

**Propriedades Ópticas de Semicondutores Polares:
Formalismo Termodinâmico
e Mecânico Estatísticos**

Autor: Antonio Vieira de Andrade Neto

Orientadores: Prof. Dra. Áurea Rosas Vasconcellos
Prof. Dr. Roberto Luzzi

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**Estudo dos Efeitos Polares e de Muitos
Corpos nas Propriedades Ópticas
de III-Nitretos**

POR

Antônio Vieira de Andrade Neto

TESE submetida ao Instituto de Física da Universidade
Estadual de Campinas como requerimento para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas - SP - Brasil

novembro de 2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**Estudo dos Efeitos Polares e de
Muitos Corpos nas Propriedades
Ópticas de III-Nitretos**

POR

Antônio Vieira de Andrade Neto

Orientadores: **Prof. Dra. Áurea Rosas Vasconcellos,**
Prof. Dr. Roberto Luzzi,
no Grupo “Mecânica Estatística
de Sistemas Dissipativos”

TESE submetida ao Instituto de Física da Universidade
Estadual de Campinas como requerimento para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas - SP - Brasil

novembro de 2005

Agradecimentos

- Aos professores Áurea Vasconcellos e Roberto Luzzi pela competência e pela oportunidade de descortinar um novo mundo (às vezes fora do equilíbrio).
- Às pessoas que encontrei ao longo desse trabalho: Wilsom e Tétis, Lilian e Décio (in memorian), Caetano e Patrícia, Dagoberto e Sheila, Trigueiros, Maia ...
- Em particular a Zé Mário e Fernanda, pela hospedagem (valeu demais).
- Mais distante no tempo, mas muito mais perto do coração, meus pais Naylton (in memorian) e Núbia, por terem me ensinado o valor da educação.
- A Pedro e Gabriel (os homens da minha vida).
- Por fim, mas no princípio de tudo, o nome do Riso: Nete
- À CAPES, pelo auxílio financeiro.
- À Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS).

"Sabemos regularmente: temos o francês para os romances, umas palavras inglesas para o cinema, outras coisas emprestadas.

Apesar de tudo, muitas vezes sentimos vergonha da nossa decadência. Efectivamente valem pouco.

O que nos consola é a ideia de que no interior existem bandidos como Lampião. Quando descobirmos o Brasil, eles serão aproveitados.

E já agora nos trazem, em momentos de otimismo, a esperança de que não nos conservaremos sempre inúteis.

Afinal somos da mesma raça. Ou das mesmas raças".

Graciliano Ramos

RESUMO

Neste trabalho realizamos um estudo pormenorizado das propriedades ópticas de semicondutores polares de *gap* direto dopado tipo n. Em particular nos concentramos nos efeitos de muitos corpos (interação coulombiana) e na influência da interação elétron fônon LO (potencial de Fröhlich) sobre as propriedades ópticas do sistema.

Para tanto, inicialmente, calculamos a função dielétrica longitudinal do sistema recorrendo ao elegante, prático e poderoso método das Funções de Green Termodinâmicas de Tempo Duplo. Obtivemos expressões analíticas para as partes real e imaginária da função dielétrica onde estão incorporados efeitos dinâmicos. Foi evidenciado o inter-relacionamento entre os efeitos coletivos – gerados pela interação coulombiana – e a interação polar. Isto se manifesta claramente nas expressões obtidas para a renormalização das energias de excitação bem como nas funções de relaxação dinâmicas associadas com os efeitos dissipativos no sistema. Tais características se mostram fundamentais para que os resultados numéricos, obtidos a partir da teoria, quando comparados com as curvas experimentais forneçam um muito bom acordo em posição e forma das bandas de espalhamento Raman por modos híbridos de plasmons-fônons LO e os espectros de refletividade do GaN, inclusive é evidenciada e interpretada, uma banda anômala observada experimentalmente.

ABSTRACT

A detailed analysis of the influence of the polar and Coulomb interactions, and brief comments on impurities, on the optical properties of III-Nitrides is presented. Raman scattering by coupled plasmon-LO phonon modes is considered in particular. Numerical calculations are done in the case of n-doped GaN obtaining excellent agreement with the experimental data and, in the process, the explanation of certain observed so-called anomalies is done. A brief study of reflectivity spectra is also included.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Semicondutores III-Nitretos	1
1.2	Propriedades físicas do GaN e outros nitretos	4
1.3	Plasma em semicondutores	8
1.4	Organização do trabalho	10
2	Espalhamento inelástico da luz por portadores no plasma em semicondutores:	
	Teoria geral	13
2.1	Introdução	13
2.2	Seção de espalhamento	16
2.2.1	Acoplamento elétron-radiação eletromagnética	17
2.2.2	Seção de espalhamento de um plasma simples	20
2.2.3	Teorema de flutuação-dissipação	24
2.2.4	Acoplamento plasmon-fônon LO	27
2.2.5	Espalhamento inelástico da luz por modos acoplados	33
2.3	Resumo do Capítulo 2	40
3	Funções de Green termodinâmicas de tempo duplo: cálculo da função dielétrica	43
3.1	Introdução	43

3.2	Função de Green termodinâmica de tempo duplo retardada	44
3.3	Teoria da função resposta	48
3.4	Função resposta densidade-densidade	55
3.5	Contribuição eletrônica à função dielétrica	62
3.6	Contribuição das vibrações ópticas longitudinais à função dielétrica	66
3.7	Resumo do Capítulo 3	67
4	Efeitos da interação polar elétron-fônon LO nas propriedades ópticas de III-Nitretos: Teoria	69
4.1	Introdução	69
4.2	O hamiltoniano do sistema	70
4.3	A contribuição eletrônica	73
4.4	Cálculo de ω_{polar}	84
4.4.1	Expressão simplificada de $R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega)$	84
4.4.2	Cálculo de $\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)$	85
4.4.3	Cálculo de $\Omega(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = (1/\hbar) \sum_q U(\mathbf{q}) ^2 R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$	87
4.5	Expressão analítica para a contribuição eletrônica	92
4.6	Contribuição das vibrações polares	93
4.6.1	Cálculo de $\Phi(\mathbf{Q}, \omega)$	103
4.6.2	Expressão analítica para a contribuição das vibrações polares à função dielétrica	104
4.7	Resumo do Capítulo 4	106

5 Efeitos da interação polar elétron-fônon LO nas propriedades ópticas de III-nitretos: Comparação com resultados experimentais	109
5.1 Introdução	109
5.2 Resultados experimentais	113
5.3 Resultados teóricos: comparação com resultados experimentais	120
5.3.1 Espalhamento Raman por modos híbridos	120
5.3.2 Refletividade	129
5.4 Conclusões	132
6 Comentários finais e perspectivas	135
Apêndice	138
A Equação de movimento para as componentes de Fourier da função de Green	139
B Cálculo das eqs. (4.18), (4.19) e (4.20)	141
B.1 Cálculo da eq. (4.18)	141
B.2 Cálculo da eq. (4.19)	142
B.3 Cálculo da eq. (4.20)	142
C Cálculo das eqs. (4.31), (4.32), (4.33) e (4.34)	147
C.1 Cálculo da eq. (4.31)	147
C.2 Cálculo da eq. (4.32)	148
C.3 Cálculo da eq. (4.33)	149
C.4 Cálculo da eq. (4.34)	151
D Parâmetros característicos dos III-Nitretos	153

E Plasma em semicondutores submetido a campo elétrico	156
B Bibliografia	157

Lista de Tabelas

5.1 Comparação entre diferentes valores significativos de modos híbridos para diferentes concentrações	127
D.1 Parâmetros dos Nitretos	154
D.2 Dados específicos para a a estrutura zincoblenda	154
D.3 Valores de ω_{pl} (em cm^{-1}) para diferentes concentrações	155
D.4 Valores de T_F (em K) para diferentes concentrações	155

Lista de Figuras

1.1	Estrutura de banda do GaN na fase hexagonal [De Nakamura and Fasol [1]] .	6
2.1	Diagrama esquemático de um processo de espalhamento.	14
2.2	Diagrama que descreve o processo de espalhamento da luz por elétrons resultante da interação \hat{A}^2	19
2.3	Diagrama que descreve o processo de espalhamento da luz por elétrons resultante da interação $\hat{A} \cdot \hat{p}$	19
2.4	As frequências dos modos híbridos para o GaN em termos da concentra- ção de portadores. As linhas contínuas correspondem as frequências dos modos híbridos calculadas pela eq.(2.49).	30
2.5	Gráficos das amplitudes de probabilidades para os estados L_+ : $ a_+(n) ^2 =$ $\cos^2 \theta(n)$ (linha contínua) e $ b_+(n) ^2 = \sin^2 \theta(n)$ (linha pontilhada) com θ determinado pela eq.(2.56).	33
2.6	Diagrama que descreve o processo de espalhamento da luz resultante da interação elétron-fônon.	34
5.1	Modos acoplados plasmon-fônon LO para o GaN dopado tipo n com alguns pontos experimentais.	115

5.2	Espectro Raman do GaN para uma concentração de portadores $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Mostra-se também uma visão ampliada da região de altas frequências (banda L_+).	115
5.3	Espectro Raman do GaN para diferentes concentrações de portadores no intervalo $n = 1.2 \times 10^{17}$ a $n = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.	116
5.4	Espectro Raman do GaN para uma concentração de portadores $n = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.	117
5.5	Espectro Raman do GaN para diferentes concentrações de portadores à $T = 10\text{K}$. Da referência [22].	119
5.6	Comparação entre o espectro Raman e refletividade para três diferentes concentrações de portadores $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (amostra A), $5.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (amostra B) e $8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (amostra C)	120
5.7	Espectro Raman do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (região de altas frequências).	121
5.8	Parte real da função dielétrica do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	122
5.9	Parte imaginária da função dielétrica do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	123
5.10	Parte real de ω_{polar} , eq.(5.6), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	123
5.11	Parte imaginária de ω_{polar} , eq.(5.7), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	124
5.12	Parte real de $\Phi(\omega)$, eq.(5.15), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	125
5.13	Parte imaginária de $\Phi(\omega)$, eq.(5.16), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	125
5.14	Espectro Raman do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (região de baixas frequências).	126

5.15 Espectro Raman do GaN para $n = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (região de baixas frequências).	128
5.16 Espectro Raman do GaN para $n = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (região de baixas frequências).	129
5.17 Espectro de refletividade para três diferentes concentrações de portadores $10.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $6.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $8.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	130
5.18 Refletividade do GaN para $n = 8.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com $\gamma_{imp} = 544 \text{ cm}^{-1}$. . .	131

Introdução

1.1 Semicondutores III-Nitretos

É quase um lugar comum dizer que, atualmente, vivemos uma revolução tecnológica permanente, a qual tem um forte impacto sobre o modo de vida do homem contemporâneo. Essa revolução foi possível, em grande parte, graças às propriedades físicas de materiais semicondutores.

O estudo mais sistemático desses materiais teve início na década de 1930, quando o Germânio (Ge) e o Silício (Si) foram os primeiros semicondutores a serem preparados com pureza suficiente de maneira a garantir a reprodutibilidade de resultados experimentais. Desenvolvimentos posteriores, na década de 1940, levaram à criação dos diodos e à invenção dos transistores, o que proporcionou a J. Bardeen, W. Shockley e W. Brattain o prêmio Nobel de Física de 1950.

A partir da década de 1950, com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais, outros semicondutores puderam ser crescidos com pureza suficiente, o que permitiu um estudo profundo desses materiais, e posterior aplicação tecnológica. Assim, foi o que ocorreu com os materiais do grupo IV da tabela periódica, e em seguida, III-V e II-VI e suas ligas, que atualmente podem ser crescidos com alto grau de perfeição.

Os materiais do grupo IV, particularmente o Si, tornaram-se a matéria prima básica em microeletrônica, mas, por possuírem *gap* indireto, sua utilização em dispositivos opto-eletrônicos é pouco eficiente, já que a recombinação elétron-buraco produz, além dos fótons, fônons e, portanto, calor. Os materiais III-V de *gap* pequeno - por exemplo, GaAs (1,4 eV), AlAs (2,2 eV) e GaP (2,3 eV)- e suas ligas (e.g. $Ga_xAl_{1-x}As$; $GaAs_{1-x}P_x$) têm sido utilizados na fabricação de dispositivos ópticos e opto-eletrônicos como diodos emissores de luz, conhecidos como LEDs, da acrossemia em inglês (*Light-Emitting Diode*) e *laser* semicondutores que produzem radiação no infravermelho próximo e no vermelho. Contudo, como discutiremos abaixo, em aplicações óticas é altamente desejável dispositivos que produzam fótons com comprimento de onda menor. Mas, o fato é que a maior parte dos semicondutores de *gap* largo não se encontra em um nível de desenvolvimento que torne sua utilização comercialmente viável. Também despertaram grande interesse os materiais formados por elementos dos grupos II-VI da tabela periódica, que apresentam energia do *gap* no visível, mas que correspondem a fótons com comprimento de onda menor (verde e azul). Esses materiais têm suscitado grande atenção devido ao seu emprego em aplicações óticas, telecomunicações e armazenamento de dados. Contudo, devido à sua grande ionicidade, o crescimento desses materiais é problemático, além de terem vida útil curta, o que, evidentemente, limita seu uso.

Os LEDs baseados nos semicondutores citados acima só conseguem gerar luz nas cores vermelha, laranja, amarela e um verde-amarelado. Assim, é fundamental ter um material que emita luz de comprimento de onda menor (violeta e azul), para se ter acesso a todo o espectro visível. Isto é de grande importância por vários motivos:

- Mostradores coloridos necessitam de, pelo menos, três cores primárias, usualmente vermelho, verde e azul, a fim de produzir qualquer cor visível.
- Com todas as cores do espectro é possível construir um emissor de luz branca, que seria muito mais durável e eficiente que as lâmpadas fluorescentes ou incandescentes comuns¹.
- *Laser* semicondutor de comprimento de onda menor (*Blue Diode Laser*) implica em um aumento fantástico na capacidade de armazenamento de dados em discos ópticos e magnéticos.
- Impressoras a *laser* azul teriam uma resolução muito maior

Assim, a busca por um material de grande durabilidade e estabilidade que emita no azul se transformou numa questão vital na tecnologia moderna, com, obviamente, forte impacto sobre a economia dos países que detêm, ou venham a deter, esta tecnologia.

Graças a uma família de semicondutores de *gap* largo e direto, os III-nitreto - GaN (3,4 eV), InN (1,9 eV) e AlN (6,2 eV)- e suas ligas (InGaN, AlGaInN), esses materiais já são uma realidade [1], inclusive comercialmente [2]. Eles apresentam propriedades tais como alto ponto de fusão, alta condutividade térmica e possuem *gap* direto largo, entre outras. Tais propriedades possibilitam uma miríade de aplicações, entre as quais podemos citar: telas de semicondutores coloridas, *lasers* para leitura e armazenamento digital de dados, sinais luminosos (iluminação em carros) por combinação das emissões vermelha e amarela com o azul, detetores solares em persianas,

¹Para se ter uma idéia da durabilidade e eficiência dessas novas lâmpadas é importante saber que a vida média de um LED fabricado com materiais III-nitreto é maior que 10^6 horas (~ 114 anos), enquanto a vida média de lâmpadas incandescentes comuns é menor que 10^3 horas (menos que dois meses). Além do mais, a energia consumida é cinco vezes menor que em lâmpadas convencionais.

monitoramento em biologia e medicina, eletrônica de alta potência como, por exemplo, em aeronaves onde uma eletrônica resistente ao calor permitiria sensores e ativadores que substituiriam os controles mecânicos e hidráulicos [3].

É nosso objetivo neste trabalho realizar um estudo pormenorizado das propriedades ópticas dos III-Nitretos, particularmente do GaN. As várias propriedades de interesse tecnológico apresentadas por estes semicondutores e citadas acima, justificam plenamente a nossa escolha por esses materiais.

1.2 Propriedades físicas do GaN e outros nitretos

Faremos a seguir uma breve descrição das propriedades físicas do GaN e outros nitretos. Informações mais detalhadas podem ser encontradas nas referências [1; 3].

Os nitretos III-V são encontrados em duas formas estruturais: *wurtzite* e *zinblende*. A fase *wurtzite* (hexagonal) é a mais comumente crescida, já que é a fase estável do material. Isso explica por que a maior parte dos dispositivos opto-eletrônico até aqui desenvolvidos utilizam materiais na fase hexagonal. Já a fase *zinblende* (cúbica), embora seja mais difícil de sintetizar, tem sido também produzida devido a recentes progressos em técnicas de crescimento. Esta última apresenta uma grande vantagem em relação à fase hexagonal: se o crescimento é na direção (001), é possível eliminar a influência do campo piezoelétrico que a fase hexagonal apresenta².

Como os III-nitretos são semicondutores de *gap* direto,³ eles são materiais ide-

²Lembremos que não é possível existir piezoelectricidade em cristais com centro de simetria de inversão.

³Com exceção do AlN que, na fase *zinblende*, possui *gap* indireto.

ais na construção de dispositivos opto-eletrônicos. O mínimo da banda de condução localiza-se no centro da zona de Brillouin (ponto Γ) e tem caráter predominantemente *s*. O máximo da banda de valência também se localiza no centro da zona de Brillouin e sua vizinhança é quase inteiramente composta por estados *p* do nitrogênio. Esta banda caracteriza-se por forte acoplamento entre os níveis Γ_9 , Γ_7 superior e Γ_7 inferior (Figura 1.1), desdobrados pela interação spin-órbita e pelo campo cristalino. Os buracos (e éxcitons) associados a essas três bandas são, por convenção, denominados de buracos (ou éxcitons) do tipo A, B e C. Da Figura 1.1 vemos que a banda de valência possui uma estrutura fortemente não-parabólica, o que exige cuidados na utilização da aproximação de massa efetiva.

Os III-nitretos também possuem outras propriedades interessantes para aplicação tecnológica, tais como robustez mecânica e grande dureza. Isso se reflete nos altos valores das frequências dos fônons desses materiais, em comparação com o GaAs, por exemplo. A estrutura *wurtzite* possui 4 átomos por célula unitária, logo existem 9 modos ópticos e 6 deles podem ser observados em experimentos do tipo Raman.

Em conclusão, podemos afirmar que, dos III-nitretos — por possuírem *gap* direto, apresentarem excelentes propriedades mecânicas e grande estabilidade — espera-se que esses materiais desempenhem um papel cada vez mais importante na eletrônica e opto-eletrônica do século XXI.

Na próxima seção definiremos de forma mais precisa o sistema que trataremos neste trabalho. Antes, devemos fazer alguns comentários sobre os possíveis efeitos que podem influenciar o desempenho de dispositivos baseados em III-nitretos.

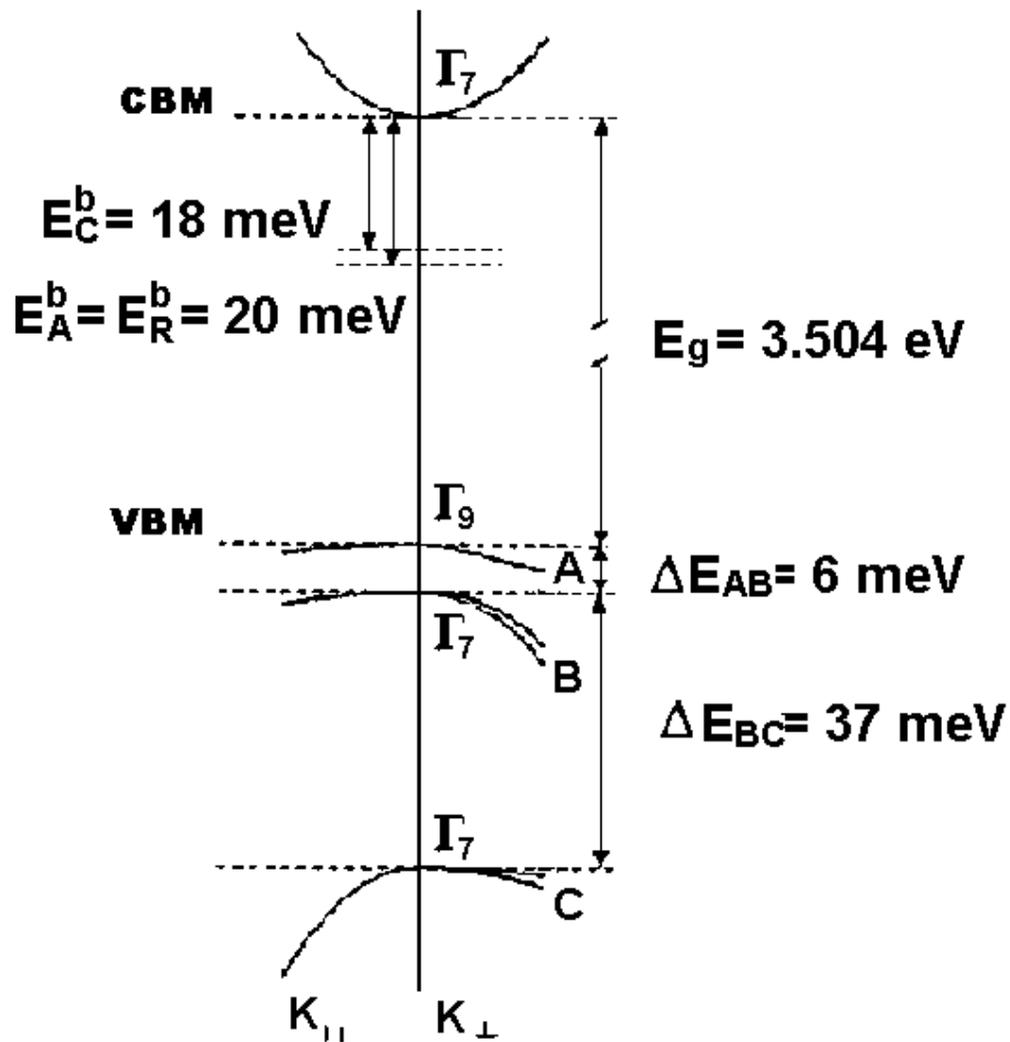


Figura 1.1: Estrutura de banda do GaN na fase hexagonal [De Nakamura and Fasol [1]]

De forma geral, podemos classificar esses efeitos em duas categorias: efeitos extrínsecos e efeitos intrínsecos.

Os efeitos extrínsecos, que sempre estão presentes em um semiconductor real, afetam grandemente a performance de dispositivos. Como exemplo podemos citar os diferentes defeitos gerados no crescimento (alta densidade de deslocações, múltiplas bordas de grãos, eventuais vacâncias e átomos intersticiais, impurezas, inhomogeneidade na distribuição do dopante, etc.). Evidentemente, com o tempo, esses defeitos poderão ser minorizados, à medida que se desenvolvam técnicas de crescimento com um maior grau de controle.

Além dos extrínsecos temos, obviamente, os efeitos intrínsecos característicos do material, i.e., aqueles que se relacionam com as propriedades dinâmicas do sistema: efeitos de muitos corpos e influência da interação elétron-fônon são os principais; outros são a estrutura de banda dos estados eletrônicos e a determinação da massa efetiva do elétron (ou de buraco, dependendo do tipo de dopagem) a ser usada em cálculos em que, como no caso de propriedades ópticas, os estados envolvidos estão no entorno do ponto Γ (mínimo (máximo) da banda de condução (valência), onde a mais temos forte assimetria no caso de cristais hexagonais).

Neste trabalho vamos investigar o modo como os efeitos intrínsecos afetam as propriedades ópticas dos III-nitretos, fundamentalmente a interação coulombiana e a interação elétron-fônon polar (visto que estes materiais são altamente polares).

1.3 Plasma em semicondutores

Definiremos agora o sistema que trataremos nesta tese, incluindo um breve resumo da nomenclatura adotada.

Consideremos um semicondutor polar, dopado, de *gap* direto e banda invertida, em contato com um banho térmico à temperatura T_B , e inicialmente em equilíbrio termodinâmico. Estamos interessados no comportamento desse sistema quando uma fonte externa (um *laser* ou um campo elétrico, por exemplo) perturba-o. Se a perturbação for fraca, a resposta do sistema será, muito aproximadamente, linear e as alterações de suas propriedades macroscópicas podem ser tratadas como flutuações em torno do estado de equilíbrio. Essa situação (regime de resposta linear) será admitida neste trabalho.

Um plasma é um conjunto eletricamente neutro de partículas carregadas que interagem entre si via forças coulombianas e que exibe um comportamento coletivo. Por analogia foi cunhada a expressão *Plasma em Estado Sólido* [4] para designar qualquer conjunto de portadores de cargas itinerantes em um sólido, cuja carga elétrica é neutralizada pela distribuição de carga positiva da rede. Tais plasmas são encontrados em metais, semimetais e semicondutores.

Neste trabalho vamos analisar o que denominaremos *Plasma em Semicondutores*, que tem se tornado uma importante área da física da matéria condensada [4; 5], já que estes sistemas permitem o acesso a um amplo espectro de parâmetros experimentais tais como: frequência de plasma, frequência ciclotrônica, energia de Fermi, energia do *gap*, entre outros, como também permitem o controle da concentração de portadores

através da dopagem por impurezas ou por fotoinjeção por *laser*. No primeiro caso, para um semicondutor tipo $n(p)$, os portadores são apenas elétrons (buracos). Logo, dizemos que trata-se de um *plasma simples ou plasma de componente única*. No segundo caso temos a presença de ambos os tipos de portadores: elétrons e buracos; assim, falamos em *plasma multicomponente* ou, no presente caso, *plasma duplo fotoinjetado*. Este último se forma quando há transições eletrônicas — provocadas por um *laser*, por exemplo, — da banda de valência para a banda de condução, e resulta numa distribuição de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, altamente excitados. As partículas fotoinjetadas (portadores) relaxam sua energia em excesso através do processo de recombinação radiativa, que consiste na recombinação entre um elétron e um buraco com emissão de radiação eletromagnética; e a dissipação se dá, principalmente, por intermédio da interação com os modos normais de vibração da rede (interação portador-fônon). O plasma duplo fotoinjetado em semicondutores é, assim, um sistema fortemente afastado do equilíbrio, que tem merecido grande atenção devido, por um lado, ao grande interesse científico intrínseco e, por outro, pelo interesse tecnológico/industrial/comercial; e tem sido investigado com sucesso pelo grupo de Mecânica Estatística de Sistemas Dissipativos do IFGW [6].

Plasma multicomponente pode ocorrer também em materiais que apresentam estrutura de multivales como, por exemplo, no silício tipo n .

Em semicondutores polares (como os III-nitretos) há um acoplamento entre os modos de vibração do plasma (os plasmons) e os fônons longitudinais óticos (LO). Como veremos no próximo Capítulo, podemos tratar esse sistema como um plasma duplo.

Admitiremos que a densidade de portadores seja suficientemente alta, de maneira

que trabalharemos na fase metálica do sistema, ou seja, além da transição de Mott. Para o GaN tal situação se dá para concentrações da ordem ou maiores que 10^{17}cm^{-3} .

1.4 Organização do trabalho

Feita esta introdução geral, nos capítulos seguintes faremos uma discussão detalhada do sistema que nos propomos a estudar, segundo o seguinte esquema:

- No Capítulo 2 discutiremos alguns aspectos teóricos gerais relacionados com o espalhamento inelástico da luz por portadores no plasma em semicondutores. Consideraremos plasma simples e multicomponentes e obteremos a seção de choque do espalhamento Raman do sistema, que, por sua vez, está diretamente relacionada com a resposta dielétrica do plasma.
- No Capítulo 3 descreveremos o poderoso método das Funções de Green Termodinâmicas de Tempo Duplo e sua relação com a Teoria da Função Resposta que permite realizar o liame entre teoria e observação e medida num experimento físico e deduziremos uma expressão geral que relaciona a função dielétrica do sistema (a partir da qual se calcula a seção de espalhamento) com uma apropriada função de Green de tempo duplo.
- No Capítulo 4 investigaremos os efeitos da interação polar elétron-fônon LO nas propriedades ópticas de III-Nitreto, já que estes materiais são fortemente polares em comparação com outros semicondutores típicos. Neste Capítulo levaremos em conta explicitamente a interação polar elétron-fônon LO no hamiltonia-

no do sistema (potencial de Fröhlich) e obteremos uma expressão para a função dielétrica eletrônica bastante geral, que tem como caso limite a expressão de Lindhart, quando a interação polar é desprezada. Também é obtido uma expressão para a função dielétrica da rede.

- No Capítulo 5 aplicaremos os resultados obtidos no Capítulo 4 ao GaN e compararemos nossos resultados teóricos com resultados experimentais.
- No Capítulo 6 apresentaremos nossas conclusões e comentários finais sobre os resultados descritos no presente trabalho.

Espalhamento inelástico da luz por portadores no plasma em semicondutores: Teoria geral

2.1 Introdução

Experimentos de espalhamento são largamente utilizados em Física. Nestes experimentos, tipicamente fazemos incidir um feixe de partículas (fótons, elétrons, neutrons, íons, etc), com certa energia $\hbar\omega_o$ e momentum $\hbar k_o$, sobre uma amostra com o objetivo de obtermos informações sobre algum subsistema da mesma (átomos, moléculas, elétrons, íons, etc). Basicamente o que ocorre é que uma quantidade de energia $\hbar(\omega_0 - \omega_1)$ e momentum $\hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1)$ são transferidos (ou adquiridos) no processo e assim, criando (ou destruindo) uma excitação no sistema, onde \mathbf{k}_1 e ω_1 são, respectivamente, o vetor de onda e frequência do feixe espalhado.

A geometria típica de um experimento de espalhamento é mostrada na figura 2.1.

Nos experimentos de espalhamento utilizados para estudar plasma em estado sólido, o feixe incidente pode consistir de elétrons rápidos ou radiação eletromagnética de várias frequências (infravermelho, visível, raios X)[4]. Para plasmas em semicondutores o espalhamento inelástico da luz tem-se mostrado uma técnica poderosa para estudar as excitações elementares do sistema, particularmente após a invenção do

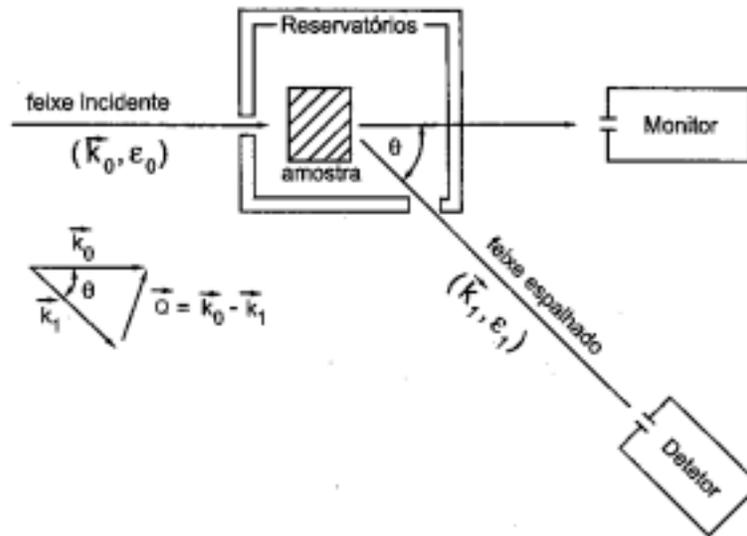


Figura 2.1: Diagrama esquemático de um processo de espalhamento.

laser (década de 1960) o qual fornece uma radiação altamente coerente, colimada e monocromática em comparação com as lâmpadas comuns.

As propriedades ópticas de materiais semicondutores têm sido extensivamente estudadas, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, basicamente por dois motivos. Por um lado, se busca uma maior compreensão de suas propriedades microscópicas — já que há disponível um grande número de dados experimentais de ótima qualidade — e, por outro, por suas enormes aplicações tecnológicas, uma vez que o modo de vida contemporâneo é indissociável da revolução microeletrônica, cuja base são os materiais semicondutores.

Uma quantidade física fundamental a ser determinada no estudo das propriedades ópticas de sólidos é a *função dielétrica*, a qual descreve a resposta do sistema a uma perturbação elétrica externa. Sua importância reside no fato de que quantidades físicas determinadas experimentalmente, tais como coeficiente de absorção, a refletividade,

o espectro Raman, etc, podem ser calculadas a partir do conhecimento da função dielétrica, bem como fornece informações a respeito das excitações elementares do sistema (de quasi-partículas individuais e oscilações coletivas). Em seguida serão feitos breves comentários dos conceitos envolvidos antes de iniciarmos o cálculo da seção de espalhamento.

O espalhamento inelástico da luz por vibrações cristalinas ou moleculares é denominado *Espalhamento Raman* e tem como causa a modulação da polarizabilidade do meio pelas vibrações¹[5; 8]. O efeito Raman foi previsto teoricamente por A. Smekal em 1923 e verificado experimentalmente alguns anos depois (1928) por C. V. Raman, o qual foi agraciado com o prêmio Nobel em 1930 por essa descoberta. Entretanto, a falta de uma fonte de luz coerente dificultava esse estudo, o que mudou apenas com a invenção do *laser* na década de 1960, sendo o físico brasileiro Sérgio P. S. Porto [7] um pioneiro no uso da radiação de *lasers* na espectroscopia Raman.

Nestes experimentos, um feixe primário de fótons, de vetor de onda k_o e frequência ω_o , penetra numa amostra; uma pequena fração dos fótons incidentes é espalhada e consideremos aqueles em uma direção que faz um ângulo θ_S com o feixe incidente. A radiação espalhada é caracterizada por um vetor de onda k_1 e frequência ω_1 . O espalhamento está associado à flutuações de densidade no sistema de elétrons; e essas flutuações resultam de excitações de partículas individuais e de modos coletivos do mesmo. Qualquer que seja o caso, existe um espectro de frequências nos fótons

¹O espalhamento Raman em sólidos causado por outras excitações elementares como, por exemplo, o plasmon ocorre pelo mesmo mecanismo.

espalhados que fornece informações importantes acerca da estrutura do sistema de muitos corpos.

Adicionalmente, podemos subdividir as frequências espalhadas em duas categorias: a banda de frequência menor que a incidente, conhecida como componente Stokes; e a banda de frequência maior, que forma a componente anti-Stokes. As primeiras observações de espalhamento inelástico da luz por plasma em estado sólido foram realizadas na década de 1960 [9]; e este tem sido um tema de interesse de pesquisadores do IFGW desde a década de 1970 [10], bem como tem recebido especial atenção do grupo de Mecânica Estatística de Sistemas Dissipativos deste Instituto [6; 11]. Como já foi dito, o espectro Raman fornece informações fundamentais a respeito das excitações elementares do sistema em estudo, tanto de partículas individuais quanto de oscilações coletivas.

Discutiremos em seguida, de forma geral, os aspectos teóricos relevantes envolvidos no espalhamento inelástico da luz.

2.2 Seção de espalhamento

Apresentaremos agora alguns aspectos teóricos concernentes ao espalhamento inelástico da luz em semicondutores. Os resultados aqui obtidos serão amplamente utilizados nos próximos capítulos.

2.2.1 Acoplamento elétron-radiação eletromagnética

Consideremos um sistema de portadores individuais de carga $-e$ e massa efetiva m^* , movimentando-se num fundo de cargas positivas (os íons) de maneira que o sistema seja globalmente neutro. Este sistema é submetido a um campo eletromagnético caracterizado pelo potencial vetor $\mathcal{A}(\mathbf{x})$, e é descrito pelo seguinte hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_j \frac{1}{2m^*} \left(\hat{\mathbf{p}}_j - \frac{e}{c} \hat{\mathcal{A}}(\mathbf{x}_j) \right)^2 + \hat{H}' \quad (2.1)$$

onde c é a velocidade da luz, $\hat{\mathbf{p}}_j$ é o operador *momentum* do j -ésimo portador na posição \mathbf{x}_j , $\hat{\mathcal{A}}(\mathbf{x}_j)$ representa a soma do potencial vetor do campo incidente e espalhado com frequências ω_0 e ω_1 , respectivamente e \hat{H}' descreve a interação entre os elétrons e entre estes e a rede. O somatório acima estende-se a todos os elétrons.

Podemos reescrever o hamiltoniano (2.1) na forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_j \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m^*} + \hat{H}' + \frac{e^2}{2m^*c^2} \sum_j \hat{\mathcal{A}}^2(\mathbf{x}_j) - \frac{e}{2m^*c} \sum_j (\hat{\mathbf{p}}_j \hat{\mathcal{A}}(\mathbf{x}_j) + \hat{\mathcal{A}}(\mathbf{x}_j) \hat{\mathbf{p}}_j) \quad (2.2)$$

mas, sabemos que

$$\sum_{i=1}^3 [\hat{p}_i, \hat{\mathcal{A}}_i]_- = -i\hbar \sum_i \frac{\partial \mathcal{A}_i}{\partial x_i} = -i\hbar \operatorname{div} \hat{\mathcal{A}} \quad (2.3)$$

onde $[\]_-$ indica comutador, então

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathcal{A}} = [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathcal{A}}]_- + \hat{\mathcal{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \operatorname{div} \mathcal{A} + \hat{\mathcal{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (2.4)$$

Utilizando (2.4) em (2.2) e utilizando o chamado *gauge* de Coulomb (i.e., $\nabla \cdot \hat{\mathcal{A}} = 0$),

podemos escrever o hamiltoniano do sistema na seguinte forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (2.5)$$

onde

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m^*} + \hat{H}' , \quad (2.6)$$

é o hamiltoniano não perturbado,

$$\hat{H}_1 = -\frac{e}{m^*c} \sum_j \hat{\mathcal{A}}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j \quad (2.7)$$

é o acoplamento linear portador-radiação e

$$\hat{H}_2 = \frac{e^2}{2m^*c^2} \sum_j \hat{\mathcal{A}}^2(\mathbf{x}_j) . \quad (2.8)$$

é o termo quadrático.

Podemos observar que os processos de espalhamento provêm de duas contribuições. Uma contribuição origina da interação quadrática em $\hat{\mathcal{A}}$, da eq.(2.8). Lembrando que com $\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}_0 + \hat{\mathcal{A}}_1$ se tem 3 contribuições, \mathcal{A}_0^2 , \mathcal{A}_1^2 e $2\mathcal{A}_0 \cdot \mathcal{A}_1$ e é esta última que dá lugar a espalhamento já em primeira ordem, cujos processos são descritos diagramaticamente na figura 2.2. Lembremos que \mathcal{A}_0 e \mathcal{A}_1 são os potenciais vetores dos campos eletromagnéticos associados ao *laser* e a recombinação, respectivamente.

Por outro lado, a contribuição linear, $(\hat{\mathcal{A}}_0 + \hat{\mathcal{A}}_1) \cdot \hat{\mathbf{p}}$, eq.(2.7), só pode produzir

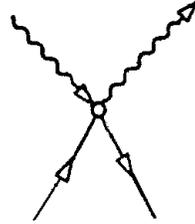


Figura 2.2: Diagrama que descreve o processo de espalhamento da luz por elétrons resultante da interação $\hat{\mathcal{A}}^2$.

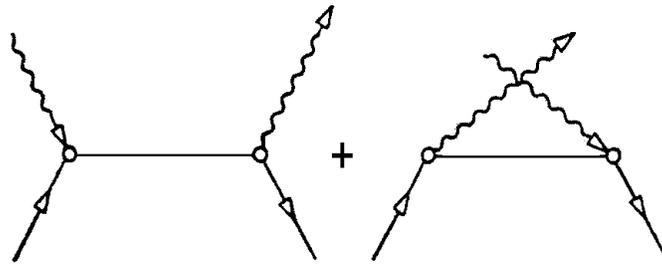


Figura 2.3: Diagrama que descreve o processo de espalhamento da luz por elétrons resultante da interação $\hat{\mathcal{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$.

espalhamento em segunda ordem da teoria, i.e., as contribuições $\hat{\mathcal{A}}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}}$ junto com $\hat{\mathcal{A}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}$, dão lugar aos dois processos descritos na figura 2.3.

Pode-se mostrar[4; 8] que nas condições usuais de $\hbar\omega_0 < E_G$, os processos em segunda ordem da figura 2.3 contribuem com uma fração da ordem de $(v/c)^2$ dos processos em primeira ordem da figura 2.2, onde v é a velocidade média dos portadores, tipicamente a velocidade de Fermi a baixas temperaturas ou a velocidade térmica a temperaturas não muito baixas (comparáveis ou maiores que a temperatura de Fermi). Assim, tipicamente $(v/c)^2 \sim 10^{-4}$ a 10^{-6} e podemos desprezar as contribuições em segunda ordem da figura 2.3 em comparação com a da figura 2.2.

Calcularemos a seção de espalhamento nas próximas seções, considerando inicialmente um plasma simples

2.2.2 Seção de espalhamento de um plasma simples

Vamos considerar nesta seção um plasma em semicondutor formado por uma única espécie de portador. Mais especificamente, consideraremos elétrons de impureza na banda de condução (tomada como parabólica) com massa efetiva m^* .

Como visto acima, só devemos considerar a interação em \mathcal{A}^2 da eq.(2.8), e nela os termos do tipo $\mathcal{A}_0 \cdot \mathcal{A}_1$. Esta interação pode ser escrita como

$$\hat{H}_2 = \frac{e^2}{m^*c^2} \int d^3x \mathcal{A}_0(\mathbf{x}) \cdot \mathcal{A}_1(\mathbf{x}) \hat{n}(\mathbf{x}) . \quad (2.9)$$

onde

$$\hat{n}(\mathbf{x}) = \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \quad (2.10)$$

é o operador densidade de elétrons e

$$\mathcal{A}_\nu(\mathbf{x}) = A_\nu(t) \hat{e}_\nu e^{i\mathbf{k}_\nu \cdot \mathbf{x}} , \quad (2.11)$$

onde $\nu = 0$ ou 1 (radiação incidente e espalhada, respectivamente), \hat{e}_0 e \hat{e}_1 são os vetores unitários que indicam a polarização da radiação e

$$A_\nu(t) = \left(\frac{\hbar c^2}{2\epsilon_\infty \omega_\nu \mathcal{V}} \right)^{1/2} \exp(-i\omega_\nu t) , \quad (2.12)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica óptica.

Usando (2.10) e (2.11) podemos reescrever (2.9) como

$$\hat{H}_2 = \frac{e^2}{2m^*c^2} \hat{e}_0 \cdot \hat{e}_1 A(\omega_0) A(\omega_1) \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^e, \quad (2.13)$$

onde,

$$\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e = \sum_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}_j} \quad (2.14)$$

é a transformada de Fourier do operador densidade eletrônica da eq.(2.10) e onde

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \quad (2.15)$$

é o vetor de onda de espalhamento que, em unidades de \hbar , representa o momento transferido no processo

Esta interação leva à seguinte expressão para a seção de choque diferencial para espalhamento inelástico da luz, por intervalo de frequência $d\omega$ e intervalo de ângulo sólido $d\Omega$, [4]

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = r_o^2 \left(\frac{\omega_1}{\omega_0} \right) (\hat{e}_0 \cdot \hat{e}_1)^2 S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.16)$$

onde

$$\omega = \omega_0 - \omega_1 \quad (2.17)$$

é o deslocamento em frequência no espalhamento (*Raman frequency shift*)² e

$$r_o = \frac{e^2}{m^*c^2}, \quad (2.18)$$

é o raio clássico efetivo do elétron.

Finalmente $S(\mathbf{Q}, \omega)$ é o chamado fator de estrutura dinâmico definido, em termos da função correlação densidade-densidade, como

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^e(t) (\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e)^\dagger(0) \rangle, \quad (2.19)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média sobre o *ensemble* apropriado à descrição do estado macroscópico do sistema no momento do experimento e $\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e(t)$ é a transformada de Fourier do operador densidade de partículas, $\hat{n}(\mathbf{x})$, na representação de interação, i.e.,

$$\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) \hat{n}_{\mathbf{Q}}^e \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right), \quad (2.20)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema de muitos corpos, eq.(2.6). Utilizando que [conforme eqs. (2.10) e (2.14)]

$$\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e(t) = \int d^3x \hat{n}(\mathbf{x}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}), \quad (2.21)$$

²Em unidades de \hbar é a energia transferida no processo.

a eq.(2.19) pode ser reescrita como

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \int d^3\mathbf{x}' \int d^3\mathbf{x} \exp[-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \langle \hat{n}(\mathbf{x}, t) \hat{n}(\mathbf{x}', 0) \rangle , \quad (2.22)$$

que mostra claramente a dependência da seção de choque de espalhamento da função correlação densidade-densidade, demonstrando assim que o espalhamento da luz é determinado pelas flutuações na densidade dos portadores.

Observemos que o hamiltoniano \hat{H}_2 dado por (2.13) pode ser interpretado como um potencial escalar com componentes de Fourier dados por

$$\phi(\mathbf{Q}) = \frac{-e}{2m^*c^2} \hat{e}_0 \cdot \hat{e}_1 A(\omega_0) A(\omega_1) \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^e \quad (2.23)$$

o qual comanda a flutuação da densidade de carga $-e\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e$. Esta observação revelar-se-á útil quando considerarmos a teoria da função resposta no próximo Capítulo.

Podemos reescrever (2.19) em termo do vetor polarização $\mathbf{P}(\mathbf{Q}, t)$ que, conforme veremos, é uma forma mais conveniente de tratar o problema. O vetor polarização $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$ relaciona-se com a densidade de carga $n(\mathbf{x}, t)$ através da equação

$$\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = -en(\mathbf{x}, t) , \quad (2.24)$$

ou, em termos de componentes de Fourier

$$n(\mathbf{Q}, t) = \frac{-1}{e} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{Q}, t) , \quad (2.25)$$

o que nos permite escrever (2.19) como

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{Q^2}{2\pi e^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \hat{P}_{\mathbf{Q}}(t) \hat{P}_{\mathbf{Q}}^{\dagger}(0) \rangle . \quad (2.26)$$

Precisamos, portanto, calcular (2.26) e substituir em (2.16) para encontramos a seção de espalhamento. O cálculo de $S(\mathbf{Q}, \omega)$ pode ser convenientemente realizado usando o teorema de flutuação-dissipação como veremos a seguir.

2.2.3 Teorema de flutuação-dissipação

Conforme vimos [eq.(2.16)], a quantidade física fundamental que determina a seção de choque de espalhamento é o fator de estrutura dinâmico [eq.(2.19)]. Esta formulação é bastante conveniente porque, como veremos a seguir, o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{Q}, \omega)$ está diretamente relacionado com a função dielétrica do sistema. Esta relação se obtém via o teorema de flutuação-dissipação.

A fim de estabelecer o teorema de flutuação-dissipação consideremos uma perturbação gerada por um campo $F(\mathbf{x}, t)$, que podemos chamar de força generalizada, e que produz no sistema uma resposta descrita pelo observável $\hat{A}(\mathbf{x})$, de tal forma que o hamiltoniano associado com esta perturbação pode ser escrito como

$$\hat{H}_{ext}^t = - \int d^3\mathbf{x} F(\mathbf{x}, t) \hat{A}(\mathbf{x}) . \quad (2.27)$$

Como é mostrado no Capítulo 3 [eq.(3.49)], podemos definir uma função resposta linear $T(\mathbf{Q}, \omega)$ que relaciona os componentes de Fourier da resposta $A(\mathbf{x}, t)$ do observável

$\hat{A}(\mathbf{x})$ à força F através da expressão

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = T(\mathbf{Q}, \omega)F(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (2.28)$$

O teorema de flutuação-dissipação estabelece que [8]

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \hat{A}_{\mathbf{Q}}(t) \hat{A}_{\mathbf{Q}}^{\dagger}(0) \rangle &= \langle \hat{A}_{\mathbf{Q}}(t) \hat{A}_{\mathbf{Q}}^{\dagger}(0); \omega \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\pi} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im}[T(\mathbf{Q}, \omega)] , \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde o operador \hat{A} está dado na representação de interação, a média é sobre o *ensemble* canônico, $\beta = 1/(k_B T)$ e T é a temperatura do sistema em equilíbrio, Im representa parte imaginária e consideramos que $\langle \hat{A}(t) \rangle_0 = 0$.

Consideremos agora o efeito do campo eletromagnético externo o qual tem um campo elétrico associado que chamaremos de $\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t)$. No problema que nos interessa o sistema é neutro, i.e., não há cargas livres — também ditas não-compensadas — e então das equações de Maxwell [conforme eq.(3.56)], podemos identificar o vetor deslocamento $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$ com o campo externo. Este, por sua vez, induz uma polarização no sistema descrita pelo observável $\hat{P}(\mathbf{x})$; e o hamiltoniano desta interação é dado pela expressão

$$\hat{H}_{ext}^t = - \int d^3x \hat{P}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) . \quad (2.30)$$

Fazendo a correspondência

$$\hat{A}(\mathbf{x}) \equiv \hat{P}(\mathbf{x}) , \quad (2.31)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) \equiv \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) , \quad (2.32)$$

então, de (2.28) temos que

$$\mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) = T(\mathbf{Q}, \omega)\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (2.33)$$

A susceptibilidade elétrica, χ , é definida como

$$\mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) = \chi(\mathbf{Q}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega) , \quad (2.34)$$

onde $\mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega)$ é o campo elétrico total dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) - 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (2.35)$$

Substituindo (2.35) em (2.34) temos que

$$\mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\chi(\mathbf{Q}, \omega)\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega)}{1 + 4\pi\chi(\mathbf{Q}, \omega)} . \quad (2.36)$$

Observemos que o denominador da eq.(2.36) é a função dielétrica completa do sistema, da qual separaremos os efeitos dos elétrons dos orbitais internos no caroço dos íons (que é praticamente constante na região de frequências de nosso interesse). Escrevendo $\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_\infty$, e daqui em diante χ não contém tal contribuição, assim podemos reescrever (2.36) como

$$\mathbf{P}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\chi(\mathbf{Q}, \omega)\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} , \quad (2.37)$$

onde

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.38)$$

é a função dielétrica do sistema.

Comparando (2.33) e (2.37) obtemos que

$$T(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\chi(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (2.39)$$

Utilizando (2.29),(2.31),(2.32) e (2.39), (2.26) torna-se

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{\hbar Q^2}{4\pi^2 e^2} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im} \left[\frac{4\pi\chi(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right] \\ &= \frac{\hbar Q^2 \epsilon_{\infty}}{4\pi^2 e^2} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right], \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde utilizamos (2.38).

Assim, vemos que o fator de estrutura dinâmico está intimamente ligado com a função dielétrica do sistema. Devemos, então, calculá-la. Realizaremos esta tarefa nos próximos Capítulos. Antes vejamos como a interferência entre diferentes excitações elementares afeta a seção de choque em semicondutores polares.

2.2.4 Acoplamento plasmon-fônon LO

Em semicondutores polares, as vibrações longitudinais ópticas originam um campo elétrico que interage com os elétrons da banda de condução do material, o chamado potencial de Fröhlich. Assim, para esses materiais, além do plasma devemos levar em

conta a contribuição das vibrações da rede (os fônons) para o espalhamento inelástico da luz bem como a possível interferência entre essas excitações, o que dá origem aos modos acoplados plasmons-fônons LO.

Para um semicondutor polar a função dielétrica longitudinal total é dada por

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) , \quad (2.41)$$

onde ϵ_{∞} é a constante dielétrica óptica, $\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega)$ e $\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)$ são, respectivamente, as susceptibilidades eletrônica e da rede. Introduzindo por conveniência as definições

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) , \quad (2.42)$$

$$\epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) , \quad (2.43)$$

a eq.(2.41) torna-se

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + \epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) - \epsilon_{\infty} . \quad (2.44)$$

Usualmente, no limite de Q indo para zero, ϵ_{ele} e ϵ_{ph} são aproximadas utilizando-se o modelo de Drude do qual seguem-se as conhecidas expressões

$$\epsilon_{ele}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right] , \quad (2.45)$$

onde γ é a constante de amortecimento do plasma e

$$\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m^*} \quad (2.46)$$

é a frequência de plasma onde n é a concentração dos elétrons e

$$\epsilon_{ph}(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right], \quad (2.47)$$

onde ω_{LO} e ω_{TO} são, respectivamente, as frequências dos fônons ópticos longitudinal e transversal e Γ é o amortecimento associado aos fônons.

De maneira geral a seção de choque de espalhamento consiste de uma banda dita Raman-Dopler devido ao espalhamento por partículas individuais, uma banda devido ao espalhamento por fônons ópticos transversais e duas bandas que tem origem no acoplamento plasmon-fônon LO.

As bandas devidas aos modos híbridos (acoplamento plasmon-fônon LO) são designadas por L_+ (para as de maiores frequências) e L_- (para as de menores frequências) as quais dependem da concentração de portadores. Para ilustração, se nos restringimos ao limite de Q indo para zero e ao modelo de Drude, e adicionalmente negligenciando os amortecimentos em (2.45) e (2.47), (2.44) torna-se

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \right]. \quad (2.48)$$

As raízes de $\epsilon(\omega)$ (que fornecem as autofrequências dos modos acoplados), são dadas

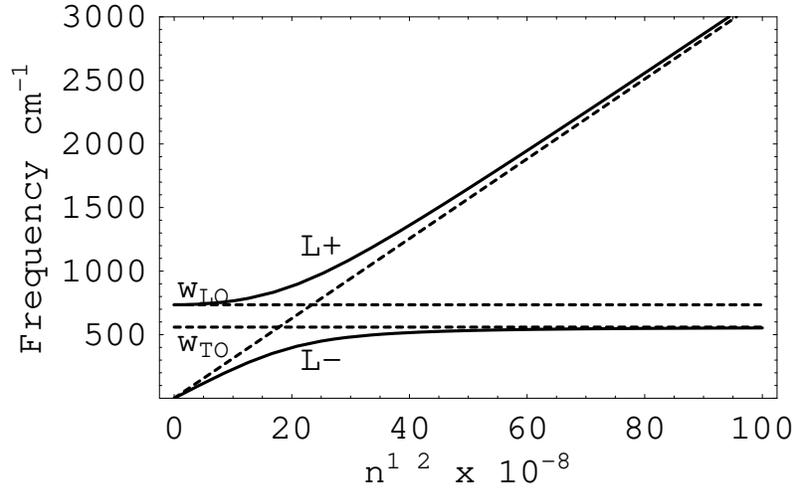


Figura 2.4: As freqüências dos modos híbridos para o GaN em termos da concentração de portadores. As linhas contínuas correspondem as freqüências dos modos híbridos calculadas pela eq.(2.49).

por

$$\omega_{\pm}^2(n) = \frac{1}{2}(\omega_{LO}^2 + \omega_{pl}^2) \pm \frac{1}{2}[(\omega_{LO}^2 - \omega_{pl}^2)^2 + 4\omega_{pl}^2(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)]^{1/2}. \quad (2.49)$$

Na figura 2.4 é mostrado o comportamento dos modos acoplados, L_+ e L_- , em função da concentração de portadores para o GaN. Vemos que, para baixas concentrações (i.e., para $n < n_{deg}$ onde n_{deg} é a concentração correspondente a situação de degenerescência das energias dos fônons e plasmons livres), a freqüência do modo L_- se aproxima da do plasmon; com o aumento da concentração este modo afasta-se do modo de plasma e torna-se cada vez mais do tipo fônon. Por sua vez, a freqüência do modo L_+ se aproxima da do fônon LO e com o aumento da concentração tende para valores das freqüências de plasma.

Podemos entender a hibridização mostrada na figura 2.4 considerando que o auto-

estado do sistema pode ser descrito pelas autofunções

$$|\psi_{\pm}\rangle = a_{\pm}|ph\rangle + b_{\pm}|ele\rangle, \quad (2.50)$$

onde $|ph\rangle$ e $|ele\rangle$ são, respectivamente, os autoestados dos subsistemas fônon e plasma a_{\pm} e b_{\pm} representam as correspondentes amplitudes de probabilidade, e da condição de normalização temos que

$$|a_{\pm}|^2 + |b_{\pm}|^2 = 1. \quad (2.51)$$

Isto é consequência de se ter formalmente um problema análogo àquele mecânico-quântico de dois níveis de energias H_{11} e H_{22} com interação entre eles. Para este problema os autovalores das energias são [12]

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2 \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

onde H_{12} são os elementos de matriz da interação; no nosso caso a eq.(2.49). Os autovetores associados aos autovalores E_{\pm} são, respectivamente [12]

$$|\psi_{+}\rangle = \cos\theta|ph\rangle + \sin\theta|ele\rangle, \quad (2.53)$$

$$|\psi_{-}\rangle = -\sin\theta|ph\rangle + \cos\theta|ele\rangle, \quad (2.54)$$

com

$$\tan 2\theta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}}. \quad (2.55)$$

Comparando (2.49) com (2.52) e utilizando (2.55) vemos que θ é determinado pela seguinte equação

$$\theta(n) = \begin{cases} \frac{1}{2} \arctan \left[\frac{2\omega_{pl}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)^{1/2}}{\omega_{LO}^2 - \omega_{pl}^2} \right], & 0 \leq n \leq n_{crit} \\ \frac{1}{2} \arctan \left[\frac{2\omega_{pl}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)^{1/2}}{\omega_{LO}^2 - \omega_{pl}^2} \right] + \pi/2, & n_{crit} < n < \infty \end{cases} \quad (2.56)$$

onde n_{crit} é o valor de concentração para a qual $\omega_{pl}(n) = \omega_{LO}$ e o fator $\pi/2$ foi introduzido para garantir a continuidade de $\theta(n)$ (caso contrário $\theta(n)$ passaria de $\pi/4$ a $-\pi/4$ em $n = n_{crit}$).

Assim, vemos que para os estados L_+ , o peso associado à vibração mecânica é dada por $|a_+(n)|^2 = \cos^2 \theta(n)$. Por sua vez, o peso associado à vibração de plasma é dada por $|b_+(n)|^2 = \sin^2 \theta(n)$ e ambos são mostrados na figura 2.5. Nos estados L_- (ortogonais a L_+) os papéis de $|a_+|^2$ e $|b_+|^2$ são intercambiados, i.e., $|a_-|^2 = \sin^2 \theta(n)$ e $|b_-|^2 = \cos^2 \theta(n)$. Então, para baixas concentrações de elétrons o modo L_+ é composto principalmente de vibrações mecânicas, enquanto o modo L_- o é de vibrações de plasma; tal característica muda a altas concentrações de elétrons: vibrações de plasma predomina em L_+ e vibrações mecânicas em L_- . Obviamente há uma região de concentrações intermediárias na qual ambas as contribuições são importantes (para o GaN em torno de $n \sim 5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Assim, no espalhamento inelástico da luz por modos acoplados plasmon-fônon LO temos duas regiões distintas em que uma espécie de quasi-partícula contribue de

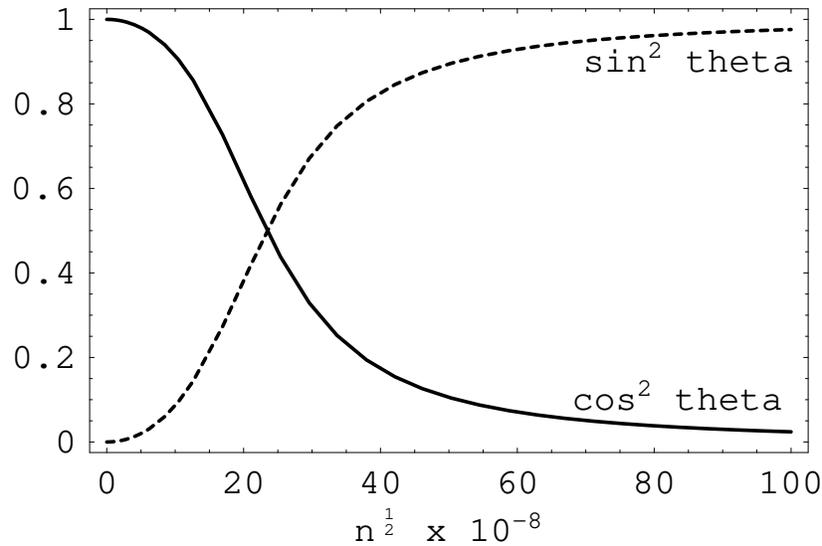


Figura 2.5: Gráficos das amplitudes de probabilidades para os estados L_+ : $|a_+(n)|^2 = \cos^2 \theta(n)$ (linha contínua) e $|b_+(n)|^2 = \sin^2 \theta(n)$ (linha pontilhada) com θ determinado pela eq.(2.56).

forma muito mais intensa (para o espalhamento) que a outra. Esses resultados serão utilizados na próxima seção.

2.2.5 Espalhamento inelástico da luz por modos acoplados

Como vimos na seção anterior, em um semiconductor polar aparecem modos híbridos de fônons e plasma e ambos contribuem para o espalhamento inelástico da luz. Assim, a seção de choque de espalhamento Raman é mais complicada que a expressão calculada na Seção 2.2.2 [eq.(2.16)], que se refere a um só tipo de partícula.

A razão é que, por um lado, temos a contribuição associada aos elétrons através da interação elétron-radiação dada pela eq.(2.8) — ilustrada diagramaticamente na figura 2.2 — e por outro, o espalhamento Raman pelos fônons LO. Este último é um processo de terceira ordem que envolve duas vezes a interação elétron-radiação da eq.(2.7) e

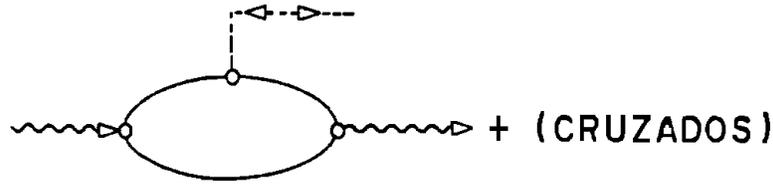


Figura 2.6: Diagrama que descreve o processo de espalhamento da luz resultante da interação elétron-fônon.

uma vez a interação de Fröhlich entre elétron e fônon LO. São possíveis 6 processos, consistindo daquele da figura 2.6 e os outros 5 resultantes da permutação dos vértices de interação.

De modo mais geral, a seção de choque de espalhamento é dada por [8]

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \sum_{ij} |M_{ij}|^2 S_{ij}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.57)$$

onde M_{ij} são as intensidades correspondentes a cada tipo de contribuição dos diferentes mecanismos de espalhamento e os índices i e j identificam as diferentes quasipartículas (elétrons e fônons LO). O fator de estrutura dinâmico é dado por [conforme eq.(2.19) referente aos elétrons, aqui generalizada para mais de uma partícula]

$$S_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \hat{n}_i(\mathbf{Q}, t) \hat{n}_j^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \rangle, \quad (2.58)$$

A grandeza $S_{ij}(\mathbf{Q}, \omega)$ pode ser expressa como uma forma generalizada de (2.26)

$$S_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{Q^2}{e_i e_j} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \hat{P}_i(\mathbf{Q}, t) \hat{P}_j^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \rangle, \quad (2.59)$$

onde e_i e e_j são as cargas associadas as espécies i e j , respectivamente [$-e$ para os elétrons e $\tilde{e}(Q)$ para os fônons LO, esta última dada pela eq.(4.118)].

Das 4 contribuições para a seção de espalhamento da eq.(2.57), vamos negligenciar os termos cruzados: estes são responsáveis por efeitos de interferência que produzem certas assimetrias nas bandas na região onde as frequências de plasma e dos fônons LO estão próximas[13], que não consideraremos aqui. Assim, temos que calcular expressões para S_{11} (a parte eletrônica) e S_{22} a parte fonônica.

Para tal fim consideremos que, se o campo externo induz uma polarização \mathbf{P}_i no subsistema i , o hamiltoniano que descreve a interação do sistema com o campo externo é dado por [conforme eq.(2.30)]

$$\hat{H}_{ext}^t = - \int d^3\mathbf{x} \hat{P}(\mathbf{x}) \mathbf{D}(\mathbf{x}, t), \quad (2.60)$$

onde $\hat{P}(\mathbf{x})$ é o operador polarização total do sistema, i.e., $\hat{P}(\mathbf{x}) = \sum_i \hat{P}_i(\mathbf{x})$.

Da teoria da função resposta linear (vide Seção 3.3 no próximo Capítulo), a polarização do subsistema i é dada por

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{x}, t) = \langle \hat{P}_i(\mathbf{x}) \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{P}_i(\mathbf{x}, t), \hat{H}_{ext}^{t'}(t')] \rangle_0 dt', \quad (2.61)$$

onde $\hat{P}_i(\mathbf{x}, t)$ está dado na representação de interação.

Substituindo (2.60) em (2.61) obtemos

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{x}, t) = - \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3 \mathbf{x}' \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{P}_i(\mathbf{x}, t), \sum_j \hat{P}_j(\mathbf{x}', t')] \rangle_0 \mathbf{D}(\mathbf{x}', t'), \quad (2.62)$$

ou ainda

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3 \mathbf{x}' \sum_j T_{ij}(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') \mathbf{D}(\mathbf{x}', t'), \quad (2.63)$$

onde

$$T_{ij} = \frac{-1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{P}_i(\mathbf{x}, t), \hat{P}_j(\mathbf{x}', t')] \rangle_0 \quad (2.64)$$

Tomando a transformada de Fourier podemos escrever

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_j T_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.65)$$

que é uma generalização da eq.(2.33).

O campo elétrico total, no presente caso, é dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) - 4\pi \sum_j \mathbf{P}_j(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.66)$$

que está relacionado com a polarização do subsistema i pela expressão

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{Q}, \omega) = \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.67)$$

onde $\chi_i(\mathbf{Q}, \omega)$ é o tensor susceptibilidade elétrica da espécie i .

Substituindo (2.66) em (2.67) obtemos

$$\sum_i P_i(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\sum_i \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (2.68)$$

onde

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 4\pi \sum_i \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.69)$$

é a função dielétrica longitudinal total do sistema.

Utilizando (2.68) em (2.65) obtemos

$$\sum_i \left[\frac{\chi_i(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} - \sum_j T_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) \right] \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = 0 \quad (2.70)$$

e como $D \neq 0$, tem-se que

$$\sum_j T_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\chi_i(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (2.71)$$

para todo i .

Utilizando a eq.(2.69) podemos reescrever (2.71) na forma

$$\sum_j T_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) - \frac{4\pi \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) \sum_j \chi_j(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (2.72)$$

então obtemos para cada par de índices ij

$$T_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) \delta_{i,j} - \frac{4\pi \chi_i(\mathbf{Q}, \omega) \chi_j(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (2.73)$$

onde $\delta_{i,j}$ é o delta de Kronecker.

Da mesma forma que fizemos no caso de um plasma simples, vamos introduzir a constante dielétrica óptica ($\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_\infty$) em (2.69) que torna-se

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_\infty + 4\pi \sum_i \chi_i(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.74)$$

onde $i = 1$ corresponde a elétrons e $i = 2$ a fônons, entendendo-se que agora $\chi_1 = \chi_{ele}$ se refere somente aos elétrons móveis na banda de condução.

A contribuição para o espectro de espalhamento para a parte eletrônica é calculada utilizando-se (2.59), (2.74), (2.73) e o teorema de flutuação-dissipação, e assim obtemos

$$S_{11}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{Q^2 \hbar}{\pi e^2} [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]^{-1} \text{Im}[T_{11}(\mathbf{Q}, \omega)], \quad (2.75)$$

onde, usando as eqs.(2.73) e (2.74) segue-se que

$$T_{11}(\mathbf{Q}, \omega) = [\epsilon_\infty + 4\pi\chi_2(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_1(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (2.76)$$

Da mesma forma, a contribuição para o espalhamento devido aos fônons LO é dada por

$$S_{22}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{Q^2 \hbar}{\pi e(\tilde{Q})^2} [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]^{-1} \text{Im}[T_{22}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.77)$$

onde $e(\tilde{Q})$ é a carga de polarização da eq.(4.118), e

$$T_{22}(\mathbf{Q}, \omega) = [\epsilon_\infty + 4\pi\chi_1(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_2(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (2.78)$$

Lembrando que para as contribuições de cada excitação ao espalhamento inelástico

da luz devemos associar um peso descrito pelas amplitudes de probabilidades $a_{\pm}(n)$ e $b_{\pm}(n)$, da figura 2.4 a eq.(2.57) torna-se

$$\frac{d^2\sigma_{\pm}}{d\omega d\Omega} \approx |a_{\pm}(n)|^2 d^2\sigma_{pl} + |b_{\pm}(n)|^2 d^2\sigma_{ph}, \quad (2.79)$$

onde $d^2\sigma_{pl}$ e $d^2\sigma_{ph}$ são as contribuições individuais do plasma e dos fônons LO, respectivamente, que de acordo com as eqs.(2.75) e (2.77) com a identificação 11 = *ele* e 22 = *ph*, tem a forma

$$d^2\sigma_{pl} \sim [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} Im [T_{el}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.80)$$

$$d^2\sigma_{ph} \sim [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} Im [T_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.81)$$

onde, conforme eq.(2.76)

$$T_{el}(\mathbf{Q}, \omega) = \left[[\epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_{el}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right] \quad (2.82)$$

e, conforme eq.(2.78)

$$T_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \left[[\epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{el}(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right]. \quad (2.83)$$

As quantidades T_{el} and T_{ph} são, respectivamente, as contribuições associadas ao espalhamento por elétrons e por fônons LO, e estamos negligenciando a contribuição

cruzada a qual, como já dito, pode ser negligenciada se as frequências de plasma e dos fônons LO estão suficientemente afastadas.

Assim, no caso de concentrações altas (conforme figuras 2.4 e 2.5), a região de frequências correspondente à banda L_+ é composta majoritariamente de vibrações de plasma (plasmon). Então, para este caso obtemos para a seção de choque

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \sim [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im} \left[[\epsilon_\infty + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_{el}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right], \quad (2.84)$$

enquanto que para a região de frequências correspondentes à banda L_- , composta majoritariamente de vibrações longitudinais dos fônons ópticos, a seção de choque fica

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \sim [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im} \left[[\epsilon_\infty + 4\pi\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right]. \quad (2.85)$$

As expressões acima serão utilizadas no Capítulo 4.

2.3 Resumo do Capítulo 2

Neste Capítulo discutimos a importância de medidas ópticas no estudo de plasma em semicondutores. Em particular, discutimos o espalhamento inelástico da luz (espalhamento Raman) causado por flutuações no sistema de muitos corpos.

- Mostramos que temos dois tipos de acoplamento elétron-fóton: o acoplamento linear [eq.(2.7)] e o acoplamento quadrático [eq.(2.8)]. Este último é o responsável pela quase totalidade do espalhamento em um plasma simples em semicondu-

tores, quando em condições afastadas da situação de espalhamento ressonante ($\hbar\omega_0 \simeq E_G$).

- Em seguida escrevemos a expressão para a seção de choque de espalhamento, eq.(2.16), a qual é dada em termo do fator de estrutura dinâmico, que, por sua vez, é definido em termo da função correlação densidade-densidade, eq.(2.19), ou em termo da polarização do plasma [eq.(2.26)].
- Utilizando o teorema de flutuação-dissipação podemos relacionar o fator de estrutura dinâmico com a resposta dielétrica do plasma, eq.(2.40), e assim com a seção de espalhamento.
- Também consideramos o comportamento de um plasma com várias componentes. Para um semicondutor polar, por exemplo, tanto os elétrons quanto os fônons contribuem para a seção de choque de espalhamento. Deduzimos expressões para o caso em que uma componente contribui de forma muito mais intensa para a seção de espalhamento que a outra, ou seja, negligenciamos os termos cruzados que podem produzir certas assimetrias que não consideraremos neste trabalho.

Funções de Green termodinâmicas de tempo duplo: cálculo da função dielétrica

3.1 Introdução

Os métodos da Teoria Quântica de Campos têm sido largamente utilizados no tratamento de sistemas de muitos corpos, particularmente em Física do Estado Sólido.

Um dos mais importantes conceitos de teoria quântica de campo é o de funções de Green, que tem desempenhado também um papel relevante no entendimento dos experimentos em física da matéria condensada, em particular quando são combinadas com as chamadas representações espectrais para as funções de correlação que são utilizadas em Física Estatística em teoria de função resposta.

Há uma grande variedade de funções de Green. Aqui estamos interessados nas denominadas *Funções de Green Termodinâmicas de Tempo Duplo*, devidas a Bogoliubov e Tyablikov, mas seguiremos de perto a descrição de D. N. Zubarev [14; 15; 16]. Este método é adequado para calcular propriedades macroscópicas observáveis de sistemas de muitos corpos, como coeficientes de transporte, e.g. a condutividade elétrica, susceptibilidades, etc. Em particular, utilizaremos esse método para determinar a função dielétrica de um plasma em estado sólido.

3.2 Função de Green termodinâmica de tempo duplo retardada

Existem três tipos de funções de Green termodinâmicas de tempo duplo: retardada, avançada e causal. Para maiores detalhes ver [14].

Para os nossos propósitos, a função de Green¹ relevante no presente estudo é a retardada, por isso consideraremos apenas esta.

A função de Green $G(t, t')$, de dois observáveis \hat{A} e \hat{B} , dados na representação de Heisenberg, é definida como

$$G(t, t') = \langle\langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \rangle\rangle_r = \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle_\eta, \quad (3.1)$$

onde $\langle \dots \rangle$ indica o valor médio sobre o *ensemble* representativo do estado macroscópico de equilíbrio do sistema e $\theta(t)$ é a função degrau de Heaviside

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1, & t > t' \\ 0, & t < t' \end{cases} \quad (3.2)$$

O argumento temporal nos operadores $\hat{A}(t)$ e $\hat{B}(t)$ denota a representação de Heisenberg

$$\hat{A}(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right), \quad (3.3)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema.

¹Daqui por diante, por economia, escreveremos apenas função de Green que significará função de Green termodinâmica de tempo duplo retardada.

Finalmente $[\hat{A}, \hat{B}]_\eta$ é um comutador ou anticomutador², de acordo com o sinal de η

$$[\hat{A}, \hat{B}]_\eta = \hat{A}\hat{B} + \eta\hat{B}\hat{A}, \quad \eta = \pm 1. \quad (3.4)$$

A definição (3.1) ilustra a diferença entre as funções de Green utilizadas em Física Estatística e as funções de Green da Teoria Quântica de Campo na maneira de realizar a média. Em Teoria Quântica de Campo a média é feita sobre o estado fundamental do sistema, enquanto que, em problemas de muitos corpos a média é realizada no *ensemble* apropriado à descrição do estado macroscópico do sistema. Logo, as funções de Green introduzidas dependem das variáveis termodinâmicas que caracterizam o macroestado do sistema.

Pela propriedade cíclica do traço, é fácil mostrar que a função de Green depende de t e t' apenas através da diferença $t - t'$

$$G(t, t') = G(t - t') = \langle\langle \hat{A}(t - t') | \hat{B} \rangle\rangle. \quad (3.5)$$

Também podemos mostrar, a partir da definição, que a função de Green apresenta a seguinte propriedade linear

$$\langle\langle a_1 \hat{A}_1 + a_2 \hat{A}_2 | \hat{B} \rangle\rangle = a_1 \langle\langle \hat{A}_1 | \hat{B} \rangle\rangle + a_2 \langle\langle \hat{A}_2 | \hat{B} \rangle\rangle, \quad (3.6)$$

onde a_1 e a_2 são escalares.

²Neste trabalho utilizaremos a seguinte notação: $[\hat{A}, \hat{B}]_\eta$ indica uma situação geral, i.e., um comutador ou anticomutador; enquanto $[\hat{A}, \hat{B}]_-$ indica comutador, e a anticomutação será denotada por $[\hat{A}, \hat{B}]_+$, ou seja, $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$.

Queremos obter agora um sistema de equações para a função de Green. Os operadores $\hat{A}(t)$ e $\hat{B}(t)$ obedecem a equações de movimento (equação de Heisenberg) da forma

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), \hat{H}]_-, \quad (3.7)$$

onde, conforme já visto, $[\hat{A}(t), \hat{H}]_- = \hat{A}(t)\hat{H} - \hat{H}\hat{A}(t)$.

Derivando (3.1) em relação a t , obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dG(t, t')}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle \\ &= \frac{d\theta(t - t')}{dt} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_{\eta} \rangle + \langle\langle i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Utilizando (3.7) e a seguinte relação entre a função degrau $\theta(t)$ e a função delta de Dirac

$$\frac{d\theta(t - t')}{dt} = \delta(t - t'), \quad (3.9)$$

obtemos a equação de movimento para a função de Green

$$i\hbar \frac{dG(t, t')}{dt} = \delta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_{\eta} \rangle + \langle\langle [\hat{A}(t), \hat{H}]_- | \hat{B}(t') \rangle\rangle. \quad (3.10)$$

No último termo do lado direito da equação acima, aparecem funções de Green de tempo duplo e assim precisamos construir para elas equações do tipo (3.10) e então obtemos uma cadeia de equações acopladas para as funções de Green, sendo necessário desacoplá-las. Para isso devemos utilizar alguma aproximação pertinente à situação física em análise.

A transformada de Fourier no tempo da função de Green é dada pela expressão

$$G(\omega) = \langle\langle \hat{A}|\hat{B}; \omega \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G(\tau) \exp(i\omega\tau), \quad (3.11)$$

onde ω é a frequência e $G(\tau)$, com $\tau = t - t'$, é dado por [conforme eqs.(3.1) e (3.5)]

$$G(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \theta(\tau) \langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}]_{\eta} \rangle. \quad (3.12)$$

A continuidade analítica de $G(\omega)$ no semiplano complexo superior é garantida considerando-se ω uma variável complexa, i.e., $\tilde{\omega} = \omega + i s$ sendo s uma constante infinitesimal positiva ($s \rightarrow 0^+$). Desse modo, (3.11) fica

$$\begin{aligned} G(\tilde{\omega}) &= \langle\langle \hat{A}|\hat{B}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G(\tau) \exp(i\tilde{\omega}\tau) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G(\tau) \exp[i(\omega + i s)\tau], \end{aligned} \quad (3.13)$$

Substituindo (3.12) em (3.13) e integrando por partes, obtemos (Apêndice A)

$$\hbar \tilde{\omega} G(\tilde{\omega}) = \hbar \tilde{\omega} \langle\langle \hat{A}|\hat{B}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}, \hat{B}]_{\eta} \rangle + \langle\langle [\hat{A}, \hat{H}]_- |\hat{B}; \tilde{\omega} \rangle\rangle, \quad (3.14)$$

que é a equação de movimento para a componente de Fourier da função de Green retardada.

3.3 Teoria da função resposta

Mostraremos agora que é possível expressar a resposta de um sistema a uma perturbação externa em termos de funções de correlações dependentes do tempo do sistema não perturbado, desde que a perturbação seja fraca. Em outras palavras, podemos estudar processos dinâmicos de não-equilíbrio através do cálculo de valores médios no *ensemble* de equilíbrio.

Consideremos um sistema descrito por um hamiltoniano total, $\hat{\mathcal{H}}$, composto por uma parte que representa o sistema de muitos corpos, \hat{H} , e uma perturbação externa dependente do tempo, \hat{H}_{ext}^t , que descreve a interação do sistema de muitos corpos com o campo externo ³

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} + \hat{H}_{ext}^t . \quad (3.15)$$

Queremos calcular o valor médio de algum observável representado pelo operador \hat{A}

$$\langle \hat{A} \rangle_t = Tr \{ \varrho^t \hat{A} \} , \quad (3.16)$$

onde ϱ é o operador estatístico do sistema.

Assumiremos que \hat{H}_{ext}^t é "ligado" no tempo $t = t_o$, que tomaremos como $t_o = -\infty$, i.e.

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{H}_{ext}^t = 0 , \quad (3.17)$$

ou seja, consideraremos teoria de perturbação adiabática.

³Indicaremos a dependência temporal com o índice superior t , já que $\hat{H}(t)$ indicará o operador na representação de Heisenberg, conforme eq.(3.3).

O operador estatístico ϱ^t satisfaz a equação de Liouville

$$\frac{\partial \varrho^t}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\varrho^t, \hat{H} + \hat{H}_{ext}^t]_- = 0 . \quad (3.18)$$

No *ensemble* canônico a condição inicial é dada por

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \varrho^t = \varrho_o = Z^{-1}(T, \mathcal{V}, N) \exp(-\beta \hat{H}) , \quad (3.19)$$

onde Z é a função partição do sistema dependente da temperatura T , volume \mathcal{V} e número de partículas N e, como usual, $\beta = 1/(k_B T)$ onde k_B é a constante de Boltzmann.

Se utilizamos o *ensemble* grande canônico a condição inicial é:

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \varrho^t = \varrho_o = Z^{-1}(T, \mu, \mathcal{V}) \exp\{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})\} , \quad (3.20)$$

onde agora \hat{N} é o operador número de partículas e μ é o potencial químico.

Vamos introduzir a representação de interação, i.e.,

$$\varrho_I^t(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) \varrho^t \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) . \quad (3.21)$$

Utilizando a definição acima, as seguintes relações são verificadas

$$\exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) [\hat{H}, \varrho^t]_- \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) = [\hat{H}, \varrho_I^t(t)]_- , \quad (3.22)$$

$$\exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) [\hat{H}_{ext}^t, \varrho^t]_- \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) = [\hat{H}_{ext}^t(t), \varrho_I^t(t)]_- , \quad (3.23)$$

onde

$$\hat{H}_{ext}^t(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) \hat{H}_{ext}^t \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) . \quad (3.24)$$

Da equação (3.21) obtemos

$$\frac{\partial \varrho_I^t(t)}{\partial t} = \frac{-1}{i\hbar} [\hat{H}, \varrho_I^t]_- + \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) \frac{\partial \varrho^t}{\partial t} \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) . \quad (3.25)$$

Utilizando as equações (3.18) e (3.22-3.23) o segundo termo do lado direito da equação acima pode ser escrito como

$$\exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) \frac{\partial \varrho^t}{\partial t} \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \varrho_I^t]_- + \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_{ext}^t(t), \varrho_I^t(t)]_- . \quad (3.26)$$

Substituindo (3.26) em (3.25) encontramos

$$\frac{\partial \varrho_I^t(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_{ext}^t(t), \varrho_I^t(t)]_- , \quad (3.27)$$

que é a equação de Liouville na representação de interação.

A equação (3.27), com a condição inicial (3.19) ou (3.20), pode ser escrita na forma de uma equação integral

$$\varrho_I^t(t) = \varrho_o + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [H_{ext}^{t'}(t'), \varrho_I^{t'}(t')]_- dt' , \quad (3.28)$$

ou ainda,

$$\varrho^t = \varrho_o + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t' - t)\right) [H_{ext}^{t'}, \varrho^{t'}]_- \exp\left(\frac{-i\hat{H}}{\hbar}(t' - t)\right) dt' . \quad (3.29)$$

A solução de (3.29) pode ser obtida por iteração, e na aproximação de ordem um (linear) obtemos

$$\varrho^t = \varrho_o + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t' - t)\right) [\hat{H}_{ext}^{t'}, \varrho_o]_- \exp\left(\frac{-i\hat{H}}{\hbar}(t' - t)\right) dt' . \quad (3.30)$$

Usando o fato de que ϱ_o comuta com $\exp(\pm i\hat{H}t/\hbar)$ podemos escrever a equação acima como

$$\varrho^t = \varrho_o + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\hat{H}_{ext}^{t'}(t' - t), \varrho_o]_- dt' . \quad (3.31)$$

Substituindo (3.31) em (3.16) e usando a invariância do traço encontramos para o valor médio de \hat{A}

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \hat{A} \rangle_o + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t Tr\{\varrho_o[\hat{A}(t), \hat{H}_{ext}^{t'}(t')]_-\} dt' , \quad (3.32)$$

onde $\hat{A}(t)$ é dado por (3.3) e $H_{ext}^{t'}(t')$ por (3.24).

Podemos reescrever a equação acima como

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \hat{A} \rangle_o + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [\hat{A}(t), \hat{H}_{ext}^{t'}(t')]_- \rangle_o dt' , \quad (3.33)$$

onde

$$\langle \dots \rangle_o = Tr\{\varrho_o \dots\} \quad (3.34)$$

representa a média realizada com o operador estatístico de equilíbrio (3.19) ou (3.20).

Introduzindo a função degrau $\theta(t - t')$, podemos estender o limite superior da integral acima até $+\infty$. Portanto

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \hat{A} \rangle_o + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{H}_{ext}^{t'}(t')] \rangle_o dt' , \quad (3.35)$$

cujo integrando é justamente a função de Green termodinâmica de tempo duplo retardada; mostrando, dessa forma, que a variação de um valor médio de um observável \hat{A} é dada em termo da função de Green de tempo duplo dos operadores \hat{A} e \hat{H}_{ext} .

A equação (3.35) é uma expressão geral que fornece a resposta linear do sistema quando perturbado. Vamos admitir que a perturbação é da forma da eq.(2.27), i.e.,

$$\hat{H}_{ext}^t = - \int d^3x F(\mathbf{x}, t) \cdot \hat{A}(\mathbf{x}) . \quad (3.36)$$

Usando (3.36) temos que

$$\langle [\hat{A}(\mathbf{x}, t), \hat{H}_{ext}^{t'}(t')] \rangle_o = - \int d^3x' F(\mathbf{x}', t') \langle [\hat{A}(\mathbf{x}, t), \hat{A}(\mathbf{x}', t')] \rangle_o , \quad (3.37)$$

e substituindo (3.37) em (3.35), e usando a propriedade (3.5), encontramos

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}, t) &= - \int d^3x' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \hat{A}(\mathbf{x}, t) | \hat{A}(\mathbf{x}', t') \rangle \rangle F(\mathbf{x}', t') \\ &= - \int d^3x' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \hat{A}(\mathbf{x}, t - t') | \hat{A}(\mathbf{x}', 0) \rangle \rangle F(\mathbf{x}', t') . \end{aligned} \quad (3.38)$$

A transformada de Fourier de $A(\mathbf{x}, t)$ é dada por

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = \int d^3x \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} A(\mathbf{x}, t). \quad (3.39)$$

Substituindo (3.38) em (3.39) e fazendo a mudança de variável $t - t' = \tau$ obtemos

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{-1}{\mathcal{V}^2} \int d^3x \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \times \\ \times \int d^3x' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{\theta(\tau)}{i\hbar} \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{Q}' \cdot \mathbf{x}')} \langle [\hat{A}_{\mathbf{Q}}(\tau), \hat{A}_{\mathbf{Q}'}(0)] \rangle F(\mathbf{x}', t - \tau), \quad (3.40)$$

onde usamos que

$$\hat{A}(\mathbf{x}, \tau) = e^{i\hat{H}\tau/\hbar} \hat{A}(\mathbf{x}) e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{Q}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}} e^{i\hat{H}\tau/\hbar} \hat{A}_{\mathbf{Q}} e^{-i\hat{H}\tau/\hbar}, \quad (3.41)$$

onde \mathcal{V} é o volume do sistema.

Devido à simetria translacional do sistema, o termo

$$\langle [\hat{A}_{\mathbf{Q}}(\tau), \hat{A}_{\mathbf{Q}'}(0)] \rangle_0$$

é diferente de zero apenas para $\mathbf{Q} + \mathbf{Q}' = 0$. Então, utilizando este resultado e a relação

$$\int d^3x e^{-i(\mathbf{Q} + \mathbf{Q}') \cdot \mathbf{x}} = \mathcal{V} \delta_{-\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'}, \quad (3.42)$$

onde $\delta_{-Q, Q'}$ é o delta de Kronecker, obtemos

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{-1}{\mathcal{V}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{\theta(\tau)}{i\hbar} \langle [\hat{A}_{\mathbf{Q}}(\tau), \hat{A}_{-\mathbf{Q}}(0)] \rangle \times \\ \times \int d^3x' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}' - \omega t)} F(\mathbf{x}', t - \tau) . \quad (3.43)$$

Fazendo mais uma vez uma substituição de variável $t - \tau = t'$ obtemos

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{-2\pi}{\mathcal{V}} F(\mathbf{Q}, \omega) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \frac{\theta(\tau)}{i\hbar} \langle [\hat{A}_{\mathbf{Q}}(\tau), \hat{A}_{-\mathbf{Q}}(0)] \rangle , \quad (3.44)$$

onde

$$F(\mathbf{Q}, \omega) = \int d^3x \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} F(\mathbf{x}, t) . \quad (3.45)$$

Lembrando que a transformada de Fourier no tempo da função resposta é

$$\langle\langle \hat{A}_{\mathbf{Q}} | \hat{A}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \frac{\theta(\tau)}{i\hbar} \langle [\hat{A}_{\mathbf{Q}}(\tau), \hat{A}_{-\mathbf{Q}}(0)] \rangle_0 \\ = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \langle\langle \hat{A}_{\mathbf{Q}}(\tau) | \hat{A}_{-\mathbf{Q}}(0) \rangle\rangle , \quad (3.46)$$

podemos reescrever (3.44) de forma mais compacta

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{A}_{\mathbf{Q}} | \hat{A}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle F(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (3.47)$$

Se definimos a função resposta linear $T(\mathbf{Q}, \omega)$ como

$$T(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{A}_{\mathbf{Q}} | \hat{A}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle , \quad (3.48)$$

podemos reescrever (3.47) como

$$A(\mathbf{Q}, \omega) = T(\mathbf{Q}, \omega)F(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (3.49)$$

Os resultados acima serão utilizados no cálculo da função resposta densidade-densidade de um sistema de partículas carregadas.

3.4 Função resposta densidade-densidade

Na seção anterior calculamos a variação do valor médio de um observável \hat{A} qualquer de maneira bastante geral, i.e., sem especificar a natureza da perturbação externa. Queremos agora resolver o problema concreto de determinar a função resposta (função dielétrica) de um sistema que contém partículas carregadas de vários tipos — contudo, o sistema é globalmente neutro — quando perturbado por um campo elétrico externo, variando espacial e temporalmente, descrito pelo potencial escalar $\phi^{ext}(\mathbf{x}, t)$ relacionado com o campo externo $\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t)$ pela equação

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t) = -\nabla\phi^{ext}(\mathbf{x}, t) . \quad (3.50)$$

Associada à divergência do campo externo existe uma pseudo-densidade de carga $\rho^{ext}(\mathbf{x}, t)$, tal que

$$\nabla \cdot \mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t) = 4\pi\rho^{ext}(\mathbf{x}, t) . \quad (3.51)$$

Por sua vez, o campo externo induz uma densidade de carga $\rho^{ind}(\mathbf{x}, t)$ tal que o campo

elétrico no meio material satisfaz a lei de Gauss

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = 4\pi\rho^{total}(\mathbf{x}, t) = 4\pi[\rho^{ext}(\mathbf{x}, t) + \rho^{ind}(\mathbf{x}, t)] . \quad (3.52)$$

Contudo, a carga induzida pode ser expressa em termo da divergência do vetor polarização $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$ através da relação

$$\rho^{ind}(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) . \quad (3.53)$$

Das eqs. (3.51) a (3.53) concluímos que

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t) - 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) , \quad (3.54)$$

mas sabemos que

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) - 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) , \quad (3.55)$$

onde $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$ é o vetor deslocamento elétrico, logo temos que

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) , \quad (3.56)$$

então, (3.50) fica

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t) = -\nabla\phi^{ext}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) . \quad (3.57)$$

A densidade de carga induzida pelo campo externo é igual ao valor médio (valor

esperado) da densidade de carga do sistema

$$\rho^{ind}(\mathbf{x}, t) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{x}) \rangle_t = Tr\{\hat{\rho}(\mathbf{x})\rho^t\}, \quad (3.58)$$

onde $\hat{\rho}(\mathbf{x})$ é o operador densidade de carga dado por

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \sum_i \hat{\rho}_i(\mathbf{x}), \quad (3.59)$$

onde $\hat{\rho}_i(\mathbf{x})$ é o operador densidade de carga da i -ésima espécie, i.e. $\hat{\rho}_i(\mathbf{x}) = e_i \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{ij})$ onde \mathbf{x}_{ij} é a coordenada da j -ésima partícula do tipo i .

O hamiltoniano que descreve a interação do sistema de muitos corpos com o campo externo é dado por

$$\hat{H}_{ext}^t = \int d^3\mathbf{x} \hat{\rho}(\mathbf{x}) \phi^{ext}(\mathbf{x}, t), \quad (3.60)$$

logo, o hamiltoniano total do sistema é

$$\hat{H}_{total} = \hat{H} + \hat{H}_{ext}^t = \hat{H} + \int d^3\mathbf{x} \hat{\rho}(\mathbf{x}) \phi^{ext}(\mathbf{x}, t) \quad (3.61)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema na ausência do campo externo.

Procedendo exatamente como na Seção 3.3, bastando apenas fazer a correspondência $\hat{A} \equiv \hat{\rho}$, $-F \equiv \phi^{ext}$ e $A \equiv \rho^{ind}$, obtemos [conforme eq.(3.47)]

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{V} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (3.62)$$

onde

$$\phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) = \int d^3x \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \phi^{ext}(\mathbf{x}, t) . \quad (3.63)$$

e

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \frac{\theta(\tau)}{i\hbar} \langle [\hat{\rho}_{\mathbf{Q}}(\tau), \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}(0)] \rangle_0 \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}(\tau) | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}(0) \rangle\rangle , \end{aligned} \quad (3.64)$$

é a transformada de Fourier no tempo da função resposta densidade-densidade.

Vejamos agora como podemos relacionar a função resposta densidade-densidade com a função dielétrica longitudinal do sistema.

Relembremos que o campo externo é dado por [conforme (3.57)]

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{x}, t) = -\nabla \phi^{ext}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) , \quad (3.65)$$

que, em termos de componentes de Fourier, é escrita como

$$\mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = -i\mathbf{Q} \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.66)$$

ou ainda, multiplicando escalarmente por $i\mathbf{Q}$

$$\phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2} . \quad (3.67)$$

Substituindo (3.67) em (3.62) resulta que

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = 2\pi \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle \frac{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega)}{\mathcal{V}Q^2} \quad (3.68)$$

ou, de forma mais compacta (utilizando (3.67))

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = T(\mathbf{Q}, \omega) \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.69)$$

onde

$$T(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle \quad (3.70)$$

é a função resposta densidade-densidade, expressa em termo da função de Green.

A carga induzida pode ser expressa em termo da divergência do vetor polarização $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$, conforme eq.(3.53),

$$\rho^{ind}(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{4\pi} [\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) - \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)] \quad (3.71)$$

onde usamos que $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$.

Em termos de componentes de Fourier esta torna-se

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} - 1 \right] i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} - 1 \right] Q^2 \phi^{ext}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.72)$$

onde utilizamos que

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (3.73)$$

Comparando (3.72) e (3.68) finalmente obtemos a seguinte expressão que relaciona a função dielétrica com a função de Green termodinâmica de tempo duplo da densidade de carga.

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 2\pi \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle \frac{4\pi}{\mathcal{V}Q^2} = 1 + \frac{4\pi T(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2}, \quad (3.74)$$

onde foi introduzida a quantidade $T(\mathbf{Q}, \omega)$ dada por (3.70) i.e.,

$$T(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle. \quad (3.75)$$

Deve ser observado que a eq.(3.74) é uma expressão exata, sem nenhuma aproximação; mas o seu manejo é extremamente difícil uma vez que devemos tratar com os autoestados exatos de um sistema de muitos corpos com interação entre eles. No nosso modelo estamos considerando um semicondutor formado por dois subsistemas distintos: elétrons em bandas e a rede. Obviamente esses dois subsistemas contribuirão para a função dielétrica total. Assim, temos que

$$\hat{\rho}_{\mathbf{Q}} = \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e + \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph}, \quad (3.76)$$

i.e., a densidade de carga total é a soma da contribuição eletrônica e da carga de polarização dos fônons LO. Assim, na (eq.3.75) teremos quatro contribuições

$$T_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^e; \omega \rangle\rangle, \quad (3.77)$$

$$T_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle, \quad (3.78)$$

que chamaremos termos diagonais, e os termos cruzados

$$T_{ele,ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle, \quad (3.79)$$

$$T_{ph,ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{V}} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^e; \omega \rangle\rangle. \quad (3.80)$$

Para os objetivos desse trabalho, que é o estudo do espalhamento Raman em GaN tipo n, como já antecipado na Seção 2.2.5 (página 34) os termos cruzados podem ser negligenciados; logo nos concentraremos no cálculo dos termos diagonais, e assim nessa aproximação

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 4\pi \frac{T^{ele}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2} + 4\pi \frac{T^{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2}. \quad (3.81)$$

Por conveniência definimos

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{ele}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) + \epsilon_{ph}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) - 1, \quad (3.82)$$

onde

$$\epsilon_{ele}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi T^{ele}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2} = 1 + 2\pi \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^e; \omega \rangle\rangle \frac{4\pi}{\mathcal{V}Q^2} \quad (3.83)$$

$$\epsilon_{ph}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 4\pi T^{ph}(\mathbf{Q}, \omega) Q^2 = 1 + 2\pi \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle \frac{4\pi}{VQ^2}. \quad (3.84)$$

A função dielétrica total desse sistema, em termo das funções dielétricas dos subsistemas eletrônico e dos fônons ópticos, é dado pela eq.(2.44) que reproduzimos aqui

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + \epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) - \epsilon_{\infty}. \quad (3.85)$$

Devemos, portanto, calcular as contribuições dos subsistemas eletrônico e das vibrações da rede e substituir em (3.85). Para isso devemos explicitar essas contribuições.

3.5 Contribuição eletrônica à função dielétrica

Da eq.(3.83) temos que

$$\epsilon_{ele}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 2\pi \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^e; \omega \rangle\rangle \frac{4\pi}{VQ^2}, \quad (3.86)$$

onde $\hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e$ é a transformada de Fourier do operador densidade de carga eletrônica $\hat{\rho}^e(\mathbf{x})$ que é dado por

$$\hat{\rho}^e(\mathbf{x}) = -e\hat{n}^e(\mathbf{x}) = -e \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (3.87)$$

onde e é a magnitude da carga eletrônica e $\hat{n}^e(\mathbf{x})$ é o operador densidade de elétrons de condução. A soma estende-se a todas as partículas nas posições definidas por \mathbf{x}_i .

Em termo do operador \hat{n}^e obtemos

$$\epsilon_{ele}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 2\pi V(Q) \langle\langle \hat{n}_Q^e | \hat{n}_{-Q}^e; \omega \rangle\rangle, \quad (3.88)$$

onde $V(Q)$ é a transformada de Fourier do potencial coulombiano⁴, i.e.

$$V(Q) = \frac{4\pi e^2}{\mathcal{V}Q^2}. \quad (3.89)$$

Chamando $G^e(\mathbf{Q}, \omega) = \langle\langle \hat{n}_Q^e | \hat{n}_{-Q}^e; \omega \rangle\rangle$ podemos reescrever (3.88) como

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \frac{2\pi V(Q)G^e(\mathbf{Q}, \omega)}{1 + 2\pi V(Q)G^e(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (3.90)$$

Observemos que a eq.(3.90) tem a forma $1 + 4\pi\chi_{ele}$ onde χ_{ele} tem origem apenas nos elétrons de condução. Contudo, como vimos no Capítulo 2, os efeitos dos elétrons dos orbitais internos dos íons que formam a rede, podem ser levados em conta se introduzimos em (3.90) o termo $4\pi\chi_\infty$. Lembrando que $1 + 4\pi\chi_\infty = \epsilon_\infty$, a eq.(3.90) torna-se

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_\infty - \frac{2\pi V(Q)G^e(\mathbf{Q}, \omega)}{1 + 2\pi V(Q)G^e(\mathbf{Q}, \omega)}. \quad (3.91)$$

Podemos expressar a densidade de partículas por meio da transformada de Fourier, i.e.,

$$\hat{n}^e(\mathbf{x}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{Q}} \hat{n}_Q^e \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}); \quad \hat{n}_Q^e = \int d^3x \hat{n}^e(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) \quad (3.92)$$

⁴Rigorosamente, da maneira que definimos a Transformada de Fourier neste trabalho, [ver eq.(3.92), por exemplo], deveríamos escrever $V(Q) = \frac{4\pi e^2}{Q^2}$ sem o fator \mathcal{V} no denominador. Mas, usaremos $V(Q)$ como em (3.89) para evitar escrever $V(Q)/\mathcal{V}$.

e por causa da eq.(3.87) vemos que \hat{n}_Q^e é expresso como

$$\hat{n}_Q^e = \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}_i) , \quad (3.93)$$

e também

$$(\hat{n}_Q^e)^\dagger = \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}_i) = \hat{n}_{-Q}^e . \quad (3.94)$$

Para fins práticos, como o cálculo da função de Green $G^e(\mathbf{Q}, \omega)$ por exemplo, é mais conveniente trabalharmos na representação de segunda quantização. Nesta representação o operador densidade de partículas no espaço direto é escrito como

$$\hat{n}(\mathbf{x}) = \sum_i \hat{\Psi}_i^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_i(\mathbf{x}) , \quad (3.95)$$

onde $\hat{\Psi}_i^\dagger(\mathbf{x})$ e $\hat{\Psi}_i(\mathbf{x})$ são operadores de campo dados por [17]

$$\hat{\Psi}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} c_{\mathbf{k}, \sigma} , \quad (3.96)$$

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{x}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger , \quad (3.97)$$

onde $c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}, \sigma}$) é o operador de criação (destruição) de elétrons em estado \mathbf{k} e σ é o *spin* do elétron, onde foi usada uma representação de ondas planas.

A transformada de Fourier do operador densidade de carga, eq.(3.92), na represen-

tação de segunda quantização fica

$$\begin{aligned}
 \hat{n}_Q^e &= \int d^3x e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{x}} \hat{n}^e(\mathbf{x}) \\
 &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma} c_{\mathbf{k}', \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \int d^3x e^{i[\mathbf{k} - (\mathbf{k}' + \mathbf{Q})] \cdot \mathbf{x}} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma} c_{\mathbf{k}', \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' + \mathbf{Q}}, \tag{3.98}
 \end{aligned}$$

onde utilizamos (3.42). Finalmente obtemos

$$\hat{n}_Q^e = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \sigma}. \tag{3.99}$$

Assim, na representação de segunda quantização, a função de Green de tempo duplo da densidade de partículas do sistema eletrônico é escrita como

$$G^e(\mathbf{Q}, \omega) = \langle \langle \hat{n}_Q^e | (\hat{n}_Q^e)^\dagger; \omega \rangle \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \langle c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \sigma} | c_{\mathbf{k}' + \mathbf{Q}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'}; \omega \rangle \rangle, \tag{3.100}$$

a ser calculada no próximo Capítulo, Seção 4.3.

Vejamos agora a contribuição à função dielétrica longitudinal do subsistema de fônons ópticos LO.

3.6 Contribuição das vibrações ópticas longitudinais à função dielétrica

Para calcular a contribuição das vibrações ópticas à função dielétrica, vamos proceder de forma completamente análoga ao que fizemos para a parte eletrônica. Devemos levar em conta a polarização, $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$, que tem origem nos momentos de dipolos oscilantes nas células unitárias, e lembrar que, associada a essas vibrações, vamos definir uma densidade de carga de polarização como $\hat{\rho}_Q^{ph} = e\hat{n}_Q^{ph}$ onde e é a carga eletrônica e \hat{n}_Q^{ph} é uma quantidade a ser determinada. Desse modo, a eq.(3.84) torna-se

$$\epsilon_{ph}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 2\pi V(Q) \langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \omega \rangle\rangle, \quad (3.101)$$

onde $V(Q)$ é definida por (3.89).

Podemos reescrever (3.101) como

$$\epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \frac{2\pi V(Q)G^{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{1 + 2\pi V(Q)G^{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (3.102)$$

onde

$$G^{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \omega \rangle\rangle \quad (3.103)$$

e, conforme mostraremos no Capítulo 4

$$\hat{n}_Q^{ph} = \tilde{\epsilon}(Q)(b_Q + b_{-Q}^\dagger) \quad (3.104)$$

onde b_Q e b_Q^\dagger são operadores de aniquilação e criação de fônons no modo Q e $\tilde{\epsilon}(Q)$ é a amplitude do operador densidade de partícula dada pela eq.(4.118).

No próximo capítulo calcularemos a função dielétrica para um plasma simple em semiconductor e em seguida o espectro Ramam desse sistema.

3.7 Resumo do Capítulo 3

Neste Capítulo apresentamos o elegante formalismo das Funções de Green Termodinâmicas de Tempo Duplo e o relacionamos com a Teoria da Função Resposta.

- A função de Green retardada é definida de maneira geral. Em seguida obtemos a equação de movimento para a função de Green retardada tanto na forma direta, eq.(3.10), bem como para a sua componente de Fourier, eq. (3.14).
- Mostramos que a resposta de um sistema a uma perturbação externa pode ser expressa (no regime linear) em termos de funções de correlação dependentes do tempo do sistema não perturbado, eq.(3.33), que está relacionada com a função de Green de tempo duplo através da eq.(3.35).
- Utilizando o formalismo das Funções de Green calculamos a função resposta densidade-densidade para um sistema de partículas carregadas, mas globalmente neutro, e demonstramos, eq.(3.74), a expressão que relaciona a função dielétrica do sistema com a função de Green termodinâmica de tempo duplo da densidade de carga do sistema.
- Em seguida, calculamos em termo da correlação densidade-densidade contribui-

ções à função dielétrica longitudinal dos subsistemas eletrônico e da rede, dadas pelas equações. (3.91) e (3.102), respectivamente.

Efeitos da interação polar elétron-fônon LO nas propriedades ópticas de III-Nitretos: Teoria

4.1 Introdução

Como vimos, neste trabalho estamos considerando um modelo que descreve um sólido formado por dois subsistemas: elétrons na banda de condução e os íons da rede incluindo suas vibrações quantizadas na forma de um gás de fônons.

No capítulo 3 obtivemos expressões gerais que fornecem as contribuições à função dielétrica longitudinal dos subsistemas eletrônico e dos fônons ópticos com a função de Green da correlação densidade-densidade [eqs. (3.91) e (3.102), respectivamente].

Pretendemos agora calcular a função dielétrica longitudinal total de semicondutores polares do tipo III-N, e a partir dela as seções de espalhamento Raman e em seguida compará-las com resultados experimentais.

As excitações coletivas compostas de vibrações longitudinais ópticas e ondas de plasma se acoplam dando origem aos modos híbridos de vibração, conhecidos como L_+ e L_- . As primeiras observações da hibridização plasmon-fônon LO foram realizadas na década de 1960 no GaAs tipo n [9]. Mais recentemente foram realizados expe-

rimentos de espalhamento Raman com o GaN onde o acoplamento plasmon-fônon-LO foi evidenciado [18; 19; 20; 21], o qual é gerado pela interação polar.

A interação elétron-fônon em semicondutores consiste dos seguintes tipos: (i) interação potencial de deformação a qual acopla os portadores com todos os fônons acústicos e ópticos; (ii) interação piezoelétrica que descreve o acoplamento entre os portadores e os fônons acústicos e (iii) a interação de Fröhlich (acoplamento polar) que ocorre entre os portadores e os fônons longitudinais ópticos (LO). Em semicondutores polares, a interação elétron-fônon LO é bem mais intensa que as demais, de maneira que consideraremos apenas esta. Isto é particularmente verdadeiro para os III-nitretos, que são materiais fortemente polares quando comparados com outros semicondutores típicos, como o GaAs, por exemplo, o que justifica realizarmos uma investigação minuciosa dos efeitos dessa interação sobre suas propriedades ópticas.

4.2 O hamiltoniano do sistema

O hamiltoniano representativo do modelo utilizado neste trabalho pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_0^e + \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_0^{ph} + \hat{H}_{e-ph} , \quad (4.1)$$

onde \hat{H}_0^e é a energia cinética dos elétrons, \hat{H}_0^{ph} é a energia dos fônons livres, \hat{H}_{e-e} é a energia de interação entre os elétrons e \hat{H}_{e-ph} é o hamiltoniano da interação elétron-fônon LO. A interação com as impurezas não foi incluída no hamiltoniano (4.1), e será tratada fenomenologicamente nas expressões finais da seção de espalhamento.

Na representação de segunda quantização temos que

$$\hat{H}_0^e = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (4.2)$$

sendo $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}}$) o operador de criação (destruição) de portadores em estados de Bloch caracterizados pelo vetor de onda \mathbf{k} e *spin* σ ; e utilizaremos a aproximação de massa efetiva;

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}, \quad (4.3)$$

onde m^* é a massa efetiva dos elétrons, ou seja, não levaremos em conta a estrutura de multivales da banda de condução, limitando-nos a um vale central cujo mínimo ocorre no mesmo ponto do espaço- k do máximo da banda de valência no centro da zona de Brillouin (Vale Γ). Por outro lado,

$$\hat{H}_0^{ph} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + 1/2), \quad (4.4)$$

é a energia dos fônons ópticos livres, onde $b_{\mathbf{q}}^\dagger$ ($b_{\mathbf{q}}$) é o operador de criação (destruição) de fônons ópticos no modo \mathbf{q} e $\omega(\mathbf{q})$ é a frequência de vibração mecânica dos fônons que, em geral, é função do vetor de onda \mathbf{q} . Contudo, consideraremos um modelo sem dispersão, i.e., faremos $\omega(\mathbf{q}) = \omega_0$ no interior da primeira zona de Brillouin (modelo de Einstein).

A interação coulombiana entre os elétrons, \hat{H}_{e-e} , é dada por[23]

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{Q \neq 0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} V(Q) c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-Q, \sigma} c_{\mathbf{k}'+Q, \sigma'}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{Q \neq 0} V(Q) \left(\sum_{k, k', \sigma, \sigma'} c_{k+Q, \sigma}^\dagger c_{k, \sigma} c_{k', \sigma'}^\dagger c_{k'+Q, \sigma} - \hat{N} \right), \quad (4.5)$$

onde $V(Q)$, o elemento de matriz da interação coulombiana, é dado pela eq.(3.89) e no somatório acima excluimos o termo $Q = 0$, já que este cancela exatamente o termo constante devido à interação entre os elétrons e a matriz positiva uniforme. Finalmente, \hat{N} é o operador número de partículas dado por $\hat{N} = \sum_k c_k^\dagger c_k$

A interação polar elétron-fônon LO é fornecida pelo potencial de Fröhlich[24; 23]

$$\hat{H}_{e-ph} = \sum_{k, q} U(q) c_{k+q}^\dagger c_k (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (4.6)$$

onde U é o elemento de matriz da interação de Fröhlich, i.e.

$$U(q) = i\hbar\omega_0 \left(\frac{4\pi\alpha}{\mathcal{V}u} \right)^{1/2} \frac{1}{q} = \frac{M}{q} \quad (4.7)$$

onde o parâmetro adimensional α (*polar strength*) é dado por

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m^*}{2\hbar\omega_0} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right), \quad (4.8)$$

sendo ϵ_0 a constante dielétrica estática, ϵ_∞ a constante dielétrica ótica e na eq. (4.7)

introduzimos a quantidade

$$u = \left(\frac{2m^*\omega_0}{\hbar} \right)^{1/2}, \quad (4.9)$$

que corresponde a inversa do módulo do vetor de onda de de Broglie do elétron com energia $\hbar\omega_0$.

Definido o hamiltoniano, vamos agora calcular a função dielétrica do sistema.

Lembremos mais uma vez que o nosso objetivo é estudar propriedades óticas de semicondutores polares. Para isso devemos inicialmente calcular a função dielétrica total do sistema que é dada pela expressão [conforme (2.44)]

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + \epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) - \epsilon_{\infty} . \quad (4.10)$$

Devemos, portanto, calcular as contribuições à função dielétrica da parte eletrônica e da parte das vibrações polares longitudinais, levando em conta a interação elétron-fônon.

4.3 A contribuição eletrônica

Deduzimos no Capítulo 3 a seguinte expressão para a contribuição eletrônica à função dielétrica [conforme eq. (3.91)]

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{2\pi V(Q)G^e(\mathbf{Q}, \omega)}{1 + 2\pi V(Q)G^e(\mathbf{Q}, \omega)} , \quad (4.11)$$

onde [conforme eq.(3.100)]

$$G^e(\mathbf{Q}, \omega) = \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^e | (\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e)^{\dagger}; \omega \rangle\rangle = \sum_{k, k'} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle\langle c_{k, \sigma}^{\dagger} c_{k+\mathbf{Q}, \sigma} | c_{k'+\mathbf{Q}, \sigma'}^{\dagger} c_{k', \sigma'}; \omega \rangle\rangle . \quad (4.12)$$

é a contribuição, exclusivamente, dos elétrons de condução.

Precisamos, então, calcular a função de Green eletrônica, eq.(4.12), e substituí-la em (4.11) a fim de determinar a contribuição da parte eletrônica à função dielétrica do sistema. A equação de movimento para aquela é dada por [conforme eq.(3.14)]

$$\hbar\tilde{\omega}G^e(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{n}_Q^e, (\hat{n}_Q^e)^\dagger]_- \rangle + \langle \langle [\hat{n}_Q^e, \hat{H}]_- | (\hat{n}_Q^e)^\dagger; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \quad (4.13)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, eq.(4.1).

Na prática é mais conveniente trabalhar com a seguinte equação de movimento

$$\begin{aligned} \hbar\tilde{\omega}G^e(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \sigma; \mathbf{k}', \mathbf{Q}, \sigma'; \tilde{\omega}) &= \frac{1}{2\pi} \langle [c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma'}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'}]_- \rangle \\ &+ \langle \langle [c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma}, \hat{H}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde introduzimos a notação

$$G^e(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \sigma; \mathbf{k}', \mathbf{Q}, \sigma'; \tilde{\omega}) = \langle \langle c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma} | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \quad (4.15)$$

e em seguida realizar o somatório sobre $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'$ para se obter $G^e(\mathbf{Q}, \omega)$, i.e.

$$G^e(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} G^e(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \sigma; \mathbf{k}', \mathbf{Q}, \sigma'; \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \langle c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma} | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle. \quad (4.16)$$

Utilizando a eq.(4.1), a equação de movimento (4.14) se torna

$$\hbar\tilde{\omega}G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}]_- \rangle + \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^e]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^{ph}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle + \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle \\
& + \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-ph}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle . \tag{4.17}
\end{aligned}$$

Precisamos, então calcular os termos no lado direito da equação acima¹

É demonstrado no Apêndice B que o primeiro termo resulta em

$$\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}]_- \rangle = \left(\langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \rangle \right) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}, \tag{4.18}$$

onde $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ é o delta de Kronecker. Mostramos também que o segundo termo é

$$\begin{aligned}
\langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_o^e]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle & = [E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})] \langle \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle \\
& = [E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})] G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \tag{4.19}
\end{aligned}$$

e utilizando a aproximação de fases aleatórias (Random Phase Approximation) ou RPA na acrossemia em inglês, obtemos (Apêndice B) para o quarto termo

$$\langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle = \sum_{\mathbf{k}''} V(Q') [f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})] G(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \tag{4.20}$$

onde

$$f(\mathbf{k}) = \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rangle_o = Tr(\rho_o c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}) \tag{4.21}$$

é a população de elétrons que, em equilíbrio, é a distribuição de Fermi-Dirac.

¹Obviamente, o terceiro termo é nulo já que $[c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^{ph}] = 0$

Já o cálculo do último termo do lado direito da equação (4.17), que denominaremos de G_{e-ph} , por envolver operadores de diferentes tipos (bósons e fermions) é mais complicado. Temos que

$$G_{e-ph} = \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-ph}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \quad (4.22)$$

mas

$$[c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-ph}]_- = \sum_{\mathbf{q}} U(\mathbf{q}) (c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}-\mathbf{q}} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (4.23)$$

Substituindo (4.23) em (4.22) obtemos

$$G_{e-ph} = \sum_{\mathbf{q}} U(\mathbf{q}) \left\{ G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q} - \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) + G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q} - \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \right. \\ \left. - G_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) - G_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \right\}, \quad (4.24)$$

onde introduzimos as funções de Green mistas, G_1 e G_2 , definidas como

$$\langle \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle \equiv G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \quad (4.25)$$

$$\langle \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle \equiv G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}). \quad (4.26)$$

Substituindo (4.18), (4.19), (4.20) e (4.24) em (4.17) obtemos

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) = \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{2\pi} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + V(\mathbf{Q}) F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) \sum_{\mathbf{k}''} G(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|}{\hbar\tilde{\omega} + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})} \left(G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q} - \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) + G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q} - \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \right) \\
& - \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|}{\hbar\tilde{\omega} + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})} \\
& \times \left(G_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) + G_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \right), \tag{4.27}
\end{aligned}$$

onde

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})}{\hbar\tilde{\omega} + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})} = \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + i\epsilon)}. \tag{4.28}$$

Por sua vez, G_1 e G_2 obedecem as equações de movimento

$$\begin{aligned}
\hbar\tilde{\omega}G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) & = \frac{1}{2\pi} \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}]_- \rangle \\
& + \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \tag{4.29}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hbar\tilde{\omega}G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) & = \frac{1}{2\pi} \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}]_- \rangle \\
& + \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \tag{4.30}
\end{aligned}$$

onde \hat{H} é dado por (4.1).

No Apêndice C é mostrado que se verificam as seguintes relações

$$\langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^e]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle = \{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})\} G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \tag{4.31}$$

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^{ph}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \hbar\omega_0 G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \quad (4.32)$$

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = V(Q)[f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})] \sum_{\mathbf{k}''} G_1(\mathbf{k}'', \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-f}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= -U(\mathbf{q}) \{ (1 + \nu(\mathbf{q})) G(\mathbf{k}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \\ &\quad - \nu(\mathbf{q}) G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

onde $\nu(\mathbf{q}) = \langle b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \rangle = Tr\{\hat{\rho}_0 b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}\}$ é a população de fônons em equilíbrio a temperatura T .

Da mesma forma podemos mostrar que

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^e]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})\} G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \quad (4.35)$$

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_0^{ph}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = -\hbar\omega_0 G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \quad (4.36)$$

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = V(Q)[f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})] \sum_{\mathbf{k}''} G_2(\mathbf{k}'', \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}), \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \langle \langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-ph}] - |c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle \rangle = -U(\mathbf{q}) \{ \nu(\mathbf{q}) G(\mathbf{k}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \\ - (1 + \nu(\mathbf{q})) G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \} . \end{aligned} \quad (4.38)$$

O primeiro termo do lado direito de (4.29) é nulo, já que $\langle b_{\mathbf{q}} \rangle_0 = 0$. Substituindo (4.31), (4.32), (4.33) e (4.34) em (4.29) obtemos

$$\begin{aligned} G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) & \left[1 - V(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\tilde{\omega} - \omega_0)} \right] \\ & = \frac{-U(\mathbf{q})}{\hbar(\tilde{\omega} - \omega_0) + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})} [(1 + \nu(\mathbf{q})) G(\mathbf{k} - \mathbf{Q}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \\ & - \nu(\mathbf{q}) G(\mathbf{k}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})] . \end{aligned} \quad (4.39)$$

O termo entre colchetes no lado esquerdo da equação acima representa uma blindagem dinâmica na interação de Fröhlich. Então, podemos escrever a equação acima como

$$\begin{aligned} G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) & = \frac{-|U(\mathbf{q})|/\epsilon_b(\mathbf{q}, \omega)}{\hbar(\tilde{\omega} + \omega_0) + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})} \\ & \times [(1 + \nu(\mathbf{q})) G(\mathbf{k}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) - \nu(\mathbf{q}) G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})] , \end{aligned} \quad (4.40)$$

onde

$$\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - V(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\tilde{\omega} - \omega_0)} . \quad (4.41)$$

Da mesma forma substituindo (4.35)-(4.38) em (4.30) obtemos

$$G_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) = \frac{-|U(\mathbf{q})|/\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)}{\hbar(\tilde{\omega} + \omega(\mathbf{q})) + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})}$$

$$\times [\nu(\mathbf{q})G(\mathbf{k}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) - (1 + \nu(\mathbf{q}))G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})] . \quad (4.42)$$

Substituindo (4.40) e (4.42) em (4.27) obtemos após alguma álgebra

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) = \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{2\pi} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + V(\mathbf{Q})F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) \sum_{\mathbf{k}''} G(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})$$

$$- \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2/\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s)}$$

$$\times G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega)$$

$$+ \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2/\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s)}$$

$$\times G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega})R_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega) , \quad (4.43)$$

onde $F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$ é dado por (4.28) e

$$R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{1 + \nu(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar(\omega + \imath s + \omega_0)}$$

$$+ \frac{\nu(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar(\omega + \imath s - \omega_0)}$$

$$+ \frac{\nu(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s + \omega_0)}$$

$$+ \frac{1 + \nu(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s - \omega_0)} , \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned}
R_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega) = & \frac{v(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar(\omega + \imath s + \omega_0)} \\
& + \frac{1 + v(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar(\omega + \imath s - \omega_0)} \\
& + \frac{1 + v(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s + \omega_0)} \\
& + \frac{v(\mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s - \omega_0)} . \quad (4.45)
\end{aligned}$$

O último termo do lado direito da eq.(4.43) representa um termo de interferência da função de Green procurada dependente das variáveis \mathbf{k}, \mathbf{k}' e \mathbf{Q} com uma combinação dessas variáveis $\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{Q}$. No espírito de uma aproximação de fases aleatórias (RPA) negligenciaremos este termo de acoplamento. Assim, a eq. (4.43) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \omega) = & \frac{1}{2\pi} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\
& + V(\mathbf{Q}) \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)} \sum_{\mathbf{k}''} G(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \omega) , \quad (4.46)
\end{aligned}$$

onde

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = 1 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2 / \epsilon_b(\mathbf{Q}\omega)}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \imath s)} R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega) . \quad (4.47)$$

Definindo

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) &= \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)} \\ &= \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \iota s) + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2}{\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)} R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega)}, \end{aligned} \quad (4.48)$$

podemos reescrever (4.46) como

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) = \frac{\mathcal{P}(\mathbf{Q}, \omega)}{2\pi} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + V(\mathbf{Q}) \mathcal{P}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) \sum_{\mathbf{k}''} G(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}). \quad (4.49)$$

Realizando o somatório em \mathbf{k} e \mathbf{k}' na eq.(4.49) obtemos

$$G^e(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \omega) = \frac{\mathcal{P}(\mathbf{Q}, \omega)}{2\pi[1 - V(\mathbf{Q})\mathcal{P}(\mathbf{Q}, \omega)]}, \quad (4.50)$$

onde

$$\mathcal{P}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{P}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \iota s + \omega_{polar}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \omega))}, \quad (4.51)$$

com

$$\omega_{polar}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2}{\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)} R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega), \quad (4.52)$$

onde $R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega)$ é dado por (4.44) e o rótulo polar indica que esta contribuição tem origem na interação polar elétron-fônon LO.

Substituindo (4.50) em (4.11) obtemos

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} - V(\mathbf{Q})\mathcal{P}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (4.53)$$

A fim de incluir os efeitos das impurezas e imperfeições da rede, introduziremos fenomenologicamente a constante de amortecimento, γ_{imp} , cujo inverso é o tempo de relaxação, i.e., $\tau_{imp}^{-1} = \gamma_{imp}$, em lugar da constante infinitesimal positiva s ; então (4.51) torna-se

$$\mathcal{P}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{polar}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \omega) - \hbar(\omega + i\gamma_{imp})}, \quad (4.54)$$

onde $\omega_{polar}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \omega)$ continua dado por (4.52), que é uma quantidade complexa.

Os efeitos da interação polar elétron-fônon LO sobre a função de Green (logo sobre a função dielétrica) do subsistema eletrônico podem ser classificados em duas formas:

1. A parte real $\hbar\omega'_{polar}$ provoca uma renormalização dinâmica no espectro das excitações dos elétrons individuais (normalmente dadas por $E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})$).
2. A parte imaginária $\hbar\omega''_{polar}$ contribui para os efeitos de relaxação dinâmicos do sistema, e lembramos que os efeitos de colisão com impurezas foram incorporados em forma *ad hoc*.

Para quantificar esses efeitos precisamos calcular ω_{polar} , o que faremos a seguir.

Observemos que em ω_{polar} o potencial de Fröhlich resulta blindado dinamicamente pela função $\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)$ (dada pela eq.(4.41)).

4.4 Cálculo de ω_{polar}

Para calcular ω_{polar} faremos algumas simplificações adequadas. Como já assinalado, estamos interessados na análise de propriedades ópticas de semicondutores. Em experimentos ópticos, normalmente o módulo do vetor de onda \mathbf{Q} do fóton é muito menor que os módulos dos vetores de onda \mathbf{k} dos elétrons relevantes no processo. Usaremos esta condição nos cálculos a seguir.

4.4.1 Expressão simplificada de $R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega)$

Considerando que o módulo do vetor de onda \mathbf{Q} do fóton, como dito acima, é muito menor que os módulos dos vetores de onda \mathbf{k} dos elétrons, então podemos desprezá-lo em (4.44) e tomando o valor principal, ou seja, a parte real de R e levando em conta que a contribuição da parte imaginária é pequena, esta grandeza torna-se

$$\begin{aligned}
 R(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = & \frac{1 + \nu_o}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar(\omega + \omega_o)} \\
 & + \frac{\nu_o}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar(\omega - \omega_o)} \\
 & + \frac{\nu_o}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \omega_o)} \\
 & + \frac{1 + \nu_o}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega - \omega_o)}, \tag{4.55}
 \end{aligned}$$

onde ν_o é a população de fônons dada por

$$\nu_o = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_o/k_B T) - 1}. \tag{4.56}$$

ou seja, a população em equilíbrio à temperatura T .

Vamos agora calcular a grandeza $\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)$ que blinda o potencial de Fröhlich em ω_{polar} .

4.4.2 Cálculo de $\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega)$

Vamos reescrever (4.41) como

$$\epsilon_b(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - V(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega - \omega_o + i\gamma_{imp})}, \quad (4.57)$$

onde também realizamos a troca de s por γ_{imp} , e como já dito, γ_{imp} é a constante de amortecimento fenomenológica devido as impurezas do sistema.

Para $|\mathbf{Q}| \ll |\mathbf{k}|$, como estamos considerando, temos que

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) \approx \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}}{m^*}, \quad (4.58)$$

$$f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k}) \approx \mathbf{Q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}). \quad (4.59)$$

Usando (4.58) e (4.59) em (4.57) obtemos após algumas manipulações simples

$$\epsilon_b(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega - \omega_o + i\gamma_{imp})^2} \right], \quad (4.60)$$

onde substituímos a constante dielétrica da vácuo pela constante dielétrica óptica (ϵ_{∞})

e ω_{pl} é a frequência de plasma dada por

$$\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2 n}{\epsilon_\infty m^*} . \quad (4.61)$$

Separando ϵ_b nas partes real e imaginária temos que

$$\epsilon'_b(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2 [(\omega - \omega_0)^2 - \gamma_{imp}^2]}{[(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_{imp}^2]^2} \right] , \quad (4.62)$$

$$\epsilon''_b(\omega) = \epsilon_\infty \frac{2\omega_p^2 (\omega - \omega_0) \gamma_{imp}}{[(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_{imp}^2]^2} . \quad (4.63)$$

Então, podemos reescrever (4.52) como

$$\omega_{polar}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2}{\epsilon'_b + i\epsilon''_b} R = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|U(\mathbf{q})|^2}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \left[\epsilon'_b R - i\epsilon''_b R \right] . \quad (4.64)$$

Separando ω_{polar} nas partes real e imaginária temos que

$$\omega'_{polar}(\omega) = \frac{\epsilon'_b}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \frac{\sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 R}{\hbar} = \frac{\epsilon'_b}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \Omega(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) \quad (4.65)$$

e

$$\omega''_{polar}(\omega) = -\frac{\epsilon''_b}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \frac{\sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 R}{\hbar} = -\frac{\epsilon''_b}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \Omega(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) , \quad (4.66)$$

onde, por economia de notação, fizemos

$$\Omega(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega) \quad (4.67)$$

Assim, para termos a expressão analítica completa para ω_{polar} precisamos calcular $\Omega(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$, o que descrevemos em continuação.

4.4.3 Cálculo de $\Omega(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = (1/\hbar) \sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 R(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$

Utilizando (4.55) em (4.67) temos que

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 & \left[\frac{1 + \nu_o}{E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega - \omega_o)} \right. \\ & + \frac{\nu_o}{E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + \omega_o)} - \frac{\nu_o}{E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar(\omega - \omega_o)} \\ & \left. - \frac{1 + \nu_o}{E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar(\omega + \omega_o)} \right] \end{aligned} \quad (4.68)$$

onde fizemos a substituição $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$.

Usando a aproximação de massa efetiva

$$E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) \quad (4.69)$$

em (4.68) esta torna-se

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2m^*}{\hbar^3} \sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 & \left[\frac{1 + \nu_o}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - \frac{2m^*}{\hbar} (\omega - \omega_o)} \right. \\ & + \frac{\nu_o}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - \frac{2m^*}{\hbar} (\omega + \omega_o)} - \frac{\nu_o}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \frac{2m^*}{\hbar} (\omega - \omega_o)} \\ & \left. - \frac{1 + \nu_o}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \frac{2m^*}{\hbar} (\omega + \omega_o)} \right] \end{aligned} \quad (4.70)$$

entendendo-se que a integração é em valor principal e que o termo imaginário, como já dito, é negligenciável.

Para resolver a eq.(4.70) temos duas situações possíveis: $(\omega < \omega_o)$, que chamaremos Caso 1 e $(\omega > \omega_o)$ que chamaremos Caso 2. Vejamos o primeiro caso.

CASO 1: $(\omega < \omega_o)$

Podemos reescrever (4.70) como

$$\Omega(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2m^*}{\hbar^3} \sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 \left[\frac{1 + \nu_o}{q^2 + \gamma_1^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} + \frac{\nu_o}{q^2 - \gamma_2^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} - \frac{\nu_o}{q^2 - \gamma_1^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} - \frac{1 + \nu_o}{q^2 + \gamma_2^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} \right] \quad (4.71)$$

onde introduzimos a notação

$$\gamma_1^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar} (\omega_o - \omega) \quad ; \quad \gamma_2^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar} (\omega_o + \omega) . \quad (4.72)$$

Transformando a soma em (4.71) em uma integral e usando coordenadas esféricas, com $d^3q = 2\pi q^2 dq \sin \theta d\theta$, temos que

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{2m^*}{\hbar^3} \frac{\mathcal{V}}{4\pi^2} |M|^2 (1 + \nu_o) \\ &\times \left[\int_0^\infty dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - (q^2 + \gamma_2^2(\omega))} - \int_0^\infty dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - (q^2 + \gamma_1^2(\omega))} \right] \\ &+ \frac{2m^*}{\hbar^3} \frac{\mathcal{V}}{4\pi^2} |M|^2 \nu_o \\ &\times \left[\int_0^\infty dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - (q^2 - \gamma_1^2(\omega))} - \int_0^\infty dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - (q^2 - \gamma_2^2(\omega))} \right] \quad (4.73) \end{aligned}$$

Na equação acima temos duas integrais do tipo

$$I_A = \int_0^\infty dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2kq \cos \theta - (q^2 + y^2)} \quad (4.74)$$

e duas do tipo

$$I_B = \int_0^\infty dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2kq \cos \theta - (q^2 - y^2)} \quad (4.75)$$

onde y poder ser y_1 ou y_2 . Resolvendo as integrais acima encontramos

$$I_A = \begin{cases} \frac{-\pi}{k} \sin^{-1} \left(\frac{k}{y} \right), & k < y \\ \frac{1}{4k} f_A(\omega), & k > y \end{cases} \quad (4.76)$$

$$I_B = \frac{1}{4k} f_B(\omega), \quad \forall k \quad (4.77)$$

onde $f_A(\omega)$ e $f_B(\omega)$ são funções a ser determinadas, como veremos a seguir.

Vemos que (4.73) é uma função de k e ω . Contudo, a contribuição de k vem principalmente de uma região de energia próxima a $E = \hbar^2 k_{th}^2 / (2m^*)$ onde

$$k_{th} = \frac{(2m^* k_B T)^{1/2}}{\hbar}. \quad (4.78)$$

é a magnitude do vetor de onda térmico. Desse modo podemos, em (4.76) e (4.77), em forma aproximada substituir k por k_{th}

$$I_A = \begin{cases} \frac{-\pi}{k_{th}} \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y} \right), & k_{th} < y \\ \frac{1}{4k_{th}} f_A(\omega), & k_{th} > y \end{cases} \quad (4.79)$$

$$I_B = \frac{1}{4k_{th}} f_B(\omega) \quad (4.80)$$

Se a temperatura T é fixa k_{th} é constante e, ainda mais, para temperaturas tais que $T < \hbar\omega_o/k_B$, k_{th} será sempre menor que $\gamma_2(\omega)$ qualquer que seja ω ; enquanto que k_{th} será menor que $\gamma_1(\omega)$ para valores de $0 < \omega < \omega_o - \omega_{th}$ e k_{th} será maior que $\gamma_1(\omega)$ no intervalo $\omega_o - \omega_{th} < \omega < \omega_o$ onde ω_{th} é o valor de ω para o qual $k_{th} = \gamma_1(\omega)$ e é dado por

$$\omega_{th} = \frac{k_B T}{\hbar} . \quad (4.81)$$

Utilizando (4.79) e (4.80) em (4.73) e substituindo o valor de $|M|^2$, dado pela eq.(4.7), obtemos

$$\Omega(\omega) = \alpha\omega_o \frac{u}{k_{th}} (1 + \nu_0) \left[\sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{\gamma_1(\omega)} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{\gamma_2(\omega)} \right) \right] , \quad (4.82)$$

para $0 < \omega < \omega_o - \omega_{th}$.

$$\Omega(\omega) = \alpha\omega_o \frac{u}{k_{th}} (1 + \nu_0) \left[\frac{f_A(\omega)}{4\pi} - \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{\gamma_2} \right) \right] , \quad (4.83)$$

para $\omega_o - \omega_{th} < \omega < \omega_o$, onde α e u são dados, respectivamente, pelas eqs. (4.8) e (4.9).

Para determinarmos $f_A(\omega)$ vamos aproximá-la por uma reta e para que $\Omega(\omega)$ seja contínua em todos os pontos devemos ter

$$f_A(\omega = \omega_o) = 0$$

$$\frac{f_A(\omega = \omega_o - \omega_{th})}{4\pi} = \frac{\pi}{2} \quad (4.84)$$

De (4.84) obtemos

$$f_A(\omega) = \frac{2\pi^2}{\omega_{th}}(\omega_o - \omega) \quad (4.85)$$

então (4.83) fica

$$\Omega(\omega) = \alpha\omega_o(1 + \nu_o)\frac{u}{k_{th}} \left[\frac{\pi}{2\omega_{th}}(\omega_o - \omega) - \sin^{-1}\left(\frac{k_{th}}{k_2(\omega)}\right) \right] \quad (4.86)$$

para $\omega_o - \omega_{th} < \omega < \omega_o$

CASO 2: $\omega > \omega_o$

Neste caso a (4.70) pode ser escrita como

$$\Omega(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2m^*}{\hbar^3} \sum_{\mathbf{q}} \left[\frac{1 + \nu_o}{q^2 - \tilde{y}_1^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} + \frac{\nu_o}{q^2 - y_2^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} - \frac{\nu_o}{q^2 + \tilde{y}_1^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} - \frac{1 + \nu_o}{q^2 + y_2^2(\omega) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} \right] \quad (4.87)$$

onde agora

$$\tilde{y}_1^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar}(\omega - \omega_o) \quad ; \quad y_2^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar}(\omega + \omega_o) \quad (4.88)$$

Procedendo de forma análoga ao caso 1, obtemos

$$\Omega'(\omega) = -\alpha\omega_o\frac{u}{k_{th}} \left[\frac{\nu_o\pi}{2\omega_{th}}(\omega - \omega_o) + (1 + \nu_o) \sin^{-1}\left(\frac{k_{th}}{y_2(\omega)}\right) \right] \quad (4.89)$$

for $\omega_0 < \omega < \omega_0 + \omega_{th}$

$$\Omega'(\omega) = -\alpha\omega_o \frac{u}{k_{th}} \left[v_0 \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{\tilde{y}_1(\omega)} \right) + (1 + v_0) \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y_2(\omega)} \right) \right] \quad (4.90)$$

para $\omega > \omega_0 + \omega_{th}$.

Calculamos, assim, todas as grandezas que aparecem em (4.65) e (4.66). As quantidades $\epsilon'_b(\omega)$ e $\epsilon''_b(\omega)$ são dadas por (4.93) (4.94), respectivamente; enquanto $\Omega(\omega)$ possui várias relações funcionais para diferentes valores de ω [eqs.(4.82), (4.86), (4.89) e (4.90)]

4.5 Expressão analítica para a contribuição eletrônica

Calculado ω_{polar} podemos agora escrever expressões analíticas para a contribuição eletrônica.

Podemos reescrever (4.53) como

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_\infty - V(Q) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{polar} - \hbar(\omega + i\gamma_{imp})}, \quad (4.91)$$

Utilizando as aproximações (4.58) e (4.59), (4.91) torna-se

$$\epsilon_{ele} = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_{pl}^2}{[\omega + \omega'_{polar} + i(\omega''_{polar} + \gamma_{imp})]^2} \right], \quad (4.92)$$

onde ω_{pl} é a frequência de plasma.

Separando ϵ_{ele} nas partes real e imaginária temos que

$$\epsilon'_{ele}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_{pl}^2 [(\omega + \omega'_{polar})^2 - (\omega''_{polar} + \gamma_{imp})^2]}{[(\omega + \omega'_{polar})^2 + (\omega''_{polar} + \gamma_{imp})^2]^2} \right], \quad (4.93)$$

$$\epsilon''_{ele}(\omega) = \frac{2\epsilon_{\infty}\omega_p^2(\omega + \omega'_{polar})(\omega''_{polar} + \gamma_{imp})}{[(\omega + \omega'_{polar})^2 + (\omega''_{polar} + \gamma_{imp})^2]^2}, \quad (4.94)$$

onde omitimos escrever explicitamente a dependência de ω_{polar} com ω .

Das eqs.(4.93) e (4.94) podemos ver o significado físico de ω_{polar} de forma mais clara. A interação polar elétron-fônon LO realiza um deslocamento (uma espécie de renormalização) na frequência que é dado pela parte real de ω_{polar} , ($\omega \rightarrow \omega + \omega'_{polar}(\omega)$); enquanto a parte imaginária atua como um coeficiente de amortecimento dinâmico (dependente da frequência).

4.6 Contribuição das vibrações polares

A contribuição das vibrações polares, como visto no Capítulo 3, eq.(3.102), é dada por

$$\epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \frac{2\pi V(\mathbf{Q})G^{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{1 + 2\pi V(\mathbf{Q})G^{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (4.95)$$

onde

$$G^{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle \quad (4.96)$$

e \hat{n}_Q^{ph} é a transformada de Fourier da densidade de carga de polarização, que vamos determinar agora.

Devemos lembrar que, no caso da contribuição eletrônica, é fundamental a presença da interação coulombiana, que faz a eq. (4.11) tomar a forma final dada pela eq.(4.53). Tal resultado pode ser obtido num enfoque alternativo levando-se em conta que estamos trabalhando no contexto de campo médio. Desse modo, quando lidamos com um sistema de estado sólido — como é o caso dos semicondutores polares neste trabalho — o tratamento desse sistema de muitos corpos se dá pela aproximação de partículas alternativas àquelas do sistema real (as chamadas quasi-partículas), como são os elétrons em bandas de Bloch (com suas excitações correspondentes a transições entre estes estados, porém acompanhadas de excitações coletivas como ondas de plasma e ondas de *spin*, e outras como éxcitons, etc). Por outro lado, temos as vibrações da rede cujas quasi-partículas são os fônons. Para introduzir tais representações alternativas, lembramos que as interações coulombiana entre os elétrons e entre os dipolos nos modos ópticos de fônons, são tratadas utilizando -se a aproximação de campo autoconsistente (aproximação das fases aleatórias; RPA na sigla em inglês, que será utilizada neste trabalho).

Assim, quando uma perturbação externa é aplicada sobre o sistema devemos nos lembrar que é criado um campo de polarização induzido por esse campo externo. Dessa forma, dependendo do tratamento, devemos utilizar uma teoria de perturbação autoconsistente, ou seja, no cálculo deve entrar como perturbação o campo efetivo agindo sobre as quasi-partículas: no caso que estamos considerando de um campo elétrico externo, este deve ser substituído pelo campo macroscópico de Maxwell.

Assim, para a densidade de carga induzida a eq.(3.68) toma a forma

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = 2\pi \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}; \omega \rangle\rangle \frac{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega)}{\mathcal{V}Q^2} = T(\mathbf{Q}, \omega) \frac{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2}. \quad (4.97)$$

Mas como

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (4.98)$$

temos que

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{T(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \frac{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2}. \quad (4.99)$$

Da eq.(3.72) temos que

$$\rho^{ind}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} - 1 \right] i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (4.100)$$

Comparando (4.99) com (4.100) e considerando apenas os termos diagonais da função resposta, obtemos

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi T^{ele}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2 \epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} + \frac{4\pi T^{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{Q^2 \epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \quad (4.101)$$

e resolvendo para $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ obtemos

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 + 4\pi \chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + 4\pi \chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (4.102)$$

onde introduzimos as susceptibilidades

$$\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{2\pi}{VQ^2} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ele} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^{ele}; \omega \rangle\rangle, \quad (4.103)$$

$$\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{2\pi}{VQ^2} \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle. \quad (4.104)$$

No que se refere ao sistema eletrônico devemos lembrar a presença dos elétrons dos níveis internos no caroço dos íons. Como sua contribuição para a função dielétrica é essencialmente uma constante na região de frequência de interesse do presente trabalho, esta contribuição é incorporada se adicionamos na eq.(4.102) a quantidade $4\pi\chi_{\infty}$ e escrevemos $\epsilon_{\infty} = 1 + 4\pi\chi_{\infty}$, então temos que

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (4.105)$$

e por conveniência [conforme eqs.(2.42) e (2.43)] definimos as quantidades

$$\epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (4.106)$$

$$\epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (4.107)$$

então, segue-se a eq.(2.44), que reproduzimos aqui

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{ele}(\mathbf{Q}, \omega) + \epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) - \epsilon_{\infty}. \quad (4.108)$$

Como dito, com este enfoque alternativo se chega ao mesmo resultado já obtido para o caso eletrônico. Para o estudo das contribuições polares usaremos este esquema, i.e., ignoraremos as interações elétricas entre dipolos e aplicaremos perturbação autoconsistente com a qual a eq.(4.95) se transforma em (4.107), i.e.,

$$\epsilon_{ph}(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_{\infty} - 2\pi V(Q) \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle \quad (4.109)$$

Por analogia com a eq.(4.5) definimos a interação da carga eletrônica com a carga de polarização como

$$\hat{H}_{e-ph} = \sum_{\mathbf{Q}} \frac{4\pi}{VQ^2} \hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e \hat{\rho}_{-\mathbf{Q}}^{ph}, \quad (4.110)$$

onde $\hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e = -e\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e$ com $\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e$ dado por (3.99), i.e., $\hat{n}_{\mathbf{Q}}^e = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}, \sigma}$ e $\hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph}$ é a transformada de Fourier da densidade de carga de polarização $\rho^{ph}(\mathbf{x}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x})$ e, conforme eq.(2.25) temos que $\hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^{ph} = i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{P} = -iQ\hat{P}_{\mathbf{Q}}$ (considerando apenas a componente longitudinal). Assim, a eq.(4.110) torna-se

$$\hat{H}_{e-ph} = \sum_{\mathbf{Q}} \frac{4\pi}{VQ^2} (-e\hat{\rho}_{\mathbf{Q}}^e) (-iQ\hat{P}_{\mathbf{Q}}), \quad (4.111)$$

mas, em segunda quantização temos que

$$\hat{P}_{\mathbf{Q}} = e(Q)\hat{x}_{\mathbf{Q}} = e(Q)\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{Q}}}}(b_{\mathbf{Q}} + b_{-\mathbf{Q}}^{\dagger}) \quad (4.112)$$

então, se fazemos

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{Q}}}}e(Q)Q = e\tilde{e}(Q) \quad (4.113)$$

onde $\tilde{\epsilon}(Q)$ é adimensional, (4.111) torna-se

$$\hat{H}_{e-ph} = \sum_Q V(Q) \tilde{\epsilon}(Q) \hat{n}_Q^e (b_Q + b_{-Q}^\dagger). \quad (4.114)$$

A equação acima tem que ser igual a interação polar elétron-fônon LO que estamos tomando como o potencial de Fröhlich, eq.(4.6), i.e.,

$$\hat{H}_{e-ph} = \sum_{k,q} U(q) c_{k+q}^\dagger c_k (b_q + b_{-q}^\dagger). \quad (4.115)$$

Igualando (4.114) e (4.115) vemos que

$$U(Q) (b_Q + b_{-Q}^\dagger) \sum_k c_{k+Q}^\dagger c_k = V(Q) \hat{n}_Q^{ph} \sum_k c_{k+Q}^\dagger c_k, \quad (4.116)$$

logo \hat{n}_Q^{ph} é dado por

$$\hat{n}_Q^{ph} = \tilde{\epsilon}(Q) (b_Q + b_{-Q}^\dagger) \quad (4.117)$$

onde definimos

$$\tilde{\epsilon}(Q) = \frac{U(Q)}{V(Q)} = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_0\mathcal{V}}{\pi}} \frac{1}{4e} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} Q. \quad (4.118)$$

Da mesma forma que fizemos para o subsistema eletrônico, temos que encontrar a função de Green da correlação densidade-densidade da carga de polarização e substituir em (4.95) para acharmos a expressão explícita da contribuição à função dielétrica.

Precisamos então resolver a equação de movimento

$$\hbar\tilde{\omega} \langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{n}_Q^{ph}, \hat{n}_{-Q}^{ph}] \rangle + \langle\langle [\hat{n}_Q^{ph}, \hat{H}] | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \quad (4.119)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema.

Utilizando a relação de comutação para bósons

$$[b_q, b_{q'}^\dagger]_- = \delta_{q,q'} ; [b_q, b_{q'}]_- = 0 = [b_q^\dagger, b_{q'}^\dagger]_- , \quad (4.120)$$

é fácil mostrar que

$$[\hat{n}_Q^{ph}, \hat{n}_{-Q}^{ph}]_- = 0 . \quad (4.121)$$

Do mesmo modo podemos mostrar que

$$[\hat{n}_Q^{ph}, \hat{H}_0^e]_- = [\hat{n}_Q^{ph}, \hat{H}_{e-e}]_- = [\hat{n}_Q^{ph}, \hat{H}_{e-ph}]_- = 0 , \quad (4.122)$$

e que

$$[\hat{n}_Q^{ph}, \hat{H}_0^{ph}]_- = \tilde{e}(Q)\hbar\omega_0(b_Q + b_{-Q}^\dagger) . \quad (4.123)$$

Substituindo (4.121), (4.122) e (4.123) em (4.119) temos que

$$\hbar\tilde{\omega} \langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \hbar\omega_0 \langle\langle \tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger) | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle . \quad (4.124)$$

Por sua vez $\langle\langle \tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger) | \hat{n}_{-Q}^{ph} \rangle\rangle$ obedece a equação de movimento

$$\begin{aligned} \hbar\tilde{\omega} \langle\langle \tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger) | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} \langle [\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{n}_{-Q}^{ph}]_- \rangle \\ &+ \langle\langle [\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{H}]_- | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (4.125)$$

mas

$$[\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{n}_{-Q}^{ph}]_- = 2|\tilde{e}(Q)|^2, \quad (4.126)$$

$$[\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{H}_0^e]_- = [\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{H}_{e-e}]_- = 0 \quad (4.127)$$

$$[\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{H}_0^f]_- = \hbar\omega_0 \hat{n}_Q^{ph}, \quad (4.128)$$

$$[\tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger), \hat{H}_{e-f}]_- = 2\tilde{e}(Q)U(-Q) \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-Q}^\dagger c_{\mathbf{k}}. \quad (4.129)$$

Substituindo (4.126) a (4.129) em (4.125) obtemos

$$\begin{aligned} \hbar\tilde{\omega} \langle\langle \tilde{e}(Q)(b_Q - b_{-Q}^\dagger) | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= \frac{|\tilde{e}(Q)|^2}{\pi} + \hbar\omega_0 \langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \\ &+ 2\tilde{e}(Q)U(-Q) \sum_{\mathbf{k}} \langle\langle c_{\mathbf{k}-Q}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (4.130)$$

Por seu lado $\langle\langle c_{\mathbf{k}-Q}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle$ obedece a equação de movimento

$$\hbar\tilde{\omega} \langle\langle c_{\mathbf{k}-Q}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \langle\langle [c_{\mathbf{k}-Q}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \hat{H}]_- | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle. \quad (4.131)$$

Após calcularmos os comutadores obtemos

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \hat{H}_0^e]_- | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = (E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{Q})) \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle, \quad (4.132)$$

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \hat{H}_{e-e}]_- | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = V(Q)[f(\mathbf{k}-\mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})] \sum_{\mathbf{k}''} \langle\langle c_{\mathbf{k}''-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}''} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle, \quad (4.133)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \hat{H}_{e-ph}]_- | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= \sum_{\mathbf{q}} U(\mathbf{q}) \left(\langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger) | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger) | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \right). \quad (4.134) \end{aligned}$$

Utilizando RPA podemos escrever (4.134) como

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \hat{H}_{e-ph}]_- | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= U(\mathbf{q}) \frac{f(\mathbf{k}-\mathbf{Q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})} \langle\langle \tilde{\epsilon}(\mathbf{Q}) (b_{\mathbf{Q}} + b_{\mathbf{Q}}^\dagger) | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \\ &- U(\mathbf{q}) \frac{f(\mathbf{k})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})} \langle\langle \tilde{\epsilon}(\mathbf{Q}) (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger) | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \quad (4.135) \end{aligned}$$

ou ainda

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \hat{H}_{e-ph}]_- | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{U(\mathbf{q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})} (f(\mathbf{k}-\mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})) \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle. \quad (4.136)$$

Substituindo (4.132), (4.133) e (4.136) em (4.130) obtemos

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= V(\mathbf{Q})F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) \sum_{\mathbf{k}''} \langle\langle c_{\mathbf{k}''-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}''} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \\ &+ \frac{U(\mathbf{q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})} \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \tilde{\omega}), \end{aligned} \quad (4.137)$$

onde $F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$ é dado pela eq.(4.28). Realizando uma soma em \mathbf{k} em (4.137) obtemos

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{U(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}, \omega)}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})[1 - V(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}, \omega)]} \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \quad (4.138)$$

onde fizemos $F(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$.

Substituindo (4.138) em (4.130) temos que

$$\begin{aligned} \hbar\tilde{\omega} \langle\langle \tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})(b_{\mathbf{Q}} - b_{-\mathbf{Q}}^\dagger) | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle &= \frac{|\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})|^2}{\pi} + \langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \omega \rangle\rangle \\ &\times \left(\hbar\omega_0 + \frac{2|U(\mathbf{Q})|^2 F(\mathbf{Q}, \omega)}{1 - V(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}, \omega)} \right). \end{aligned} \quad (4.139)$$

Finalmente, substituindo (4.139) em (4.124) obtemos

$$\langle\langle \hat{n}_{\mathbf{Q}}^{ph} | \hat{n}_{-\mathbf{Q}}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{\omega_0 |\tilde{\epsilon}(\mathbf{Q})|^2}{\pi \left[\hbar\omega^2 - \hbar\omega_0^2 - \frac{2\omega_0 |U(\mathbf{Q})|^2 F(\mathbf{Q}, \omega)}{1 - V(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}, \omega)} \right]}. \quad (4.140)$$

observemos que o termo $1 - V(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}, \omega)$ que aparece na equação acima é a conhecida expressão de Lindhart.

Definindo a quantidade (que tem dimensão de frequência)

$$\Phi(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2|U(\mathbf{Q})|^2 F(\mathbf{Q}, \omega)}{\hbar \epsilon_L(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (4.141)$$

onde $\epsilon_L(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - V(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}, \omega)$, podemos reescrever (4.140) de forma mais compacta

$$\langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{|\tilde{e}(\mathbf{Q})|^2}{\pi \hbar} \left[\frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_0 \Phi(\mathbf{Q}, \omega)} \right]. \quad (4.142)$$

Devemos, portanto, calcular (4.142) e em seguida substituir em (4.109) para obtermos a contribuição à função dielétrica das vibrações da rede. Para isso devemos calcular $\Phi(\mathbf{Q}, \omega)$.

4.6.1 Cálculo de $\Phi(\mathbf{Q}, \omega)$

Para calcularmos $\Phi(\mathbf{Q}, \omega)$, eq.(4.141), devemos inicialmente calcular ϵ_L que é dado por

$$\epsilon_L(\mathbf{Q}, \omega) = \epsilon_\infty - V(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - f(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + i s)}, \quad (4.143)$$

onde substituímos a constante dielétrica do vácuo pela constante dielétrica ótica.

Tomando o limite $Q \rightarrow 0$ e mais uma vez trocando a constante infinitesimal s por $\gamma_{imp} + \omega''_{polar}$ para levar em conta os efeitos das impurezas e da interação polar, ϵ_L fica

$$\epsilon_L(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{[\omega + i(\gamma_{imp} + \omega''_{polar})]^2} \right], \quad (4.144)$$

onde ω''_{polar} foi calculado na Seção 4.4. Separando ϵ_L nas partes real e imaginária

temos que

$$\epsilon'_L(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2 [\omega^2 - (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})^2]}{[\omega^2 + (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})^2]^2} \right] \quad (4.145)$$

$$\epsilon''_L(\omega) = \epsilon_\infty \frac{2\omega_p^2 \omega (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})}{[\omega^2 + (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})^2]^2} . \quad (4.146)$$

Então, podemos separar (4.141) nas partes real e imaginária

$$\Phi'(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{2|U(Q)|^2}{|\epsilon'_L|^2 + |\epsilon''_L|^2} (F' \epsilon'_L + F'' \epsilon''_L) \quad (4.147)$$

$$\Phi''(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{2|U(Q)|^2}{|\epsilon'_L|^2 + |\epsilon''_L|^2} (F'' \epsilon'_L - F' \epsilon''_L) , \quad (4.148)$$

onde ϵ'_L e ϵ''_L são dados, respectivamente, por (4.145) e (4.146) e

$$F' = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon'_L}{V(Q)} \quad (4.149)$$

$$F'' = \frac{\epsilon''_L}{V(Q)} . \quad (4.150)$$

4.6.2 Expressão analítica para a contribuição das vibrações polares à função dielétrica

Finalmente, podemos escrever a função de Green da correlação densidade-densidade da carga de polarização como

$$\langle\langle \hat{n}_Q^{ph} | \hat{n}_{-Q}^{ph}; \omega \rangle\rangle = \frac{|\tilde{\epsilon}(Q)|^2}{\pi\hbar} \left[\frac{\omega_0[(\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_0\Omega') + i\omega_0\Phi'']}{[\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_0\Phi']^2 + [\omega_0\Phi'']^2} \right], \quad (4.151)$$

que substituída em (4.109) fornece a contribuição das vibrações polares, que é uma função complexa, cujas partes real e imaginária são dadas por

$$\epsilon'_{ph}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{2\pi V(Q)|\tilde{\epsilon}(Q)|^2\omega_0}{\pi\hbar} \left(\frac{[\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_0\Phi']}{(\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_0\Phi')^2 + [\omega_0\Phi'']^2} \right) \quad (4.152)$$

$$\epsilon''_{ph}(\omega) = -\frac{2\pi V(Q)|\tilde{\epsilon}(Q)|^2\omega_0}{\pi\hbar} \left(\frac{\omega_0\Phi''}{[\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_0\Phi']^2 + [\omega_0\Phi'']^2} \right). \quad (4.153)$$

Precisamos calcular o termo $\frac{2\pi V(Q)|\tilde{\epsilon}(Q)|^2\omega_0}{\pi\hbar}$.

A frequência do fônon longitudinal óptico é determinada pela raiz da parte real da função dielétrica. Se negligenciamos a interação elétron-fônon em (4.152), i.e., se fazemos $\Phi' = \Phi'' = 0$ da condição $\epsilon'_{ph}(\omega = \omega_{LO}) = 0$ obtemos

$$\frac{2\pi V(Q)|\tilde{\epsilon}(Q)|^2\omega_0}{\pi\hbar} = \epsilon_\infty[\omega_{LO}^2 - \omega_0^2] \quad (4.154)$$

Assim, as partes real e imaginária de $\epsilon_{ph}(\omega)$ podem ser escritas como

$$\epsilon'_{ph}(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)[\omega^2 - \omega_{TO}^2 - \omega_{TO}\Phi']}{(\omega^2 - \omega_{TO}^2 - \omega_{TO}\Phi')^2 + [\omega_{TO}\Phi'']^2} \right] \quad (4.155)$$

$$\epsilon''_{ph}(\omega) = -\frac{\epsilon_{\infty}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)\omega_{TO}\Phi''}{[\omega^2 - \omega_{TO}^2 - \omega_{TO}\Phi']^2 + [\omega_{TO}\Phi'']^2}, \quad (4.156)$$

onde identificamos ω_0 com ω_{TO} , a frequência dos fônons TO, recobrando a nomenclatura usual da literatura.

Determinada a função dielétrica total do sistema podemos estudar as suas propriedades ópticas. Aplicaremos os resultados acima ao GaN, material que vem sendo intensamente estudado. Isso será feito no próximo Capítulo.

4.7 Resumo do Capítulo 4

O objetivo principal deste Capítulo é o estudo de propriedades ópticas de semicondutores polares. Para isso calculamos a função dielétrica de um plasma em estado sólido em semicondutores levando em conta a interação polar elétron-fônon LO.

- Inicialmente escrevemos o hamiltoniano do sistema considerando a interação elétron-fônon que é descrita pelo hamiltoniano de Fröhlich.
- Quando substituímos o hamiltoniano do sistema na equação de movimento da apropriada função de Green, o termo de Fröhlich, por envolver produto de operadores de criação e destruição de diferentes partículas (elétrons e fônons), introduz na equação de movimento funções de Green mistas, eqs. (4.25) e (4.26), o que aumenta bastante as dificuldades matemáticas do problema.
- Não obstante, mais uma vez utilizando a aproximação de fase aleatória (RPA),

obtivemos uma expressão bastante geral para a função dielétrica eletrônica, eq.(4.53), que tem como caso particular a equação de Lindhart.

- Nesta equação aparece um termo proveniente da interação polar, eq.(4.53), sendo necessário calculá-lo.
- Na Seção 5.4 realizamos o cálculo de ω_{polar} , i.e., o efeito da interação polar sobre os níveis de energia eletrônico, no caso limite $Q \rightarrow 0$, o que nos permite obter expressões analíticas para a função dielétrica eletrônica [eqs.(4.93) e (4.94)].
- Obtivemos também expressões analíticas para a função dielétrica da rede [eqs. (4.155) e (4.156)], e nesse caso, determinamos a quantidade Φ , i.e., o efeito da interação sobre as frequências do fônon LO.

Efeitos da interação polar elétron-fônon LO nas propriedades ópticas de III-nitretos: Comparação com resultados experimentais

5.1 Introdução

Os resultados teóricos obtidos no Capítulo anterior serão agora implementados numericamente e tomaremos como material o GaN. Inicialmente, para maior comodidade do leitor, vamos reescrever as principais expressões obtidas.

A função dielétrica total do sistema é dada por [conforme eq.(2.44)]

$$\epsilon = \epsilon_{ele} + \epsilon_{ph} - \epsilon_{\infty} , \quad (5.1)$$

onde ϵ_{ele} e ϵ_{ph} são as quantidades definidas pelas eqs.(2.42) e (2.43) e cujas partes real e imaginária são dadas por

$$\epsilon' = \epsilon'_{ele} + \epsilon'_{ph} - \epsilon_{\infty} , \quad (5.2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_{ele} + \epsilon''_{ph} . \quad (5.3)$$

Utilizando os resultados do Capítulo anterior temos que

$$\begin{aligned} \epsilon'_{total}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2 [(\omega + \omega'_{polar}(\omega))^2 - (\omega''_{polar}(\omega) + \gamma_{imp})^2]}{[(\omega + \omega'_{polar}(\omega))^2 + (\omega''_{polar}(\omega) + \gamma_{imp})^2]^2} - \right. \\ \left. - \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)[\omega^2 - \omega_{TO}^2 - \omega_{TO}\Phi'(\omega)]}{(\omega^2 - \omega_{TO}^2 - \omega_{TO}\Phi'(\omega))^2 + [\omega_{TO}\Phi''(\omega)]^2} \right], \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \epsilon''_{total}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[\frac{2\omega_p^2(\omega + \omega'_{polar}(\omega))(\omega''_{polar}(\omega) + \gamma_{imp})}{[(\omega + \omega'_{polar}(\omega))^2 + (\omega''_{polar}(\omega) + \gamma_{imp})^2]^2} - \right. \\ \left. - \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)\omega_{TO}\Phi''(\omega)}{[\omega^2 - \omega_{TO}^2 - \omega_{TO}\Phi'(\omega)]^2 + [\omega_{TO}\Phi''(\omega)]^2} \right], \end{aligned} \quad (5.5)$$

dadas pelas eqs.(4.93) e (4.94) junto com (4.155) e (4.156), onde

$$\omega'_{polar}(\omega) = \frac{\epsilon'_b}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \Omega(\omega), \quad (5.6)$$

$$\omega''_{polar}(\omega) = -\frac{\epsilon''_b}{|\epsilon'_b|^2 + |\epsilon''_b|^2} \Omega(\omega), \quad (5.7)$$

com

$$\epsilon'_b(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2 [(\omega - \omega_{TO})^2 - \gamma_{imp}^2]}{[(\omega - \omega_{TO})^2 + \gamma_{imp}^2]^2} \right], \quad (5.8)$$

$$\epsilon''_b(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{2\omega_p^2(\omega - \omega_{TO})\gamma_{imp}}{[(\omega - \omega_{TO})^2 + \gamma_{imp}^2]^2}, \quad (5.9)$$

e

$$\Omega(\omega) = \alpha\omega_{TO} \frac{u}{k_{th}} (1 + \nu_0) \left[\sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y_1(\omega)} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y_2(\omega)} \right) \right],$$

para valores de ω no intervalo $0 < \omega < \omega_{TO} - \omega_{th}$;

$$\Omega(\omega) = \alpha\omega_{TO}(1 + \nu_0) \frac{u}{k_{th}} \left[\frac{\pi}{2\omega_{th}} (\omega_{TO} - \omega) - \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y_2(\omega)} \right) \right],$$

para valores de ω no intervalo $\omega_{TO} - \omega_{th} < \omega < \omega_{TO}$;

$$\Omega(\omega) = -\alpha\omega_{TO} \frac{u}{k_{th}} \left[\frac{\nu_0\pi}{2\omega_{th}} (\omega - \omega_{TO}) + (1 + \nu_0) \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y_2(\omega)} \right) \right],$$

para valores de ω no intervalo $\omega_{TO} < \omega < \omega_{TO} + \omega_{th}$;

$$\Omega(\omega) = -\alpha\omega_{TO} \frac{u}{k_{th}} \left[\nu_0 \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{\tilde{y}_1(\omega)} \right) + (1 + \nu_0) \sin^{-1} \left(\frac{k_{th}}{y_2(\omega)} \right) \right], \quad (5.13)$$

para valores de ω no intervalo $\omega > \omega_{TO} + \omega_{th}$, onde α e u são dados, respectivamente, pelas eqs. (4.8) e (4.9) e

$$y_1^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar} (\omega_{TO} - \omega) \quad ; \quad \tilde{y}_1^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar} (\omega - \omega_{TO}) \quad ; \quad y_2^2(\omega) = \frac{2m^*}{\hbar} (\omega + \omega_{TO}) \quad (5.14)$$

Por sua vez, as partes real e imaginária da frequência Φ são dadas, respectivamente,

por

$$\Phi'(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{2|U(Q)|^2}{|\epsilon'_L(\omega)|^2 + |\epsilon''_L(\omega)|^2} \left[F'(\omega, Q)\epsilon'_L(\omega) + F''(\omega, Q)\epsilon''_L(\omega) \right] \quad (5.15)$$

$$\Phi''(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{2|U(Q)|^2}{|\epsilon'_L(\omega)|^2 + |\epsilon''_L(\omega)|^2} \left[F''(\omega, Q)\epsilon'_L(\omega) - F'(\omega, Q)\epsilon''_L(\omega) \right], \quad (5.16)$$

onde ϵ'_L e ϵ''_L são dados, respectivamente, por

$$\epsilon'_L(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_{pl}^2 [\omega^2 - (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})^2]}{[\omega^2 + (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})^2]^2} \right], \quad (5.17)$$

$$\epsilon''_L(\omega) = \epsilon_\infty \frac{2\omega_{pl}^2 \omega (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})}{[\omega^2 + (\gamma_{imp} + \omega''_{polar})^2]^2}. \quad (5.18)$$

e

$$F'(\omega, Q) = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon'_L}{V(Q)}, \quad (5.19)$$

$$F''(\omega, Q) = \frac{\epsilon''_L}{V(Q)}. \quad (5.20)$$

Deve ser observado que a dependência em Q das grandezas $U(Q)$ e de $F'(\omega, Q)$ e $F''(\omega, Q)$ que aparecem em (5.15) e (5.16) se cancela. Por esta razão, na aproximação utilizada, Φ não é função de Q , mas apenas de ω .

Finalmente, a quantidade $\gamma_{imp} = \tau_{imp}^{-1}$ será estimada usando a aproximação

$v_{th}\tau_{imp} \approx n^{-1/3}$, onde $v_{th} = \sqrt{2k_B T/m^*}$ é a velocidade térmica dos elétrons na banda de condução e $n^{-1/3}$ - a separação média entre as impurezas - será tomado como o livre caminho médio de espalhamento. Então, temos que

$$\gamma_{imp} = n^{1/3} v_{th} . \quad (5.21)$$

A massa efetiva do elétron aparece em várias grandezas acima tais como frequência de plasma, velocidade térmica, etc. Contudo, encontramos na literatura valores numéricos muito diferentes entre si para esse parâmetro¹

Nos cálculos numéricos utilizamos para a massa efetiva do elétron o valor obtido a partir de cálculos de estrutura eletrônica [30].

Resultados teóricos e experimentais mostram que, mesmo para a estrutura hexagonal, a anisotropia da massa efetiva é pequena, o que significa que podemos tomar um valor médio escalar para m^* . Assim, adotaremos o valor de $m^* = 0,17m_0$.

5.2 Resultados experimentais

Para que o leitor acompanhe melhor a discussão dos nossos cálculos teóricos e sua comparação com os experimentos, vamos fazer um breve resumo de alguns resultados experimentais encontrados na literatura e que serão analisados nesse trabalho.

Perlin e colaboradores [20], utilizaram espalhamento Raman e espectroscopia infravermelha para investigar os modos acoplados plasmon-fônon LO do GaN. No expe-

¹Para a massa efetiva dos elétrons no GaN (WZ), por exemplo, os valores encontrados na literatura variam de $m^* = 0,10m_0$, ref.[28] a $m^* = 0,33m_0$, ref.[29].

rimento foram usadas diversas amostras com diferentes concentrações de portadores livres em material tipo *bulk*. A banda Raman correspondente ao ramo de alta energia das excitações híbridas de plasmon e fônons LO — para estas concentrações altas — se correspondem bem com os dados obtidos via espectroscopia infravermelha. Por outro lado, os modos de baixas frequências aparecem deslocados em relação a frequência padrão dos fônons TO, por cerca de 11cm^{-1} . Os autores também comentam que o espalhamento Raman é uma poderosa ferramenta não destrutiva para investigar os níveis de dopagem residual em GaN até concentrações da ordem de 10^{20}cm^{-3} .

A figura 5.1, retirada da referência [20], mostra os modos acoplados plasmon-fônon LO (calculados via eq.(2.49) com alguns pontos experimentais (diamantes da referência [18] e quadrados da referência [20]) obtidos via espalhamento Raman em GaN dopado tipo n.

Por sua vez, a figura 5.2 (também da referência [20]) mostra o espectro Raman (para $n = 8.7 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$) em uma larga faixa de frequência de deslocamento (*Raman shift*) e uma visão ampliada da parte de altas frequências. Discutiremos mais tarde esses resultados.

Em outro trabalho experimental, H. Harima e colaboradores [19] utilizando espectroscopia Raman também observaram o acoplamento plasmon-fônon LO, mas num intervalo de concentração menor. Eles encontraram que a forma da linha espectral do modo acoplado muda sensivelmente com a concentração de portadores.

Estes autores mostram que algumas propriedades do sistema como, por exemplo, a mobilidade em camadas epitaxiais, podem ser obtidas analisando as formas da linha Raman. Ademais, em amostras do tipo p, os modos acoplados mostram pequena vari-

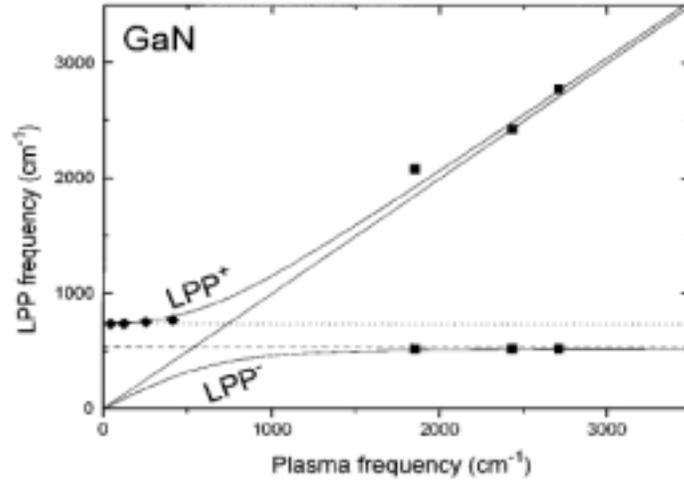


Figura 5.1: Modos acoplados plasmon-fônon LO para o GaN dopado tipo n com alguns pontos experimentais.

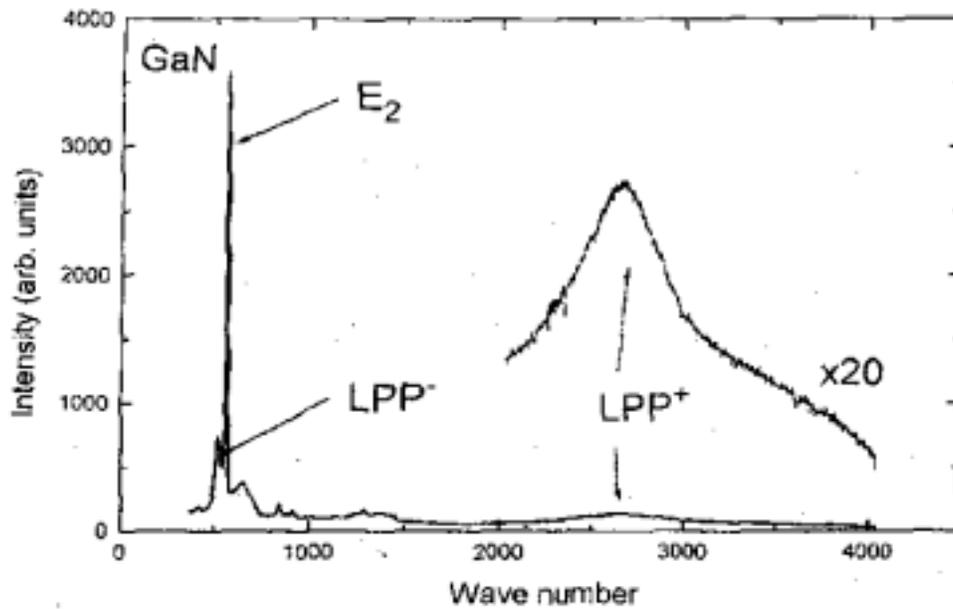


Figura 5.2: Espectro Raman do GaN para uma concentração de portadores $n = 8.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Mostra-se também uma visão ampliada da região de altas frequências (banda L_+).

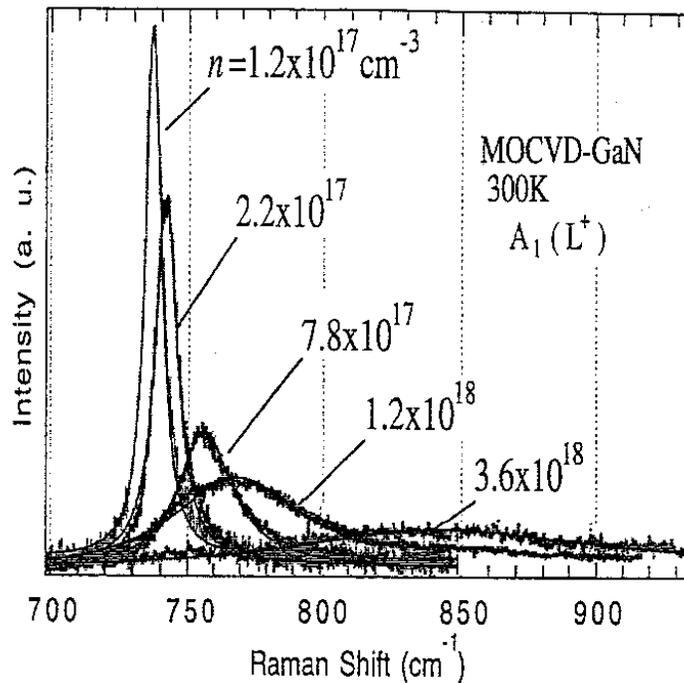


Figura 5.3: Espectro Raman do GaN para diferentes concentrações de portadores no intervalo $n = 1.2 \times 10^{17}$ a $n = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

ação com a densidade de buracos. As amostras tipo n consistiram de camadas de GaN dopadas com Si (larguras de $\approx 2 \mu\text{m}$), crescidas sobre um substrato de safira, usando a técnica MOCVD (da sigla em inglês *metal-organic chemical vapor deposition*). No experimento o feixe do *laser* foi focalizado num ponto de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os espectros foram obtidos usando amostras com densidade de portadores no intervalo 1.2×10^{17} a $6.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Na figura 5.3, retirada desse trabalho, vemos o espectro Raman para diferentes densidades de portadores. Observa-se que, com o aumento da dopagem, a posição dos picos das bandas se desloca para maiores frequências e tornam-se mais largas.

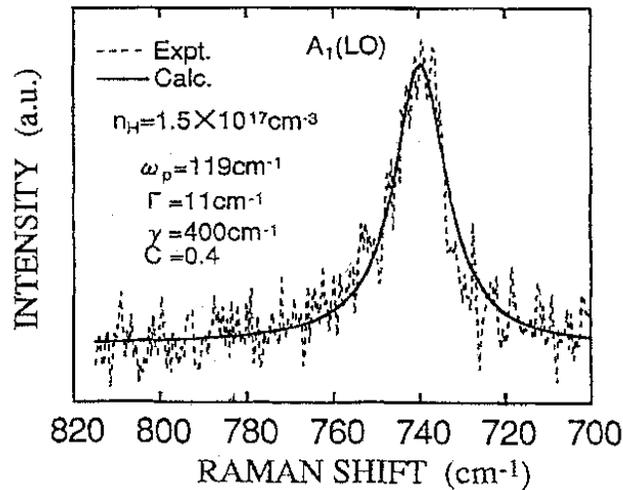


Figura 5.4: Espectro Raman do GaN para uma concentração de portadores $n = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Em outro artigo T. Kozawa e colaboradores [18], também utilizaram espalhamento Raman para estudar modos acoplados plasmon-fônon LO em amostras hexagonais do GaN dopados com silício. Neste trabalho os autores concluem que a interação elétron-fônon LO do GaN é do tipo *overdamping*, i.e., aparece apenas um modo acoplado. É também observado que a banda se alarga e se desloca para frequências maiores a medida que a concentração de portadores aumenta. Nesse trabalho a concentração de portadores e as constantes de amortecimento foram determinadas pelo ajuste dos dados e comparados com os valores obtidos em medidas de efeito Hall. A concentração obtida pelos dois métodos estão em bom acordo. As camadas epitaxiais foram crescidas num substrato de safira utilizando a técnica MOVPE (da sigla em inglês *metalorganic vapor phase epitaxy*). As concentrações de dopagem variaram no intervalo de aproximadamente 10^{16} a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A figura 5.4 mostra o espectro Raman obtido para $n = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Num artigo mais recente, Yu A. Pusep et al [22] apresentam estudos de modos híbridos de plasma e fônons LO por espalhamento Raman em camadas epitaxiais de GaN e $Al_xGa_{1-x}N$. Foram utilizados cristais cúbicos de GaN dopados com Si num longo intervalo de concentrações, variando de aproximadamente 10^{16} até $10^{20}cm^{-3}$. Também foi detectada, em todas as amostras, uma banda larga na região de *reststrahlung*.

Na figura 5.5 reproduzimos a figura 1 de [22] que mostra o espalhamento Raman em n-GaN:Si para várias concentrações, mas à temperatura de 10K. Os outros experimentos acima descritos foram realizados à temperatura ambiente e nossos cálculos se concentram em tal situação. Em todos esses casos é satisfeita a condição de não-degenerescência estatística, i.e., $n\lambda_T^3 < 1$ onde $\lambda = \hbar/(2m^*k_B T)^{1/2}$ é o comprimento térmico de de Broglie, e os elétrons podem ser tratados semiclassicamente. Na situação de temperaturas baixas a condição não é satisfeita para concentrações $10^{19}cm^{-3}$ e assim não podemos comparar nossos resultados com os experimentais desse artigo.

Finalmente no que se refere a medidas de refletividade no infravermelho podemos mencionar aquelas realizadas por Perlin *et al* [20]. Nesse experimento foi coletada luz de superfícies de amostras com diâmetro da ordem de $100\mu m$ cujos resultados são reproduzidos na figura 5.6. De acordo com esses autores existe uma excelente concordância no posicionamento da linha Raman e o limiar do espectro infravermelho.

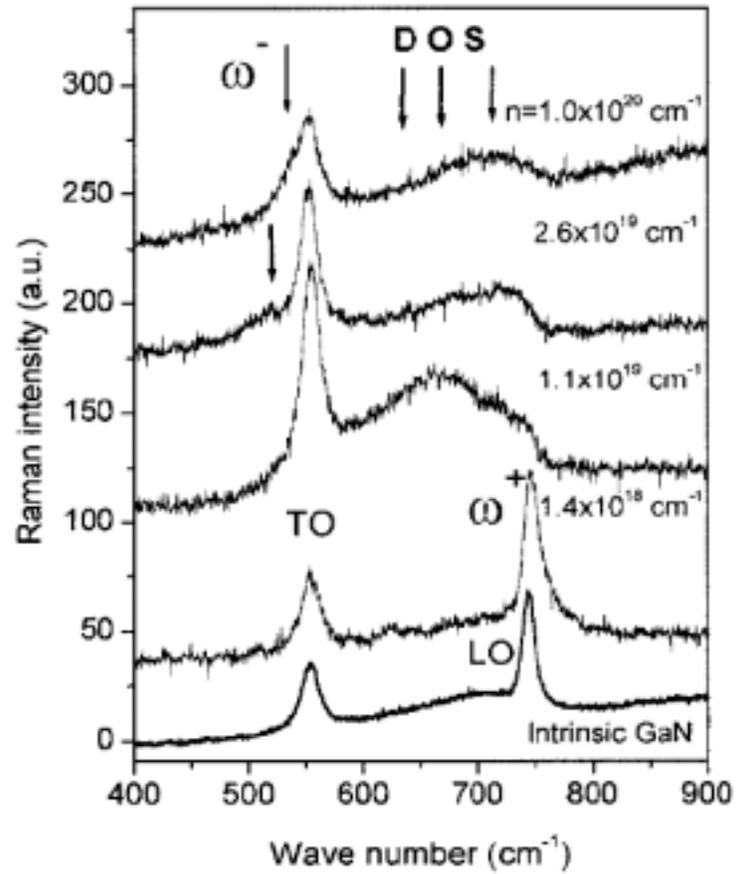


Figura 5.5: Espectro Raman do GaN para diferentes concentrações de portadores à $T = 10\text{K}$. Da referência [22].

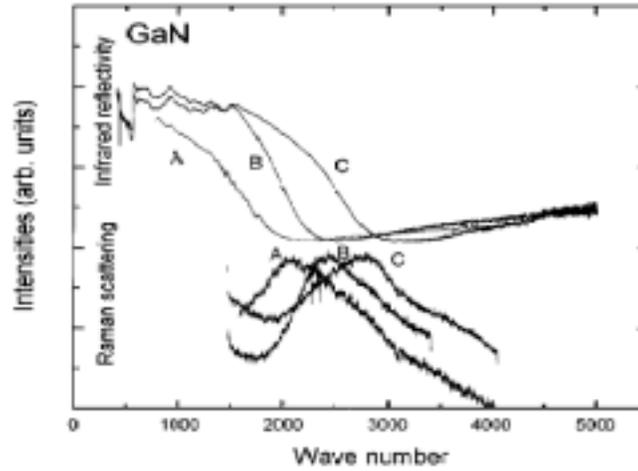


Figura 5.6: Comparação entre o espectro Raman e refletividade para três diferentes concentrações de portadores $3.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (amostra A), $5.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (amostra B) e $8.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (amostra C)

5.3 Resultados teóricos: comparação com resultados experimentais

5.3.1 Espalhamento Raman por modos híbridos

Caso 1. Altas concentrações ($n > n_{deg} \simeq 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)

Inicialmente vamos considerar o caso com $n = 8.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $T = 300 \text{K}$, situação estudada na referência [20]. Para estas condições $\gamma_{imp} = 544 \text{cm}^{-1}$ (calculado pela eq. (5.21)).

Na região de frequências de deslocamento altas a banda L_+ é composta majoritariamente de vibrações de plasma (plasmon). Então, para este caso, a seção de choque é dada pela eq.(2.84), reproduzida a seguir

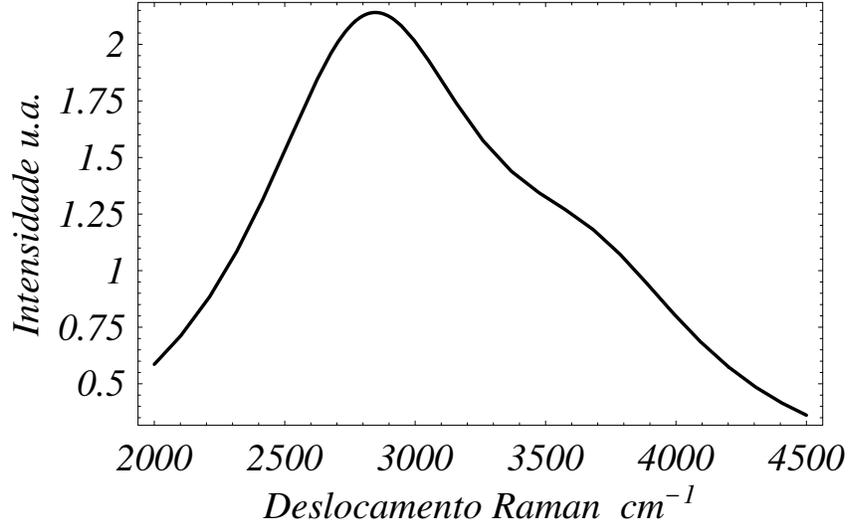


Figura 5.7: Espectro Raman do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (região de altas frequências).

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \sim [1 - \exp -\beta\hbar\omega]^{-1} \text{Im} \left[[\epsilon_\infty + 4\pi\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_{el}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right]. \quad (5.22)$$

onde $\epsilon = \epsilon_\infty + 4\pi\chi_{el} + 4\pi\chi_{ph}$ é uma função complexa cujas partes real e imaginária são dadas, respectivamente, por (5.4) e (5.5)

A figura 5.7 mostra o espectro Raman obtido da expressão acima.

A posição do pico está localizada em $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ e claramente observamos uma protuberância na região de altas frequências (em torno de $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$) que é experimentalmente observada (conforme vemos na Fig. 5.2), mas, na Ref.[20] não é dada uma explicação para esse fato; contudo, de acordo com a teoria desenvolvida nesta tese, essa protuberância é um efeito de ressonância no termo de relaxação dinâmica descrita por ω''_{polar} [eq.(5.7)] e ocorre aproximadamente na posição $\omega_{pl} + \omega_{LO} \simeq 3620 \text{ cm}^{-1}$, como vemos na figura 5.7.

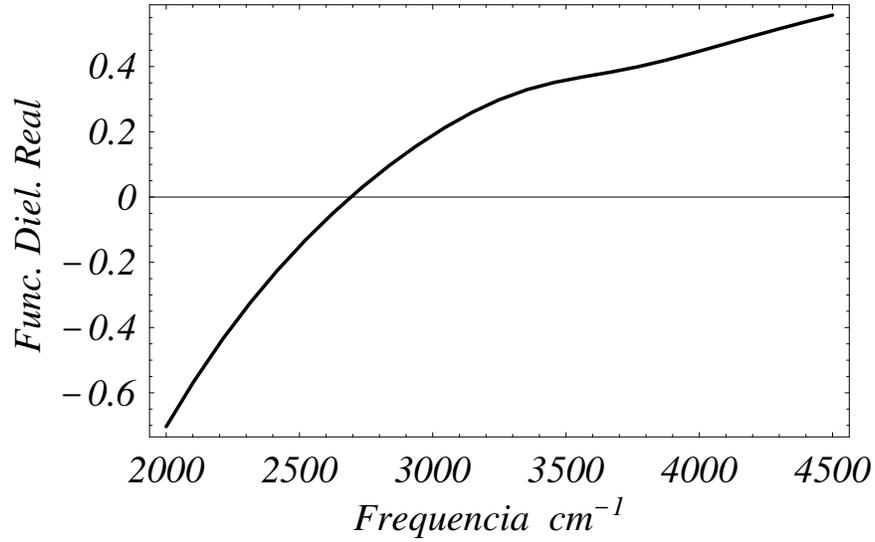


Figura 5.8: Parte real da função dielétrica do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram, respectivamente, as partes real e imaginária da função dielétrica total [eqs.(5.4) e (5.5)] do sistema (ambas divididas pelo fator ϵ_{∞}). A parte real apresenta um zero próximo à frequência de plasma $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$; e a parte imaginária exibe uma saliência no entorno de $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, que está associada com a protuberância no espectro Raman mencionada acima.

A figura 5.10 mostra $\omega'_{polar}(\omega)$, que multiplicada por \hbar representa a renormalização dinâmica das excitações do plasma.

Por sua vez, a figura 5.11 mostra $\omega''_{polar}(\omega)$ que contém os efeitos de relaxação que surgem devido a interação polar. Vemos claramente a ressonância no entorno de $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ o que mostra, de forma inequívoca, a origem da protuberância observada no espectro Raman.

Nas figuras 5.12 e 5.13 são mostradas as partes real e imaginária de $\Phi(\omega)$. A parte real, $\Phi'(\omega)$, dá a renormalização dinâmica das frequências dos fônons, enquanto a

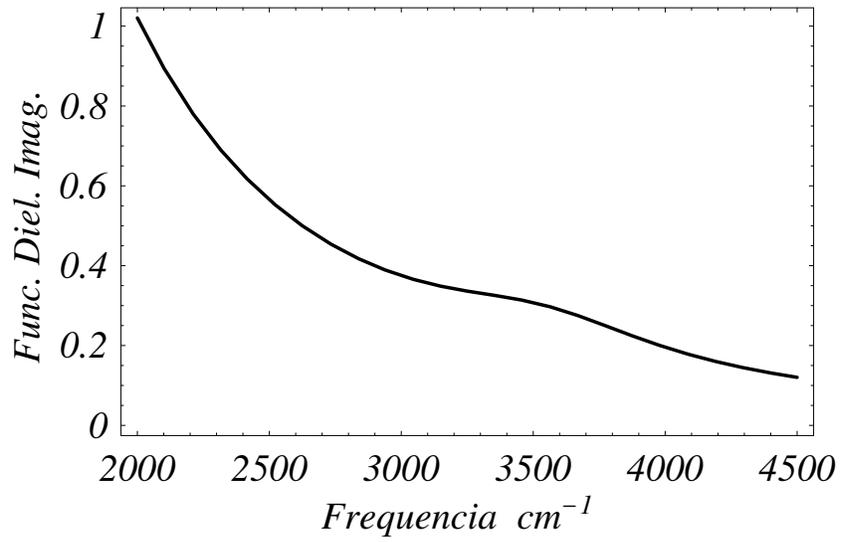


Figura 5.9: Parte imaginária da função dielétrica do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} cm^{-3}$.

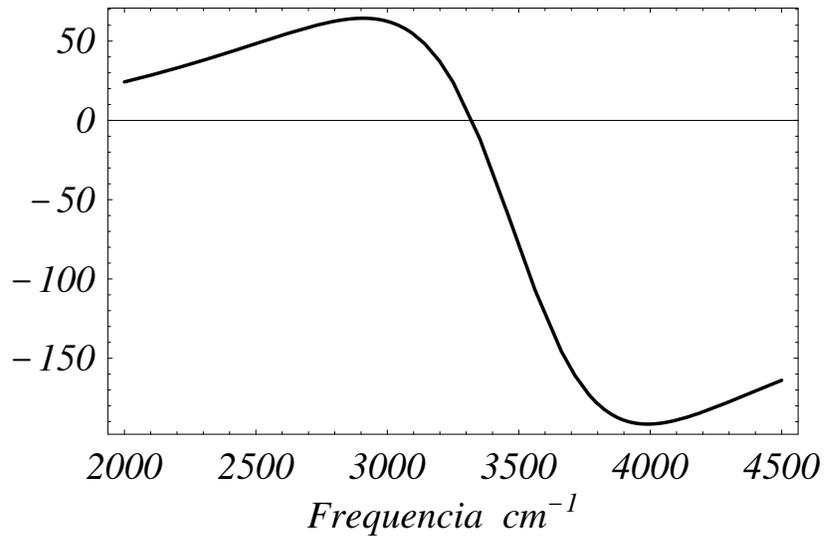


Figura 5.10: Parte real de ω_{polar} , eq.(5.6), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} cm^{-3}$.

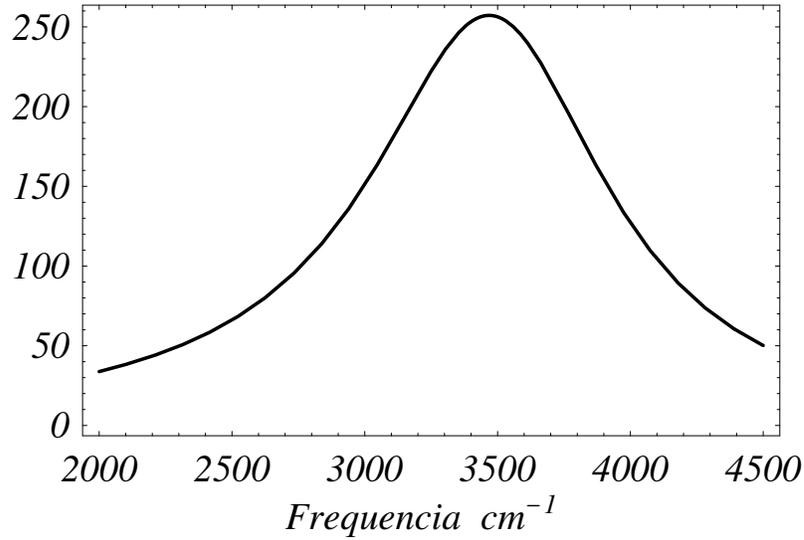


Figura 5.11: Parte imaginária de ω_{polar} , eq.(5.7), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

parte imaginária, $\Phi''(\omega)$, contém os efeitos de relaxação devido à interação polar que se manifesta na parte da função dielétrica devida as vibrações da rede rede.

Ainda para essa concentração ($n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) vamos considerar agora a região de baixas frequências (a banda L_-). Para este caso a seção de choque fica

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \sim [1 - \exp -\beta\hbar\omega]^{-1} \text{Im} \left[[\epsilon_\infty + 4\pi\chi_{ele}(\mathbf{Q}, \omega)] \frac{\chi_{ph}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right]. \quad (5.23)$$

Na figura 5.14 temos o espectro Raman obtido da eq.(5.23). Vemos uma banda com um pico na posição $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$ e mais uma vez temos uma boa concordância com o resultado experimental, em posição, largura de linha e forma.

Na tabela 5.1 apresentamos uma comparação entre os diferentes valores, em diferentes enfoques, da frequência do modo híbrido superior L_+ :

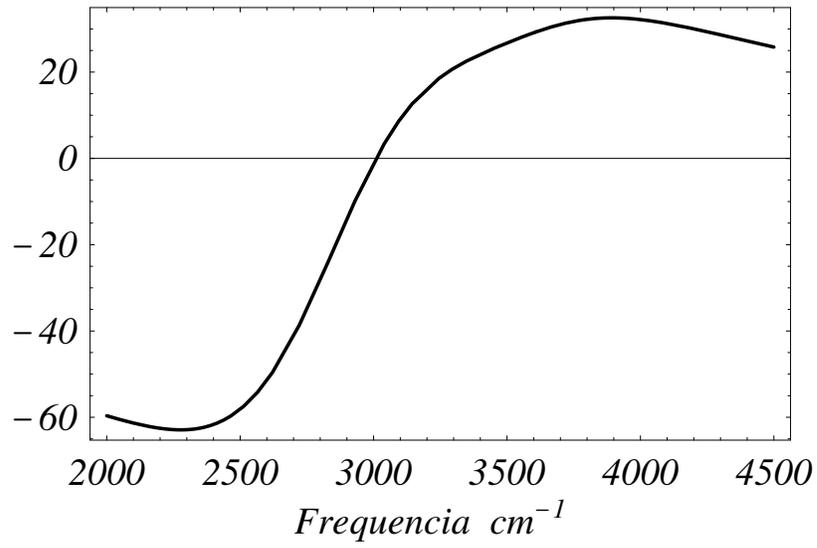


Figura 5.12: Parte real de $\Phi(\omega)$, eq.(5.15), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

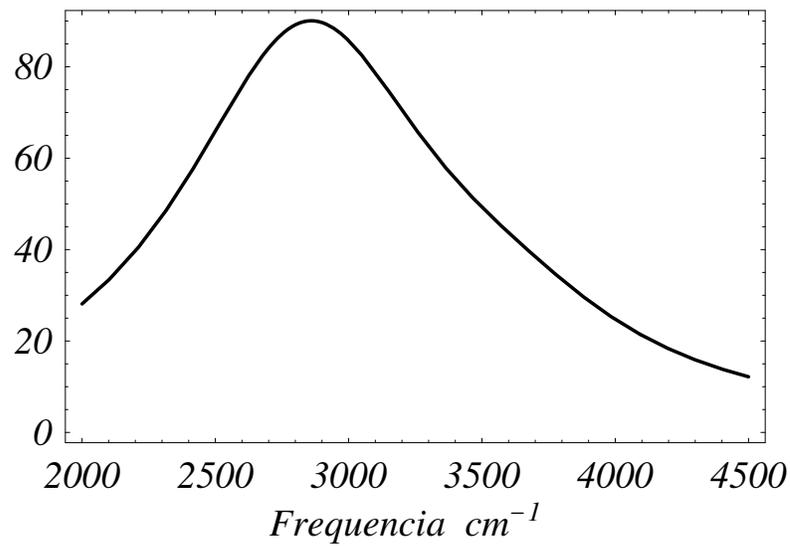


Figura 5.13: Parte imaginária de $\Phi(\omega)$, eq.(5.16), do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

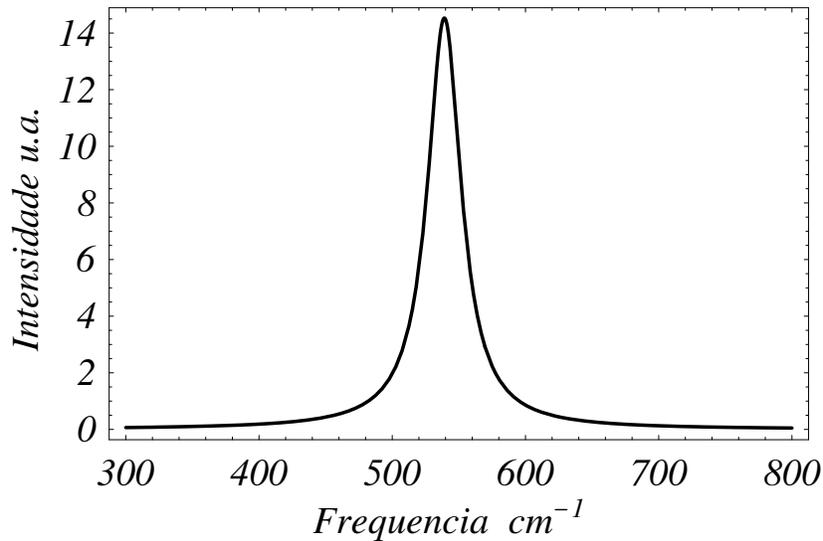


Figura 5.14: Espectro Raman do GaN para $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (região de baixas frequências).

- A coluna 1 indica os valores da frequência de plasma, calculada pela expressão (2.46).
- A coluna 2 indica as raízes (posição dos zeros) da parte real, ϵ' , da função dielétrica.
- A coluna 3 indica a posição do pico da banda L_+ no espectro Raman por nós calculado.
- A coluna 4 indica a frequência do modo superior calculado via eq.(2.49).
- A coluna 5 indica a frequência do modo inferior calculado via eq.(2.49).
- A coluna 6 indica o valor do inverso do tempo de relaxação devido a interação com impurezas usados nos cálculos, conforme eq.(5.21).
- A coluna 7 indica a posição do pico da banda L_+ no espectro Raman experimental.

Tabela 5.1: Comparação entre diferentes valores significativos de modos híbridos para diferentes concentrações

	1	2	3	4	5	6	7	8
$n(cm^{-3})$	ω_{pl}	Raiz de ϵ'	Pico Raman	L_+	L_-	γ_{imp}	L_{exp}^+	L_{exp}^-
1.2×10^{17} [19]	109	743	743	738	82	60	740	
1.5×10^{17} [18]	121	744	744	739	92	65	740	
2.2×10^{17} [19]	147	746	745	741	111	74	745	
7.5×10^{17} [18]	272	759	758	758	201	111		
7.8×10^{17} [19]	277	760	759	758	204	113	758	
1.2×10^{18} [19]	344	774	773	772	249	130	769	
2.5×10^{18} [18]	496	815	815	820	339	166		
3.6×10^{18} [19]	595	845	848	864	386	188	850	
3.9×10^{19} [20]	1960	1796	1936	2022	542	416	2086	520
5.1×10^{19} [20]	2241	2051	2197	2294	546	455	2400	520
8.7×10^{19} [20]	2927	2692	2847	2967	552	544	2786	520

- A coluna 8 indica a posição do pico da banda L_- no espectro Raman experimental.

Da Tabela 5.1 vemos que, para baixas concentrações (10^{17} a $10^{18} cm^{-3}$), a posição do pico obtido teoricamente (coluna 3) está sempre acima do valor experimental da linha L_+ (coluna 7). Contudo, o acordo entre ambos é muito bom. Isto mostra que, nesse intervalo de concentrações, o nosso modelo teórico reflete muito bem os aspectos essenciais do problema, inclusive os efeitos das impurezas.

Para altas concentrações (representadas pelas três últimas linhas da Tabela 5.1) vemos que para as concentrações 3.9×10^{19} e $5.1 \times 10^{19} cm^{-3}$ a posição do pico obtida teoricamente (coluna 3) é menor que o valor experimental (coluna 7). Contudo, para $n = 8.7 \times 10^{19} cm^{-3}$ a situação se inverte; o que parece indicar que, para concentrações extremamente altas, os efeitos das impurezas tornam-se cada vez mais importantes, de modo que γ_{imp} estimado pela eq.(5.21) é demasiado simples neste intervalo.

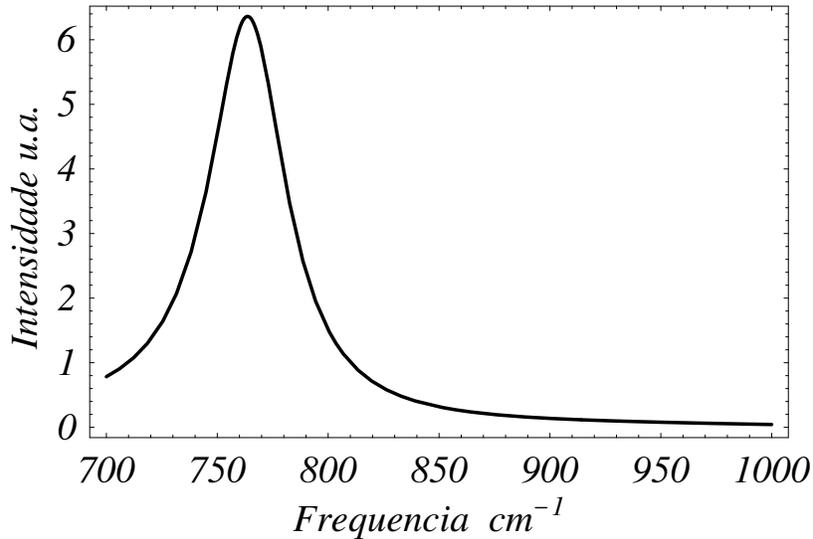


Figura 5.15: Espectro Raman do GaN para $n = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (região de baixas frequências).

Caso 2. Baixas concentrações ($n < n_{deg} \simeq 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)

Agora vamos analisar o espectro Raman para concentrações relativamente baixas (10^{17} a 10^{18} cm^{-3}), situações investigadas nas referências [19; 18].

A figura 5.15 mostra o espectro Raman para a banda L^+ para $n = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$ e $\gamma_{imp} = 130 \text{ cm}^{-1}$ (calculado pela eq. (5.21)).

A figura 5.16 mostra a mesma figura mas para $n = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$ e (calculado) $\gamma_{imp} = 188 \text{ cm}^{-1}$.

Vemos que com o aumento da concentração a posição do pico da banda se desloca para a direita e a banda torna-se mais larga (ou seja, o valor máximo da intensidade diminui); exatamente o que se observa experimentalmente [conforme Fig. 5.3].

Vemos também que, para a posição do pico, há uma boa concordância entre os nossos cálculos e os resultados experimentais.

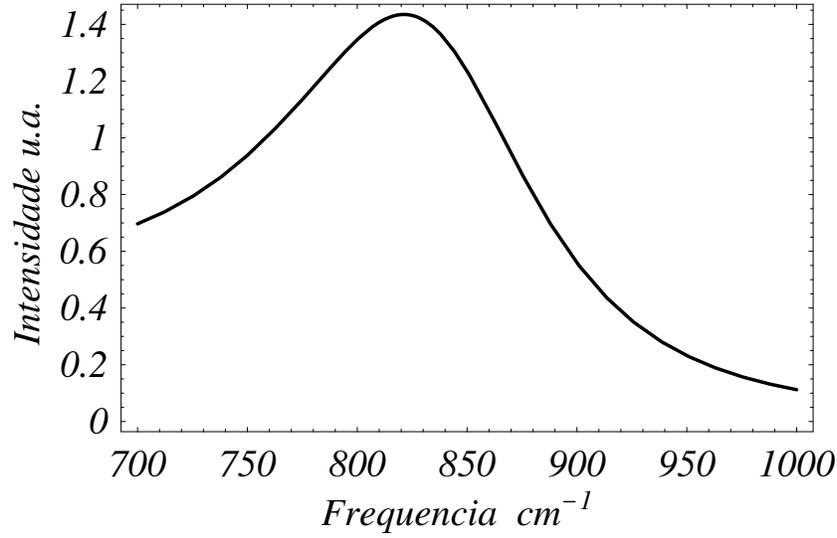


Figura 5.16: Espectro Raman do GaN para $n = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (região de baixas frequências).

5.3.2 Refletividade

Vamos considerar agora experimentos de refletividade realizados com o GaN.

Da conhecida expressão para o coeficiente de refletividade, R ,

$$R(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{[\eta(\mathbf{Q}, \omega) - 1]^2 + \kappa^2(\mathbf{Q}, \omega)}{[\eta(\mathbf{Q}, \omega) + 1]^2 + \kappa^2(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (5.24)$$

onde $\eta(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ são as partes real e imaginária do índice de refração; podemos relacionar com as partes real, ϵ' e imaginária, ϵ'' , da função dielétrica — que são as grandezas por nós calculadas — pelas expressões

$$\eta^2(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2}[\epsilon'(\mathbf{Q}, \omega) + \Xi(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (5.25)$$

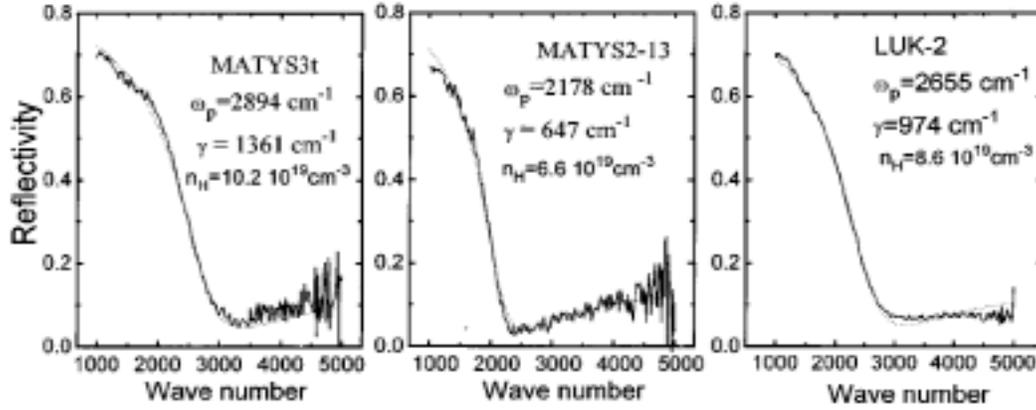


Figura 5.17: Espectro de refletividade para três diferentes concentrações de portadores $10.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $6.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ e $8.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

$$\kappa^2(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2}[-\epsilon'(\mathbf{Q}, \omega) + \Xi(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (5.26)$$

onde

$$\Xi(\mathbf{Q}, \omega) = \{[\epsilon'(\mathbf{Q}, \omega)]^2 + [\epsilon''(\mathbf{Q}, \omega)]^2\}^{\frac{1}{2}}. \quad (5.27)$$

A figura 5.17 mostra o resultado experimental da refletividade obtido por Perlin e colaboradores [21] para três amostras com diferentes concentrações à temperatura ambiente $T = 300\text{K}$.

Nesses experimentos os autores realizaram medidas de refletividade no infravermelho e medidas de efeito Hall em GaN tipo n (estrutura hexagonal) com concentração $n \approx 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, em cristais crescidos pelo método de alta pressão e alta temperatura. A partir desses resultados foram determinadas a frequência de plasma (via refletividade) e a concentração n (via efeito Hall), bem como a massa efetiva correspondente a esses experimentos ($m^* = 0.22 \pm 0.02$). Estes autores mencionam que a

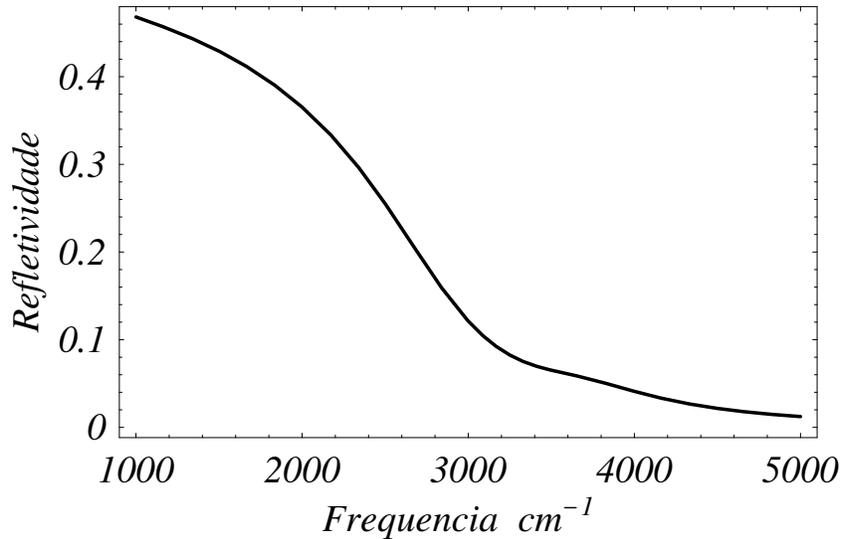


Figura 5.18: Refletividade do GaN para $n = 8.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com $\gamma_{imp} = 544 \text{ cm}^{-1}$.

diferença entre as componentes paralela e perpendicular da massa efetiva é pequena e está dentro do erro experimental. Também indicam que efeitos de não parabolicidade na banda são negligenciáveis.

Para efeito de comparação com a nossa teoria, escolhemos o caso $n = 8.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e o correspondente $\gamma_{imp} = 544 \text{ cm}^{-1}$ estimado pela eq.(5.21). Os resultados são mostrados na figura 5.18.

Podemos ver que há boa concordância com o resultado experimental. Chamamos a atenção para o fato que se manifesta (embora ligeiramente) uma suave protuberância, como consequência do alto valor de γ_{imp} ao redor de 3500 cm^{-1} . Esta se corresponde com a linha "anômala" no espectro Raman que, conforme discutido anteriormente, é consequência de um tipo de ressonância na função de amortecimento dinâmica que obtivemos, fruto do acoplamento de efeitos polares e de muitos corpos.

5.4 Conclusões

Neste Capítulo, os nossos resultados teóricos foram aplicados ao GaN e comparados com resultados experimentais encontrados na literatura.

Em particular investigamos, via espectro Raman, os modos acoplados plasmon-fônon LO. Os nossos resultados estão em excelente acordo com os resultados experimentais.

Normalmente os resultados experimentais são discutidos tendo como base o modelo de Drude, o qual depende de parâmetros fenomenológicos (como, por exemplo, o fator de amortecimento eletrônico γ , o amortecimento dos fônons Γ , etc) os quais são ajustados para reproduzir teoricamente a curva experimental. Na verdade esta é uma aproximação crua já que, como mostrado aqui, *efeitos dinâmicos se mostram relevantes*.

Algumas vezes a contribuição da parte eletrônica (plasmons) é ajustada usando o modelo de Lindhard-Mermin

$$4\pi\chi_{ele} = \frac{(1 + i\Gamma_e/\omega)[\chi^0(Q, \omega + i\Gamma_e)]}{1 + (i\Gamma_e/\omega)[\chi^0(Q, \omega + i\Gamma_e)/\chi^0(Q, 0)]} \quad (5.28)$$

onde χ^0 é a expressão de Lindhart e Γ_e é uma constante de amortecimento fenomenológica, que também é uma aproximação crua ao desconsiderar os efeitos dinâmicos que, como visto, influenciam a forma do espectro.

Neste trabalho obtivemos expressões analíticas que levam em conta a interação polar elétron-fônon LO, as quais não dependem de nenhum parâmetro fenomenológico

e incorporam efeitos dinâmicos; o que é um grande avanço, como vimos na explicação da anomalia que aparece na banda L^+ para altas concentrações.

Comentários finais e perspectivas

Neste trabalho realizamos um estudo pormenorizado das propriedades ópticas de semicondutores polares; para isso analisamos em profundidade a influência dos efeitos de muitos corpos — os fenômenos coletivos gerados pela interação coulombiana entre os elétrons — e da interação polar, de forma mais específica a interação de Fröhlich entre os elétrons e a componente dipolar elétrica das vibrações longitudinais ópticas da rede.

A teoria geral foi explicitamente direcionada ao caso dos semicondutores da família dos III-Nitretos, com cálculos numéricos aplicados ao GaN, cuja importância tecnológica foi ressaltada no capítulo I. Estes compostos possuem, em geral, uma *gap* largo e uma interação polar forte.

O primeiro aspecto, ou seja o *gap* largo, fazem destes materiais elementos úteis em dispositivos para emissão no azul e ultravioleta próximo, o que dá origem aos chamados *Blue Diodes*. Já comentamos no Capítulo I a grande importância desses materiais nas áreas tecnológica e comercial e, associado a isso, o grande interesse científico relativo ao estudo de suas propriedades físicas, como o que aqui realizamos.

No segundo aspecto indicado acima, a interação polar intensa afeta de forma mais

ou menos sensível as propriedades ópticas destes compostos, como evidenciamos neste trabalho.

Deste modo, nos concentramos no estudo das propriedades ópticas e, na comparação com resultados experimentais, voltamos nossa atenção ao espalhamento Raman por modos híbridos plasmon-fônon LO e medidas de refletividade. Propriedades ópticas de materiais são, em geral, caracterizadas em termos da função dielétrica dependente da frequência e número de onda (estando envolvidos aqueles que, multiplicados por \hbar , correspondem a transferência de energia e momentum no processo de espalhamento da radiação eletromagnética usada).

Assim, após caracterizar o sistema, i.e., escrever um hamiltoniano que seja representativo do sistema em estudo, calculamos a função dielétrica num extenso e elaborado processo, como discutido no corpo do texto. Para tal fim usamos o elegante, prático e poderoso método das funções de Green Termodinâmicas de Tempo Duplo. Não resumiremos aqui o processo porque já o fizemos ao final de cada Capítulo.

Aqui só chamamos a atenção para o fato de que estabelecemos claramente a conjunção de efeitos de muitos corpos com os polares (basicamente via a blindagem dinâmica da interação de Fröhlich). Isto se manifesta na obtenção das normalizações e funções de relaxação das energias de excitação: reiteramos o fato de que o formalismo utilizado permitiu obter expressões dinâmicas, o que se mostrou fundamental para se ter um muito bom ajuste com os resultados experimentais.

Como já dito temos considerado os casos de, especialmente, espalhamento Raman pelos modos híbridos plasmon-fônon LO em semicondutor dopado tipo n, assim como refletividade. A comparação com experimentos foi centrada no caso do GaN. O ajuste

no posicionamento e na forma das bandas é muito bom e, em particular, tem ficado caracterizada e explicada a banda "anômala" observada nos experimentos.

Deve ser notado que nos cálculos não foi utilizado nenhum parâmetro aberto ajustável. Quanto aos parâmetros característicos do GaN foram obtidos da literatura: a massa efetiva de cálculos de banda por C. Person *et al* [30], as constantes dielétricas estática e óptica das referências indicadas na Tabela I do Apêndice D, assim como a frequência dos fônos TO e LO.

O bom acordo com os resultados experimentais, com a presença — agora caracterizada e explicada — da banda "anômala", dá uma muito satisfatória validação à teoria aqui desenvolvida.

Para finalizar fazemos algumas considerações finais referentes à possível continuação do projeto:

- Por um lado podemos observar que o tratamento e cálculo foi feito considerando o sistema inicialmente num estado de equilíbrio a uma dada temperatura (no cálculo numérico àquela do experimento). Porém, o caso pode ser estendido à situação em que a preparação inicial do sistema seja uma de não-equilíbrio: i.e., o sistema excitado (inclusive fortemente) por pulso de radiação *laser* ou campos elétricos aplicados. Nessas circunstâncias o formalismo da Função de Green Termodinâmica (no presente estudo entendida no caso de equilíbrio termodinâmica) deve ser estendido a uma Termodinâmica de Não-Equilíbrio, como descrito na literatura (podemos mencionar as referências [6; 41]).
- O estudo do sistema na presença de campos elétricos (de intermediários a inten-

sos), como é o caso na maioria dos dispositivos, é claramente de grande interesse [6; 41]. Assim o estudo aqui apresentado pode ser estendido a essa situação. Observemos que, então, deve ser utilizado o formalismo de Função de Green Termodinâmica de Não-Equilíbrio, como indicado no item anterior. Uma primeira tentativa já foi feita [40] e está apresentada no Apêndice E, onde é proposta uma forma de medida óptica (superior a atualmente usada) de uma propriedade de transporte, consistente na medida de corrente elétrica inclusive no seu transitório ultra-rápido (sub-picosegundos).

Em parte por isso e em parte pelo reconhecimento de que o estudo dos semicondutores III-nitretos, tanto teórica quanto experimental, se encontra em fase inicial e há um amplo campo de pesquisa a eles relacionados por ser explorado, a minha sensação, ao final do presente trabalho, é semelhante (naturalmente em outro contexto) à do personagem do filme *A Chinesa*, do diretor francês Jean Luc Godard

"Eu pensava ter dado um grande salto para a frente e percebo que na verdade apenas ensaiei os tímidos primeiros passos de uma longa marcha".

Equação de movimento para as componentes de Fourier da função de Green

Utilizando a propriedade (3.5), podemos escrever a função de Green de tempo duplo como

$$G(t - t') = \langle\langle \hat{A}(t - t') | \hat{B} \rangle\rangle = \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{A}(t - t'), \hat{B}]_{\eta} \rangle, \quad (A.1)$$

onde

$$\hat{A}(t - t') = \exp\left(\frac{i\hat{H}}{\hbar}t - t'\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t - t'\right) \quad (A.2)$$

A eq.(A.1) pode ser escrita em termo das componentes de Fourier

$$G(t - t') = \langle\langle \hat{A}(t - t') | \hat{B} \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\tilde{\omega}) \exp(-i\tilde{\omega}(t - t')) \quad (A.3)$$

onde $\tilde{\omega} = \omega + i\epsilon$ e

$$G(\tilde{\omega}) = \langle\langle \hat{A} | \hat{B}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G(\tau) \exp(i\tilde{\omega}\tau) \quad (A.4)$$

onde fizemos $\tau = t - t'$. Substituindo (A.1) em (A.4) temos que

$$G(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) \langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}]_{\eta} \rangle \exp(i\tilde{\omega}\tau) \quad (A.5)$$

Integrando (A.5) por partes obtemos

$$G(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi\hbar\tilde{\omega}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp(i\tilde{\omega}\tau) \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} \langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}]_{\eta} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp(i\tilde{\omega}\tau) \theta(\tau) \langle \left[\frac{d\hat{A}(\tau)}{d\tau}, \hat{B} \right]_{\eta} \rangle \right]. \quad (\text{A.6})$$

Usando que

$$\frac{d\theta(\tau)}{d\tau} = \delta(\tau) \quad (\text{A.7})$$

e

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(\tau)}{d\tau} = [\hat{A}(\tau), \hat{H}], \quad (\text{A.8})$$

em (A.6), esta torna-se

$$\begin{aligned} \hbar\tilde{\omega}G(\tilde{\omega}) &= \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}(0), \hat{B}]_{\eta} \rangle + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp(i\tilde{\omega}\tau) \frac{1}{i\hbar} \theta(\tau) \langle [[\hat{A}(\tau), \hat{H}], \hat{B}]_{\eta} \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}(0), \hat{B}]_{\eta} \rangle + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp(i\tilde{\omega}\tau) \langle \langle [\hat{A}(\tau), \hat{H}] | \hat{B} \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Notando que a última integral acima é a transformada de Fourier da função de Green, obtemos

$$\hbar\tilde{\omega}G(\tilde{\omega}) = \hbar\tilde{\omega} \langle \langle \hat{A} | \hat{B}; \tilde{\omega} \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}, \hat{B}]_{\eta} \rangle + \langle \langle [\hat{A}, \hat{H}] | \hat{B}; \tilde{\omega} \rangle \rangle, \quad (\text{A.10})$$

que é a equação (3.14).

Cálculo das eqs. (4.18), (4.19) e (4.20)

B.1 Cálculo da eq. (4.18)

Inicialmente devemos calcular o seguinte comutador

$$[c_k^\dagger c_{k+Q}, c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}]_- . \quad (\text{B.1})$$

Usando a seguinte identidade

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}]_- = -\hat{A}\hat{C}[\hat{D}, \hat{B}]_+ + \hat{A}[\hat{C}, \hat{B}]_+ \hat{D} - \hat{C}[\hat{D}, \hat{A}]_+ \hat{B} + [\hat{C}, \hat{A}]_+ \hat{D}\hat{B} , \quad (\text{B.2})$$

onde $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ (anticomutador), e as regras de anticomutação para férmions

$$\{c_{k'}^\dagger, c_k\} = \delta_{k,k'} ; \{c_{k'}, c_k\} = 0 = \{c_{k'}^\dagger, c_k^\dagger\} \quad (\text{B.3})$$

onde $\delta_{k,k'}$ é o delta de Kronecker, obtemos para (B.1)

$$[c_k^\dagger c_{k+Q}, c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}]_- = (c_k^\dagger c_{k'} - c_{k'+Q}^\dagger c_{k+Q}) \delta_{k,k'} . \quad (\text{B.4})$$

Realizando a média sobre um *ensemble*, temos que

$$\langle [c_k^\dagger c_{k+Q}, c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}]_- \rangle = \left(\langle c_k^\dagger c_{k'} \rangle - \langle c_{k'+Q}^\dagger c_{k+Q} \rangle \right) \delta_{k,k'}, \quad (\text{B.5})$$

que é a equação (4.18).

B.2 Cálculo da eq. (4.19)

Utilizando as relações de anticomutação (B.3), obtemos que

$$[c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_o^e]_- = [E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})] c_k^\dagger c_{k+Q} \quad (\text{B.6})$$

logo,

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_o^e]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= [E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})] \langle\langle c_k^\dagger c_{k+Q} | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \omega \rangle\rangle \\ &= [E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})] G(\mathbf{k}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

que é a eq.(4.19).

B.3 Cálculo da eq. (4.20)

Inicialmente vamos calcular o comutador

$$[c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- = \sum_{Q' \neq 0} \sum_{k', k''} \frac{V(Q')}{2} [c_k^\dagger c_{k+Q}, c_{k'+Q'}^\dagger c_{k'} c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'}]_- \quad (\text{B.8})$$

Utilizando a identidade

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}]_- = [\hat{A}, \hat{B}]_- \hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]_- \quad (\text{B.9})$$

e as regras de anticomutação para férmions, eq.(B.3), obtemos

$$\begin{aligned} [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- = \sum_{Q' \neq 0} \frac{V(Q)'}{2} & \left(\sum_{k''} c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} - \sum_{k''} c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q} c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} + \right. \\ & \left. + \sum_{k'} c_{k'+Q'}^\dagger c_{k'} c_k^\dagger c_{k+Q+Q'} - \sum_{k'} c_{k'+Q'}^\dagger c_{k'} c_{k-Q'}^\dagger c_{k+Q} \right). \quad (\text{B.10}) \end{aligned}$$

Lembrando que $\hat{n}_{Q'} = \sum_k c_k^\dagger c_{k+Q'}$ podemos reescrever a equação acima como

$$\begin{aligned} [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- = \sum_{Q' \neq 0} \frac{V(Q)'}{2} & \{ (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) \hat{n}_{Q'} + \\ & \hat{n}_{Q'}^\dagger (c_k^\dagger c_{k+Q+Q'} - c_{k-Q'}^\dagger c_{k+Q}) \} \quad (\text{B.11}) \end{aligned}$$

como Q' é índice mudo podemos trocar $Q' \rightarrow -Q'$ no segundo termo do lado direito da equação acima que torna-se

$$\begin{aligned} [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- = \sum_{Q' \neq 0} \frac{V(Q)'}{2} & \{ (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) \hat{n}_{Q'} + \\ & + \hat{n}_{Q'} (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) \} \quad (\text{B.12}) \end{aligned}$$

então

$$\begin{aligned}
\langle\langle [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}] - |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle &= \sum_{Q' \neq 0} \sum_{k''} \frac{V(Q')}{2} \\
\times \{ \langle\langle (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle + \\
+ \langle\langle c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle \} \quad (B.13)
\end{aligned}$$

Vamos utilizar a aproximação RPA em (B.13), ou seja, vamos trocar pares de operadores por seu valor médio no estado de base, assim

$$\begin{aligned}
\langle\langle [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}] - |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle &= \sum_{Q' \neq 0} \sum_{k''} \frac{V(Q')}{2} \\
\times \{ (\langle c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} \rangle_0 - \langle c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q} \rangle_0) \langle\langle c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle + \\
+ (\langle c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} \rangle_0 - \langle c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q} \rangle_0) \langle\langle c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle \} \quad (B.14)
\end{aligned}$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
\langle\langle [c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}] - |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle &= \sum_{Q' \neq 0} \sum_{k''} V(Q') \\
\times (\langle c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} \rangle_0 - \langle c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q} \rangle_0) G(k'', Q; k', Q; \tilde{\omega}) \quad (B.15)
\end{aligned}$$

onde

$$G(k'', Q; k', Q; \tilde{\omega}) = \langle\langle c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} |c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega}\rangle\rangle \quad (B.16)$$

mas

$$\langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}-\mathbf{Q}'} \rangle_0 = f(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{Q}'} \quad (\text{B.17})$$

$$\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}'}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \rangle_0 = f(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{Q}'} \quad (\text{B.18})$$

onde

$$f(\mathbf{k}) = \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rangle_0 = \text{Tr}(\rho_0 c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}) \quad (\text{B.19})$$

é a população de elétrons que, na situação de equilíbrio, é a distribuição de Fermi-Dirac.

Então (B.15) fica

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \hat{H}_{e-e}] - c_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \sum_{\mathbf{k}''} V(\mathbf{Q}') [f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})] G(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \quad (\text{B.20})$$

que é a eq.(4.20).

Cálculo das eqs. (4.31), (4.32), (4.33) e

(4.34)

C.1 Cálculo da eq. (4.31)

Queremos calcular a seguinte função de Green de tempo duplo

$$\langle\langle [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_q c_{\mathbf{k}+Q}, \hat{H}_0^e]_- | c_{\mathbf{k}'+Q}^\dagger c_{\mathbf{k}'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle. \quad (\text{C.1})$$

Devemos, portanto, calcular o comutador que aparece em (C.1)

$$[c_{\mathbf{k}}^\dagger b_q c_{\mathbf{k}+Q}, \hat{H}_0^e]_- = \sum_{\mathbf{k}'} E(\mathbf{k}') [c_{\mathbf{k}}^\dagger b_q c_{\mathbf{k}+Q}, c_{\mathbf{k}'+Q}^\dagger c_{\mathbf{k}'}]. \quad (\text{C.2})$$

Usando as identidades

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}]_- = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]_- + [\hat{A}, \hat{C}]_- \hat{B} \quad (\text{C.3})$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}]_- = -\hat{A}\hat{C}[\hat{D}, \hat{B}]_+ + \hat{A}[\hat{C}, \hat{B}]_+ \hat{D} - \hat{C}[\hat{D}, \hat{A}]_+ \hat{B} + [\hat{C}, \hat{A}]_+ \hat{D}\hat{B}, \quad (\text{C.4})$$

e as regras de anti-comutação para férmions

$$[c_{k'}^\dagger, c_k]_+ = \delta_{k,k'} ; [c_{k'}, c_k]_+ = 0 = [c_{k'}^\dagger, c_k^\dagger]_+ \quad (\text{C.5})$$

obtemos

$$[c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^e]_- = \sum_{k'} E(k') (c_k^\dagger c_{k'} \delta_{k', k+Q} - c_{k'}^\dagger c_{k+Q} \delta_{k', k}) b_q , \quad (\text{C.6})$$

logo

$$[c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^e]_- = [E(k+Q) - E(k)] c_k^\dagger c_{k+Q} b_q . \quad (\text{C.7})$$

Substituindo (C.7) em (C.1) obtemos

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^e]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'} ; \tilde{\omega} \rangle\rangle = [E(k+Q) - E(k)] G_1(k, q, Q; k', Q; \tilde{\omega}) \quad (\text{C.8})$$

que é a eq.(4.31).

C.2 Cálculo da eq. (4.32)

Queremos calcular a seguinte função de Green de tempo duplo

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^f]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'} ; \tilde{\omega} \rangle\rangle . \quad (\text{C.9})$$

Calculemos o comutador que aparece em (C.9)

$$[c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^f]_- = \sum_{q'} \hbar \omega(q') [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, b_q^\dagger b_{q'}]_- . \quad (\text{C.10})$$

Utilizando a identidade (C.3) e as relações de comutação para bósons

$$[b_q, b_{q'}^\dagger]_- = \delta_{q,q'} ; [b_q, b_{q'}]_- = 0 = [b_q^\dagger, b_{q'}^\dagger]_- \quad (\text{C.11})$$

obtemos

$$[c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^f]_- = \hbar\omega(\mathbf{q}) c_k^\dagger c_{k+Q} b_q . \quad (\text{C.12})$$

Substituindo (C.12) em (C.9) obtemos

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_0^f]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \hbar\omega(\mathbf{q}) G_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \quad (\text{C.13})$$

que é a eq.(4.32).

C.3 Cálculo da eq. (4.33)

Queremos agora calcular a seguinte função de Green de tempo duplo

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle . \quad (\text{C.14})$$

Mais uma vez devemos calcular o comutador

$$[c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- = \sum_{Q' \neq 0} \sum_{k', k''} \frac{V(Q')}{2} [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, c_{k'+Q'}^\dagger c_{k'} c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'}] \quad (\text{C.15})$$

Usando (C.3), (C.4) e (C.5) e procedendo de forma análoga ao Apêndice B (Sec. B.3)

obtemos

$$[c_k^\dagger c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- = \sum_{Q' \neq 0} \frac{V(Q')}{2} \\ \times \left\{ (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) \hat{n}_{Q'} + \hat{n}_{Q'} (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) \right\} b_q, \quad (C.16)$$

onde $\hat{n}_{Q'} = \sum_k c_k^\dagger c_{k+Q'}$.

Substituindo (C.16) em (C.14) temos que

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = \sum_{Q' \neq 0} \sum_{k''} \frac{V(Q')}{2} \\ \times \left\{ \langle\langle (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} b_q | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle + \right. \\ \left. + \langle\langle c_{k''}^\dagger c_{k''+Q'} (c_k^\dagger c_{k+Q-Q'} - c_{k+Q'}^\dagger c_{k+Q}) b_q | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \right\}. \quad (C.17)$$

Utilizando a aproximação RPA, de maneira completamente análoga à Sec. (B.3), a equação acima fica

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-e}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = V(Q) [f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k}+Q)] \sum_{k''} G_1(\mathbf{k}'', \mathbf{q}, Q; \mathbf{k}', Q; \tilde{\omega}) \quad (C.18)$$

que é a eq.(4.33).

C.4 Cálculo da eq. (4.34)

Finalmente, devemos calcular a seguinte função de Green de tempo duplo

$$\langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-f}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle. \quad (\text{C.19})$$

Calculando o comutador que aparece na equação acima encontramos

$$\begin{aligned} [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-f}]_- &= - \sum_{q'} U(q') c_{k+q'}^\dagger (b_{q'} + b_{-q'}^\dagger) b_q c_{k+Q} \\ &\quad + \sum_{q'} U(q') c_k^\dagger b_q c_{k+Q-q'} (b_{q'} + b_{-q'}^\dagger) \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Substituindo (C.20) em (C.19) e utilizando a aproximação RPA ficamos

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-f}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= - \sum_{q'} U(q') \langle b_{-q'}^\dagger b_q \rangle \langle\langle c_{k+q'}^\dagger c_{k+Q} | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \\ &\quad + \sum_{q'} U(q') \langle b_q b_{-q'}^\dagger \rangle \langle\langle c_k^\dagger c_{k+Q-q'} | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-f}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle &= - \sum_{q'} U(q') v(\mathbf{q}) \delta_{-q', \mathbf{q}} \langle\langle c_{k+q'}^\dagger c_{k+Q} | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \\ &\quad + \sum_{q'} U(q') (1 + v(\mathbf{q})) \delta_{\mathbf{q}, -q'} \langle\langle c_k^\dagger c_{k+Q-q'} | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

onde

$$v(\mathbf{q}) = \langle b_q^\dagger b_q \rangle_o = \text{Tr}(\rho_o b_q^\dagger b_q) \quad (\text{C.23})$$

é a população de fônons. Podemos reescrever (C.22) como

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_k^\dagger b_q c_{k+Q}, \hat{H}_{e-f}]_- | c_{k'+Q}^\dagger c_{k'}; \tilde{\omega} \rangle\rangle = U(q) \{ (1 + \nu(q)) G(\mathbf{k}, \mathbf{Q} + \mathbf{q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \\ - \nu(q) G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{Q}; \mathbf{k}', \mathbf{Q}; \tilde{\omega}) \}, \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

que é a eq.(4.34).

Parâmetros característicos dos III-Nitreto

Na Tabela D.1 são dados os parâmetros¹ do GaN, AlN e InN na forma wurtzita, enquanto na Tabela D.2 são dados os valores do GaN na estrutura zincoblenda cujos parâmetros são diferentes da estrutura wurtzita; bem como, para efeito de comparação damos também os valores para o GaAs. Contudo, devemos observar que, a despeito da sua grande importância, muitos parâmetros fundamentais dos III-nitreto não são conhecidos de maneira suficientemente precisa.

No caso de propriedades ópticas, que são determinadas pelo conhecimento da função dielétrica $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ — dependente do vetor de onda \mathbf{Q} e da frequência ω — tal entorno relevante ao redor de Γ pode ser estimado pelo número de onda térmico, k_{th} , dado por $\hbar^2 k_{th}^2 / (2m^*) = k_B T$ a temperaturas altas ($T \gg T_F$, onde T_F é a temperatura de Fermi), e, claro, a temperaturas baixas por k_F , o número de onda de Fermi quântico.

¹Retirados de <http://www.iiiv.cornel.edu/www/foutz/nitride.html>

Tabela D.1: Parâmetros dos Nitretos

	Unidades	GaN	AlN	InN
Estrutura Cristalina		Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita
Densidade	g/cm^3	6.15[33]	3.23[33]	6.81[33]
Constante Dielétrica Estática		8.9[34]	8.5[33]	15.3[34]
Constante Dielétrica Óptica		5.35[34]	4.77[33]	8.4[34]
Energia do Gap (Vale Γ)	eV	3.39[35]	6.2[36]	1.89[37]
Massa Efetiva (Vale Γ)	m_0	0.20[34]	0.48[33]	0.11 [34]
Potencial de Deformação	eV	8.3[33]	9.5[33]	7.1[33]
Energia dos Fônons LO	meV	91.2[33]	99.2[33]	89.0[33]
Constante de Rede, a	Å	3.189[38]	3.11[38]	3.54[38]
Constante de Rede, c	Å	5.185[38]	4.98[38]	5.70[38]
Mobilidade do Elétron	cm^2/Vs	1000[39]	135	3200
Mobilidade do Buraco	cm^2/Vs	30[38]	14[38]	
Campo de Ruptura	V/cm	$> 5 \times 10^6$ [38]		
Massa do Buraco Leve	m_0	0.259[38]	0.471[38]	
Conductividade Térmica	W/cmK	1.5[38]	2[38]	
Temperatura de fusão	C	> 1700 [38]	3000[38]	1100[38]

Tabela D.2: Dados específicos para a a estrutura zincoblenda

	Unidades	GaN (Zinc-blende)	GaAs
Constante de Rede, a	Å	4.52	4.5
Energia do Gap (Vale Γ)	eV	3.2	1.42
Massa Efetiva (Vale Γ)	m_0	0.20[34]	0.067
Constante Dielétrica Óptica		5.35	10.91
Constante Dielétrica Estática		8.9	12.91
Energia dos Fônons LO	meV	91.2	37

Tabela D.3: Valores de ω_{pl} (em cm^{-1}) para diferentes concentrações

Material	$n = 10^{17} cm^{-3}$	$n = 10^{18} cm^{-3}$	$n = 10^{19} cm^{-3}$
GaN	99,2	314	992
InN	98,5	311	984
AlN	5,81	18,4	58,1

Tabela D.4: Valores de T_F (em K) para diferentes concentrações

Material	$n = 10^{17} cm^{-3}$	$n = 10^{18} cm^{-3}$	$n = 10^{19} cm^{-3}$
GaN	53	249	1155
InN	83	385	1785
AlN	5,81	18,4	58,1

Plasma em semicondutores submetido a campo elétrico

Segue reprodução do artigo "A Raman scattering-based method to probe the carrier drift velocity in semiconductors: Application to gallium nitride" no qual é deduzida uma expressão que relaciona a velocidade dos portadores (corrente) em semicondutores submetidos a campo elétrico (de intensidades moderadas a fortes) com o espectro Raman desses portadores. Isto permite se determinar com alta precisão óptica o estado transitório (escala de subpicosegundo) e o estacionário da corrente elétrica em semicondutores polares dopados. Este resultado é importante porque, do ponto de vista experimental é cada vez maior a utilização de dispositivos tecnológicos que operam nessas condições.

Bibliografia

Referências Bibliográficas

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*. Springer-Verlag, Berlin (1977).
- [2] J. Y. Duboz, *GaN as Seen by the Industry*. Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 5 (1999).
- [3] M. O. Manasreh (series editor), *GaN and Related Materials-vol.2 (Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices)*. Gordon and Breach, New York (1997).
- [4] P. M. Platzman and P. A. Wolff, *Waves and Interactions in Solid State Plasmas*. Academic Press, New York (1973).
- [5] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*. John Wiley, New York (1978).
- [6] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos, *Predictive Statistical Mechanics: A nonequilibrium ensemble formalism*. Kluwer Academic, Dordrecht (2002).
- [7] S. P. S. Porto and D. L. Wood, J. Opt. Soc. Am. **52**, 251 (1962).
- [8] G. Abstreiter, M. Cardona and A. Pinczuk. Light Scattering in Solids IV. Editors: M. Cardona and G. Güntherodt **54**, 1 (1984).
- [9] A. Mooradian and A. L. MacWhorter. Light Scattering from plasmons and phonons in GaAs. In G. B. Wright, editor *Light Scattering Spectra of Solids*. Springer, New York (1969).

- [10] R. S. Turtelli A. R. B. de Castro and R. C. C. Leite, *Solid State Commun.* **6**, 960 (1975).
- [11] S. C. Esperidião, *Plasma Duplo Fora do Equilíbrio em Semicondutores Fotoexcitado*. Tese de Doutorado - IFGW -Unicamp - (1991).
- [12] A. S. Davydov. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press (1968).
- [13] C. A. Ferrari and R. Luzzi, *Phys. Rev. B* **19**, 5284 (1979).
- [14] D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. Consultants Bureau, New York (1974).
- [15] D. N. Zubarev, *Double-Time Green Function in Statistical Physics*. Soviet Phys. Uspekhi **3**, 320 (1960).
- [16] D. N. Zubarev, V. Morosov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Processes*. Vols. 1 and 2. Akademie Verlag, Berlin, (1996 and 1997, respectively).
- [17] P. L. Taylor, *A Quantum Approach to the Solid States*. Prentice-Hall, New York (1970).
- [18] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga and M. Hashimoto, *Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride* *J. Appl. Phys.* **75**, 1098 (1994).
- [19] H. Harima, H. Sakashita, T. Inoue and S. Nakashima, *Electronic properties in doped GaN studied by Raman scattering* *J. of Crystal Growth* **189/190**, 672 (1998).

- [20] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio J. C. Chervin T. Suski, I. Grzegory and S. Porowski, *Investigation of longitudinal-optical phonon-plasmon coupled modes in highly conducting bulk GaN* Appl. Phys. Lett. **67**, 2524 (1995).
- [21] P. Perlin, E. Litwin-Staszewska, B. Suchanek, W. Knap J. Camassel T. Suski, I. Grzegory and S. Porowski, *Determination of the effective mass of GaN from infrared reflectivity and Hall effect* Appl. Phys. Lett. **68**, 1114 (1996).
- [22] Yu A. Pusep, M. T. O Silva, J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, J. R. Leite, T. Frey, D.J. As, D. Schikora and K. Lischka, *Raman study of collective plasmon-longitudinal optical phonon excitations in cubic GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ epitaxial layers* J. Appl. Phys. **91**, 6197 (2002).
- [23] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific, Singapore (1994).
- [24] S. Nakajima et al, *The Physics of Elementary Excitations*. Springer-Verlag, Berlin (1980)
- [31] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*. John Wiley, New York (1987).
- [26] S. K. OLeary, B. E. Foutz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar and L. F. Eastman, *Solid State Comm.* **105**, 621 (1998).
- [27] S. K. OLeary, B. E. Foutz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **83**, 826 (1998).
- [28] Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*. edited by Harbeke, Madelung, and Rossler. Springer, Berlin (1982).

- [29] Y. N. Xu and W. Y. Ching, *Physical Review B*. 4335 **48** (1993).
- [30] C. Person, Bo E. Sernelius, A. Ferreira da Silva, R. Ahuja and B. Johansson, *J. Phys.: Condens. Matter*. 8915 **13** (2001).
- [31] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*. John Wiley, New York (1987).
- [32] A. Mooradian and G. B. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966).
- [33] V. W. L. Chin, T. L. Tansley and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).
- [34] S. N. Mohammad and H. Morkoc, *Prog. Quant. Electron.* **20**, 361 (1996).
- [35] H. P. Maruska and J. J. Tiejen *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [36] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzuchi, M. Ettenburg and S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.* **44**, 292 (1973).
- [37] T. L. Tansley and C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59**, 3241 (1986).
- [38] Michael S. Shur and Asif Khan, *Mat. Res. Bull.* **22**, 44 (1997).
- [39] V. Bhapkar and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.* **82**, 1649 (1997).
- [40] A. V. Andrade-Neto, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi and V. N. Freire *A Raman scattering-based method to probe the carrier drift velocity in semiconductors: Application to gallium nitride* *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4055 (2004).
- [41] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Transp. Theory Stat. Phys.* **29**, 733 (2000).

Referências Bibliográficas
