizando esta forma encontramos [Loudon, 1978] a seguinte expressão para o termo de interação:

$$H_{e,r} = (e/m) \sum_j \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta V \omega(\vec{k})} \right)^{1/2} [a(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} + a^\dagger(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}] \hat{\epsilon}(\vec{k}) \cdot \vec{p}_j \quad \text{I.5}$$

onde "j" numera os elétrons, "e" e "m" são a carga e a massa eletrônica, η e V são a constante dielétrica ótica e o volume do cristal espalhador e \vec{k} é o vetor de onda do foton com energia $\hbar\omega(\vec{k})$ e vetor unitário de polarização $\hat{\epsilon}(\vec{k})$.

Em I.5 o campo eletromagnético está descrito na representação do número de ocupação e é vantajoso que passemos os elétrons para tal representação. Para mudarmos H da representação "r" para a do número de ocupação usamos [Madelung, 1978] a seguinte propriedade:

$$H = \sum_j \hbar^2 c_{\vec{r}_j}^\dagger = \sum_{\lambda', \lambda} \langle \lambda' | \hbar^2 | \lambda \rangle c_{\lambda'}^\dagger c_\lambda \quad \text{I.6}$$

válida desde que H possa ser escrito como a soma de Hamiltonianos de um

eltron (como em I.5). Em I.6 " λ " abrevia os números quânticos na representação do número de ocupação e C_λ^+ e C_λ são operadores criação e aniquilação de elétrons no estado λ . Como foi citado na seção A os elétrons serão descritos por funções de Bloch normalizadas e, neste caso, " λ " se refere ao vetor de onda do elétron (\vec{k}) e à banda de energia (n). Ou seja:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \lambda \rangle &= \langle \vec{r} | \vec{k}n \rangle = \phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \Xi_{\vec{k}n}(\vec{r}) \\ \langle \vec{k}'n' | \vec{k}n \rangle &= \delta_{\vec{k}'n', \vec{k}n} \end{aligned} \quad \text{I.7}$$

onde $\Xi_{\vec{k}n}(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede cristalina.

Para aplicarmos I.6 em I.5 utilizando funções de Bloch necessitamos do elemento de matriz:

$$\langle \vec{k}'n' | e^{i\vec{R} \cdot \vec{r}} \hat{e}(\vec{R}) \cdot \vec{p} | \vec{k}n \rangle = \int_V d^3r \phi_{\vec{k}'n'}^*(\vec{r}) e^{i\vec{R} \cdot \vec{r}} \hat{e}(\vec{R}) \cdot \vec{p} \phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) \quad \text{I.8}$$

onde V é o volume do cristal. Fazemos a mudança de variável $\vec{r} = \vec{R} + \vec{x}$ (\vec{x} pertence a uma célula unitária) e usamos o teorema de Bloch:

$$\phi_{\vec{k}n}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}} \phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) \quad \text{I.9}$$

para escrevermos:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}'n' | e^{i\vec{R} \cdot \vec{r}} \hat{e}(\vec{R}) \cdot \vec{p} | \vec{k}n \rangle &= \int_V d^3x \phi_{\vec{k}'n'}^*(\vec{x}) e^{i\vec{R} \cdot \vec{x}} \hat{e}(\vec{R}) \cdot \vec{p} \phi_{\vec{k}n}(\vec{x}) \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{R}) \cdot \vec{R}} \\ &= P_{\vec{k}', \vec{k}}^{\vec{k}} S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{R}) \end{aligned}$$

$$P_{\vec{k}', \vec{k}}^{\vec{k}} = N_0 \int_V d^3x \phi_{\vec{k}'n'}^*(\vec{x}) e^{i\vec{R} \cdot \vec{x}} \hat{e}(\vec{R}) \cdot \vec{p} \phi_{\vec{k}n}(\vec{x})$$

$$S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{R}) = (1/N_0) \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{R}) \cdot \vec{R}} \quad \text{I.10}$$

onde $P_{\vec{k}', \vec{k}}^{\vec{k}}$ é uma integral adimensional feita sobre uma célula primitiva, cujo volume é " v ".

Esta última expressão, envolvendo uma soma sobre todos os vetores da rede direta, aparecerá várias vezes e dominará o comportamento da forma de linha para o caso de cristais mesoscópicos. Por esta razão definimos a função $SC(\vec{Q})$:

$$SC(\vec{Q}) = (1/N_0) \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}} \quad \text{I.11}$$

onde \vec{Q} é um vetor arbitrário. Notamos que $SC(\vec{Q})$ satisfaz:

$$\lim_{N_0 \rightarrow \infty} SC(\vec{Q}) = \delta_{\vec{Q}, 0} \quad \text{I.12}$$

Finalmente aplicando I.8 a I.5 e usando o resultado I.10 encontramos a seguinte expressão para o operador elétron-radiação:

$$H_{er} = (e/m) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta V W(\vec{k})} \right)^{1/2} \sum_{\substack{\vec{k}', \vec{k} \\ n, n'}} C_{\vec{k}', n'}^+ C_{\vec{k}n} [a^+(\vec{k}) p_{\vec{k}', \vec{k}}^{-\vec{k}} SC(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{k}) + a(\vec{k}) p_{\vec{k}', \vec{k}}^{\vec{k}} SC(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{k})] \quad \text{I.13}$$

Como $a^+(\vec{k})$ e $a(\vec{k})$ são operadores criação e aniquilação de um foton \vec{k} vemos que o primeiro termo de H_{er} cria um foton \vec{k} , destrói um elétron $\vec{k}n$ e cria um elétron $\vec{k}'n'$. Já o segundo termo destrói um foton \vec{k} e um elétron $\vec{k}n$ criando um elétron $\vec{k}'n'$. Na seção D e no próximo capítulo aplicaremos I.13 a um SCMA e a um SCME e veremos que no primeiro caso existe uma relação definida entre \vec{k}' e \vec{k} que reflete a conservação do momento cristalino em uma transição eletrônica enquanto no segundo caso não. Passamos agora ao outro termo de interação.

B2. INTERAÇÃO ELETRON-FONON

Os íons em suas posições de equilíbrio podem ser descritos pelo conjunto de vetores:

$$\vec{R} + \vec{x}_n$$

onde \vec{R} são os vetores da rede de Bravais e \vec{x}_n vetores posição dos vários íons que compõem uma célula unitária. Nestas condições (íons estacionários) os elétrons estão sujeitos ao potencial periódico criado pelos íons. Já na presença de fonons os íons estão vibrando em torno de suas posições de equilíbrio e são descritos pelos vetores:

$$\vec{R} + \vec{x}_n + \vec{u}_n(\vec{R}) \quad \text{I.14}$$

onde $\vec{u}_n(\vec{R})$ é o deslocamento do íon "n" na célula " \vec{R} " a partir de sua posição de equilíbrio. Nesta nova situação o potencial sentido pelos elétrons não é periódico e podemos considerar [Ziman, 1960] a interação elétron-fonon como a diferença no potencial destas duas situações. Fazendo uma expansão do potencial na presença de fonons em potências de $\vec{u}_n(\vec{R})$ podemos escrever:

$$H_{\text{op}} = - \sum_{j \in \text{el}} \vec{u}_n(\vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{r}_j} u_n(\vec{r}_j - \vec{R} - \vec{x}_n - \vec{u}_n(\vec{R})) \Big|_{u_n(\vec{R})=0} \quad \text{I.15}$$

onde "j" numera os elétrons e $u_n(\vec{r}_j)$ é o potencial criado pelo íon "n". O vetor $\vec{u}_n(\vec{R})$ pode ser escrito em função dos operadores criação e aniquilação de fonons pela expressão:

$$\vec{u}_n(\vec{R}) = (1/N_0)^{1/2} \sum_{q\mu} \left(\frac{\hbar}{2M_n \Omega(q)} \right)^{1/2} (b_{q\mu} + b_{-q\mu}^+) e_n^\mu(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad \text{I.16}$$

onde M_n é a massa do íon "n". Fazendo uma transformada de Fourier de $u_n(\vec{r}_j)$:

$$u_n(\vec{r}) = \int d^3x u_n(\vec{x}) e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}}$$

$$u_n(\vec{x}) = (1/2\pi)^3 \int d^3r u_n(\vec{r}) e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}} \quad \text{I.17}$$

• usando I.15 e I.16 temos a seguinte expressão para $H_{\bullet p}$:

$$H_{\bullet p} = -i(1/N_0)^{1/2} \sum_{j n q \mu} \left(\frac{\hbar}{2M_n \Omega(\vec{q})} \right)^{1/2} (b_{q\mu} + b_{-q\mu}^+) \times \\ \times \int d^3x e_n^\mu(\vec{q}) \cdot \vec{x} u_n(\vec{x}) e^{i\vec{x} \cdot (\vec{r}_j - \vec{x}_n)} \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{x} - \vec{q}) \cdot \vec{R}} \quad \text{I.18}$$

Em um cristal infinito a soma em \vec{R} na equação acima é igual a uma delta de Kronecker:

$$\sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{x} - \vec{q}) \cdot \vec{R}} = N_0 \delta_{\vec{q} + \vec{\alpha}, \vec{x}} \quad (\text{válida para um cristal infinito}) \quad \text{I.19}$$

onde $\vec{\alpha}$ é um vetor da rede recíproca.

Ao aplicarmos I.19 à expressão de $H_{\bullet p}$ teremos uma soma sobre os vetores da rede recíproca que representa a presença de processos Umklapp. Se desprezarmos tal tipo de processo temos a seguinte expressão para $H_{\bullet p}$:

$$H_{\bullet p} = -i(N_0)^{1/2} \sum_{j n q \mu} \left(\frac{\hbar}{2M_n \Omega(\vec{q})} \right)^{1/2} (b_{q\mu} + b_{-q\mu}^+) T(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \\ T(\vec{q}) = \sum_n \frac{u_n(\vec{q}) e_n^\mu(\vec{q}) \cdot \vec{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_n}}{(M_n)^{1/2}} \quad \text{I.20}$$

Como no caso da interação elétron-radiação passaremos I.20 da representação "r" para a representação do número de ocupação. As transformações necessárias são completamente análogas nos dois casos e assim não as repetiremos. Feitas estas transformações obtemos:

$$H_{ep} = -i (N_0)^{1/2} \sum_{\substack{k, k' \\ n, n'}} \left(\frac{n}{2 \Omega_{\mu}(\vec{q})} \right)^{1/2} T(\vec{q}) C_{k', n'}^+ C_{k, n} [b_{q\mu}^+ M_{k', k}^q S(\vec{k}', -\vec{k} + \vec{q}) + b_{q\mu} M_{k', k}^q S(\vec{k}', -\vec{k} - \vec{q})]$$

$$M_{k', k}^q = N_0 \int_V d^3x \phi_{k', n'}^*(\vec{x}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \phi_{k, n}(\vec{x}). \quad \text{I.21}$$

Da mesma forma que a integral $P_{k', k}^k$ (eq. I.10), $M_{k', k}^q$ é feita sobre uma célula unitária e é adimensional. Também como no caso de H_{er} o primeiro termo de H_{ep} corresponde à destruição de um elétron $\vec{k}n$ com a simultânea criação de um elétron $\vec{k}'n'$ e um fonon " $\vec{q}\mu$ ". Já o segundo termo se refere à destruição de um elétron $\vec{k}n$ e um fonon " $\vec{q}\mu$ " com a criação de um elétron $\vec{k}'n'$.

Tendo os dois termos de interação responsáveis pelo espalhamento calcularemos a probabilidade de emissão de um foton Raman. Antes porém gostaríamos de chamar a atenção quanto à aplicabilidade da equação I.21 a um cristal de dimensões finitas. Para obtermos a equação I.21 foi necessário utilizar o resultado da equação I.19 e negligenciar os processos Umklapp. Isto só é estritamente válido para um cristal infinito. No capítulo seguinte tentaremos aplicar o formalismo desenvolvido nesta seção a um cristal mesoscópico. Nesta altura será necessário (cap. II, sec. A1) rever a passagem da equação I.18 para I.21 utilizando I.19.

C. A PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO

Estamos interessados no cálculo da probabilidade de transição entre dois autoestados do sistema total. Por se tratarem de autoestados do Hamiltoniano não perturbado eles são escritos como um produto tensorial de autoestados do campo, dos elétrons e da rede. Assim podemos caracterizar os autoestados do sistema total por quatro parâmetros: n_i , número de fôtons \vec{k}_i ; n_e , número de fôtons \vec{k}_e ; $n(\vec{q}, \mu)$, número de fonons " \vec{q}, μ ", e " α, β, \dots " autoestados eletrônicos. Os autoestados eletrônicos excitados são caracterizados pela presença de um par elétron-buraco e os chamaremos $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$. Cada um destes estados tem um elétron em uma banda de condução e um buraco em uma banda de valência¹ e a energia em relação ao estado fundamental é dada por $\hbar\omega_\alpha, \hbar\omega_\beta, \dots$ ²

No caso da linha Stokes do espalhamento Raman o estado final tem um fôton \vec{k}_i a menos que o estado inicial; um fôton \vec{k}_e e um fonon " \vec{q} " a mais e ambos estão no estado eletrônico fundamental. Chamando $|\tilde{a}\rangle$ e $|\tilde{b}\rangle$ os estados inicial e final, respectivamente, temos:

$$\begin{aligned} |\tilde{a}\rangle &= |n_i, 0; n(\vec{q}, \mu); 0\rangle \\ |\tilde{b}\rangle &= |n_i - 1, 1; n(\vec{q}, \mu) + 1; 0\rangle \end{aligned} \tag{I.22}$$

o último "0" significando estado eletrônico fundamental.

¹Na verdade cada um destes estados eletrônicos é caracterizado por uma função de Bloch com índices $\vec{k}_v n_v$ onde " n_v " pode ser qualquer banda abaixo do nível de Fermi; e outra de índices $\vec{k}' n'_c$ que pode pertencer a qualquer uma das bandas vazias.

²A energia do auto estado eletrônico $|\vec{k}_v n_v; \vec{k}' n'_c\rangle$ também pode ser escrita como $\hbar(\omega_{\vec{k}' n'_c} - \omega_{\vec{k}_v n_v})$ onde $\omega_{\vec{k}n} = E_n(\vec{k})/\hbar$

Para tornarmos mais claro o argumento que se segue subdividiremos o operador $H_{\bullet r}$ em dois termos: o primeiro, $H_{\bullet r}^+$, espalha um eletrón criando um foton \vec{k} ; o segundo, $H_{\bullet r}^-$, espalha um eletrón destruindo um foton \vec{k} :

$$H_{\bullet r}^+ = (e/m) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta V W(\vec{k})} \right)^{1/2} \sum_{\substack{k'n' \\ kn}} C_{k'n'}^+ C_{kn} a^+(\vec{k}) P_{k',k}^{-K} S(\vec{k}', -\vec{k} + \vec{k}) \quad \text{I.23}$$

$$H_{\bullet r}^- = (e/m) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta V W(\vec{k})} \right)^{1/2} \sum_{\substack{kk' \\ nn'}} C_{k'n'}^+ C_{kn} a(\vec{k}) P_{k',k}^K S(\vec{k}', -\vec{k} - \vec{k})$$

Analogamente podemos expressar os operadores que criam ($H_{\bullet p}^+$) e destroem ($H_{\bullet p}^-$) um fonon " $\vec{q}\mu$ ", como:

$$H_{\bullet p}^+ = -i (N_0)^{1/2} \sum_{\substack{k \\ n}} \left(\frac{\hbar}{2 \Omega_\mu(\vec{q})} \right)^{1/2} T(\vec{q}) C_{k'n'}^+ C_{kn} b_{q\mu}^+ M_{k',k}^{-q} S(\vec{k}', -\vec{k} + \vec{q}) \quad \text{I.24}$$

$$H_{\bullet p}^- = -i (N_0)^{1/2} \sum_{\substack{k \\ n}} \left(\frac{\hbar}{2 \Omega_\mu(\vec{q})} \right)^{1/2} T(\vec{q}) C_{k'n'}^+ C_{kn} b_{q\mu} M_{k',k}^q S(\vec{k}', -\vec{k} - \vec{q})$$

Com esta notação o processo da figura 1a tem o Hamiltoniano de interação dado por:

$$H_I = H_{\bullet r}^+ + H_{\bullet r}^- + H_{\bullet p}^+ + H_{\bullet p}^- \quad \text{I.25}$$

A probabilidade de transição [Messiah, 1961] do estado $|\vec{a}\rangle$ para o estado $|\vec{b}\rangle$ é dada em terceira ordem por:

$$W_{ab} = (2\pi t / \hbar^6) \sum_{qk\mu} \left| \sum_{lm} \frac{\langle \vec{b} | H_I | \vec{m} \rangle \langle \vec{m} | H_I | \vec{l} \rangle \langle \vec{l} | H_I | \vec{a} \rangle}{\omega_{la} \omega_{ma}} \right|^2 \delta(\omega_{ab}) \quad \text{I.26}$$

$|\vec{l}\rangle$ e $|\vec{m}\rangle$ são autoestados do sistema total não-perturbado e designaremos a parte eletrónica dos mesmos por $|\beta\rangle$ e $|\alpha\rangle$, respectivamente. A soma em

" \vec{q}, \vec{R}_α " foi incluída devido à degenerescência do espectro de autovalores do sistema não-perturbado [Loudon, 1963] e a frequência $\omega_{\vec{q}, \alpha}$ é igual a : $(E_l - E_\alpha)/\hbar$.

Para fazermos uma análise mais detalhada de I.26 nos restringiremos à linha Stokes do espectro. Substituindo H_I em I.26 teremos 64 termos, cada um deles composto por um produto de três elementos de matriz. Destes termos todos aqueles que não contêm o operador $H_{\bullet p}^+$ em um, e apenas um, dos três elementos de matriz serão zero. Isto porque os autoestados do Hamiltoniano total são ortogonais e $|\vec{b}\rangle$ tem um fonon a mais que $|\vec{a}\rangle$. Pelo mesmo motivo aqueles termos que contêm $H_{\bullet p}^-$ serão iguais a zero^a. Resta-nos portanto doze termos que têm um elemento de matriz $H_{\bullet p}^+$. Destes doze termos aqueles que têm dois elementos de matriz $H_{\bullet r}^+$ ou $H_{\bullet r}^-$ também serão iguais a zero pois $|\vec{b}\rangle$ tem um foton \vec{R}_\bullet a mais e um foton \vec{R}_i a menos que $|\vec{a}\rangle$. Concluindo, dos 64 termos existentes apenas aqueles que tenham um elemento de matriz $H_{\bullet p}^+$, um $H_{\bullet r}^+$ e outro $H_{\bullet r}^-$ serão diferentes de zero; isto nos deixa com 6 termos.

Analisemos um destes termos:

$$\langle \vec{b} | H_{\bullet r}^+ | \vec{m} \rangle \langle \vec{m} | H_{\bullet p}^+ | \vec{l} \rangle \langle \vec{l} | H_{\bullet r}^- | \vec{a} \rangle \quad \text{I.27}$$

As figuras 2a e 2b mostram o processo descrito pelo termo acima. Na primeira o fonon é criado por espalhamento de eletrons e na segunda por espalhamento de buracos.

^aO argumento acima é válido para a linha Stokes. No caso anti-Stokes $|\vec{b}\rangle$ tem um fonon a menos que $|\vec{a}\rangle$ e $H_{\bullet p}^-$ desempenha o papel de $H_{\bullet p}^+$.

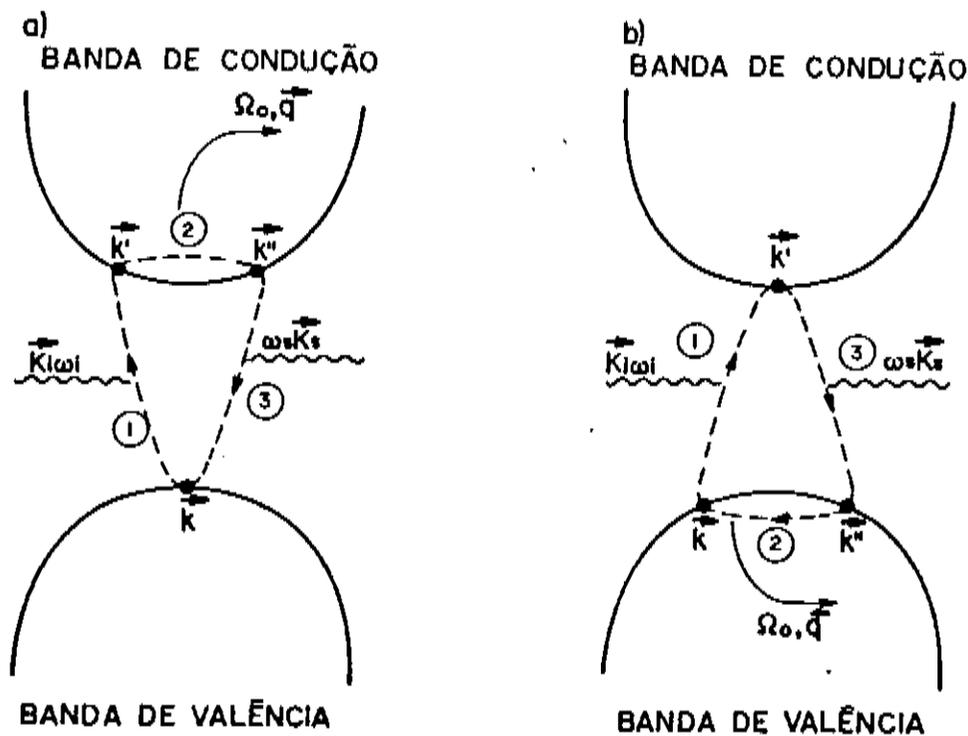


Figura 2. Visão esquemática das bandas de condução e de valência de um semiconductor mostrando o processo da figura 1a com fonons criados por espalhamento de eletrons (a) e de buracos (b).

Na figura 2a o material absorve um foton \vec{K}_1 criando um eletron \vec{k}' e um buraco \vec{k} (1); emite um fonon " \vec{q}_0, μ " destruindo o eletron \vec{k}' e criando o eletron \vec{k}'' (2); finalmente emite um foton \vec{K}_2 destruindo o eletron \vec{k}'' e o buraco \vec{k} (3). Já na figura 2b o material absorve um foton \vec{K}_1 criando o eletron \vec{k}' e o buraco \vec{k} (1); emite um fonon " \vec{q}_0, μ " criando o buraco \vec{k}'' e destruindo o buraco \vec{k} (2); emite foton \vec{K}_2 destruindo o eletron \vec{k}' e o buraco \vec{k}'' . Nas duas figuras Ω_0 é a frequência do fonon criado ($\Omega_0 = \Omega_\mu(\vec{q}_0)$).

Os outros termos que compõem \mathcal{W}_{ab} são análogos a este que acabamos de analisar, mudando apenas a ordem de H_{er}^+ , H_{ep}^+ e H_{er}^- . Ainda com relação à probabilidade de transição \mathcal{W}_{ab} , devemos citar que os

autoestados intermediários $|\tilde{I}\rangle$ e $|\tilde{m}\rangle$ são estados virtuais. Isto significa que em cada transição (1), (2) ou (3) na figura 2, a energia não é conservada. O melhor exemplo desta não conservação é que na maioria das experiências de espalhamento Raman o foton incidente tem energia menor que o gap do material. Se a energia fosse conservada em cada transição separadamente a primeira delas $|\tilde{a}\rangle + |\tilde{I}\rangle$ não ocorreria e conseqüentemente não haveria espalhamento Raman. Por outro lado, no processo como um todo (transição $|\tilde{a}\rangle + |\tilde{b}\rangle$) a energia se conserva e isto está garantido na equação I.26 pela $\delta(\omega_{ab})$.

Podemos ainda simplificar a soma \sum_{lm} sobre os estados intermediários desde que façamos a restrição⁴ de tratar a emissão de fonons somente por espalhamento de eletrons (veja a figura 2). Para isto tomemos o termo I.27 como exemplo. O elemento de matriz $\langle l | H_{er}^- | a \rangle$ só será diferente de zero caso o autoestado $|\tilde{I}\rangle$ contenha : um foton \tilde{k}_l a menos que $|\tilde{a}\rangle$; o mesmo número de ftons \tilde{k}_l e fonons " $\tilde{q}\mu$ "; esteja no autoestado eletrônico composto de um eletron na banda de condução com vetor de onda \tilde{k}' e um buraco na banda de valência com vetor de onda \tilde{k} . Portanto podemos substituir a soma \sum_l por $\sum_{\substack{\tilde{k}'\tilde{k} \\ n\nu n_0}}$. Por outro lado, a soma \sum_m pode ser substituída por $\sum_{\tilde{k}''}$ uma vez que na transição $|\tilde{I}\rangle + |\tilde{m}\rangle$ o eletron \tilde{k}' é destruído e o eletron \tilde{k}'' criado. Finalmente obtemos a seguinte expressão para a probabilidade de transição \mathcal{W}_{ab} :

⁴Para incluirmos o espalhamento de buracos teremos que adicionar um termo análogo a I.28, onde os índices \tilde{k} , \tilde{k}' e \tilde{k}'' têm sua ordem trocada. Uma vez que estamos interessados na forma de linha do espectro esta restrição não tem importância.

$$\begin{aligned}
W_{ab} &= (n\pi/\hbar^3)(e/m)^4 \frac{N_0}{4\epsilon_0^2 \eta^2 V^2 \omega_i} \sum_{\mathbf{q}, \mu} \frac{n(\epsilon(\vec{q}, \mu)+1) T^2(\vec{q})}{\omega_{\mu}(\vec{q})} \times \\
&\times \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'' \\ n\epsilon n\nu}} \left[\frac{P_{\mathbf{k}\mathbf{k}''}^{K\mathbf{a}} M_{\mathbf{k}''\mathbf{k}'}^q P_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{K\mathbf{i}}}{[(\omega_{\mathbf{k}''} - \omega_{\mathbf{k}}) + \Omega_{\mu}(\vec{q}) - \omega_i][(\omega_{\mathbf{k}'} - \omega_{\mathbf{k}}) - \omega_i]} + \text{cinco termos} \right] \times \\
&\quad \times |S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{R}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{R}_i)|^2 \delta(\omega_i - \omega_{\mu}(\vec{q}))
\end{aligned}
\tag{I.28}$$

A forma como obtivemos a probabilidade de emissão de um foton Raman (transição $|\mathbf{a}\rangle \rightarrow |\mathbf{b}\rangle$; equação I.28) não levou em consideração o tempo de vida finito do fonon criado [Brout, 1957]. Quando este tempo de vida é considerado a delta em energia em I.28 pode ser substituído por uma função Lorentziana:

$$\delta(\omega_i - \omega_{\mu}(\vec{q})) \rightarrow \frac{\gamma_0}{[\omega_i - \omega_{\mu}(\vec{q})]^2 + (\gamma_0/2)^2}
\tag{I.29}$$

onde γ_0 (largura natural de linha) é calculado levando em consideração interações anarmônicas entre os fonons.

A soma $\sum_{\mathbf{k}}$ para a probabilidade de transição $|\mathbf{a}\rangle \rightarrow |\mathbf{b}\rangle$ é feita sobre o ângulo sólido (\mathcal{A}_0) formado pela lente que capta a luz espalhada pelo cristal. Se levarmos em consideração a densidade de estados de fofons podemos fazer:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{A}_0} d^3\mathbf{k}
\tag{I.30}$$

Estas duas observações nos permitem escrever a probabilidade de transição como:

$$\mathcal{W}_{ab} = \frac{t}{32\pi^2 (hc)^2} (e/m)^4 \frac{N_0 W_{\mu}^2 \mathcal{A}_0}{\epsilon_0^2 \eta^{1/2} V W_i} \sum_{\vec{q}} \frac{n(\vec{q}, \mu) + 1}{\Omega_{\mu}(\vec{q})} T^2(\vec{q}) \quad \text{I.31}$$

$$\times \left| \sum_{\substack{k, k', k'' \\ kncnv}} \left[\frac{P_{kk''}^{k_0} M_{k''k'}^q P_{k'k}^{k_i}}{[(\omega_{k''} - \omega_k) + \Omega_{\mu}(\vec{q}) - W_i][(\omega_{k'} - \omega_k) - W_i]} + \text{cinco termos} \right. \right. \\ \left. \left. \text{analogos} \right] \times \right. \\ \left. \times \left| S(\vec{k} - \vec{k} - \vec{R}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{R}_i) \right|^2 \times \frac{\gamma_0}{[W_i - W_{\mu} - \Omega_{\mu}(\vec{q})]^2 + (\gamma_0/2)^2} \right.$$

Em uma experiência de espalhamento não medimos diretamente a probabilidade de transição \mathcal{W}_{ab} , mas a intensidade Raman (I_r) que é a energia no intervalo de frequência (W_{μ}, dW_{μ}) por unidade de tempo e ângulo sólido:

$$I_r = \frac{\hbar W_{\mu} \mathcal{W}_{ab}}{t \mathcal{A}_0} \quad \text{I.32}$$

Considerando a expressão I.31 para \mathcal{W}_{ab} :

$$I_r = \frac{I_1}{32\pi^2} (e/m)^4 \frac{N_0 W_{\mu}^2}{(hc)^3 \epsilon_0^2 W_i^2} \sum_{\vec{q}} \frac{(n(\vec{q}, \mu) + 1) T^2(\vec{q})}{\Omega_{\mu}(\vec{q})} \quad \text{I.33}$$

$$\times \left| \sum_{\substack{k, k', k'' \\ kncnv}} \left[\frac{P_{kk''}^{k_0} M_{k''k'}^q P_{k'k}^{k_i}}{[(\omega_{k''} - \omega_k) + \Omega_{\mu}(\vec{q}) - W_i][(\omega_{k'} - \omega_k) - W_i]} + \text{cinco termos} \right. \right. \\ \left. \left. \text{analogos} \right] \times \right. \\ \left. \times \left| S(\vec{k} - \vec{k} - \vec{R}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{K}_i) \right|^2 \times \frac{\gamma_0}{[W_i - W_{\mu} - \Omega_{\mu}(\vec{q})]^2 + (\gamma_0/2)^2} \right.$$

onde a intensidade incidente I_1 , vale:

$$I_1 = \frac{\hbar W_i n_i}{V \eta^{1/2}} \quad \text{I.34}$$

Na próxima seção usaremos a expressão geral I.33 para obtermos a intensidade Raman de um semiconductor macroscópico.

D. SEMICONDUTORES MACROSCÓPICOS

Na introdução citamos o nosso interesse nas características do espectro Raman de um semiconductor monocristalino com dimensões lineares muito maiores que o comprimento de onda da luz incidente ou espalhada: $L \gg \lambda_i \approx \lambda_s$. Para semicondutores com dimensões L desta ordem de grandeza os operadores $H_{\bullet r}^-$, $H_{\bullet p}^+$ e, conseqüentemente a expressão para a intensidade Raman podem ser simplificados. Nestes materiais as transições virtuais $|\tilde{a}\rangle \rightarrow |\tilde{I}\rangle$, $|\tilde{I}\rangle \rightarrow |\tilde{m}\rangle$ e $|\tilde{m}\rangle \rightarrow |\tilde{b}\rangle$ conservam o momento cristalino e como consequência somente o fonon do centro da zona de Brillouin participa do processo de espalhamento.

Exemplifiquemos a conservação do momento cristalino com o operador $H_{\bullet r}^+$:

$$H_{\bullet r}^+ = (e/m) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta V W(\vec{K})} \right)^{1/2} \sum_{\substack{k'n' \\ kn}} C_{k'n'}^+ C_{kn} a^+(\vec{K}) p_{k',k}^{-K} S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K})$$

$$S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K}) = (1/N_0) \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{R}} \quad \text{I.35}$$

Para efeito de cálculo da soma $S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K})$ um semiconductor macroscópico (SCMA) pode ser tratado como um cristal infinito, ou seja:

$$S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K}) = (1/N_0) \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{R}} = \delta_{\vec{k}', \vec{k} - \vec{K}} \quad \text{I.36}$$

Portanto o vetor de onda do eletron criado (\vec{k}') tem uma relação definida com o vetor de onda do eletron destruido (\vec{k}):

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{K} \quad \text{I.37}$$

Usando a terminologia da física do estado sólido dizemos que ao ser espalhado o eletron tem seu momento cristalino conservado.

Os operadores $H_{\bullet r}^-$ e $H_{\bullet p}^+$ podem ser tratados analogamente, o que nos mostra que em cada transição virtual do processo de espalhamento o

momento cristalino é conservado. Na expressão para a intensidade Raman (equação I.33) esta lei de conservação, válida para cada transição virtual em um SCMA, está escrita na forma do produto:

$$S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{K}_\mu) \quad \text{I.38}$$

O primeiro termo está relacionado com a absorção do foton \vec{K}_i , o segundo com a emissão do fonon " \vec{q} " e o terceiro com a emissão do foton \vec{K}_μ . Usando a relação I.36 o produto acima pode ser contraído em uma única delta de Kronecker:

$$\begin{aligned} S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{K}_\mu) &= \\ &= \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{K}_i} \delta_{\vec{k}'', \vec{k}' - \vec{q}} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'' - \vec{K}_\mu} = \delta_{\vec{K}_i, \vec{q} + \vec{K}_\mu} \end{aligned} \quad \text{I.39}$$

ou seja, os vetores de onda satisfazem:

$$\vec{K}_i = \vec{K}_\mu + \vec{q} \quad (\text{válida para a linha Stokes}) \quad \text{I.40}$$

Usando este resultado a expressão para a intensidade Raman de um semiconductor macroscópico (SCMA) tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} I_r &= \frac{I_i}{32\pi^2} (\epsilon/m)^4 \frac{N_0 W_0^3}{(hc)^3 c \epsilon_0^2 W_i^2} \sum_{\vec{q}} \frac{(n(\vec{q}, \mu) + 1) \vec{f}(\vec{q})}{\Omega_\mu(\vec{q})} \times \\ &\times \left| \sum_{\substack{\vec{k} \\ \text{nonv}}} \left[\frac{P_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{K}_i - \vec{q}}^{K_i} M_{\vec{k} + \vec{K}_i - \vec{q}, \vec{k} + \vec{K}_i}^q P_{\vec{k} + \vec{K}_i, \vec{k}}^{K_i}}{[(\omega_{\vec{k} + \vec{K}_i - \vec{q}} - \omega_{\vec{k}}) + \Omega_\mu(\vec{q}) - W_i] [(\omega_{\vec{k} + \vec{K}_i} - \omega_{\vec{k}}) - W_i]} + \text{cinco termos} \right] \right|^2 \times \\ &\times \delta_{\vec{K}_i, \vec{q} + \vec{K}_\mu} \frac{\gamma_0}{[\omega_i - \omega_\mu - \Omega_\mu(\vec{q})]^2 + (\gamma_0/2)^2} \end{aligned} \quad \text{I.41}$$

A transição $|\vec{a}\rangle + |\vec{b}\rangle$ tem que satisfazer a conservação de momento (equação I.40) e a conservação de energia:

$$\omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar = \omega_i - \omega_\mu - \Omega_\mu(\vec{q}) = 0 \quad \text{I.42}$$

Vejamos como estas duas leis de conservação fazem com que somente o

fonon do centro da zona de Brillouin (ponto Γ) participe do processo de espalhamento. A energia do foton incidente é tipicamente $h\omega_i \cong 2.40$ eV (região visível do espectro) enquanto que $h\Omega_\mu(\vec{q})$ para um fonon ótico em um SCMA típico vale aproximadamente 60 meV para \vec{q} no centro da zona de Brillouin e 10 meV para \vec{q} na borda da zona. Logo, para satisfazer I.42 as frequências espalhada e incidente têm valores próximos $\omega_s \cong \omega_i$. O maior valor possível de \vec{q}_0 (vetor de onda do fonon criado) é obtido na configuração "backscattering":

$$\vec{q}_0 = \vec{k}_i - \vec{k}_s \cong 2\vec{k}_i ; |\vec{q}_0| \cong 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$|\vec{k}_i| = \omega_i \eta^{1/2} / c \cong |\vec{k}_s| \quad \text{I.43}$$

De acordo com a conservação de momento (I.40) e de energia (I.42) este é o maior vetor de onda que um fonon pode ter para participar do espalhamento Raman por um SCMA. Este vetor é 10^8 vezes menor que a borda da zona de Brillouin; assim podemos considerar que no espalhamento Raman por um SCMA apenas o fonon do centro da zona de Brillouin participa do processo.

Havendo apenas um fonon que participe do processo a soma \sum_q na expressão para a intensidade Raman torna-se desnecessária:

$$I_r = \frac{I_i}{32\pi^2} (e/m)^4 \frac{N_0 W_s^3}{(hc)^3 c \epsilon_0^2 \omega_i^2} \frac{(n(\vec{q}_0, \mu) + 1) T^2(\vec{q}_0)}{\Omega_\mu(\vec{q}_0)} \times$$

$$\times |\overleftrightarrow{\mathcal{R}}|^2 \frac{\gamma_0}{[\omega_i - \omega_s - \Omega_\mu(\vec{q}_0)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{I.44}$$

onde \vec{q}_0 é o vetor de onda do fonon do centro da zona de Brillouin e $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}$ é o tensor Raman, dado pela seguinte expressão:

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}} = \sum_{\alpha\beta} \frac{P_{\alpha\beta}^{K_0} M_{\beta\alpha}^q P_{\alpha\alpha}^{K_i}}{(\omega_\beta + \Omega_\mu(\vec{q}) - \omega_i)(\omega_\alpha - \omega_i)} \quad + \text{cinco termos} \quad \text{I.45}$$

análogos

Na expressão acima⁵ $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ são estados eletrônicos formados por um par elétron-buraco e com energia $\hbar\omega_\alpha$, $\hbar\omega_\beta$. As integrais $P_{\alpha\beta}^{K_i}$ e $M_{\alpha\beta}^q$ são feitas utilizando a função de Bloch que descreve o elétron do par $|\alpha\rangle$ e do par $|\beta\rangle$.

A expressão acima para I_r prevê como forma de linha do espectro de um SCMA uma lorentziana centrada em $\omega_s = \omega_i - \Omega_\mu(\vec{q}_0)$, com largura de linha γ_0 . No próximo capítulo usaremos a expressão geral para a intensidade Raman (equação I.33) com o objetivo de determinar a forma de linha do espectro de um semicondutor mesoscópico.

⁵Com esta notação a expressão I.44 para a intensidade Raman inclui a emissão de fonons por espalhamento de elétrons e buracos.

II. MODELO PARA A FORMA DE LINHA DO ESPECTRO RAMAN DE UM SEMICONDUTOR MESOSCÓPICO

No capítulo anterior descrevemos uma teoria que prevê a forma de linha do espectro Raman de um semiconductor macroscópico (SCMA). Ao contrário de um SCMA, a forma de linha do espectro de um semiconductor mesoscópico (SCME) não é conhecida e o nosso objetivo é desenvolver um modelo simples que nos dê tal informação.

Chamamos de SCME um monocristal com dimensões lineares muito menores que o comprimento de onda da luz incidente ou espalhada $L \ll \lambda_i \cong \lambda_s$. Enfatizamos que estamos interessados em um sistema composto de um conjunto de átomos ligados que estejam dispostos geometricamente formando a mesma rede cristalina que formariam caso fossem parte de um semiconductor macroscópico (SCMA).

A primeira pergunta que devemos responder é qual o número mínimo de átomos para que esta disposição seja alcançada. Tomemos como exemplo uma molécula de Silício composta de seis átomos. A disposição dos átomos nesta molécula não se assemelha de forma alguma àquela que estes mesmos átomos teriam caso fizessem parte de um SCMA de Silício [Tomanek, 1986]. Caso adicionemos átomos a esta molécula, a partir de quantos elementos teremos uma rede cristalina? Tomanek et al. fazem um cálculo da energia coesiva por átomo e concluem que para se obter a disposição geométrica desejada são necessários no mínimo 100 átomos. Esta "macromolécula" ou "microcristal" contém 27 células cúbicas convencionais e isto corresponde a um cubo com dimensão linear (aresta) $L \cong 15 \text{ \AA} \cong 3a$, onde "a" é o parâmetro de rede do cristal.

Quanto à viabilidade de obtenção destes materiais vários

grupos têm relatado o crescimento de cristais com dimensões lineares desta ordem de grandeza [Rossetti, 1985; Ekimov, 1985]. Várias técnicas de crescimento têm sido utilizadas e todas as caracterizações concordam quanto a cristalinidade do material. Portanto, limitaremos inferiormente a dimensão linear de um SCME pelo valor de $L \cong 15 \text{ \AA} \cong 3a$.

Devido às suas pequenas dimensões não é possível fazermos uma experiência de espalhamento utilizando um único SCME. O modelo a ser desenvolvido considera que os vários SCMEs que compõem a amostra estão mutuamente isolados de forma que as vibrações de rede de um cristal não se propagam para outro. Desta forma não há coerência entre a luz espalhada por diferentes SCMEs e, desprezando o espalhamento múltiplo, a intensidade espalhada é a soma das intensidades devido a cada cristal.

Inicialmente calcularemos a intensidade Raman devido a um conjunto de SCMEs, todos com o mesmo tamanho. Faremos então uma extensão para o caso mais realista de haver dispersão no tamanho dos diferentes cristais. A seguir apresentaremos os resultados numéricos do modelo desenvolvido e faremos uma comparação com um modelo existente na literatura [Richter, 1981; Parayanthai, 1984].

O modelo de Richter não impõe um confinamento estrito das vibrações da rede dentro de cada microcristal. Este modelo é adequado para o estudo de cristais inomogêneos constituídos de "clusters" monocristalinos ligados entre si por redes distorcidas ou por regiões amorfas. Neste sentido a dimensão linear L é mais um comprimento de coerência do que um tamanho cristalino. Portanto ele é adequado para descrever sistemas com diversos graus de desordem, como ligas semicondutoras, ou sistemas que fazem uma transição contínua entre o estado cristalino e o amorfo. Este modelo tem sido explorado com muito

sucesso por diversos autores [Parayanthal, 1984; Gonzalez-Hernandez, 1985; Campbell, 1986; Tiong, 1984].

O nosso modelo é adequado ao tratamento de microcristais embebidos em matrizes dielétricas [Ekimov, 1985] ou estruturas artificiais (quantum dots) cuja incipiente realização está começando a ser esboçada por métodos sofisticados de crescimento como MBE ou CBE. O trabalho apresentado neste capítulo visa preencher o vácuo entre os modelos existentes para este tipo de sistema, cuja importância na área de semicondutores é crescente.

A. FORMA DE LINHA DO ESPECTRO RAMAN DE UM SEMICONDUTOR MESOSCÓPICO

A1. HIPÓTESES DO MODELO

Para tratarmos o espalhamento por um SCME necessitamos de um conjunto de autovalores e autovetores que descrevam suas partículas. Com este intuito separamos o movimento dos elétrons do movimento dos íons usando a aproximação adiabática, uma vez que esta independe do tamanho do cristal. Feita a separação precisamos de um conjunto de autovetores e autovalores para os elétrons, outro para os íons e um operador que descreva a interação entre eles.

Consideramos que os elétrons de um SCME estão confinados ao cristal e os descreveremos por funções de Bloch e bandas de energia. Supomos que o principal efeito do confinamento seja a mudança dos autovalores $E_n(\vec{k})$, o que não afeta a forma de linha do espectro Raman mas apenas a dependência da intensidade Raman com a frequência do foton incidente. Esta hipótese não é muito restritiva para o modelo e pode ser justificada baseando-se nos cálculos de estados eletrônicos para

agregados de $N \geq 100$ átomos ($L \cong 3a$) de Tomanek et al.

Analogamente ao caso eletrônico os fonons estão confinados ao SCME. Isto restringe os modos permitidos àqueles que satisfaçam a condição de onda estacionária:

$$\frac{n\lambda}{2} = L; n \text{ inteiro} \quad \text{II.1}$$

onde $\lambda = 2\pi/|\vec{q}|$ é o comprimento de onda do fonon e L é a dimensão linear do cristal. Quanto aos autovalores $\hbar\Omega_{\mu}(\vec{q})$ consideramos que um fonon " $\vec{q}\mu$ " tem a mesma frequência em um SCMA ou em um SCME; isto porque a relação de dispersão de fonons depende essencialmente da interação iônica entre primeiros vizinhos. Aqui também as suposições são razoáveis: a utilização da mesma dispersão de fonons está amplamente justificada já que ela é utilizada com sucesso até em semicondutores amorfos ($L \leq a$) [Brodsky; 1983] enquanto o confinamento de fonons óticos é amplamente documentado em trabalhos recentes em superredes semicondutoras de períodos curtos [Cardona, 1987].

Quanto à interação eletrón-fonon devemos lembrar que para obtermos a expressão de H_{ep} usamos explicitamente:

$$\sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}} = N \delta_{\vec{q}+\vec{0}, \vec{k}} \quad \text{I.10}$$

que em geral não é válida para um SCME. Porém não há um tratamento simples da interação eletrón-fonon para um SCME tal que o resultado final não seja dependente da forma específica da interação. A forma mais simples de se obter uma função forma de linha que não dependa dos detalhes da interação eletrón-fonon é postular que esta interação não é modificada pelo tamanho finito do cristal. Não temos justificativas a priori para esta simplificação; entretanto na falta de evidência

experimental que a contradiga usaremos a expressão já obtida para H_{ep} (equação I.21).

Usaremos estas hipóteses e o desenvolvimento do capítulo anterior para calcularmos a intensidade Raman de um SCME. Uma vez que descreveremos os eletrons por funções de Bloch e o movimento dos ions pelo número de fonons " $\vec{q}\mu$ " manteremos a notação utilizada no capítulo anterior.

A2. INFLUÊNCIA DO TAMANHO FINITO NA CONSERVAÇÃO DO MOMENTO CRYSTALINO E A INTENSIDADE RAMAN

Nos semicondutores mesoscópicos a lei de conservação do momento cristalino em uma transição eletrônica é relaxada. Com o objetivo de verificarmos esta relaxação analisaremos a aplicação de H_{er}^+ em um autoestado do SCME:

$$H_{er}^+ = (e/m) \left(\frac{\hbar}{2e_0 \eta V W(\vec{R})} \right)^{1/2} \sum_{\substack{k, k' \\ n, n'}} c_{k'n'}^+ c_{kn} a^+(\vec{R}) p_{k'k}^{-k} S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{R}) \quad \text{I.23}$$

onde

$$S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{R}) = 1/N_0 \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{R}) \cdot \vec{R}} \quad \text{I.11}$$

Da definição de $a^+(\vec{R})$, $c_{k'n'}^+$ e c_{kn} , H_{er}^+ cria um foton \vec{R} um eletron $\vec{k}'n'$ e destrói um eletron $\vec{k}n$ sendo que a relação entre \vec{k}' , \vec{k} e \vec{R} é dada pela soma $S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{R})$.

Para explicitarmos o valor desta soma lembremos que os vetores da rede direta de um cristal cúbico com parâmetro de rede "a" são descritos por :

$$\vec{R} = a(l\hat{x} + m\hat{y} + n\hat{z});$$

$$0 \leq l \leq N_x - 1$$

II.2

$$0 \leq m \leq N_y - 1$$

$$0 \leq n \leq N_z - 1$$

l, m, n inteiros.

onde N_x , N_y e N_z são o número de células convencionais nas direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} , e o número de células cúbicas convencionais do cristal, N_0 , é dado por:

$$N_0 = N_x N_y N_z$$

Assim, a soma $S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K})$ toma a seguinte forma, com $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k} + \vec{K}$:

$$\begin{aligned}
 S(\vec{Q}) &= \frac{1}{N_0} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}} = \frac{1}{N_0} \sum_{l=0}^{N_x-1} e^{-iQ_x l a} \sum_{m=0}^{N_y-1} e^{-iQ_y m a} \sum_{n=0}^{N_z-1} e^{-iQ_z n a} = \\
 &= \frac{1}{N_0} \frac{\text{sen}(Q_x N_x a / 2)}{\text{sen}(Q_x a / 2)} \frac{\text{sen}(Q_y N_y a / 2)}{\text{sen}(Q_y a / 2)} \frac{\text{sen}(Q_z N_z a / 2)}{\text{sen}(Q_z a / 2)} e^{-i\theta}
 \end{aligned}$$

II.3

onde θ é um parâmetro irrelevante já que estamos interessados apenas no módulo da soma.

A função $f(x) = \frac{1}{N} \frac{\text{sen}(Nx)}{\text{sen}(x)}$ está representada na figura 1.

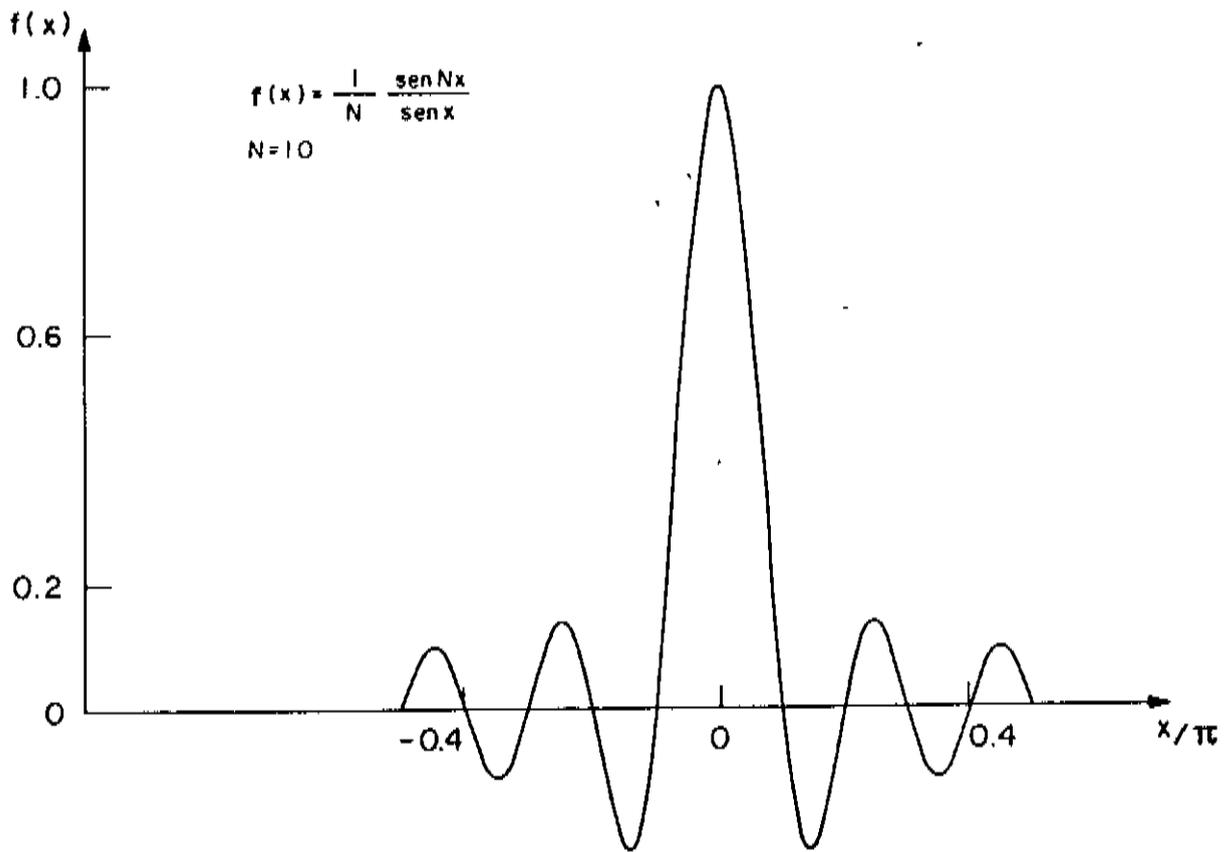


Figura 1. Gráfico da função $f(x) = \frac{1}{N} \frac{\text{sen}(Nx)}{\text{sen}(x)}$

Seu pico principal está localizado em $x = 0$ e tem largura $\Delta x \cong \pi/N$ enquanto seus picos secundários têm intensidade muito menor e estão localizados em $x \cong n\pi/2N$; n ímpar. Desta forma podemos dizer que a maior contribuição à soma $S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{k})$ é feita pelos vetores que satisfazem:

$$\frac{\alpha}{2} |\vec{k}' - \vec{k} + \vec{k}| \leq \pi/N \quad \text{II.4}$$

onde N é o número de células convencionais em uma direção.

Façamos uma comparação deste resultado quando temos um SCMA e um SCME. Para o primeiro $N \cong 10^7$ e, como foi discutido na seção D do capítulo anterior, o momento cristalino é conservado. Já para o SCME

$N \cong 10$ e podemos dizer que nestes materiais há uma relaxação da lei de conservação do momento cristalino, ou seja, esta grandeza é conservada a menos de $2\pi/Na$ em uma transição eletrônica. Portanto o resultado da aplicação de H_{or}^+ a um autoestado do SCME é a criação de um foton \vec{K} e um eletron $\vec{k}'n'$ e a destruição de um eletron $\vec{k}n$, onde \vec{k}' , \vec{k} e \vec{K} satisfazem a equação II.4.

A aplicação dos operadores H_{or}^- e H_{op}^+ têm resultados análogos e a não conservação do momento cristalino está incluída na expressão para a intensidade Raman através de um produto de somas da forma de II.3. Esta intensidade é dada por:

$$\begin{aligned}
 I_r(L, W_i, W_s) &= \frac{I_s}{32\pi^2} (e/m)^4 \frac{N_0 W_s^3}{(hc)^3 c \epsilon_0^2 W_i^2} \sum_{\vec{q}} \frac{(n(\vec{q}, \mu) + 1) T^2(\vec{q})}{\Omega_{\mu}(\vec{q})} \times \\
 &\times \left| \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'' \\ n \neq n'}} \left[\frac{P_{\vec{k}\vec{k}''}^{k_0} M_{\vec{k}''\vec{k}'}^q P_{\vec{k}'\vec{k}}^{k_i}}{[(\omega_{\vec{k}''} - \omega_{\vec{k}}) + \Omega_{\mu}(\vec{q}) - W_i][(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}}) - W_i]} + \text{cinco termos análogos} \right] \right| \times \\
 &\times |S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{K}_s)|^2 \times \frac{\gamma_0}{[\omega_i - \omega_s - \Omega_{\mu}(\vec{q})]^2 + (\gamma_0/2)^2}
 \end{aligned}
 \tag{I.33}$$

Utilizando a análise feita para a soma $S(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{K})$ concluímos que a maior contribuição ao produto:

$$S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{K}_s)$$

é feita por aqueles vetores que satisfazem simultaneamente as três equações:

$$\begin{aligned}
 \frac{a}{2} |\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_i| &\leq \pi/N & ; & & \frac{a}{2} |\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}| &\leq \pi/N \\
 \frac{a}{2} |\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{K}_s| &\leq \pi/N & & & & & \text{II.5}
 \end{aligned}$$

Entretanto os vetores que satisfazem II.5 estão relacionados por:

$$\frac{a}{2} |\vec{R}_i - \vec{R}_\bullet - \vec{q}| \quad \frac{\hbar}{\mu}$$

II.6

• desde que os elementos de matriz $P_{k',k}^k$ e $M_{k',k}^q$ variem lentamente na região de validade de II.5 podemos fazer:

$$\begin{aligned} & \left| \sum_{\substack{k, k', k'' \\ \text{nonv}}} \left[\frac{P_{kk''}^{k\bullet} M_{k''k'}^q P_{k',k}^{ki}}{[(w_{k''} - w_k) + \Omega(\vec{q}) - W_i] [(w_{k'} - w_k) - W_i]} \right] \times \right. \\ & \quad \left. \times S(\vec{R}' - \vec{R} - \vec{R}_i) S(\vec{R}'' - \vec{R}' + \vec{q}) S(\vec{R} - \vec{R}'' + \vec{R}_\bullet) \right|^2 \cong \\ & \cong \left| \sum_{\substack{k \\ \text{nonv}}} \left[\frac{P_{k, k+ki-q}^{k\bullet} M_{k+ki-q, k+ki}^q P_{k+ki, k}^{ki}}{[(w_{k+ki-q} - w_k) + \Omega(\vec{q}) - W_i] [(w_{k+ki} - w_k) - W_i]} \right] S(\vec{R}_i - \vec{R}_\bullet - \vec{q}) \right|^2 = \\ & = \left| \sum_{\substack{k \\ \text{nonv}}} \left[\frac{P_{k, k+ki-q}^{k\bullet} M_{k+ki-q, k+ki}^q P_{k+ki, k}^{ki}}{[(w_{k+ki-q} - w_k) + \Omega(\vec{q}) - W_i] [(w_{k+ki} - w_k) - W_i]} \right] \right|^2 |S(\vec{R}_i - \vec{R}_\bullet - \vec{q})|^2 \end{aligned}$$

II.7

Um argumento quantitativo para justificarmos a equação II.7 é

dado a seguir. No caso em que $P_{a',a}^k$ e $M_{a',a}^q$ (\vec{Q} vetor arbitrário) variem lentamente com a diferença $\vec{Q} - \vec{Q}'$, podemos fazer:

$$\begin{aligned} & \left| \sum_{\substack{k, k', k'' \\ \text{nonv}}} \left[\frac{P_{kk''}^{k\bullet} M_{k''k'}^q P_{k',k}^{ki}}{[(w_{k''} - w_k) + \Omega(\vec{q}) - W_i] [(w_{k'} - w_k) - W_i]} \right] \times \right. \\ & \quad \left. \times S(\vec{R}' - \vec{R} - \vec{R}_i) S(\vec{R}'' - \vec{R}' + \vec{q}) S(\vec{R} - \vec{R}'' + \vec{R}_\bullet) \right|^2 \cong \\ & \cong \left| \sum_{\substack{k \\ \text{nonv}}} \left[\frac{P_{k, k+ki-q}^{k\bullet} M_{k+ki-q, k+ki}^q P_{k+ki, k}^{ki}}{[(w_{k+ki-q} - w_k) + \Omega(\vec{q}) - W_i] [(w_{k+ki} - w_k) - W_i]} \right] \times \right. \\ & \quad \left. \times \sum_{k', k''} S(\vec{R}' - \vec{R} - \vec{R}_i) S(\vec{R}'' - \vec{R}' + \vec{q}) S(\vec{R} - \vec{R}'' + \vec{R}_\bullet) \right|^2 \end{aligned}$$

II.8

Na passagem acima usamos o fato de que $S(\vec{Q})$ é uma função praticamente nula para $|\vec{Q}| > \pi/N$. Para efetuarmos a soma $\sum_{k', k''}$ comparemos o módulo de $\vec{k}', \vec{k}'', \vec{R}$ e \vec{q} . Os vetores \vec{k}' e \vec{k}'' assumem todos os valores possíveis em uma zona de Brillouin. Por outro lado, \vec{R}_i e \vec{R}_n têm módulo de aproximadamente 10^4 cm^{-1} , enquanto que os vetores \vec{q} relevantes para a soma têm módulo da ordem de 10% do vetor da borda da zona de Brillouin. Assim, sem cometermos erros significativos, fazemos:

$$\begin{aligned} & \sum_{k', k''} S(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{R}_i) S(\vec{k}'' - \vec{k}' + \vec{q}) S(\vec{k} - \vec{k}'' + \vec{R}_n) = \\ & \frac{1}{N^3} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', \vec{R}''} e^{i\vec{R}_i \cdot \vec{R}} e^{-i\vec{R}_n \cdot \vec{R}''} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \sum_{\vec{k}''} e^{-i\vec{k}'' \cdot (\vec{R}' - \vec{R}'')} \approx \\ & \approx \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', \vec{R}''} e^{i\vec{R}_i \cdot \vec{R}} e^{-i\vec{R}_n \cdot \vec{R}''} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \delta_{\vec{R}'', \vec{R}'} = \\ & = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{R}_i - \vec{R}_n - \vec{q}) \cdot \vec{R}} = S(\vec{R}_i - \vec{R}_n - \vec{q}) \quad \text{II.9} \end{aligned}$$

recuperando a equação II.7.

Levando esta equação em consideração a expressão da intensidade Raman pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} I_r(L, W, W_i) &= \frac{I_1}{32\pi^2} (e/m)^4 \frac{N_0 W_0^3}{(hc)^3 c e^2 W_i^2} \sum_{\vec{q}_n} \frac{(n(\vec{q}, \mu) + 1) T^2(\vec{q}_n)}{\Omega_\mu(\vec{q}_n)} \times \\ & \times \left| \sum_{\vec{k} \text{ no BV}} \left[\frac{P_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}_i - \vec{q}}^{k_0} M_{\vec{k} + \vec{k}_i - \vec{q}, \vec{k} + \vec{k}_i}^q P_{\vec{k} + \vec{k}_i, \vec{k}}^{k_i}}{[(W_{\vec{k} + \vec{k}_i - \vec{q}} - W_{\vec{k}}) + \Omega_\mu(\vec{q}_n) - W_i] [(W_{\vec{k} + \vec{k}_i} - W_{\vec{k}}) - W_i]} + \text{cinco termos analogos} \right] \right|^2 \times \\ & |S(\vec{R}_i - \vec{R}_n - \vec{q}_n)|^2 \frac{\gamma_0}{[W - \Omega_\mu(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.10} \end{aligned}$$

onde fizemos $W = W_i - W_n$ e \vec{q}_n são os vetores "q" permitidos no

semicondutor mesoscópico. Dentre os termos que dependem do vetor de onda do fonon (\vec{q}_n) vemos quais têm importância na determinação da forma de linha do espectro. O termo $|\sum_{kn\nu n_c} \dots|^2$ depende de \vec{q}_n através das integrais no numerador e de $\Omega_\mu(\vec{q}_n)$ no denominador. Uma vez que a energia de um par elétron-buraco é muito maior que $\Omega_\mu(\vec{q}_n)$ ($w_{nc k'} - w_{nv k} \gg \Omega_\mu(\vec{q}_n)$), para qualquer \vec{q} a dependência com \vec{q} do termo no denominador só será significativa perto da ressonância. Por outro lado, as integrais no numerador não têm uma forte dependência com \vec{q} , uma vez que são feitas sobre uma célula primitiva e têm como integrando um produto de funções de Bloch vezes uma função periódica de \vec{q} .

Portanto, para analisarmos a forma de linha do espectro Raman, podemos considerar que o termo $|\sum_{kn\nu n_c} \dots|^2$ não depende de \vec{q} e calculá-lo utilizando o menor vetor de onda permitido no SCME. Com esta aproximação este termo se torna o tensor Raman:

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}} = \sum_{\alpha\beta} \left[\frac{P_{\alpha\beta}^{k_0} M_{\beta\alpha}^q P_{\alpha 0}^{k_i}}{(w_\beta + \Omega_\mu(\vec{q}_0) - w_i)(w_\alpha - w_i)} + \text{cinco termos análogos} \right] \quad \text{II.11}$$

onde passamos a utilizar a notação $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$ para designar pares elétron-buraco com energia $\hbar w_\alpha, \hbar w_\beta, \dots$. Notamos que apesar de $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}$ ser escrito na mesma forma para um SCMA e um SCME o tensor pode ter valores diferentes nos dois casos. Em particular, os pares elétron-buraco de um SCME e um SCMA terão valores diferentes de energia uma vez que no primeiro os elétrons estão confinados e no segundo não. Analogamente à dispersão $\Omega_\mu(\vec{q})$, isto afeta a dependência da intensidade Raman com a frequência incidente (ressonância) e não a forma de linha.

Os termos $n(\vec{q}, \mu)$, $\Omega_\mu(\vec{q})$ e $T^2(\vec{q})$ também não afetam a forma de

linha. Os dois primeiros são fatores multiplicativos cuja dependência com \vec{q} altera apenas as intensidades relativas dos vários picos que aparecem no espectro de um SCME (os resultados numéricos do modelo serão apresentados na próxima seção). Já o termo $T^2(\vec{q})$ é um fator geométrico, uma vez que sua dependência com \vec{q} é através do produto escalar $\epsilon_{\mu}^{\mu}(\vec{q}) \cdot \vec{q}$. Como pressupomos que a amostra é composta de vários cristais direcionados aleatoriamente podemos desconsiderar a variação de $T^2(\vec{q})$ com \vec{q} .

Concluindo, a forma de linha do espectro Raman de um SCME é dada por:

$$I_r(L, W, W_i) = \frac{I_1}{32\pi^2} (e/m)^4 \frac{N_0 W_0^3}{(\hbar c)^3 c \epsilon_0^2 W_i^2} \frac{(N(\vec{q}_0, \mu) + 1) T^2(\vec{q}_0)}{\Omega_{\mu}(\vec{q}_0)} |\vec{\mathcal{R}}^+|^2 \times$$

$$\sum_{\vec{q}_n} |S(\vec{R}_i - \vec{R}_0 - \vec{q}_n)|^2 \frac{\gamma_0}{[W - \Omega_{\mu}(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.12}$$

onde $\vec{\mathcal{R}}^+$ é dado pela equação II.11 e \vec{q}_0 é o maior vetor de onda permitido no SCME, ou seja:

$$\frac{\pi}{|\vec{q}_0|} = L \quad \text{II.13}$$

Fazendo uma comparação do módulo dos vetores \vec{R}_i , \vec{R}_0 e \vec{q}_0 podemos aproximar:

$$|S(\vec{R}_i - \vec{R}_0 - \vec{q}_n)|^2 \cong |S(\vec{q}_n)|^2 \quad \text{II.14}$$

Tomemos como exemplo um cristal com $L = 500 \text{ \AA}$ ($N \cong 100 \text{ a}$). O fonon com menor vetor de onda neste cristal tem meio comprimento de onda igual a L , ou seja, $|\vec{q}_0| \cong 10^7 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que $|\vec{R}_i| \cong |\vec{R}_0| \cong 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Uma comparação entre estes valores justifica a aproximação II.14.

A expressão final para a intensidade Raman toma então a

seguinte forma:

$$I_r(L, W, W_i) = \frac{I_1}{32\pi^2} (e/m)^4 \frac{W_s^3}{(hc)^3 c \epsilon_0^2 W_i^2} \frac{(n(\vec{q}_0, \mu) + 1) T^2(\vec{q}_0)}{\Omega_\mu(\vec{q}_0)} |\vec{R}|^2 \times$$

$$\times N_0 \sum_{\vec{q}_n} |S(\vec{q}_n)|^2 \frac{\gamma_0}{[W - \Omega_\mu(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.15}$$

A equação acima nos mostra que em um semiconductor mesoscópico todos os fonons óticos permitidos pela condição de confinamento (ondas estacionárias) participam do processo de espalhamento e a intensidade da contribuição de cada um deles é dada pela função:

$$|S(\vec{q}_n)|^2 = \frac{1}{N_0^2} \left| \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \right|^2 \quad \text{I.11}$$

Além disso, se estamos interessados apenas na forma de linha do espectro podemos considerar que a intensidade é dada por:

$$I_r(L, W, W_i) \propto N_0 \sum_{\vec{q}_n} |S(\vec{q}_n)|^2 \frac{\gamma_0}{[W - \Omega_\mu(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.16}$$

\vec{q}_n : vetores permitidos pela condição de confinamento

Até aqui consideramos que o nosso sistema espalhador é composto por um conjunto de SCMEs, todos com o mesmo tamanho. Entretanto é mais realista esperar que haja uma dispersão no tamanho dos componentes de uma amostra. Uma vez que a luz espalhada por diferentes SCMEs é completamente incoerente a intensidade Raman $\bar{I}_r(W, W_i)$ emitida por uma amostra contendo SCMEs com dispersão no tamanho é dada por:

$$\bar{I}_r(W, W_i) = \int_0^\infty I_r(L, W, W_i) P(L) dL \quad \text{II.17}$$

onde $I_r(L, W, W_i)$ é a contribuição à forma de linha $\bar{I}_r(W, W_i)$ devido a um

crystal com dimensões lineares L e $P(L)dL$ é a fração de cristais com tamanho no intervalo (L, dL) .

Na próxima seção apresentaremos algumas considerações necessárias para implementarmos o cálculo do espectro Raman de semicondutores mesoscópicos segundo o modelo desenvolvido nesta seção e os resultados deste cálculo para o arseneto de gálio (GaAs).

B. RESULTADOS NUMÉRICOS DO MODELO DE CÁLCULO DO ESPALHAMENTO RAMAN POR UM SISTEMA MESOSCÓPICO

Para obtermos resultados numéricos da forma de linha do espectro de um SCME necessitamos calcular a equação II.16:

$$I_r(L, W, W_i) \propto N_0 \sum_{\vec{q}_n} |S(\vec{q}_n)|^2 \frac{\gamma_0}{[W - \Omega_\mu(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.16}$$

\vec{q}_n : vetores permitidos pela condição de confinamento

e, para efetuar este cálculo precisamos de uma forma analítica dos vetores " \vec{q}_n " permitidos em um SCME, uma relação de dispersão de fonons óticos $\Omega_\mu(\vec{q})$ e valores para o parâmetro γ_0 .

Lembramos que os fonons permitidos no SCME são aqueles que satisfazem:

$$n\lambda/2 = L ; n \text{ inteiro} \quad \text{II.1}$$

e consideramos que um SCME tem N_x , N_y e N_z células convencionais cúbicas nas direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} , respectivamente.⁴ Isto restringe os valores das componentes do vetor \vec{q} a:

$$\begin{aligned} q_x &= l\pi/N_x a ; q_y = m\pi/N_y a ; q_z = n\pi/N_z a \\ l &= \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_x \\ m &= \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_y \\ n &= \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_z \end{aligned} \quad \text{II.18}$$

onde "a" é o parâmetro de rede.

⁴A escolha de outra forma para o cristal (esférico, por exemplo) impõe outras condições sobre as componentes de \vec{q}_n . Entretanto isto não afeta os resultados do modelo.

Sem perda de generalidade podemos assumir que $N_x = N_y = N_z = N$

e, portanto escrevemos os vetores \vec{q}_n permitidos como:

$$\vec{q} = (\pi/Na)(l\hat{b}_1 + m\hat{b}_2 + n\hat{b}_3)$$
$$|\vec{q}| = (\pi/Na)(l^2 + m^2 + n^2)^{1/2} \quad \text{II.19}$$

$$(l^2 + m^2 + n^2)^{1/2} \leq N$$

Na equação acima \hat{b}_1 , \hat{b}_2 e \hat{b}_3 são vetores unitários que geram o espaço recíproco. A condição $(l^2 + m^2 + n^2)^{1/2} \leq N$ corresponde a aproximar a primeira zona de Brillouin por uma esfera de raio π/a . No caso de semicondutores com estrutura zincblenda, materiais para os quais aplicaremos o modelo, esta aproximação descreve bem a zona de Brillouin.

Como relação de dispersão $\Omega(\vec{q})$ usamos² uma função baseada em um modelo unidimensional [Parayanthai, 1984]:

$$\Omega(\vec{q}) = (A + [A^2 - 2B\text{sen}^2(qa/2)]^{1/2})^{1/2} \quad \text{II.20}$$

onde $q = |\vec{q}|$, satisfaz a equação II.19.³ Esta é uma relação de dispersão isotrópica e os parâmetros A e B são utilizados para ajustar II.20 a valores experimentais de um semicondutor macroscópico.

Quanto ao parâmetro γ_0 usaremos o valor obtido experimentalmente no espalhamento por um cristal macroscópico. A

²Estamos considerando que os fonons TO e LO são degenerados. Neste caso o subíndice " μ " em $\Omega(\vec{q})$ torna-se desnecessário. Isto não restringe a validade do modelo uma vez que podemos fazer uma soma em " μ " em II.16 incluindo desta forma todos os fonons óticos.

³A relação de dispersão II.20 é obtida analisando uma cadeia linear de átomos ligados entre si ("unidimensional linear chain model" [Kittel, 1987]). Este modelo para $\Omega(\vec{q})$ é uma boa aproximação para a relação de dispersão real particularmente para os materiais com estrutura zincblenda, cujos átomos quando vistos na direção (111) formam uma cadeia linear.

utilização deste valor de γ_0 corresponde a assumir que cada um dos fonons permitidos no SCME tem o mesmo tempo de vida médio que o fonon do ponto Γ em um SCMA.⁴

Estas considerações com relação aos vetores \vec{q} permitidos, à relação de dispersão $\Omega(\vec{q})$ e ao parâmetro γ_0 fazem com que a expressão para a intensidade Raman de um SCME possa ser escrita como:

$$I_r(L, W, W_i) \propto N_0 \sum_{l, m, n=1}^N (1/N_0)^2 \frac{\text{sen}^2(q_x Na/2)}{\text{sen}^2(q_x a/2)} \frac{\text{sen}^2(q_y Na/2)}{\text{sen}^2(q_y a/2)} \frac{\text{sen}^2(q_z Na/2)}{\text{sen}^2(q_z a/2)} \times$$

$$\times \frac{\gamma_0}{[W - \Omega(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.21}$$

$$\Omega(\vec{q}) = \langle A + [A^2 - 2B \text{sen}^2(qa/2)]^{1/2} \rangle^{1/2}$$

$$q_x = l\pi/Na ; q_y = m\pi/Na ; q_z = n\pi/Na ; l, m, n = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$$

$$q = |\vec{q}| = (\pi/Na)(l^2 + m^2 + n^2)^{1/2} ; (l^2 + m^2 + n^2)^{1/2} \leq N$$

Na próxima seção apresentaremos os resultados do cálculo utilizando a equação acima.

⁴Esta suposição com relação a γ_0 não faz restrições ao modelo pois, uma vez medido o espectro Raman de um SCME é possível determinar os valores de γ_0 para cada um dos fonons permitidos no material.

B1. RESULTADOS DO MODELO PARA UM CONJUNTO DE SCMEs DE MESMO TAMANHO

Inicialmente aplicaremos o modelo com as suposições adicionais da seção anterior ao GaAs. Para este material os parâmetros A, B e "a" na relação de dispersão II.21 têm os seguintes valores [Madelung, 1984]:

$$A = 4.26 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 7.11 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$a = 5.65 \text{ \AA}$$

enquanto que $\gamma_0 = 3.0 \text{ cm}^{-1}$ [Pollak, 1984].

A figura 2 apresenta o resultado da intensidade Raman para uma amostra contendo SCMEs de GaAs com dimensões lineares $L = 45.2 \text{ \AA}$ ($N = 8$; usaremos também o número de células convencionais em uma direção, N , para descrever o tamanho dos cristais). A principal característica do espectro apresentado nesta figura é a presença de vários picos que estão centrados nas frequências dos fonons permitidos no SCME. O mais intenso deles tem uma frequência ligeiramente inferior àquela do fonon do ponto Γ ($\omega(\Gamma) = 291.69 \text{ cm}^{-1}$). Como foi discutido anteriormente o fonon do ponto Γ não está presente no material e o pico principal (mais intenso) corresponde ao fonon que satisfaz:

$$n\lambda/2 = L ; n = 1 \quad \text{II.1}$$

O aparecimento dos picos secundários é consequência do fato de que em um SCME todos os fonons participam do processo de espalhamento. No entanto, a intensidade dos picos gerados por estes fonons é modulada pela função $|S(\vec{q})|^2$ vezes a degenerescência do autoestado com um fonon " \vec{q} ".

Para tornarmos clara a influência de $|S(\vec{q})|^2$ e da degenerescência na intensidade relativa analisaremos os picos

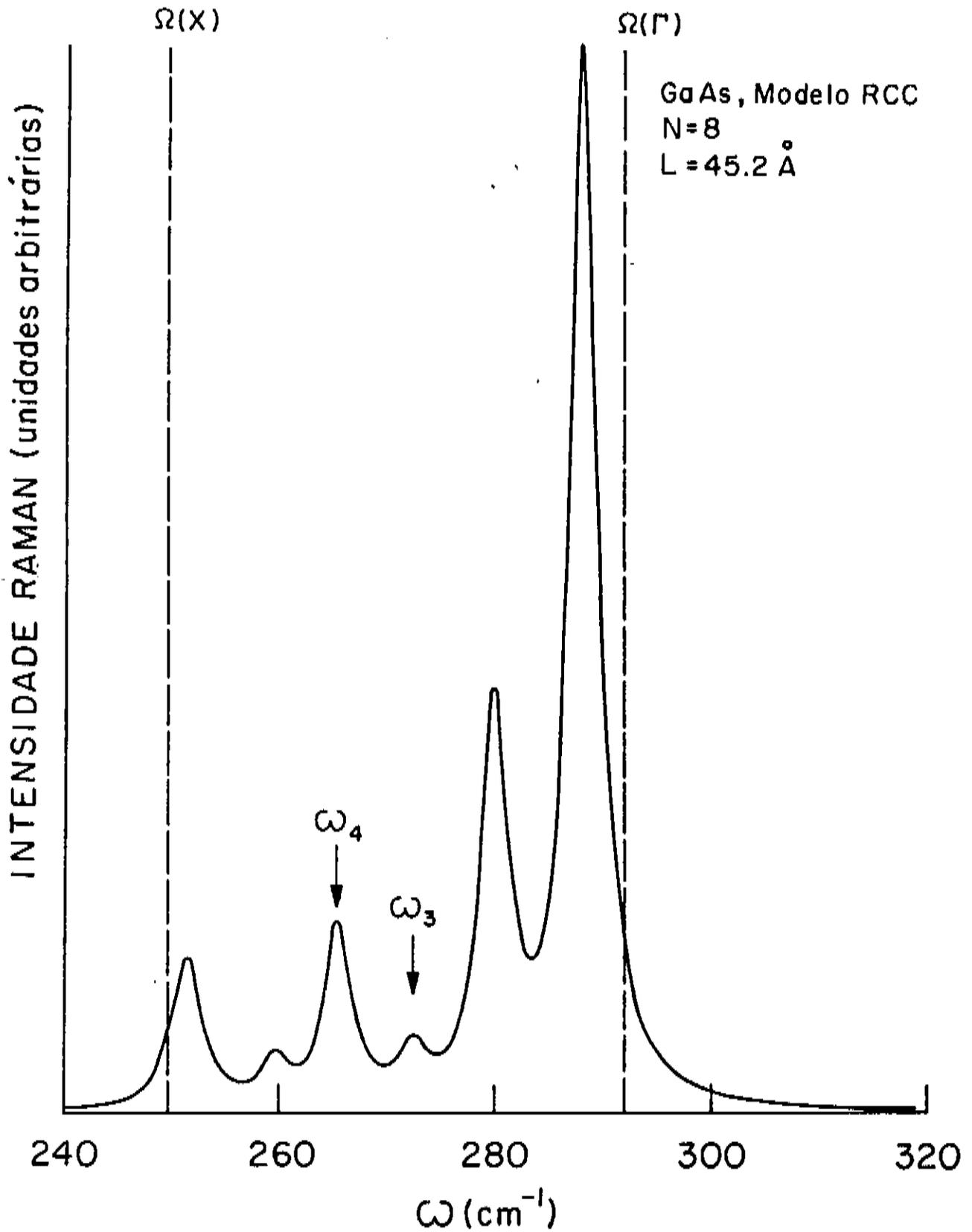


Figura 2. Forma de linha do espectro Raman de um microcristal de GaAs com dimensões lineares $L = 45.2 \text{ \AA}$ ($N = 8$) previsto pelo modelo RCC.

$\omega_8 = 272.6 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_4 = 256.5 \text{ cm}^{-1}$, assinalados com uma seta na figura 2. A função $\Omega(\vec{q})$ é isotrópica e decresce com o aumento de $|\vec{q}|$. Por exemplo, os fonons com frequência ω_8 e ω_4 têm vetor de onda com módulo $|\vec{q}_8| = 3.03 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ e $|\vec{q}_4| = 3.67 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Uma vez que a relaxação da regra de conservação de " \vec{q} " foi imposta através da função $|S(\vec{q})|^2$ (que, no limite $N_0 \rightarrow \infty$, tende a $\delta_{\vec{q},0}$) seria desejável que esta função assumisse menores valores com o aumento do módulo de \vec{q} , independentemente da direção do vetor. No entanto, a forma como impusemos as condições de confinamento ($q_x = l\pi/Na$; l inteiro; ...; equação II.18) faz com que $|S(\vec{q})|^2$ decresça mais lentamente para os vetores \vec{q} próximos dos eixos \hat{x} , \hat{y} ou \hat{z} . Esta condição é satisfeita pelos vetores \vec{q}_4 , que estão mais próximos de um dos eixos \hat{x} , \hat{y} ou \hat{z} do que os vetores \vec{q}_8 e, desta forma apesar de $|\vec{q}_4|$ ser maior que $|\vec{q}_8|$, $|S(\vec{q}_4)|^2 > |S(\vec{q}_8)|^2 < |S(\vec{q}_4)|^2 = 3.82 \times 10^{-8}$ e $|S(\vec{q}_8)|^2 = 1.05 \times 10^{-9}$). Além disso a degenerescência de ω_4 é maior que a de ω_8 ; existem 32 vetores \vec{q}_4 com energia ω_4 ($g(\omega_4) = 32$) enquanto que $g(\omega_8) = 24$. A conjugação destes fatores faz com que a intensidade ω_4 seja maior que ω_8 , apesar de $|\vec{q}_4| < |\vec{q}_8|^5$.

É interessante analisar o espectro gerado para dois casos limites: para grandes e para pequenas dimensões. A figura 3 apresenta os resultados do cálculo para diversos tamanhos. Ela mostra que com o aumento de L a frequência do pico principal aproxima-se de $\Omega(\Gamma)$ enquanto

⁵A degenerescência é consequência de supormos uma dispersão $\Omega(\vec{q})$ isotrópica (i.e. que depende apenas de $|\vec{q}|$). De forma geral isto não é verdadeiro para um cristal real. Por outro lado, tanto esta degenerescência quanto o comportamento anômalo de $|S(\vec{q})|^2$ gerado pela forma das condições de confinamento alteram a intensidade relativa dos picos secundários mas não invalidam a presença destas estruturas no espectro de semicondutores mesoscópicos sem dispersão em tamanho.

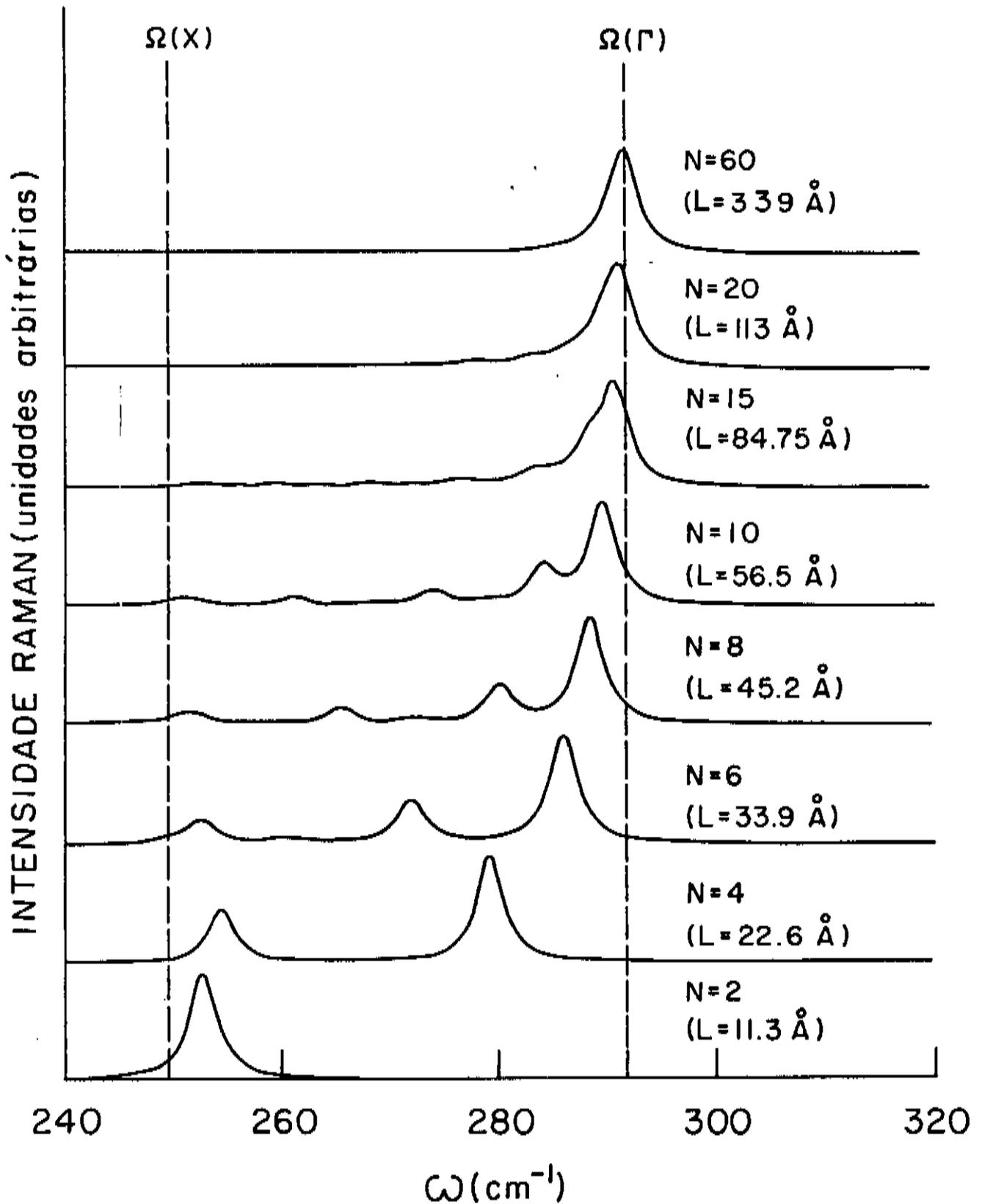


Figura 3. Forma de linha do espectro Raman previsto pelo modelo RCC (equação II.21) para vários tamanhos dos SCMEs de GaAs.

que a intensidade dos picos secundários diminui. Assim, para $N = 60$ ($L = 339 \text{ \AA}$) o espectro de um SCME é praticamente o de um cristal macroscópico. Este é um resultado previsto pela equação II.16 para $I_r(L, W, W_i)$ e pela restrição:

$$n\lambda/2 = L ; n \text{ inteiro} \quad \text{II.1}$$

Uma vez que o comprimento de onda dos fonons permitidos no SCME aumenta linearmente com o tamanho enquanto que $|S(\vec{q})|^2$ tende a uma delta de Kronecker, no limite de grandes valores de L teremos essencialmente o pico devido ao fonon do ponto Γ .

Por outro lado, à medida que o tamanho diminui a frequência do pico principal se afasta de $\Omega(\Gamma)$ e o número de picos secundários decresce. Novamente isto é consequência de II.1, uma vez que o número de fonons permitidos é inversamente proporcional ao tamanho. Desta forma, para $N = 2$ ($L = 11.2 \text{ \AA}$) temos um único pico com frequência muito próxima da frequência do fonon da borda da zona de Brillouin ($\Omega(X)$).

B2. RESULTADOS DO MODELO PARA UM CONJUNTO DE SCMEs COM UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS

Devido às pequenas dimensões de um SCME uma amostra tem que conter um grande número de cristais para que a luz espalhada por ela seja mensurável. É muito provável que o tamanho dos cristais que compõem esta amostra não seja o mesmo mas, ao contrário, satisfaçam uma função distribuição. Como citamos anteriormente (secção A2) a intensidade emitida por esta amostra é dada por:

$$\bar{I}_r(W, W_i) = \int_0^{\infty} I_r(L, W, W_i) P(L) dL \quad \text{II.17}$$

onde a intensidade Raman de um cristal com dimensão linear L , $I_r(L, W, W_i)$, é dada por II.21.

É essencial a utilização de uma função distribuição de tamanhos uma vez que a intensidade Raman é proporcional ao número de células primitivas convencionais do material, N_0 . Nos nossos cálculos utilizamos três funções para tentar descrever a distribuição de tamanhos: gaussiana, lognormal e de Lifshitz [Lifshitz, 1959].

A primeira tem a seguinte expressão:

$$P_{\sigma}(L) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp \left[-0.5 \left(\frac{L - \bar{L}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad \text{II.22}$$

onde \bar{L} é o diâmetro médio e σ é a dispersão. Esta função, apesar de largamente utilizada para a descrição de distribuição de tamanhos tem o inconveniente de que:

$$\lim_{L \rightarrow 0} P_{\sigma}(L) \neq 0 \quad \text{II.23}$$

A função distribuição lognormal é dada por:

$$P_L(L) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} L \ln(\sigma_L)} \exp \left[-0.5 \left(\frac{\ln(L/L_m)}{\sigma_L} \right)^2 \right] \quad \text{II.24}$$

onde L_m é a mediana e σ_L é uma medida da dispersão. $P_L(L)$ satisfaz as seguintes propriedades:

$$\lim_{L \rightarrow 0} P_L(L) = 0$$

$$\int_0^{L_m} P(L) dL = \int_{L_m}^{\infty} P(L) dL \quad \text{II.25}$$

$$\int_{L_m}^{\sigma_L L_m} P(L) dL = \int_{L_m/\sigma_L}^{L_m} P(L) dL = 0.3414$$

Os parâmetros \bar{L} e σ têm a seguinte expressão em função de σ_L e L_m :

$$\bar{L} = \int_0^{\infty} LP(L)dL = L_m \exp(0.5 \text{Ln}^2(\sigma_L))$$

II.26

$$\sigma^2 = \overline{L^2} - \bar{L}^2 = L_m [\exp(2 \text{Ln}^2 \sigma_L) - \exp(\text{Ln}^2 \sigma_L)]$$

A função distribuição de Lifshitz tem a seguinte expressão:

$$P_x(L) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/2}} \frac{U^2 \exp[-1/(1-2U/3)]}{(U+3)^{2/3} (3/2 - U)^{11/3}} & ; U < 3/2 \\ 0 & ; U > 3/2 \end{cases}$$

$$U = L/\bar{L}$$

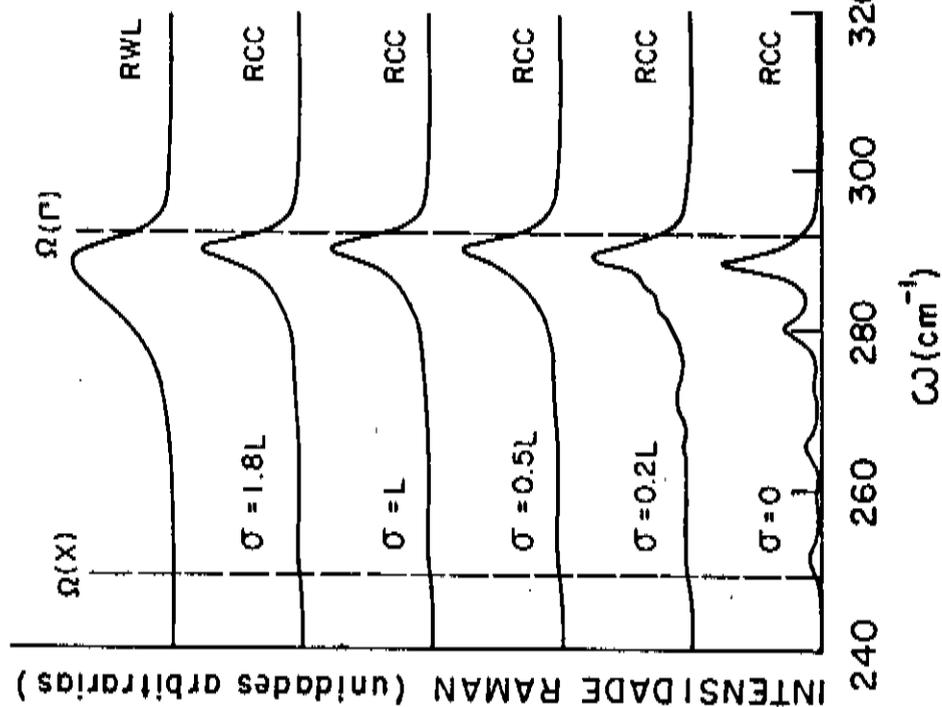
II.27

Esta última função distribuição tem duas características indesejáveis: ela é igual a zero para $L > 3/2 \bar{L}$ e isto contradiz a única medida experimental da distribuição de tamanhos de SCMEs que temos conhecimento [Rossetti, 1984]; além disso, seus parâmetros \bar{L} e σ não são independentes e, tendo tão pouca informação sobre qual função distribuição estes materiais satisfazem, é interessante termos σ como variável independente.

Inicialmente queremos ter uma visão do espectro gerado por diferentes funções distribuição. Na figura 4a estão os resultados do espectro Raman utilizando uma função distribuição gaussiana para uma amostra com tamanho médio $\bar{L} = 45.2 \text{ \AA}$ ($N = 8$) e vários valores da dispersão σ . Para efeito de comparação há também o gráfico de uma amostra sem dispersão bem como o resultado previsto pelo modelo de Richter (RWL) para o mesmo valor do parâmetro L (na próxima seção faremos uma breve descrição do modelo RWL). Na figura 4b repetimos os cálculos da figura 4a utilizando uma função distribuição lognormal.⁶

⁶ Os resultados do cálculo utilizando a função distribuição de Lifshitz são essencialmente iguais aos mostrados na figura 4 e não os mostramos para não sermos repetitivos.

(a) Distribuição Gaussiana



(b) Distribuição Log - Normal

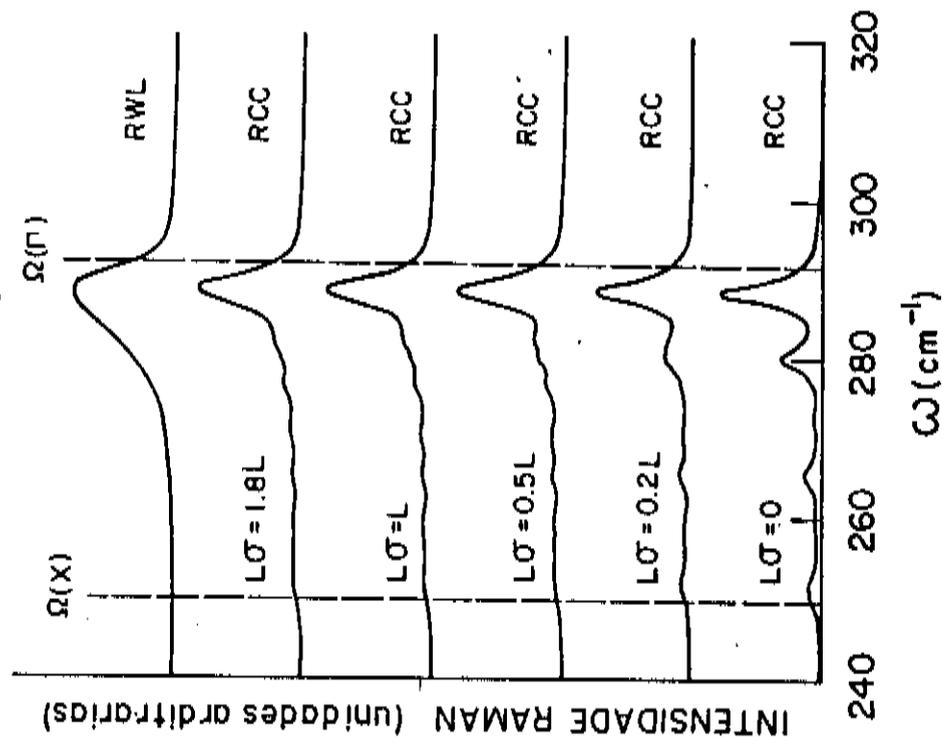


Figura 4. Previsões do modelo RCC para duas distribuições diferentes de tamanho cristalino e diversos valores de dispersão. Em todos os casos supusemos um tamanho médio $L = 45.2 \text{ \AA}$ ($N = 8$). Para efeito de comparação as curvas inferior e superior das figuras (a) e (b) são correspondentes a amostras sem dispersão no tamanho e as previsões do modelo de Richter et al (RWL), respectivamente.

Estas duas figuras mostram que o espectro não depende fortemente da função distribuição utilizada pois os gráficos das figuras 4a e 4b têm as mesmas características. Na verdade a distribuição P(L) depende de como a amostra de SCMEs foi obtida e a figura 4 mostra que as principais conclusões não têm forte dependência com a forma particular utilizada para P(L). Assim, continuaremos a nossa discussão utilizando a distribuição gaussiana (equação II.22) por ser a mais simples. Com o aumento de σ o pico principal se desloca ligeiramente para a frequência $\Omega(\Gamma)$ e os picos secundários ficam menos pronunciados. Além disso, o pico principal se torna assimétrico embora esta assimetria não mantenha uma relação simples⁷ com σ . Estas características são consequência de $I_r(L, W, W_i)$ ser proporcional a N_0 e portanto a L^3 . Assim, quanto maior o cristal maior será sua contribuição para $\bar{I}_r(W, W_i)$ e pequenos valores de σ serão suficientes para tornar o espectro composto de um único pico.

O aparecimento de picos secundários é uma característica do espectro Raman de semicondutores mesoscópicos que pode ser utilizada de forma inequívoca para caracterizar este tipo de material. No entanto, vimos que uma pequena dispersão no tamanho dos cristais é suficiente para que o espectro perca esta característica. Neste sentido é interessante determinar a dispersão máxima compatível com a detecção dos picos secundários. Nossos cálculos indicam que para σ constante, igual a 35 Å todos os picos secundários desaparecem independentemente do tamanho médio dos cristais. Na figura 5 estão os resultados de $\bar{I}_r(W, W_i)$ para

⁷A análise quantitativa da assimetria e do deslocamento do pico será feita na próxima seção.

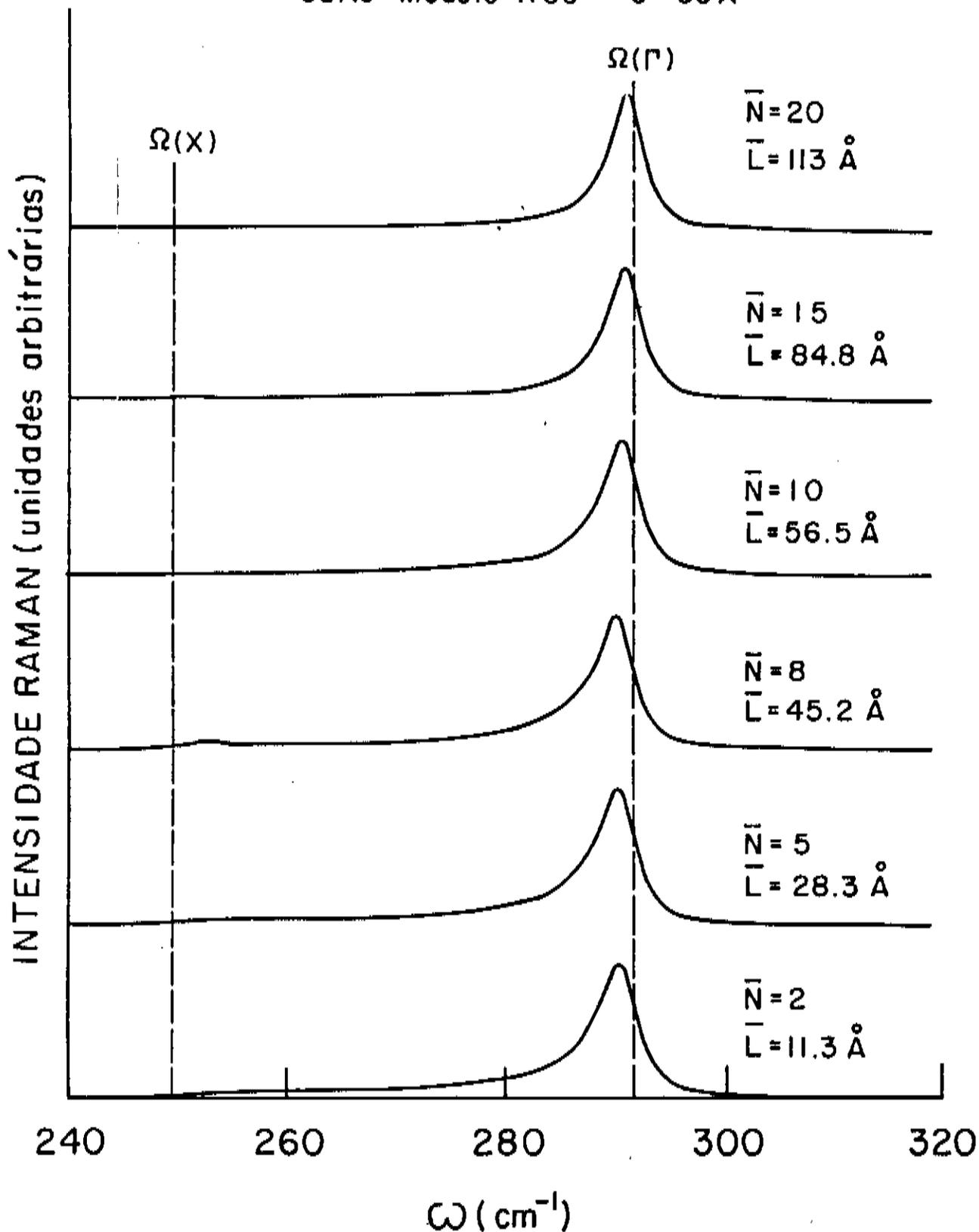


Figura 5. Previsões do modelo RCC para grãos que satisfazem uma distribuição gaussiana de tamanhos com dispersão constante, igual a 35 Å e diversos tamanhos médios.

vários tamanhos médios, todos eles utilizando a função gaussiana e $\sigma = 35 \text{ \AA}$. Estes resultados indicam que uma amostra contendo semicondutores mesoscópicos com dispersão em tamanho $\sigma \cong 35 \text{ \AA}$ tem um espectro Raman composto de um único pico, assimétrico e deslocado para menores frequências que $\Omega(\Gamma)$. Neste sentido, a previsão do nosso modelo para este tipo de amostra é qualitativamente semelhante àquela do modelo de Richter et.al, RWL, [Richter, 1981]. Para comparar as previsões dos dois modelos (o nosso, RCC, e o de Richter et al., RWL) iniciaremos a próxima seção com uma breve descrição do modelo RWL.

C. RESULTADOS DO MODELO DE RICHTER E COMPARAÇÃO COM O MODELO RCC

O modelo de Richter [Richter, 1981; Parayanthal, 1984] considera que os fonons estão localizados em um cristal esférico de diâmetro L . Por esta razão ele escreve a amplitude de vibração com vetor de onda \vec{q}_0 como:

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = A \exp(-2r^2/L^2) \Xi(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \quad \text{II.28}$$

onde $\Xi(\vec{q}_0, \vec{r})$ tem a periodicidade da rede. Com esta expressão para $\psi(\vec{q}_0, \vec{r})$ o modelo impõe que a amplitude de vibração (igual a $|\psi(\vec{q}_0, \vec{r})|^2$) nas bordas do cristal seja $1/e$ do seu valor no centro do mesmo. Por outro lado ele não impõe nenhuma restrição aos valores do vetor de onda \vec{q}_0 e portanto qualquer fonon pode estar presente no cristal. Esta forma para a amplitude lembra as vibrações localizadas de átomos de impurezas em cristais perfeitos [Madelung, 1978]. Lá, como aqui, a amplitude de vibração decai exponencialmente de tal forma que, numa distância característica L esta decresce a $1/e$ do seu valor original. No modelo de

Richter esta distância é tomada como o tamanho do microcristal.

Uma expansão em série de Fourier de $\psi(\vec{q}_0, \vec{r})$ mostra que esta função não é um autovetor de \vec{q}_0 , mas uma superposição de autofunções com vetores \vec{q} no intervalo $|\vec{q} - \vec{q}_0| \leq 1/2L$. De fato:

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3q C(\vec{q}_0, \vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad \text{II.29}$$

com

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{AL}{(2\pi)^{3/2}} \exp[-(1/2)(L/2)^2(\vec{q} - \vec{q}_0)^2] \quad \text{II.30}$$

Isto implica que no espalhamento Raman não só o fonon do centro da zona de Brillouin⁸ participará do processo; todos os fonons " \vec{q} " estão envolvidos com um peso dado por $|C(0, \vec{q})|^2$. Desta forma, a intensidade Raman para este cristal pode ser escrita como [Parayanthal, 1984]:

$$I_r(L, W) \propto \int_{zB} d^3q \exp[-q^2 L^2/4] \frac{\gamma_0}{[W - \Omega(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0/2)^2} \quad \text{II.31}$$

onde a integração é feita sobre a primeira zona de Brillouin.

Parayanthal et al. usam a equação acima para calcular o espectro Raman de ligas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ com $\gamma_0 = 3.0 \text{ cm}^{-1}$ e $\Omega(\vec{q})$ dado pela equação II.20:

$$\Omega(\vec{q}) = (A + [A^2 - 2B\text{sen}^2(qa/2)]^{1/2})^{1/2} \quad \text{II.20}$$

$$A = 4.26 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

$$B = 7.11 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$$

Lembrando que a frequência dos fonons óticos é máxima para $\vec{q} = 0$, a

⁸ Diferentemente do caso de um cristal infinito em que somente o fonon do centro da zona de Brillouin ($\vec{q}_0 = 0$) participa do processo ou mesmo daquele em que os fonons estão estritamente confinados ao volume do microcristal, situação em que apenas um conjunto discreto de valores de \vec{q} está presente no material (vide equação II.18).

equação para $I_r(L, W)$ (II.31) prevê um deslocamento do pico Raman para menores frequências juntamente com seu alargamento e assimetria. Na figura 6 reproduzimos^o o espectro Raman gerado pela equação II.31 para $L = 45.2 \text{ \AA}$ e mostramos os parâmetros que são utilizados para caracterizar o pico: o deslocamento ΔW , a largura à meia altura γ e a assimetria ρ . Os resultados do modelo de Richter (modelo RWL) são apresentados na literatura em forma de gráficos de deslocamento versus largura de linha ($\Delta W \times \gamma$) ou largura de linha versus assimetria ($\gamma \times \rho$). Na figura 7 apresentamos um destes gráficos para o GaAs tirado de Parayanthal et al.

Apesar de desenvolvido originalmente para ser aplicado em microcristais [Richter, 1981] o modelo RWL não impõe um confinamento estrito dos fonons aos limites físicos do cristal. Por esta razão consideramos que ele deve ser utilizado no estudo de cristais inhomogêneos com algum grau de desordem, nos quais o parâmetro L é interpretado como um comprimento de coerência. No limite de pequenos valores de L ($L \leq a$) este tipo de material se torna um cristal amorfo, cujo espectro Raman [Shuker, 1970] é a densidade de estados $g(\Omega)$. Para comprovarmos esta nossa interpretação do modelo RWL calcularemos a intensidade Raman prevista pelo mesmo no limite em que $L \rightarrow 0$, $\gamma_0 \rightarrow 0$:

$$\lim_{\substack{L \rightarrow 0 \\ \gamma_0 \rightarrow 0}} I_r(L, W) = \lim_{\substack{L \rightarrow 0 \\ \gamma_0 \rightarrow 0}} \int_{2B} d^3q \exp[-q^2 L^2 / 4] \frac{\gamma_0}{[W - \alpha(\vec{q}_n)]^2 + (\gamma_0 / 2)^2} =$$

^o Para obtermos a reprodução dos resultados de Parayanthal et al. tivemos que fazer a amplitude de vibração na borda do cristal igual a $\exp(-4\pi^2)$ de seu valor no centro. Outro autor [Campbell, 1986] também relatou a necessidade de fazer esta mudança na função $\psi(\vec{q}_0, \vec{r})$ a fim de obter os mesmos resultados.

$$= (2\pi) \int_{2B} d^3q \delta(\omega - \Omega(\vec{q})) = (2\pi)^4 g(\Omega)$$

II.32

Este cálculo confirma a nossa interpretação de que o tipo de localização dos fonons postulado pelo modelo RWL o torna aplicável a materiais com algum grau de desordem e não a pequenos microcristais.

Por outro lado, o nosso modelo (modelo RCC, desenvolvido na seção anterior) tem como limite de pequenos valores de L uma molécula do material que compõe o SCME; molécula cujo espectro Raman é constituído de um único pico centrado na frequência de um de seus modos normais. Na figura 8 graficamos a densidade de estados calculada a partir da relação $\Omega(\vec{q})$ (equação II.20) e os espectros previstos pelos modelos RWL e RCC (supondo não haver dispersão no tamanho) para $L = 11.3 \text{ \AA}$ ($N = 2$). No alto à direita está o resultado do modelo RWL para o mesmo valor de L e $\gamma_0 = 0.3 \text{ cm}^{-1}$. A figura mostra de forma clara que para pequenos valores de L a previsão do modelo RWL tende para a densidade de estados, que é o espectro Raman de um material amorfo, enquanto o modelo RCC mostra um único pico com largura γ_0 e frequência próxima de $\Omega(X)$.

Para continuarmos a análise do modelo RWL mostramos na figura 9 o espectro calculado usando a equação II.31 para diferentes valores de L. Para $L \geq 100 \text{ \AA}$ o espectro é essencialmente o de um cristal macroscópico, coincidindo com o resultado previsto pelo modelo RCC. Na região $20 \text{ \AA} \leq L \leq 100 \text{ \AA}$ o espectro é composto de um único pico Raman deslocado para menores frequências que $\Omega(X)$, alargado e assimétrico. O fato do espectro ser composto de um único pico é consequência da forma com que os fonons são localizados no modelo RWL e torna possível sua caracterização pelos parâmetros $\Delta\omega$, γ , e ρ definidos na figura 6.

Com o intuito de compararmos o espectro previsto pelos dois

INTENSIDADE RAMAN (unidades arbitrias)

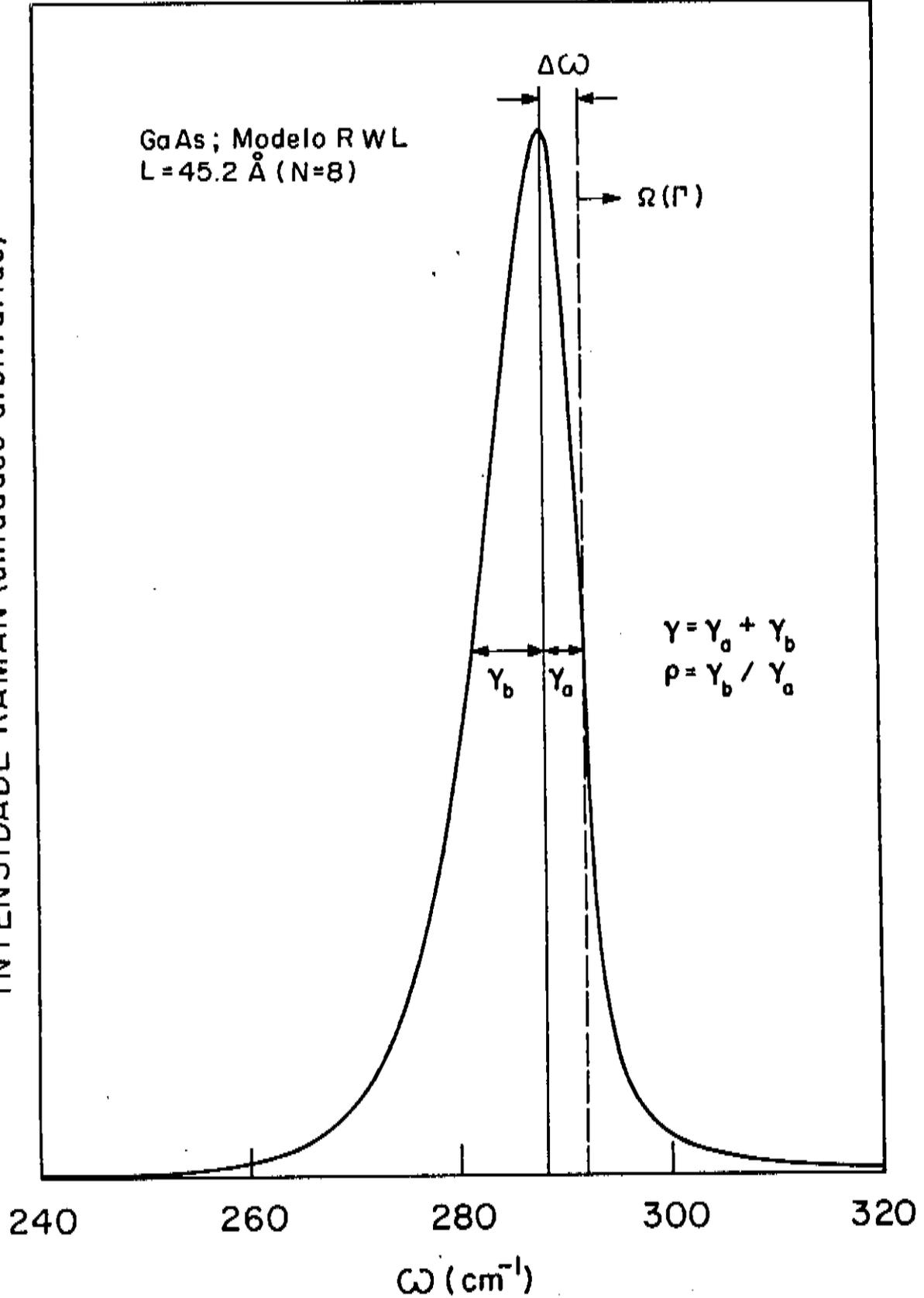


Figura 6. Espectro Raman previsto pelo modelo RWL com $L = 45.2 \text{ \AA}$ mostrando os parâmetros utilizados para caracterizar o pico: deslocamento $\Delta\omega$, largura de linha à meia altura γ e assimetria ρ .

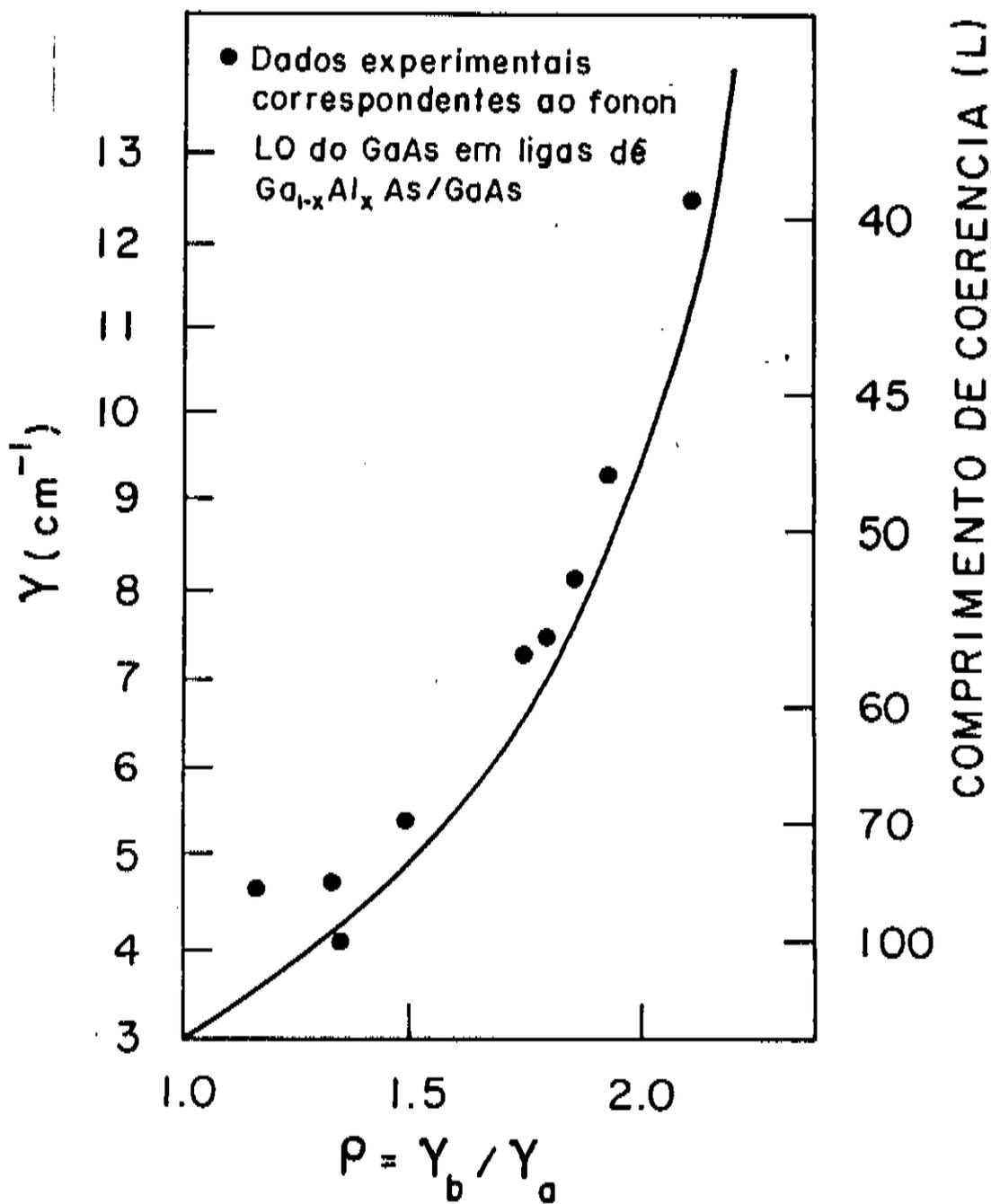


Figura 7. Gráfico largura de linha γ versus assimetria ρ , obtido utilizando o modelo de Richter (RWL). Tirado de [Parayanthal, 1984]

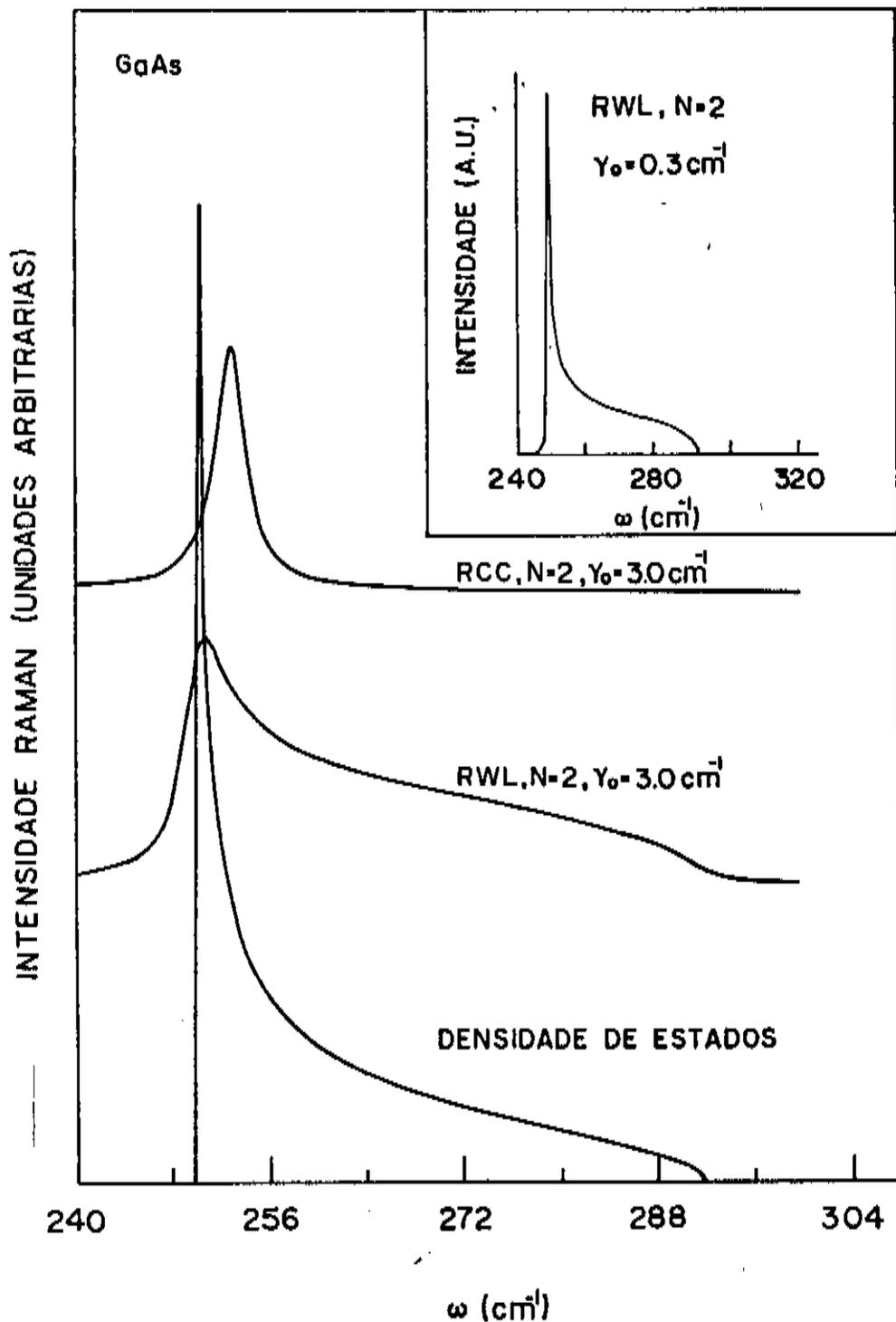


Figura 8. Gráfico da densidade de estados calculada usando $\Omega(\vec{q})$ como na equação II.20 e espectros Raman previstos pelos modelos RWL e RCC (sem dispersão no tamanho) para $L = 11.3 \text{ \AA}$ ($N = 2$) e $\gamma_0 = 3.0 \text{ cm}^{-1}$. No alto à direita está o espectro RWL para o mesmo valor de L e $\gamma_0 = 0.3 \text{ cm}^{-1}$.

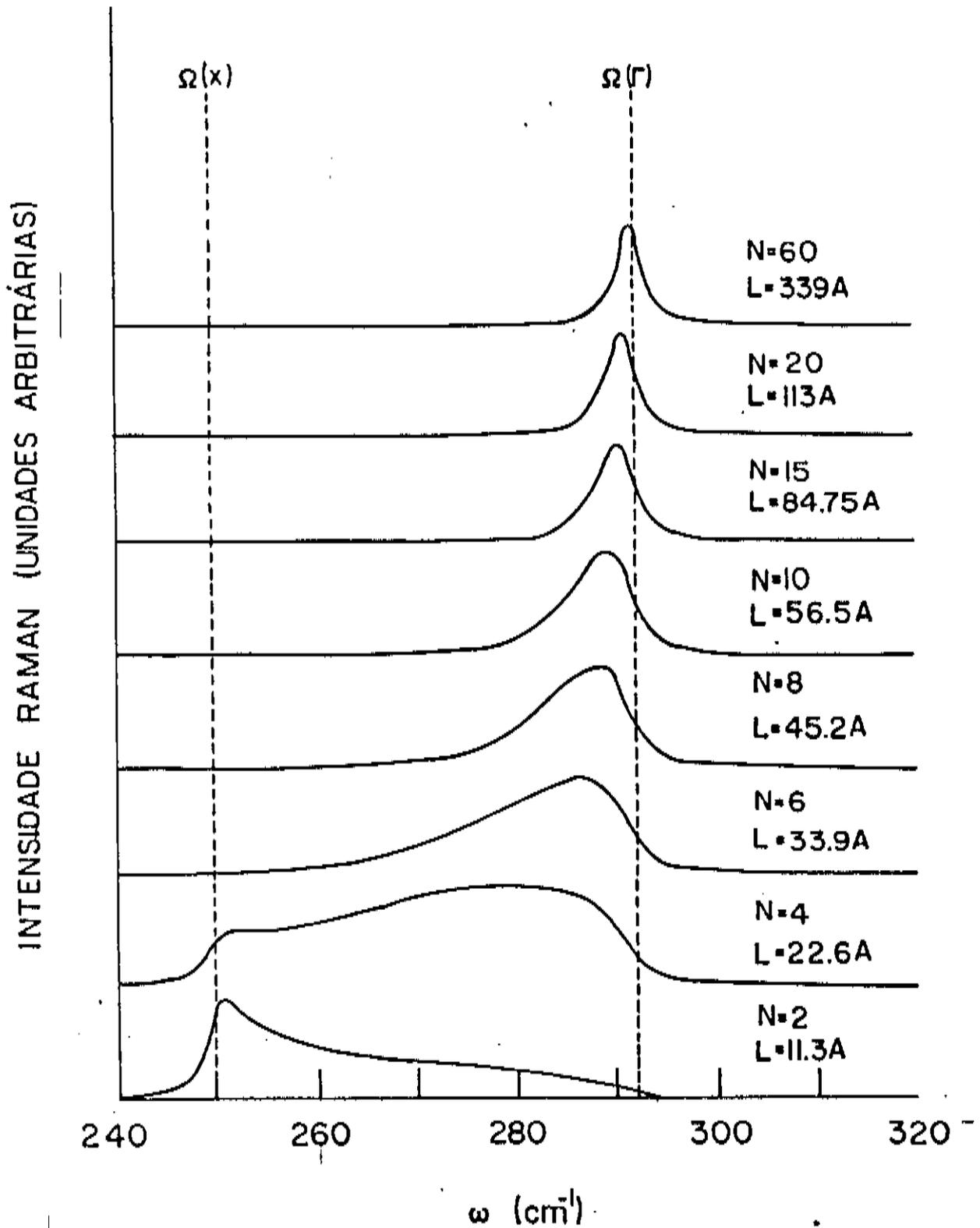


Figura 9. Espectro Raman previsto pelo modelo RWL para diferentes valores do parâmetro L.

modelos⁴⁰, na figura 10a superpomos os resultados do modelo RCC (aplicado a uma amostra de SCMEs sem dispersão no tamanho) e de RWL (aplicado a um material com comprimento de coerência L). Para $L \leq 100 \text{ \AA}$ ($LN \leq 15$) as previsões dos dois modelos são claramente diferentes uma vez que o espectro RCC é composto de vários picos enquanto que RWL prevê um único pico assimétrico. Esta comparação vislumbra a possibilidade de diferenciação entre materiais parcialmente desordenados e pequenos monocristais (SCMEs) utilizando para isso apenas espectroscopia Raman.

Neste sentido é desejável que comparemos também os resultados do modelo RWL com aqueles de RCC quando há dispersão no tamanho dos SCMEs. Na figura 10b estão superpostos estes resultados supondo uma função distribuição gaussiana e σ constante, igual a 35 \AA . Para pequenos valores de L os modelos prevêem espectros completamente diferentes, o que é esperado uma vez que eles também descrevem situações físicas diferentes. Por outro lado, na região $L \geq 20 \text{ \AA}$ eles prevêem espectros qualitativamente semelhantes: um único pico, deslocado para menores frequências que $\Omega(\Gamma)$, alargado e assimétrico; ainda que os valores de $\Delta\omega$, γ e ρ previstos pelo modelo RWL sejam maiores que os de RCC.

Nestas condições ($L \geq 20 \text{ \AA}$; modelo RCC aplicado a SCMEs com tamanho médio $\bar{L} = L$ e dispersão $\sigma \cong 35 \text{ \AA}$; modelo RWL aplicado a um material com comprimento de coerência L) podemos visualizar melhor as diferenças entre os dois modelos caracterizando seus respectivos picos pelos parâmetros deslocamento ($\Delta\omega$), largura à meia altura (γ) e

⁴⁰ Quando comparamos os espectros dos modelos RWL e RCC estamos nos referindo à intensidade Raman de um material parcialmente ordenado com comprimento de coerência L (RWL) e àquela de um conjunto de SCMEs com tamanho linear L ou com tamanho médio $\bar{L} = L$ e dispersão σ (RCC).

— RCC ; distribuição de tamanhos
gaussiana; $\sigma = 35\text{\AA}$

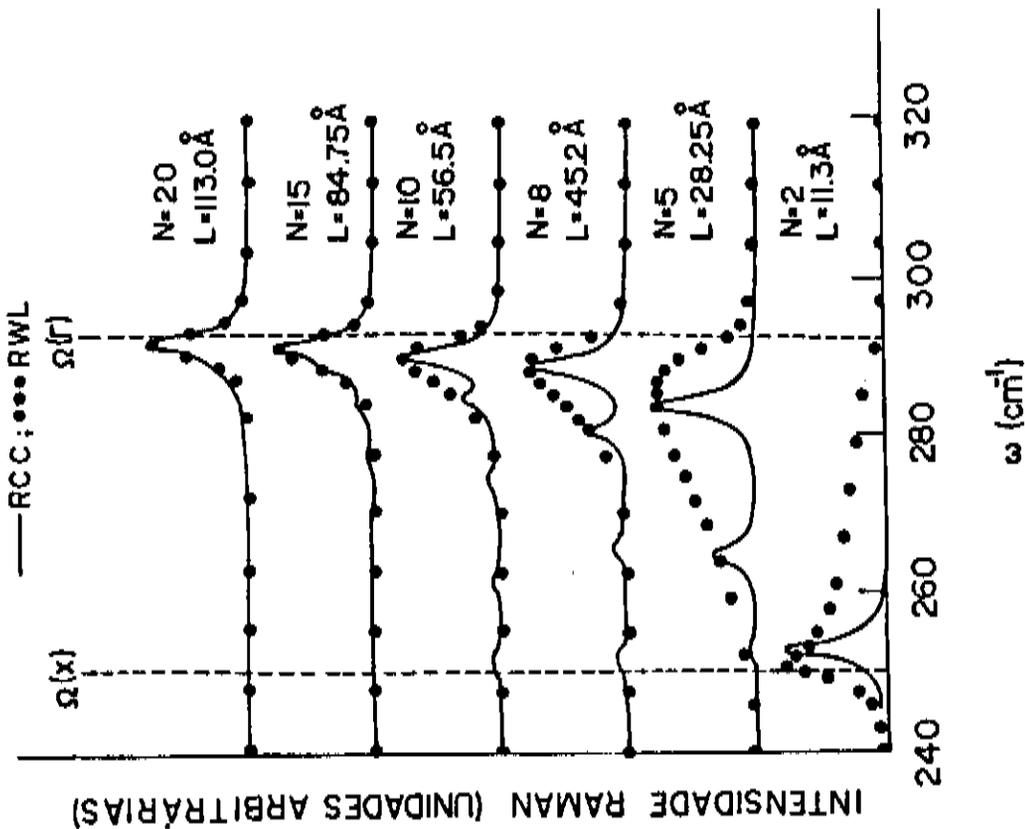
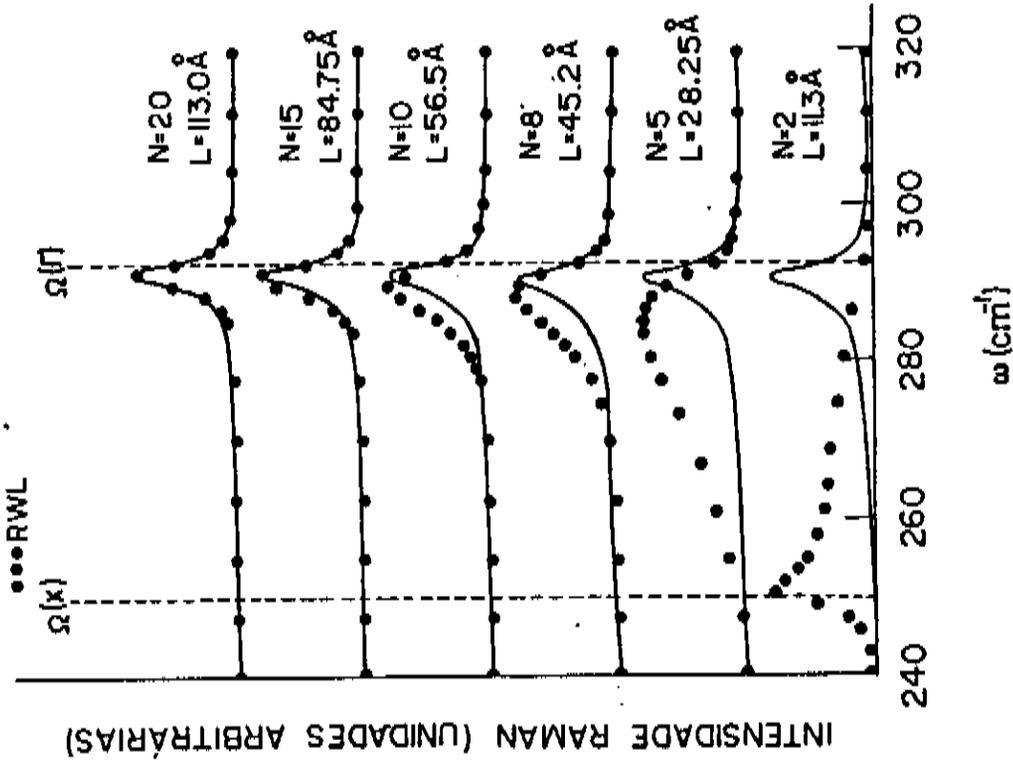


Figura 10. Superposição dos espectros previstos pelos modelos RCC e RWL para diferentes valores de L . Na figura 10a aplicamos o modelo RCC a um conjunto de SCMEs sem dispersão no tamanho. Na figura 10b o modelo RCC é aplicado a uma amostra contendo SCMEs com tamanho médio $\bar{L} = L$ e dispersão $\sigma = 35\text{\AA}$

assimetria (ρ). A figura 11 mostra os gráficos ΔW , γ e ρ versus N ($L = Na$) previstos pelos dois modelos quando aplicados às condições citadas acima. À medida que o parâmetro L diminui, as curvas, que na figura 11 indicam a previsão de cada um dos modelos para ΔW , γ e ρ , se afastam. Isto mostra que, mesmo no caso em que há dispersão no tamanho dos SCMEs, é possível a diferenciação entre o espectro de pequenos monocristais e de materiais parcialmente ordenados. Além disso esta diferenciação é mais segura quanto menor o valor do parâmetro L .

Isto completa a análise do modelo desenvolvido neste capítulo. No próximo capítulo aplicaremos este modelo a um material que suspeitamos tratar-se de pequenos cristais semicondutores - o CdSe obtido por deposição química.

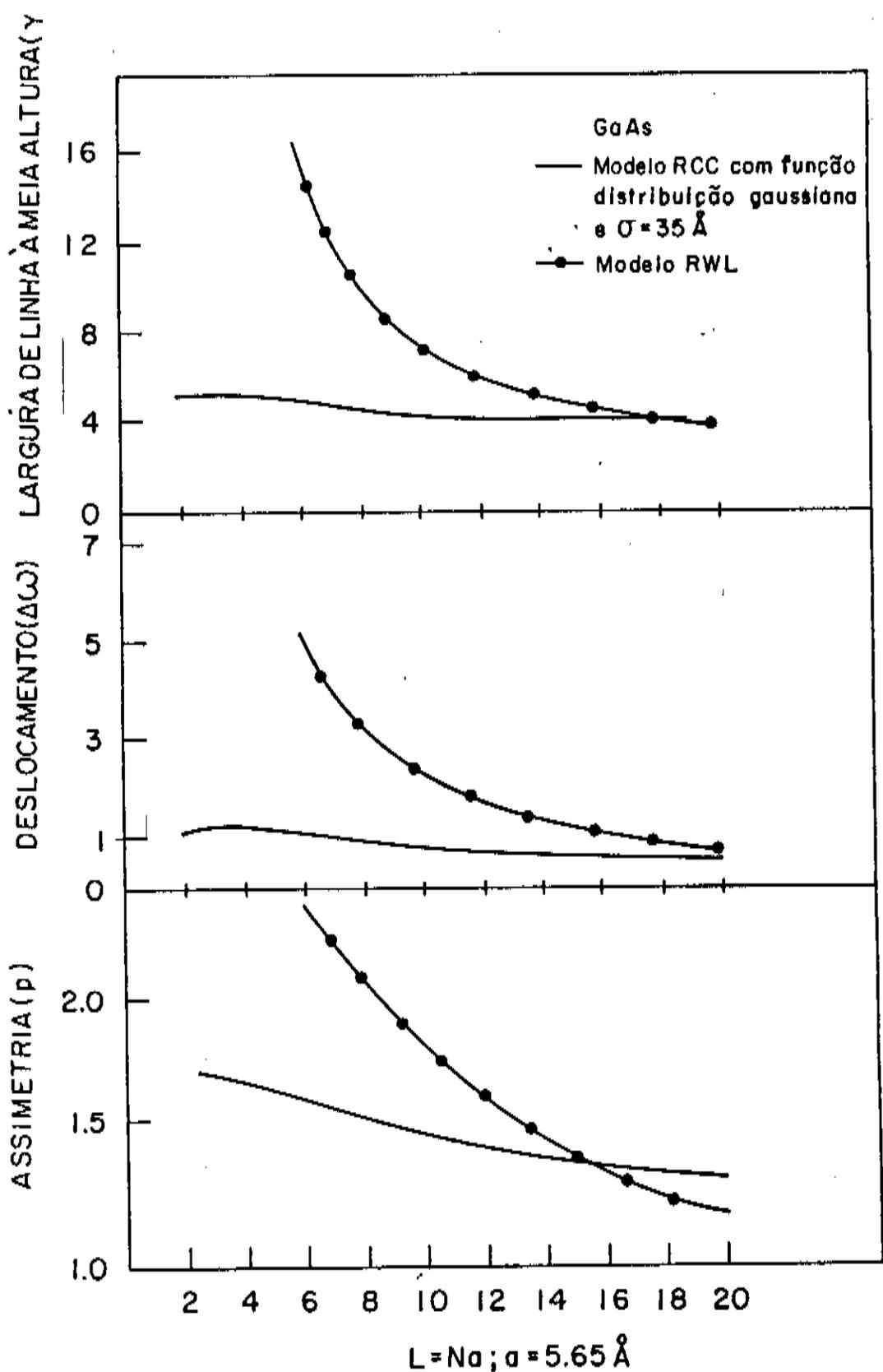


Figura 11. Gráficos do deslocamento, largura de linha e assimetria do pico Raman versus L para os modelos RWL e RCC (distribuição de tamanhos gaussianas, $\sigma = 35 \text{ \AA}$). Na abscissa estão marcados os valores de N (número de células convencionais correspondente ao valor de L; $L = Na$).

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No capítulo anterior desenvolvemos um modelo teórico (RCC) para prever o espectro Raman de sistemas compostos de pequenos monocristais orientados randomicamente e isolados entre si. Fizemos também uma comparação com um modelo (RWL) existente na literatura adequado ao tratamento de materiais parcialmente desordenados e mostramos que os espectros previstos pelos dois modelos são diferentes. Isto torna possível a caracterização da desordem cristalina de um material (i.e. se o material é composto de pequenos monocristais ou se é um cristal parcialmente desordenado) através da comparação do seu espectro Raman com a previsão dos dois modelos citados acima.

Neste capítulo descreveremos os resultados da aplicação deste procedimento ao CdSe obtido por deposição química (CdSe(CD)). Estudos anteriores neste material [Cerdeira, 1987] indicam que seus estados eletrônicos aparentam ser como os de uma partícula confinada, sugerindo que o CdSe(CD) possa ser considerado como um conjunto de microcristais isolados entre si. Sendo assim, o CdSe(CD) seria um sistema que satisfaria as hipóteses do modelo desenvolvido no capítulo II (modelo RCC).

Antes, porém, de apresentarmos os resultados deste procedimento descreveremos o método utilizado na obtenção das amostras de CdSe(CD), bem como as medidas de difração de raios-x e espectroscopia Raman.

A. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O CdSe(CDD) em pó é obtido [Cocivera, 1984] a partir de uma solução aquosa contendo o ion selenosulfito (SeO_3^{2-}) e Cd^{2+} . Esta solução é constituída de três partes de selenosulfito aquoso com pH 9 e uma parte de etilenodiaminotetracetato de Cádmio (EDTA Cd) com pH 8. A solução de selenosulfito é constituída de 0.05M Se dissolvido em 0.75M Na_2SO_3 . A dissolução do selênio é difícil, e requer que a solução seja agitada durante algumas horas em um agitador magnético a uma temperatura de 80°C seguido de filtragem (o selênio não dissolve totalmente). Após a filtragem o pH da solução é ajustado para 9. A solução de EDTA Cd é constituída de 0.1M ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e 0.12M $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Aqui também os solutos não se dissolvem facilmente e é necessário que se adicione NaOH (o pH final desta solução deve ser 8) intercaladamente à colocação da solução no ultrasom.

Feita a mistura das soluções de selenosulfito e EDTA Cd o pH final é ajustado para 9. Após um período de 24 horas deposita-se sobre as paredes do recipiente contendo a solução um pó avermelhado cuja difração de raios-x identifica como constituído de pequenos grãos de CdSe cristalino e que denominamos CdSe(CDD) em pó. Em todas as soluções preparadas utilizamos água tridestilada como solvente e ajustamos o pH com HCl e NaOH.

A quantidade de CdSe(CDD) em pó depositada sobre as paredes do recipiente contendo a solução final é pequena e foi necessária a homogeneização do produto de várias soluções para obtermos material suficiente para as medidas de raio-x e espectroscopia Raman. Ainda que as características do CdSe(CDD) possam variar de solução para solução

[Boudreau, 1983] esta foi a única maneira encontrada para obtermos quantidades suficientes do material. Além de homogeneizado, o produto das soluções foi lavado com água tridestilada, metanol e etanol.

Trabalhos anteriores [Cerqueira, 1987; Abramovich, 1988] mostram que, quando depositados sobre substratos de Titânio, os grãos de CdSe(CD) aumentam de tamanho com o recozimento do material. Além disto, o tamanho final destes grãos aumenta com a temperatura de recozimento (T_r). Para obtermos o CdSe(CD) em pó de vários tamanhos o material já homogeneizado foi dividido em cinco lotes que foram recozidos a diferentes temperaturas em atmosfera de nitrogênio, sendo esta uma forma usual de evitar a oxidação do material em processos de recozimento.

Uma vez feito o tratamento térmico nas amostras de CdSe(CD) em pó foram feitas medidas de difração de raios-x para determinação do tamanho médio dos grãos cristalinos. Para a obtenção dos diagramas foi utilizado um gerador Phillips 1140, um goniômetro horizontal, a linha K_{α} do cobre e um monocromador de LiF. As medidas foram feitas com corrente no tubo $\cong 24$ mA, tensão $\cong 45$ Kv e fenda de divergência de 1° .

Para grãos menores que 1000 \AA podemos medir o tamanho dos mesmos [Cullity, 1979] utilizando a fórmula de Scherrer:

$$t = 0.9\lambda/B\cos\theta \quad \text{III.1}$$

onde t é o diâmetro médio do grão; λ é o comprimento de onda da linha de raios-x utilizada e " θ " é o ângulo de Bragg. O parâmetro B vale:

$$B^2 = \gamma^2 - \gamma_0^2 \quad \text{III.2}$$

onde γ é a largura à meia altura do pico localizado em " θ " da amostra cujo tamanho estamos medindo e γ_0 é a largura à meia altura do pico correspondente da amostra padrão. A equação III.1 relaciona a largura à

meia altura γ com o tamanho médio dos grãos e portanto nos possibilita medir este último através do espectro de difração de raios-x. Com este procedimento podemos medir diâmetros até aproximadamente 1000 Å; a partir deste valor a largura de linha γ é igual a γ_0 e outros métodos de medida devem ser utilizados. Como amostra padrão utilizamos CdSe monocristalino de estrutura wurtzita.

Na próxima seção descrevemos os resultados das medidas de difração de raios-x.

B. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura 1 mostra os espectros de difração de raios-x do CdSe(CD) em pó recozido a diversas temperaturas. Uma vez que o CdSe pode cristalizar-se em duas estruturas diferentes (zincblenda e wurtzita) também mostramos na figura 1 os espectros de difração do CdSe nestas duas estruturas. Na parte superior da figura (1g) mostramos o diagrama de pó do CdSe wurtzita obtido a partir de um monocristal deste material. Na parte inferior (figura 1a) mostramos o que resultaria de repetirmos o mesmo procedimento com CdSe monocristalino na estrutura zincblenda. Em ambos os casos os índices de Miller de cada reflexão estão indicados em cima de cada pico nas respectivas curvas.

Comparando as figuras 1a e 1g com a figura 1b, correspondente a CdSe(CD) em pó sem recozer, vemos que o espectro 1b se parece muito com o do CdSe monocristalino zincblenda, alargado pelo efeito do tamanho finito do grão. A princípio ele também se parece com o espectro do CdSe monocristalino wurtzita, devidamente alargado, exceto pelo fato de estarem faltando neste caso as reflexões (103) e (102) (figuras 1g e

1b). Aparecem no espectro do CdSe em pó picos adicionais que não são próprios deste material ($2\theta \cong 19^\circ$, 32° e 34° ; fig. 1b). Estes picos não correspondem a reflexões de nenhuma das estruturas (zincblenda e wurtzita) e provavelmente são devidos a impurezas contidas no material depositado quimicamente, cuja natureza não podemos identificar no momento. Eliminando estes picos vemos que a ausência das reflexões (103) e (102) da estrutura wurtzita identificam o material correspondente à figura 1b como CdSe de estrutura zincblenda de tamanho de grão muito pequeno.

A mesma análise pode ser feita com o material recozido a 150°C e 300°C . Por outro lado para as temperaturas de recozimento (T_r) de 400°C e 500°C a definição dos picos (100), (002) e (101) da estrutura wurtzita indicam a presença desta fase. Além disso, no material recozido a 500°C os picos com $2\theta = 33,1^\circ$ e $38,3^\circ$ indicam a presença de CdO apesar de todos os recozimentos terem sido feitos em atmosfera de nitrogênio.

A figura 1 mostra claramente que à medida que a temperatura de recozimento (T_r) aumenta os picos se tornam mais finos e este afinamento é consequência do aumento do tamanho de grão. Utilizando a largura do pico⁴ $2\theta = 42^\circ$ ((100) da estrutura wurtzita e (220) da estrutura zincblenda) podemos obter uma estimativa do tamanho médio dos grãos, L, através da equação III.1. Os resultados do tamanho médio L para amostras de CdSe(CD) em pó (figura 1) estão resumidos na tabela I. Temos assim uma forma de tentar correlacionar o tamanho de grão, medido por difração raios-x, com a forma de linha observada no espectro Raman.

⁴Escolhemos este pico pois ele é comum ao espectro das duas estruturas e não tem sua largura complicada pela presença de reflexões próximas, como é o caso (111) da estrutura zincblenda.

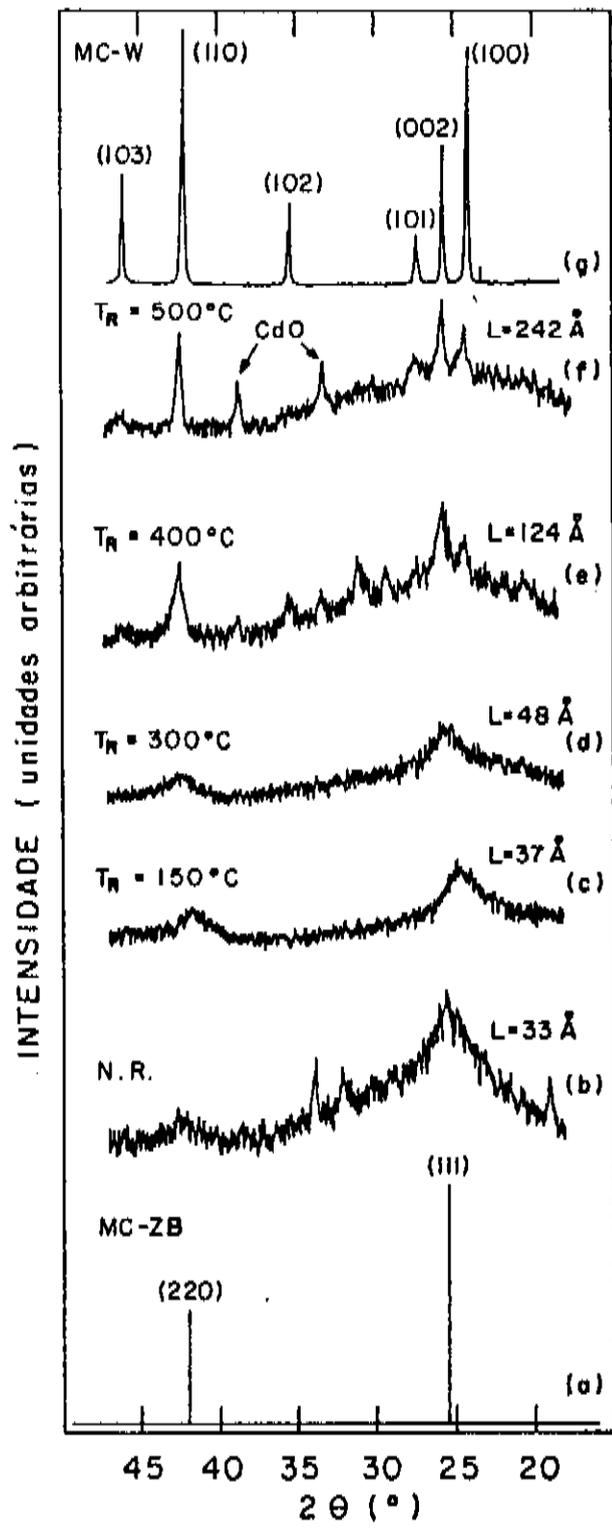


Figura 1. Espectros de difração de raios-x do CdSe(CD) submetido a várias temperaturas de recozimento (T_R). Na figura são mostradas as temperaturas T_R e o respectivo tamanho médio obtido utilizando a equação III.1. A figura 1g é o diagrama de pó obtido a partir de CdSe monocristalino de estrutura wurtzita (MC-W) enquanto a figura 1a é o espectro que seria obtido caso o mesmo procedimento fosse aplicado ao CdSe de estrutura zinblenda (MC-ZB).

C. FORMA DE LINHA E MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na seção I.D mostramos que o espectro Raman de um cristal macroscópico é uma lorentziana com largura à meia altura γ_0 . No entanto o espectro observado é uma convolução do espectro real e da função resolução do espectrômetro que, por sua vez, pode ser aproximada por uma função triangular quando esta resolução é determinada pela largura da fenda. Neste caso, em que o espectro real é uma lorentziana e a resolução uma função triangular, a largura de linha medida (γ) e a real (γ_0) estão relacionadas por [Arora, 1982]:

$$F = F_E - (1/F_E)^\alpha$$
$$\alpha = C - D/(F_E - G) \quad \text{III.3}$$

$$F = \gamma_0/\gamma; F_E = \gamma/\gamma_0; C = 1.123; G = 0.8834; D = 0.2613.$$

onde γ_0 é a largura à meia altura da função resolução do espectrômetro e os valores C, D e G acima são válidos apenas para uma função resolução triangular e $F_E > 1.1$.

Por outro lado o espectro Raman de semicondutores mesoscópicos é dado pela equação II.15 e, como foi discutido na seção II.A não tem uma solução analítica simples. Sendo assim o espectro observado deste tipo de material é a convolução da equação II.15 (espectro real) com a função resolução do espectrômetro. No entanto, numa tentativa de isolarmos as características da forma de linha devido exclusivamente ao confinamento dos fonons usaremos a equação III.3, que estritamente é válida apenas no caso em que o espectro real é uma lorentziana para corrigir os espectros experimentais do CdSe(CD) em pó.

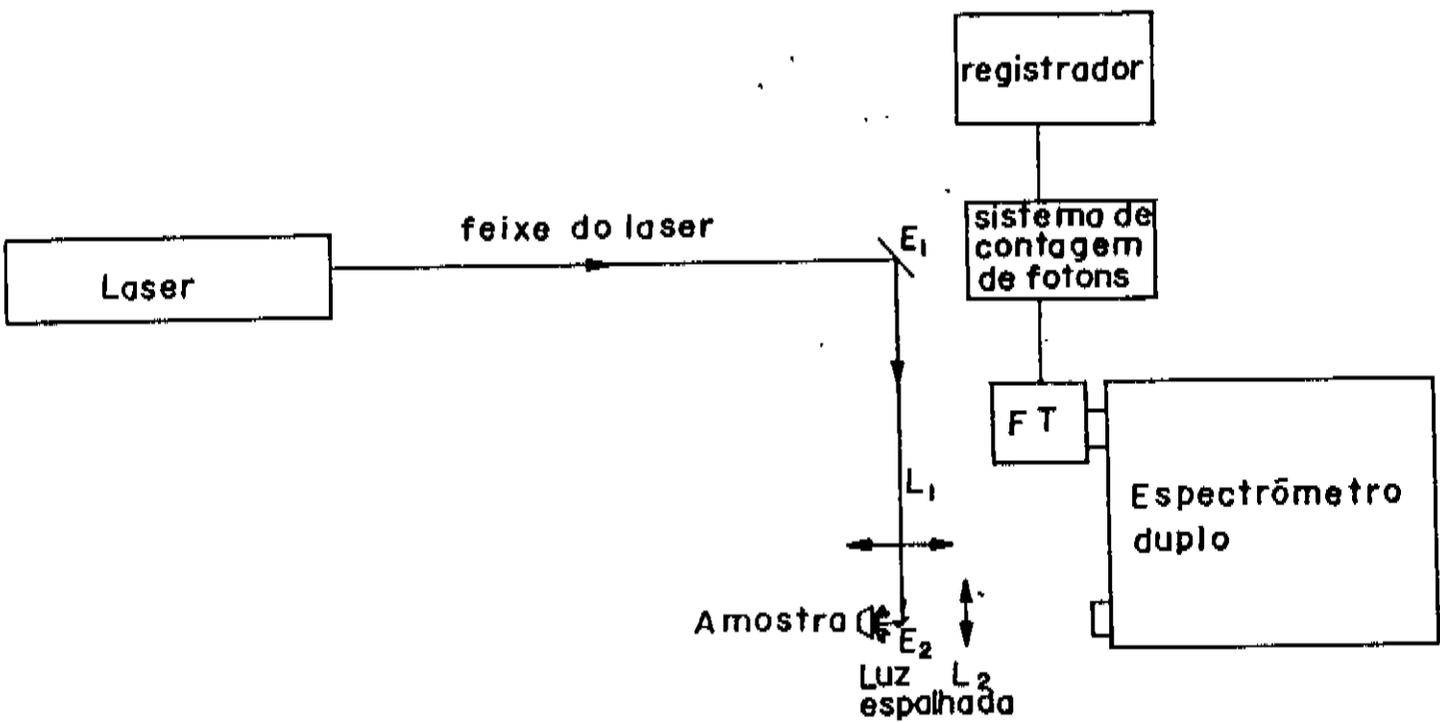
Além do confinamento de fonons e da resolução instrumental,

outros efeitos podem alterar a forma de linha do espectro Raman. Um destes efeitos é a presença de tensão na rede cristalina: ela causa várias mudanças no espectro Raman de cristais macroscópicos [Cerdeira, 1972] e é particularmente visível em filmes epitaxiais tensionados [Cerdeira, 1984]. Resumindo, a componente hidrostática da pressão produz um deslocamento do pico Raman para baixas energias quando é expansiva e para altas energias quando é compressiva. Já a componente de cisalhamento ("shear") quebra a degenerescência do fonon ótico no material cúbico produzindo um "splitting" da linha Raman em duas componentes: uma deslocada para altas energias e outra para baixas energias.

Os espectros Raman do CdSe(CD) em pó foram tirados com as amostras imersas² em nitrogénio líquido ($T = 77\text{K}$) utilizando a geometria "backscattering", ou seja, a luz espalhada foi recolhida fazendo um ângulo de 180° com o feixe do laser. Utilizamos as linhas de um laser de argônio e um de kriptônio da Coherent Radiation focalizadas na amostra com potência de aproximadamente 70 mW. A luz espalhada foi analisada por um espectrômetro duplo SPEX 1401 acoplado a uma fotomultiplicadora FW-130 da ITT resfriada a -25°C e um sistema eletrônico de contagem de ftons. A figura 2 ilustra esquematicamente a montagem experimental.

A figura 3 mostra o espectro Raman do CdSe(CD) em pó para diversas temperaturas de recozimento (T_r). Na figura estão mostrados estas temperaturas e o correspondente tamanho de grão medido por difração de raios-x. O espectro é composto de um único pico em $\omega \cong 210\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao pico LO (ótico longitudinal) do material.

²A temperatura ambiente o feixe do laser queima as amostras do CdSe(CD) em pó.



E_1, E_2 : Espelhos planos

L_1 : Lente de focalização do feixe do laser

L_2 : Lente de focalização da luz espalhada

FT : Foto multiplicadora

Figura 2. Desenho esquemático da montagem utilizada na experiência de efeito Raman.

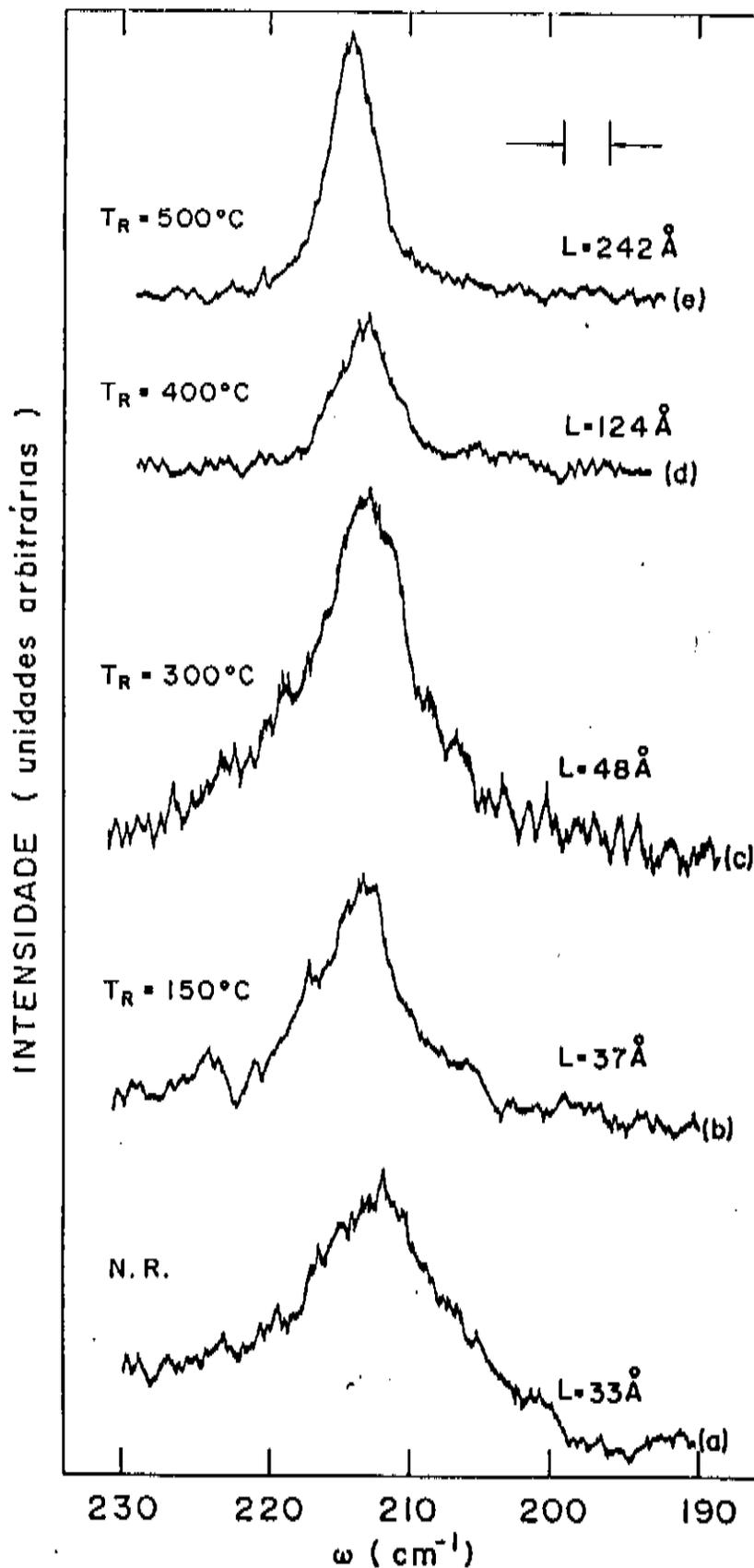


Figura 3. Espectros Raman das amostras de CdSe(CD) mostrando o pico LO do material. Ao lado de cada espectro está indicado a temperatura de recozimento da respectiva amostra e o tamanho médio medido por difração de raios-x.

A figura mostra claramente o afinamento esperado deste pico à medida em que o tamanho do grão L aumenta (i.e. T_r aumenta). Além disto, há um deslocamento do pico para altas energias com o aumento de $L(T_r)$. Estes dados estão mostrados quantitativamente na tabela II, onde na 4^a coluna as larguras de linha γ estão corrigidas pelo efeito instrumental na forma explicada no começo desta seção.

O comportamento descrito acima para o espectro Raman do CdSe(CD) em pó está em acordo qualitativo com aquele previsto pelo nosso modelo teórico (modelo RCC) para uma amostra de SCMEs com dispersão no tamanho $\sigma \approx 35\%$ ou pelo modelo Richter (RWL). Neste sentido, na próxima seção usaremos os modelos RCC e RWL para tentar caracterizar o CdSe(CD) como um sistema mesoscópico ou um material parcialmente desordenado.

D. APLICAÇÃO DOS MODELOS RCC E RWL ÀS AMOSTRAS DE CdSe(CD) EM PÓ

Como já foi discutido no Capítulo II os modelos RCC e RWL se aplicam a situações físicas diferentes. O primeiro foi desenvolvido para um centro espalhador composto de vários monocristais pequenos, com tamanho médio L , orientados randomicamente e isolados entre si. Já o segundo se aplica a materiais com algum grau de desordem onde o parâmetro L é interpretado como comprimento de coerência. Além disso, eles prevêem espectros Raman diferentes para a situação em que cada um deles se aplica, tornando possível a caracterização do material pelo seu espectro.

No início deste capítulo mostramos os indícios que nos levam a crer na possibilidade do CdSe(CD) em pó ser um sistema mesoscópico e, neste sentido, a nossa primeira aplicação dos modelos teóricos a este

material é uma tentativa de reproduzir seu espectro Raman experimental. Para isto necessitamos da relação de dispersão de fonons $\Omega(\vec{q})$ e de um valor para a largura natural de linha γ_0 .

Uma vez que não temos disponível valores experimentais para $\Omega(\vec{q})$ assumiremos que esta relação para o CdSe é a mesma que para o CdS, apenas transladada no eixo de energia. Esta aproximação se justifica pelo fato de que estes dois materiais têm várias características em comum e o translado no eixo "E" é necessário para ajustar $\Omega(\Gamma)$ ao valor medido do pico Raman do CdSe monocristalino [Chang, 1966; Nusimovici, 1967]. Assim, na equação II.20:

$$\Omega(\vec{q}) = (A + [A^2 - 2B \sin^2 qa/2]^{1/2})^{1/2} \quad \text{II.20}$$

usaremos $A = 2.29 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$; $B = 2.50 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$; valores que fazem com que $\Omega(\vec{q})$ tenha as características citadas acima. Para γ_0 usaremos o valor medido³ para o CdSe(CD) em pó com tamanho médio $L = 242 \text{ \AA}$ ($\gamma_0 = 2.4 \text{ cm}^{-1}$). Isto se justifica pelo fato de que tanto no modelo RCC quanto no modelo RWL este valor de L corresponde a um monocristal.

Na figura 4 mostramos algumas tentativas de reproduzir o espectro experimental da amostra⁴ com $L = 48 \text{ \AA}$ e para isto superpomos

³Este valor de γ é aquele medido no espectro do CdSe(CD) em pó com $L = 242 \text{ \AA}$ e devidamente corrigido pelo efeito instrumental de acordo com a equação III.3.

⁴Este valor de L se refere ao tamanho médio medido por difração de raios-x.

este espectro com aquele previsto pelos modelos RCC⁵ e RWL. Em todos os gráficos mostramos o valor de χ^2 , que é uma medida do ajuste das curvas teóricas aos dados experimentais⁶. Esta figura mostra uma sequência de tentativas de reproduzirmos os dados experimentais utilizando um dos modelos. Nos gráficos 4a e 4b estão superpostos estes dados experimentais e a previsão dos modelos RCC e RWL utilizando o valor de L medido por difração de raios-x (L = 48 Å). Vemos que o modelo RCC reproduz bem o deslocamento ΔW enquanto o modelo RWL descreve melhor a largura de linha γ mas produz um valor ΔW maior que aquele observado experimentalmente.

Na figura 4c ajustamos o parâmetro L do modelo RCC de forma a tentar reproduzir a largura de linha experimental γ . Isto produz uma melhoria no acordo entre teoria e experimento (χ^2 diminui em 35%) às custas de postular um valor de L 38% menor que aquele observado experimentalmente. Por outro lado, na figura 4d o ajuste de L no modelo RWL teve como objetivo a reprodução do deslocamento ΔW . Aqui o resultado do ajuste é ainda pior que no modelo RCC. Apesar de χ^2 diminuir em 50% (figura 4d) o modelo agora reproduz muito mal a largura de linha e esta melhoria em χ^2 é obtida às custas de um comprimento de coerência

⁵Para compararmos os resultados do modelo RCC com os dados experimentais do CdSe(CD) em pó utilizamos uma distribuição de tamanhos gaussianas com dispersão $\sigma = 35$ Å. Assim, até o final deste capítulo quando nos referimos ao modelo RCC estas condições estão implícitas. Quando este não for o caso, deixaremos claro qual distribuição de tamanhos estará sendo usada.

⁶Denominando I^E e I^T os valores da intensidade Raman dos dados experimentais e teóricos, respectivamente, χ^2 é dado por:

$$\chi^2 = (I^E - I^T) / N_f$$

onde N_f é o número de pontos experimentais utilizados menos o número de parâmetros ajustáveis.

($L = 93 \text{ \AA}$) que é o dobro daquele observado experimentalmente.

Nas figuras 4e e 4f introduzimos mais um parâmetro ajustável: trasladamos o cálculo teórico no eixo W de forma a minimizar χ^2 (na figura este parâmetro está indicado por TRL). Uma vez que L , ΔW , γ e ρ (assimetria) estão relacionados entre si em cada um dos modelos, este traslado não tem significado físico⁷ e foi feito com o único objetivo de minimizar os valores de χ^2 . Ainda assim, estas figuras (4e e 4f) nos mostram que nenhum dos dois modelos reproduz bem o espectro Raman experimental. O modelo RCC reproduz o deslocamento ΔW do pico experimental, mas por outro lado prevê valores de γ bem menores do que os medidos. Já o modelo RWL só pode reproduzir ΔW usando valores de L muito maiores do que os experimentais. Ele consegue sua melhor reprodução destes dados (figura 4f) se abirmos mão de reproduzir ΔW e trasladarmos o pico no eixo W , sendo que este traslado não tem nenhum significado físico.

Pelo menos em parte esta não reprodução dos espectros Raman do CdSe(CD) em pó por nenhum dos dois modelos utilizados tem como causa um comportamento anômalo da assimetria do pico Raman deste material⁸. Como explicamos no capítulo II, uma vez que não só o fonon do centro da zona de Brillouin (ponto Γ) participa do processo de espalhamento e a relação de dispersão de fonons ($\chi(\vec{q})$) é máxima para $\vec{q} = 0$, esperamos que o pico

⁷Na realidade trasladar o cálculo teórico no eixo W corresponde a deslocar a relação de dispersão no eixo de energias.

⁸Uma segunda razão para a reprodução ruim dos dados experimentais está no fato de que os resultados teóricos deveriam sofrer uma convolução com a função resolução do espectrômetro antes de serem comparados com o espectro experimental. Isto não foi feito devido ao tempo de CPU necessário, que é extraordinariamente alto.

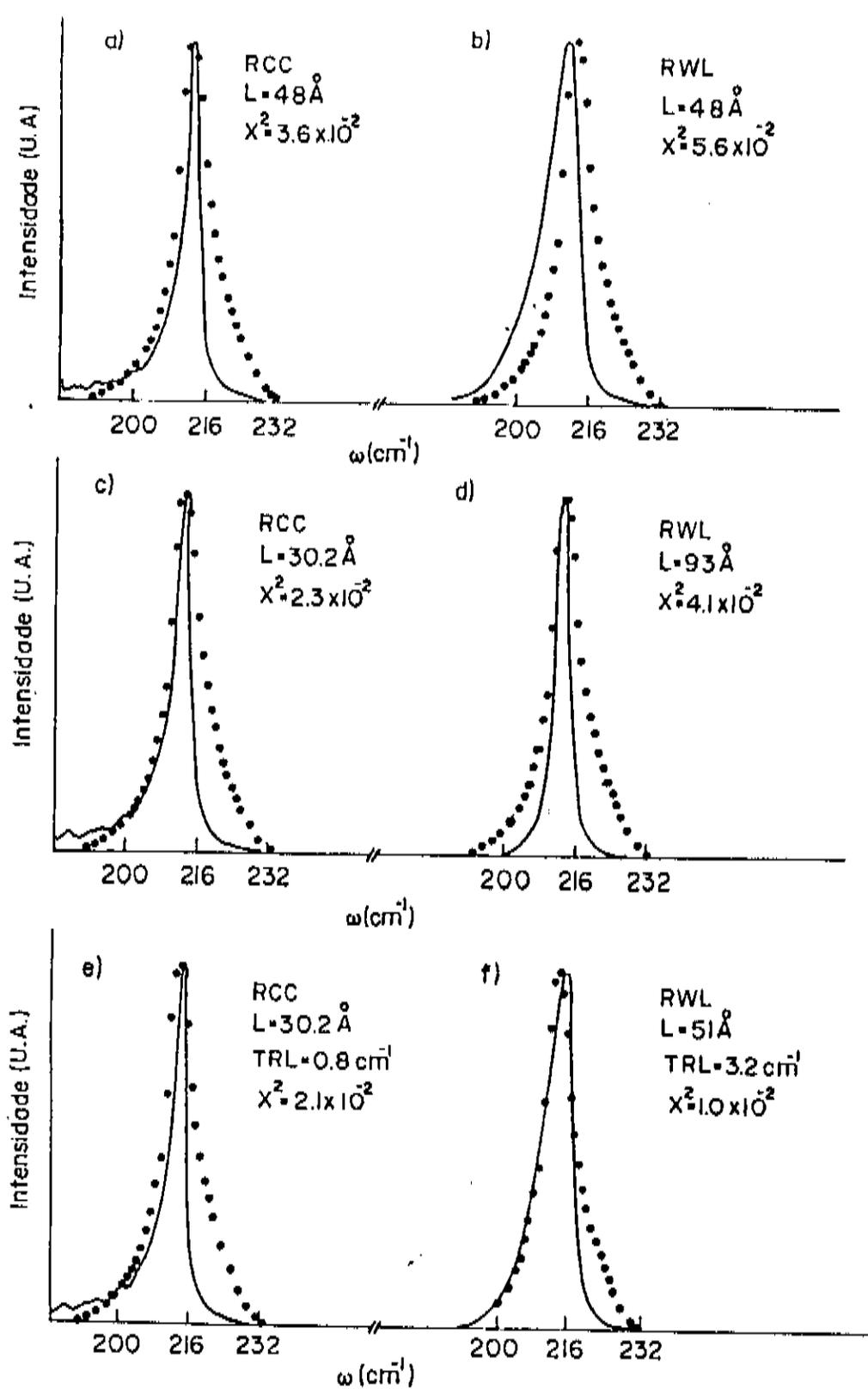


Figura 4. Tentativa de reprodução do espectro Raman do CdSe(CD) (amostra com $L = 48 \text{ \AA}$, medido por difração de raios-x) utilizando os modelos RCC e RWL. Nas figuras 4a e 4b os modelos foram calculados usando como parâmetro L o valor medido experimentalmente (48 \AA). Nas outras figuras foram introduzidos parâmetros ajustáveis (explicados no texto) numa tentativa de melhorar a concordância entre teoria e experimento.

Raman destes materiais seja assimétrico, sendo a meia largura à meia altura para baixas energias (γ_b) maior que aquela para altas energias^p (γ_a). No entanto a tabela II e a figura 3 mostram que o CdSe(CD) em pó tem o pico Raman assimétrico com $\gamma_b < \gamma_a$. Antes porém de fazermos uma explicação qualitativa deste comportamento do parâmetro ρ para o CdSe(CD) em pó apresentamos os resultados dos dois modelos teóricos para os parâmetros γ , ΔW e ρ em função de L.

Na figura 5 graficamos a previsão dos modelos RCC e RWL para estes parâmetros em função de L e os valores medidos para estes mesmos parâmetros no espectro do CdSe(CD) em pó. Aqui torna-se claro que o comportamento mostrado na figura 4 é válido em geral para todo valor de L: o modelo RCC descreve melhor o deslocamento ΔW do pico enquanto que os valores da largura de linha γ não são bem descritos por nenhum dos dois modelos. Se considerarmos apenas estes dois parâmetros poderíamos concluir que o CdSe(CD) em pó aproxima-se de um sistema mesoscópico com um pico Raman cuja largura de linha é ligeiramente maior que o previsto pelo modelo RCC. No entanto a assimetria destes picos indicam que alguma característica deste material faz com que a forma de linha de seu espectro seja diferente daquela prevista para um sistema mesoscópico.

Uma indicação desta característica é a forma de obtenção deste material, que por si só torna plausível a presença de impurezas, vacâncias e deslocamentos na rede. Estes tipos de imperfeição podem introduzir tensões e/ou mudanças na frequência de plasma dos íons ("splitting" TO-LO) que por sua vez alteram a forma de linha do

^pA definição de meia largura à meia altura para baixas (γ_b) e altas (γ_a) energias é mostrada na figura 6 do capítulo II.

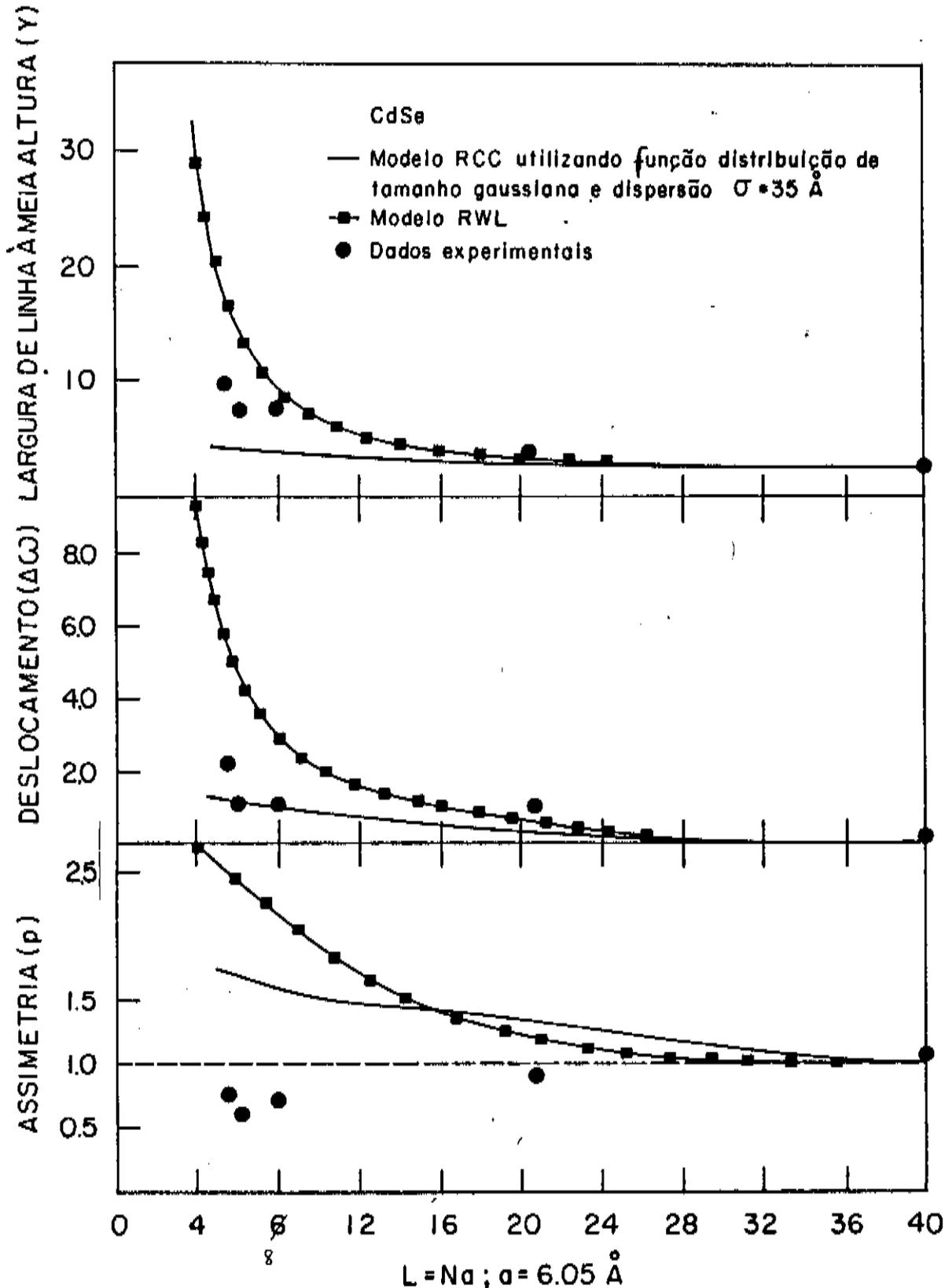


Figura 5. Gráfico do deslocamento, largura de linha e assimetria do pico Raman do CdSe versus L para os modelos RWL e RCC (função distribuição gaussiana; $\sigma = 35 \text{ \AA}$). Estão mostrados também os dados experimentais obtidos para este material.

espectro. Como citamos na seção B uma componente hidrostática da pressão produz um deslocamento do pico para baixas (altas) energias quando a tensão é expansiva (compressiva) e uma componente de cisalhamento ("shear") quebra a degenerescência do fonon ótico do material cúbico. No caso das amostras de CdSe(CD) em pó, onde os cristais estão orientados randomicamente, os efeitos da tensão em diferentes cristais podem se combinar e gerar um pico Raman mais largo com a assimetria invertida. Por outro lado, mudanças na frequência de plasma dos íons podem explicar o deslocamento do pico Raman para menores frequências. Há na literatura [Burns, 1987] pelo menos uma tentativa de explicar os dados de espectroscopia Raman de materiais parcialmente desordenados baseando-se apenas nos efeitos de tensão e mudanças na frequência de plasma causados por imperfeições do tipo que suspeitamos estar presente nas amostras de CdSe(CD) em pó. Uma vez que não existe medida quantitativa do tipo de distorção presente em nossas amostras é difícil ajustar a forma de linha com qualquer um dos modelos existentes. Por outro lado, a melhor concordância global do modelo RCC reforça o "ansatz" introduzido para explicar o espectro de luminescência [Cerdeira, 1987] no sentido de que as amostras de CdSe(CD) são compostas de grãos isolados entre si. No entanto este sistema não pode ser considerado como verdadeiramente mesoscópico já que os grãos, mesmo isolado entre si, não são perfeitos. As distorções introduzidas por estas imperfeições na forma de linha acabam dificultando a comparação detalhada entre os dados experimentais e o espectro previsto pelo modelo teórico desenvolvido no capítulo II para monocristais pequenos e perfeitos.

TABELA I

Tamanho de grão médio (L) estimado a partir do espectro de difração de raios-X do CdSe(CD) em pó para várias temperaturas de recozimento (T_r)

| T_r (°C) | L (Å) |
|--------------|-------|
| não recozido | 33 |
| 150 | 37 |
| 300 | 48 |
| 400 | 124 |
| 600 | 242 |

TABELA II

Largura de linha γ , deslocamento ΔW e assimetria ρ do pico Raman LO do CdSe(CD) em pó. $T = 77$ K.

| L (Å) | λ_L (Å) | ΔW (cm ⁻¹) | γ (cm ⁻¹) | γ^c (cm ⁻¹) | ρ |
|-------|-----------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------|
| 33 | 6682 | 2.2 | 10.0 | 9.5 | 0.75 |
| 37 | 6471 | 1.0 | 8.0 | 7.4 | 0.60 |
| 48 | 6471 | 1.1 | 8.2 | 7.6 | 0.71 |
| 124 | 6471 | 1.0 | 4.9 | 3.9 | 0.88 |
| 242 | 6471 | 0.0 | 3.9 | 2.5 | 1.05 |

λ_L : comprimento de onda da linha do laser utilizada.

γ^c : largura de linha do pico Raman corrigido de acordo com a eq. IV.3

$\gamma_s = 2.2$ cm⁻¹ (largura de linha da função resolução do espectrômetro).

IV. CONCLUSÕES

Em suma, nós desenvolvemos um modelo para o espectro Raman de semicondutores mesoscópicos e fizemos uma comparação com um modelo existente na literatura, mostrando que este último não é adequado ao tratamento de microcristais. Além disso, crescemos amostras de CdSe(CD), que suspeitávamos ser um sistema mesoscópico, obtivemos microcristais de vários tamanhos através do recozimento térmico das amostras e, utilizando difração de raios-x e espectroscopia Raman, correlacionamos a forma de linha do espectro Raman do CdSe(CD) com o tamanho dos cristais.

Quanto ao modelo teórico as principais conclusões dizem respeito à relaxação da lei de conservação do momento cristalino em pequenos cristais que ocorre devido ao confinamento dos fonons. A principal consequência desta relaxação no espectro Raman destes materiais é o aparecimento de vários picos correspondentes aos modos permitidos no cristal. Por outro lado, o modelo prevê que uma pequena dispersão no tamanho dos semicondutores que compõem a amostra é suficiente para tornar o espectro composto de um único pico, deslocado em relação a $(X\vec{q})$, alargado e assimétrico. Porém, nos dois casos (havendo ou não dispersão no tamanho dos constituintes da amostras) nossos cálculos indicam que é possível diferenciar um sistema constituído de semicondutores mesoscópicos de um cristal macroscópico ou um material parcialmente desordenado utilizando para isto apenas espectroscopia Raman.

Com relação ao CdSe(CD) podemos dizer que o material contém uma grande quantidade de imperfeições que tornam difícil a sua

caracterização como um sistema mesoscópico, ainda que trata-se de grãos cristalinos e muitos pequenos.

BIBLIOGRAFIA

- Abramovich, M.; Brasil, M. J. P.; Decker, F.; Moro, J. R.; Motisuke, P.; Müller-ST, N.; Salvador, P.; *Journal of Solid State Chemistry*, **59**, 1, (1985)
- Arora, A. K.; Umadevi, V.; *Applied Spectroscopy*, **36**, 424, (1982)
- Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976)
- Boudreau, R. A.; Rauh, R. D.; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 513, (1983)
- Brodsky, M. H.; in *Light Scattering in Solids I* (Springer-Verlag, Berlin, 1983)
- Brout, R.; *Physical Review*, **107**, 664, (1957)
- Burns, G.; Dacol, F. H.; Wie, C. R.; Burstein, E.; Cardona, M.; *Solid State Communications*, **62**, 449, (1987)
- Campbell, I. H.; Fauchet, P. M.; *Solid State Communications*, **58**, 739, (1986)
- Cardona, M.; in *Lectures on Surface Sciences. Proceedings of the fourth Latin American Symposium* (Springer-Verlag, Berlin, 1987)
- Cerdeira, F.; Buchenauer, C. J.; Pollak, F. H.; Cardona, M.; *Physical Review B*, **5**, 580, (1972)
- Cerdeira, F.; Pinczuk, A.; Bean, J. C.; Batlogg, B.; Wilson, B. A.; *Applied Physics Letters*, **45**, 1138, (1984)
- Cerdeira, F.; Torriani, I.; Motisuke, P.; Lemos, V.; Decker, F.; *Applied Physics* (no prelo)
- Chang, R. K.; Ralston, J. M.; Keating, D. E.; in *Proceedings of the International Conference on Light Scattering Spectra of Solids*

(Springer-Verlag, New York, 1969) pag. 369

Cocivera, M. ; Darkowski, A.; Love, B.; J. Electrochim. Soc., 131, 2514.

(1984)

Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction (Addison-Wesley publishing company, Massachusetts, 1979)

Ekimov, A. I.; Efros, A. L.; Onushchenko, A. A.; Solid State Communications, 56, 921, (1985)

Gonzalez-Hernandez, J.; Azarbajani, G. H.; Tsu, R.; Appl. Phys. Letters, 47, 1350, (1985)

Kittel, C.; Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1967)

Lifshitz, I. M.; Slezov, V. V.; Soviet Physics JETP, 35, 331, (1959)

Loudon, R.; Proc. Roy. Soc. A, 275, 218, (1963)

Loudon, R.; Advances in Physics, 13, 423, (1964)

Loudon, R.; Hayes, W.; Scattering of Light by Crystals (Wiley, New York, 1978)

Madelung, O.; Introduction to Solid State Theory (Springer-Verlag, Berlin, 1978)

Madelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H.; editors of Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Semiconductors (Springer-Verlag, New York, 1984)

Messiah, A.; Quantum Mechanics (North Holland, Amsterdam, 1961)

Nusimovici, M. A.; Birman, J. L.; Physical Review, 156, 925, (1967)

Parayanthal, P.; Pollak, F. H.; Physical Review Letters, 52, 1822, (1984)

Richter, H.; Wang, Z. P.; Ley, L.; Solid State Communications, 39, 625, (1981)

- Rossetti, R.; Ellison, J. L.; Gibson, J. M.; Brus, L. E.; J. Chem. Phys., 80, 4464, (1984)
- Rossetti, R.; Hull, R.; Gibson, J. M.; Brus, L. E.; J. Chem. Phys., 82, 552, (1985)
- Schmitt-Rink, S.; Miller, D. A. B.; Chemla, D. S.; Physical Review B, 35, (1987)
- Shuker, R.; Gammon, R. W.; Physical Review Letters, 25, 222, (1970)
- Tiong, K. K.; Amirtharaj, P. M.; Pollak, F. H.; Aspnes, D. E.; Appl. Phys. Letters, 44, 122, (1984)
- Tomanek, D.; Schlüter, M. A.; Physical Review Letters, 56, 1055, (1986)
- Ziman, J. M.; Electrons and Phonons (Oxford University Press, London, 1980)