

ESTUDOS DO ESPALHAMENTO RAMAN POR POLARITON E1(TO) EM ZnO

JAIME DE ANDRADE FREITAS JÚNIOR

ORIENTADOR

PROF. ROGÉRIO CÉZAR DE CERQUEIRA LEITE

*Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.*

SETEMBRO, 77

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Rogério Cēzar de Cerqueira Leite, pelo problema sugerido, pela eficiente e decisiva orientaçaō e incentivo ā conclusāo do mesmo.

Ao Jorgē Humberto Nicola pelo incentivo, discussōes e colaboraçaō neste trabalho.

Ao Wladimir O.N. Guimarāes pelo apoio e amizade.

Aos Profs. Roberto Luzzi e Fernando Cerdeira pelos importantes esclarecimentos, discussōes e sugestōes.

Ao CNPq pelo importante apoio financeiro.

Ao Geraldo Mendes pela amizade e colaboraçaō indispensável.

Ao Sr. Juvenal de Oliveira, auxiliares pela pronta e hābil cōlaboraçaō nos vārios projetos desenvolvidos na Oficina Mecānica.

Ao Sr. Cīcero e auxiliares pelo apoio e pronta colaboraçaō nos projetos desenvolvidos na Vidraria.

Ao Valdomiro de Paula e ao Moisés e auxiliares, pela eficiēcia e colaboraçaō nos trabalhos matizados na Grāfica e no Xerox.

Ao Antonio Assis pela amizade e pronta colaboraçaō nos programas do Computador.

A Selma Gusmāo e a Martha de Oliveira pelos excelentes desenhos realizados.

A Rosa pelo excelente trabalho de datilografia.

Aos professores e colegas pelo excelente ambiente de trabalho.

A Ivone Braga Freitas pelo grande incentivo e colaboraçaō.

Jaime,

A

Ivone

Debora

Ingrid

.....

ABSTRACT

The first observation of Raman scattering from the upper branch polariton in a semiconductor is reported. The significant reduction in the collection solid angle is the main cause that allows for this observation. In this experimental conditions we have measured the intrinsic linewidth and the Raman scattering intensities of the lower branch $E_1(T_0)$ polariton mode in ZnO , at room and liquid nitrogen temperatures, with 5145 \AA and 4880 \AA argon laser lines. Intensity as a function of frequency shows a behaviour predicted by current theories. Measurements of linewidth extend to polariton frequencies never attained before, showing a remarkable anomaly at lower frequencies indicating a striking lifetime reduction near 180 cm^{-1} . This is accountable by emission of large wavevector acoustic phonons.

RESUMO

No presente trabalho apresentamos pela primeira vez a observação de espalhamento Raman por polaritons do ramo superior em um semicondutor. A redução significativa no ângulo sólido de coleção é o fator preponderante na permissão desta observação. Nestas condições experimentais medimos a largura de linha intrínseca e a intensidade de espalhamento Raman do polariton do modo E1(T0) em ZnO, às temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido, com as linhas 5145 Å e 4880 Å do laser de argônio. O comportamento da intensidade como função da frequência está de acordo com as previsões das teorias existentes. As medidas de largura de linha, extendidas a regiões nunca observadas anteriormente, mostram uma extraordinária anomalia à frequências mais baixas, indicando uma notável redução no tempo de vida nas proximidades de 180 cm^{-1} . Isto é responsável pela emissão de fonons acústicos de grandes comprimentos de onda.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	- Introdução	1
CAPÍTULO II	- Teoria	
2.1	- Polaritons em Cristais Isotrópicos	5
2.2	- Deslocamento Atômico e Campo Elétrico Associado ao Polariton	11
2.3	- Tensor Espalhamento Raman (TER) Para Polaritons e Fonons LO	20
2.4	- Polaritons em Cristais Uniaxiais	21
2.5	- Teoria da Intensidade de Espalhamento Raman	28
2.6	- Amortecimento do Fonon Polariton	36
CAPÍTULO III	- Notas Experimentais	
3.1	- Instrumental	45
3.2	- Medidas	56
CAPÍTULO IV	- Resultados Experimentais	
4.1	- Espalhamento Raman por Polaritons	73
4.2	- Generalidades sobre o Óxido de Zinco (ZnO)	76
4.3	- Dispersão do Polariton em ZnO	77
4.4	- Amortecimento do Polariton E1(TO)	96
4.5	- Intensidade de Espalhamento Raman a Pequenos Ângulos	108
CAPÍTULO V	- Discussão	
5.1	- Discussão	126

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O Efeito Raman, pode ser definido como espalhamento inelástico da radiação eletromagnética (E M), pelas excitações elementares da matéria. Sua origem data de 1922 quando Sir C.V. Raman (Proceedings of the International Conference on Light Scattering Spectra of Solid - Spring Verlag, Berlin - 1968) iniciou seus estudos para verificação da teoria corpuscular da luz, usando como fonte de excitação, a luz solar. Posteriormente, utilizando-se de uma lâmpada de mercúrio como fonte de excitação e de chapas fotográficas como sistema de detecção, foi capaz de descobrir o espalhamento inelástico da luz, que leva seu nome (1928).

Em poucos anos, acumulou-se uma grande quantidade de publicações sobre o assunto, transformando-se este fenômeno em uma simples técnica usada frequentemente em identificações químicas.

Com o advento do LASER, na década de 60, devido a sua alta densidade de energia, grande monocromaticidade e fácil colimação, tornou-se possível a realização de experiências até então impraticáveis, abrindo um imenso campo de pesquisa, principalmente na área do Estado Sólido. Experiências realizadas por Porto e Wood (S.P.S. Porto and D.L. Wood, Journal of the Opt.Soc. of America, 52 (3) 251 (1962)), Leite e Porto (R.C.C. Leite and S.P.S. Porto, Journal of the Opt. Soc. of America, 54 (8), 981 (1964)) utilizando respectivamente um Laser de Rubi e um de He-Ne, foram conclusivas quanto as grandes possibilidades da aplicação do Laser em espectroscopia Raman.

Quando a luz altamente monocromática do Laser é focalizada num cristal, a luz espalhada contém informações sobre as excitações elementares que ocorrem no cristal, capazes de espalhar luz inelasticamente. Assim o espalhamento Raman até então usado em Física do Estado Sólido como um importante meio de determinação de frequências e simetrias de fonons óticos, pode ser estendido para estudos semelhantes de frequência e simetria de outras excitações elementares como plasmons, polaritons, magnons, excitons, transições eletrônicas, níveis de Landau, portadores, etc.

Podemos dizer, de uma maneira geral, que o espalhamento Raman com Laser introduziu uma técnica muito importante para a verificação das propriedades de dinâmica de rede dos cristais. Convém lembrar no entanto que, para uma fonte de excitação cuja radiação emitida tem comprimento de onda da ordem de 5000 \AA , o vetor de onda máximo para a excitação será da ordem de $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Uma vez que a primeira Zona de Brillouin estende-se até 10^8 cm^{-1} , o efeito Raman de primeira ordem trará informações sobre as excitações somente na região central da 1ª Zona de Brillouin.

Informações sobre a energia e a simetria das excitações elementares participantes do processo de espalhamento Raman de primeira ordem, são obtidas através de medidas da frequência, da polarização e da direção da radiação espalhada. Outra importante informação a ser inferida é a *intensidade de interação** da radiação eletromagnética com as excitações elementares, obtida a partir das medidas de intensidade da radiação espalhada. Desde que

* *Intensidade de interação* - adaptação do termo *strength*.

a eficiência do espalhamento Raman é extremamente pequena, a intensidade da luz a ser observada é muito fraca mesmo utilizando-se um laser como fonte de excitação. Por este motivo, estudos envolvendo intensidades de espalhamento Raman são poucos difundidos.

Através de medidas de forma e de largura de linha da excitação podemos obter informações sobre a dependência do amortecimento anarmônico da excitação elementar com a frequência. A função de amortecimento contém informação sobre a *intensidade de interação* anarmônica de uma excitação com outros modos de excitação com outros modos de excitação do cristal. É importante lembrar que a caracterização do amortecimento anarmônico da excitação é essencial para o entendimento de muitas propriedades térmicas e elétricas dos cristais. Como exemplo podemos citar, calor específico, expansão térmica, absorção e reflectividade infra-vermelha.

No presente trabalho estudamos a intensidade de espalhamento Raman, dispersão, forma e largura de linha de fonons óticos ativos no infra-vermelhos, em cristais sem centro de inversão, no caso o ZnO nas temperaturas de 77⁰K e 300⁰K. Neste tipo de cristais a radiação eletromagnética acopla-se fortemente com as excitações mecânicas transversais (fonons óticos transversais - TO), formando um modo acoplado de vibração conhecido como polaritons (K. Huang, Proceeding of the Royal Society of London, 208 A, 352 (1951)).

Através das mudanças de intensidade relativas dos fonons óticos transversais e longitudinais e dos polaritons, bem como das respectivas larguras de linha, obtemos informações so-

bre a intensidade e sobre o tensor de espalhamento Raman, coeficiente eletro-otico e decaimento de fonons oticos em outras excitações, assim como outros fenômenos dinâmicos da rede.

Devido a forte dependência do modo acoplado foton-fonon (polariton) com o ângulo de espalhamento, e a necessidade de medir-se a largura de linha intrínsica da excitação, fez-se necessário a utilização de um sistema otico de grande poder de resolução. Este sistema estava acoplado a um conjunto otico de posicionamento angular com 20 segundos de precisão. Tal arranjo instrumental otico possibilitou a realização de medidas com ângulos sólidos de espalhamento interno (dentro da amostra) da ordem de 5 a 7,5 minutos. Com isto a intensidade da luz espalhada reduziu-se a níveis não detectáveis com instrumentação convencional, sendo exigido a utilização de sistema de foton-contagem.

TEORIA

2.1 - POLARITON EM CRISTAIS ISOTRÔPICOS

Em cristais iônicos, vibrações óticas de grandes comprimentos de onda produzem na rede, fortes momentos oscilantes de dipolo. Se o modo de vibração é ativo no infravermelho (IV) (modo polar), poderá acoplar-se à radiação eletromagnética (E M). O acoplamento entre fonons ativos no IV e ftons ocorre próximo aos pontos de cruzamento das curvas de dispersão de fonons e ftons, o que acontece para pequenos vetores de onda \vec{q} (Figura 2.1 - 1). Os modos vibracionais do sistema acoplado ftons-fonons são chamados de *polaritons* [K1].

No presente capítulo examinaremos o efeito de acoplamento entre a radiação eletromagnética e fonons de grande comprimento de onda ativos no infravermelho. Como é de nosso interesse, daremos ênfase ao caso de cristais diatômicos de simetria hexagonal, tais como aquelas do tipo *wurtzite*.

Um tratamento quântico para a teoria da interação E M com um meio polarizável foi desenvolvida por Fano [F1] e por Hopfield [H1]. Born e Huang [B1] trataram classicamente o acoplamento das ondas E M com as vibrações da rede em cristais iônicos, nos quais a polarização origina-se do deslocamento relativo dos íons no fonon ótico transversal (TO).

O tratamento aqui proposto, é uma revisão da teoria clássica do polariton. Visamos, principalmente, estabelecer um entendimento de suas propriedades físicas, que proporcionem um

significado experimental para a medida do amortecimento do fonon TO dependente da frequência.

Discutimos primeiramente as propriedades físicas do polariton para cristais óticamente isotrópicos, tais como aqueles de estrutura cúbica *zincblende*. A teoria é então estendida para o caso de cristais uniaxiais, nos quais podem existir vários ramos de polaritons e suas dispersões dependem das direções de polarização e propagação no cristal.

A equação do movimento, para vibrações de grande comprimento da rede (\vec{q}) é dada por:

$$m \left[\ddot{\vec{u}} + \Gamma \dot{\vec{u}} + \omega_t^2 \vec{u} \right] = \vec{e}^* \vec{E} \quad (2.1-1)$$

onde m é a massa reduzida de uma cela unitária ($m = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$); \vec{u} é o deslocamento relativo dos íons na cela unitária ($\vec{u} = \vec{u}_+ - \vec{u}_-$); ω_t é a frequência do fonon ótico transversal (TO) de grande comprimento de onda; Γ é a constante fenomenológica de amortecimento, introduzida para se levar em conta a perda de energia através do decaimento anarmônico de fonons; \vec{e}^* é a carga dinâmica macroscópica do par de íons na cela unitária, em geral um tensor de segunda ordem; \vec{E} é um campo elétrico macroscópico. A carga efetiva \vec{e}^* é definida de maneira que o momento de dipolo por cela unitária seja dado por $\vec{e}^* \vec{u}$, e contenha todas as correções necessárias devidas ao efeito de campo elétrico local. A propagação da radiação E M é dada nesta aproximação, pelas equações de Maxwell para um meio não-condutor e não-magnético, e na ausência de carga livre:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (2.1-2)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.1-3)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} + (1/c) \dot{\vec{H}} = 0 \quad (2.1-4)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} - (1/c) \dot{\vec{D}} = 0 \quad (2.1-5)$$

Estas equações acoplam-se a equação (2.1-1) através do deslocamento \vec{D} :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}_e + 4\pi\vec{P}_L = \epsilon(\omega)\vec{E} \\ &= \epsilon_\infty \vec{E} + 4\pi\vec{P}_L \end{aligned} \quad (2.1-6)$$

onde $\vec{P}_L = N \vec{e}^* \vec{u}$.

Na equação (2.1-6) escrevemos \vec{D} separando as contribuições eletrônica (\vec{P}_e) e da rede (\vec{P}_L) para a polarização. ϵ_∞ é a constante dielétrica ótica do cristal para altas frequências, origina-se de processos eletrônicos nas frequências óticas bem acima da ressonância da rede. O valor ϵ_∞ é tomado como sendo o quadrado do índice de refração num intervalo de frequência não-dispersiva entre a energia eletrônica da banda proibida e a ressonância da rede.

Se a excitação é tomada como sendo harmônica no espaço e no tempo na forma $\exp[i(\vec{q} \cdot \vec{x} - \omega t)]$, teremos

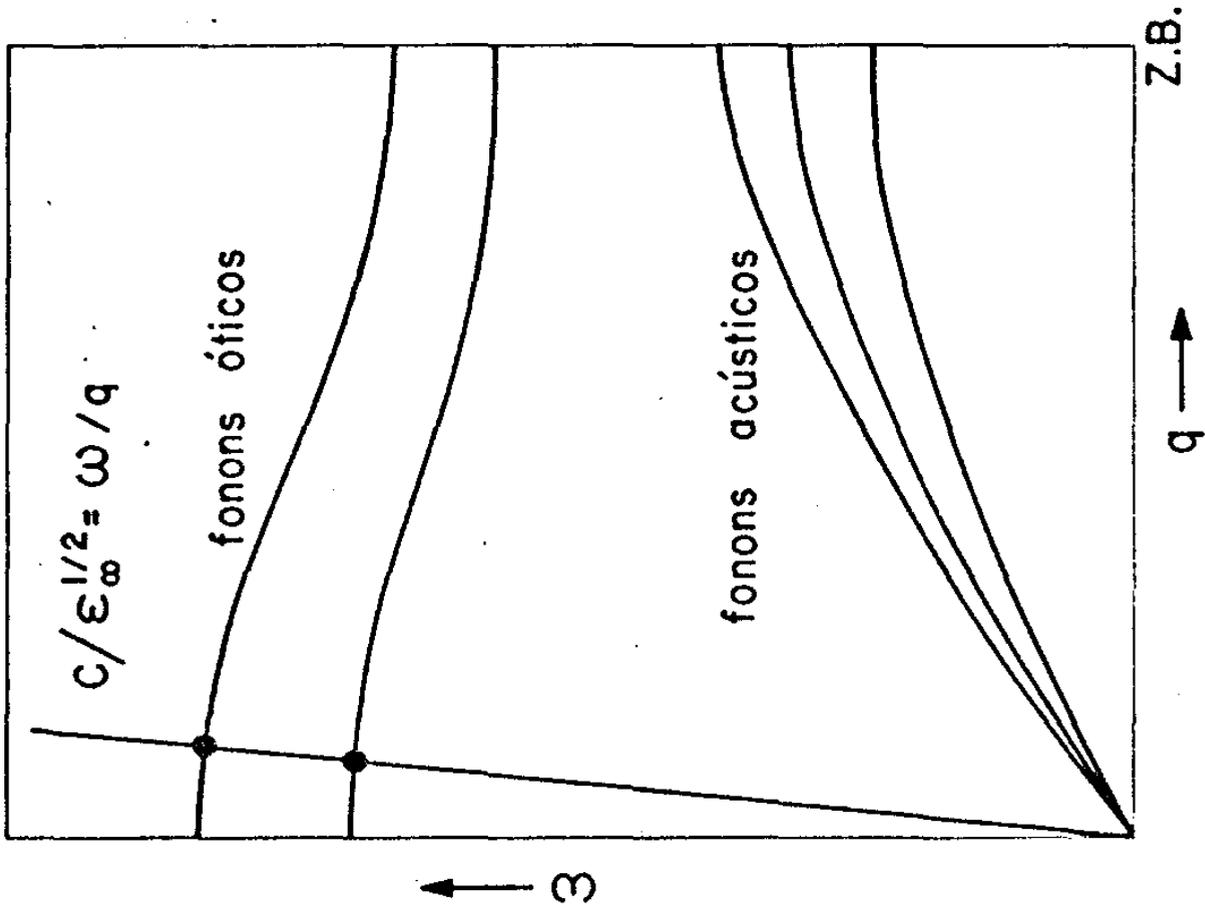
$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{x} - \omega t)] \quad (a)$$

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{x} - \omega t)] \quad (b) \quad (2.1-8)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{x} - \omega t)] \quad (c)$$

Figura (2.1-1)

Curvas de dispersão de fons e fonons - pontos de cruzamento das duas curvas.



equações algébricas envolvendo o vetor de onda \vec{q} . A solução pode ser separada em dois casos: uma é a solução longitudinal (fonon LO) com $(\vec{q} \parallel \vec{p} \parallel \vec{E}) \perp \vec{H}$; e a outra é a solução transversal (polaritons e fonons TO) com $\vec{q} \perp (\vec{p} \parallel \vec{E}) \perp \vec{H}$. O modo LO é não degenerado e o modo TO é duplamente degenerado, correspondendo as duas direções de polarização no plano perpendicular a \vec{q} .

A frequência ótica longitudinal (LO) é independente do vetor de onda \vec{q} próximo ao centro da Z.B., e é dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_L \omega_t^2}{[(\omega_t^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma]} = 0 \quad (2.1-9)$$

onde $\epsilon(\omega)$ é a constante dielétrica IV dependente da frequência e

$$\epsilon_L = \frac{4\pi N e^2}{m \omega_t^2} \quad (2.1-10)$$

é a contribuição da polarização da rede para a constante dielétrica estática. No limite de amortecimento Γ desprezível, a frequência ω_L é dada por

$$\omega_L^2 = \left(\frac{\epsilon_{\infty} + \epsilon_L}{\epsilon_{\infty}} \right) \omega_t^2 \quad (2.1-11)$$

Definimos a constante dielétrica para baixas frequências (estática) ϵ_0 como o limite de frequência zero de $\epsilon(\omega)$, ou seja,

$$\epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + \epsilon_L \quad (2.1-12)$$

Das equações (2.1-11) e (2.1-12) chegamos a:

$$\left(\frac{\omega_l}{\omega_t}\right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad (2.1-13)$$

primeiramente obtido por Lyddane, Sachs e Teller [L1].

Para a solução transversal obtemos a dependência do vetor de onda com a frequência, cuja relação de dispersão é:

$$\begin{aligned} c^2 q^2 &= \omega^2 \left[\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_L \omega_t^2}{(\omega_t^2 - \omega^2) i \omega \Gamma} \right] \\ &= \omega^2 \epsilon(\omega) \end{aligned} \quad (2.1-14)$$

A equação (2.1-14) é a relação de dispersão para o modo acoplado fóton-fonon. No limite quando $\Gamma \rightarrow 0$, as frequências dos modos polaritons são dadas por duas raízes da equação [B2]:

$$2\omega_{\pi\pm}^2 = \omega_l^2 + \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \pm \left[\left(\omega_l^2 + \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \right)^2 - 4 \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \omega_t^2 \right]^{1/2} \quad (2.1-15)$$

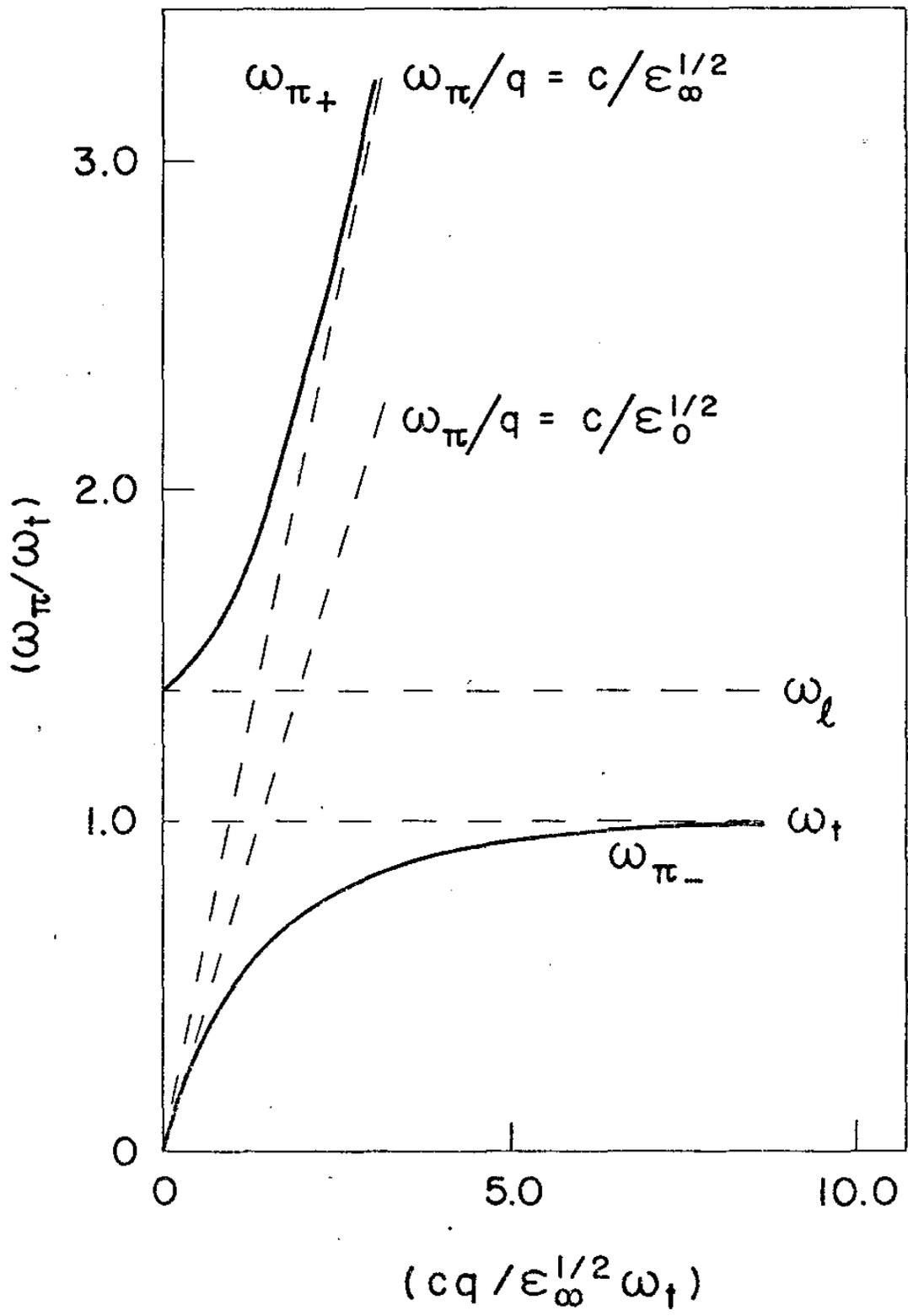
Os dois ramos da relação de dispersão para ω_\pm são representados na Figura 2.1-2, numa forma normalizada. Quando $\omega_{\pi-}$ tende para ω_t , o caráter de polariton aproxima-se daquele de *fonon TO puro*. Nestas condições, a energia vibracional é transportada pelas vibrações da rede. O ramo de alta frequência do polariton ($\omega_{\pi+}$) torna-se "foton puro" para frequências $\omega \gg \omega_t$, propagando-se em um meio de índice de refração $\epsilon_\infty^{1/2}$.

2.2 - DESLOCAMENTO ATÔMICO E CAMPO ELÉTRICO ASSOCIADO AO POLARITON

Usando a equação de movimento da rede (Equação 2.1-1)

Figura (2.1-2)

Os dois ramos da curva de dispersão do polariton, $\omega_{\pi+}$ e $\omega_{\pi-}$.



e as formas harmônicas assumidas para o campo elétrico e deslocamento, obtemos a seguinte relação

$$u_{\vec{T}}(\omega_{\pi}) = \frac{\bar{e}^*}{m} \frac{E_{\vec{T}}(\omega_{\pi})}{[(\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2) - i\omega_{\pi}\Gamma]} \quad (2.2-1)$$

dependente da frequência do polariton.

A média temporal da densidade de energia da radiação E M em um meio dielétrico opticamente isotrópico é dada por |P1|:

$$\langle W \rangle = \frac{c\epsilon(\omega_{\pi})^{1/2} \langle |\vec{E}_{\vec{T}}(\omega_{\pi})|^2 \rangle}{4\pi(\partial\omega/\partial q)} = \frac{V_p(\omega_{\pi})}{V_g(\omega_{\pi})} \frac{\epsilon(\omega_{\pi}) \langle |\vec{E}_{\vec{T}}(\omega_{\pi})|^2 \rangle}{4\pi} \quad (2.2-2)$$

onde $V_p(\omega_{\pi}) = c/\epsilon(\omega_{\pi})^{1/2}$ e $V_g(\omega_{\pi}) = (\partial\omega/\partial q)$ são respectivamente a velocidade de fase e de grupo da radiação E M. O fator $\epsilon(\omega_{\pi})V_p/V_g$ origina-se do acoplamento da radiação E M com o dipolo elétrico. Tal fator é maior que a unidade, consequentemente a intensidade de $\vec{E}_{\vec{T}}(\omega_{\pi})$ no meio dielétrico é menor do que a radiação E M no espaço livre.

A Equação (2.2-2) é válida na região onde a parte imaginária $\epsilon_2(\omega_{\pi})$ de $\epsilon(\omega_{\pi})$ é desprezível quando comparada com a parte real $\epsilon_1(\omega_{\pi})$. Na região onde $\epsilon_2(\omega_{\pi})$ é grande e a absorção significativa, a velocidade de grupo (V_g) perde seu significado. Como consequência a Equação (2.2-2) precisa ser substituída por

$$\langle W \rangle = \frac{V_p(\omega_{\pi})}{V_E(\omega_{\pi})} \frac{\eta^2(\omega_{\pi}) \langle |\vec{E}_{\vec{T}}(\omega_{\pi})|^2 \rangle}{4\pi} \quad (2.2-3)$$

onde η é a parte real do índice de refração complexo e $V_E(\omega_{\pi})$ é a velocidade de transporte de energia |B3|.

A densidade de energia também pode ser expressa como |B4|:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{V} \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\pi} \quad (2.2-4)$$

onde \bar{n}/V é o número médio de fons (ou polaritons) por unidade de volume. Consequentemente $\langle |\vec{E}_T(\omega_{\pi})|^2 \rangle$ por polariton por unidade de volume V , é dado por:

$$\langle |\vec{E}_T(\omega_{\pi})|^2 \rangle = \frac{4\pi\hbar}{V\epsilon(\omega_{\pi})} \frac{V_g(\omega_{\pi})}{V_p(\omega_{\pi})} \quad (2.2-5)$$

onde a absorção é desprezível.

A velocidade de grupo do polariton é facilmente obtida por diferenciação da relação de dispersão (Equação 2.1-14) com respeito a \vec{q} . No limite, quando $\Gamma \rightarrow 0$, $V_g(\omega_{\pi})$ é dado por

$$V_g(\omega_{\pi}) = \frac{\partial \omega_{\pi}}{\partial q} = V_p(\omega_{\pi}) \epsilon(\omega_{\pi}) \left[\epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_L \omega_t^4}{(\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2)^2} \right]^{-1} \quad (2.2-6)$$

Das Equações (2.2-5) e (2.2-6) obtemos:

$$\langle |\vec{E}_T(\omega_{\pi})|^2 \rangle = \frac{4\pi\hbar\omega_{\pi}}{V} \frac{(\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2)^2}{\epsilon_L \omega_t^2 + \epsilon_0 (\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2)^2} \quad (2.2-7)$$

Note que o sinal relativo de $\vec{u}_T(\omega_{\pi})$ e $\vec{E}_T(\omega_{\pi})$ depende do sinal de \vec{e}^* e de $(\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2)$.

Combinando as Equações (2.2-1) e (2.2-7), obtemos para a média quadrática do deslocamento relativo, $\langle |\vec{u}_T(\omega_{\pi})|^2 \rangle$, resultante da criação de um polariton, a seguinte expressão:

$$\langle |\vec{u}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{NmV\omega_t} \frac{\epsilon_L \omega_\pi \omega_t}{\epsilon_L \omega_t^2 + \epsilon_\infty (\omega_t^2 - \omega_\pi^2)} \quad (2.2-8)$$

Na ausência de acoplamento, a média quadrática do campo elétrico e do deslocamento atômico são dados por:

$$\langle |\vec{E}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle_{vac} = \frac{4\pi\hbar\omega_\pi}{V} \quad (2.2-9)$$

e

$$\langle |\vec{u}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle_{livre} = \frac{\hbar}{NVm\omega_t} \quad (2.2-10)$$

de modo que as Equações (2.2-7) e (2.2-8) podem ser escritas como:

$$\langle |\vec{E}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle = \langle |\vec{E}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle_{vac} \mathcal{S}_E(\omega_\pi) \quad (2.2-11)$$

e

$$\langle |\vec{u}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle = \langle |\vec{u}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle_{livre} \mathcal{S}_U(\omega_\pi) \quad (2.2-12)$$

onde

$$\mathcal{S}_E(\omega_\pi) = \frac{\omega_t^2 - \omega_\pi^2}{\epsilon_L \omega_t^2 + \epsilon_\infty (\omega_t^2 - \omega_\pi^2)^2} \quad (2.2-13)$$

$$\mathcal{S}_U(\omega_\pi) = \frac{\epsilon_L \omega_t \omega_\pi}{\epsilon_L \omega_t^2 + \epsilon_\infty (\omega_t^2 - \omega_\pi^2)^2} \quad (2.2-14)$$

são a *intensidade de interação* do foton e a *intensidade de interação* do fonon respectivamente $|B2, L2|$.

No limite quando $\omega_\pi \rightarrow \infty$, $\mathcal{S}_E(\omega_\pi \rightarrow \infty) = 1/\epsilon_\infty$ e

$\mathcal{S}_U(\omega_\pi \rightarrow \infty) = 0$, correspondente ao fato de que polaritons do ramo de alta frequência ($\omega_{\pi+}$) tornam-se *fotons puros*, amortecidos pelo fator $1/(\epsilon_\infty)^{1/2}$ devido a interação com excitações de dipolo eletrônico. No limite de baixa frequência, $\omega_\pi \rightarrow 0$, $\mathcal{S}_E(\omega_\pi \rightarrow 0) = 1/\epsilon_0$. Isto mostra que os polaritons do ramo inferior ($\omega_{\pi-}$) também tem comportamento de *fotons puros*, mas suas velocidades de fase são adicionalmente amortecidas pela interação de dipolo com o fonon ativo no IV. Quando $\omega_\pi = \omega_t$, $\mathcal{S}_E(\omega_t) = 0$ e $\mathcal{S}_U(\omega_t) = 1$, os polaritons correspondem a vibrações puramente mecânicas da rede (Figura 2.2-1).

A densidade de energia também pode ser expressa como a soma da densidade de energia das vibrações óticas e eletromagnéticas, i.e.,

$$\langle W \rangle = Nm\omega_0^2 \langle |\vec{u}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle + \frac{\epsilon_\infty \langle |\vec{E}_T(\omega_\pi)|^2 \rangle}{4\pi} \quad (2.2-15)$$

onde $m\omega_0^2 = m\omega_t^2 \bar{e}$ é a constante de mola do modo TO a $\vec{q} = 0$.

A expressão para a densidade de energia dos fonons LO a $\vec{q} = 0$ é, semelhantemente, dada por

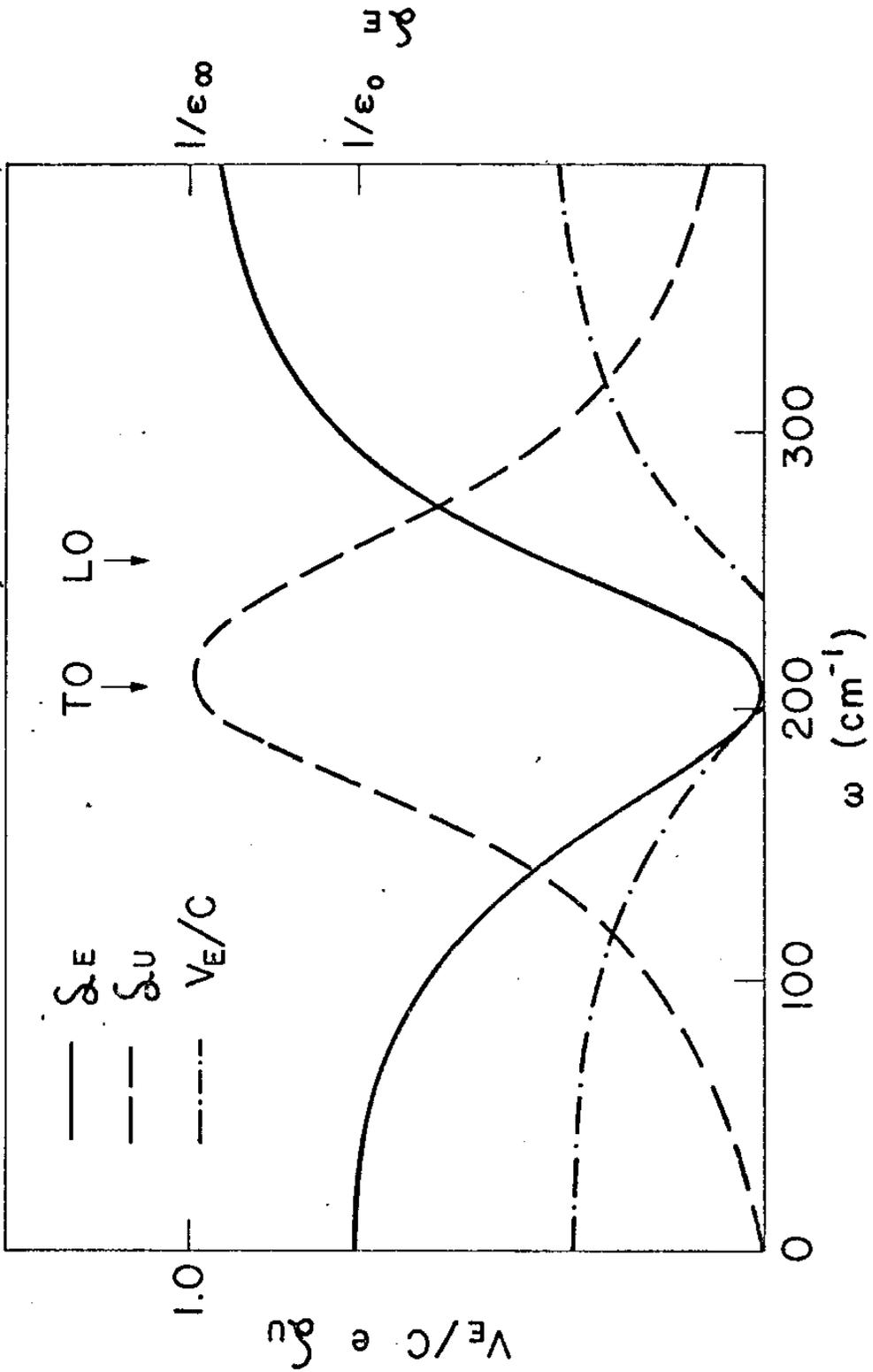
$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= Nm\omega_\ell^2 \langle |\vec{u}_L(\omega_\ell)|^2 \rangle \\ &= Nm\omega_t^2 \langle |\vec{u}_L(\omega_\ell)|^2 \rangle + Nm\Omega^2 \langle |\vec{u}_L(\omega_\pi)|^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.2-16)$$

onde $\Omega^2 = \epsilon_L \omega_t^2 / \epsilon_\infty$, e $m\Omega^2$ representa a contribuição da constante de mola do campo elétrico longitudinal macroscópico, $\vec{E}_L(\omega_\ell)$, o qual está associado aos fonons LO [B5].

$$\vec{E}(\omega_\ell) = -4\pi\vec{P}_L(\omega_\ell) = \frac{-4\pi N\bar{e}^* \vec{u}_L(\omega_\ell)}{\epsilon_\infty} \quad (2.2-17)$$

Figura (2.2-1)

$S_E(\omega_\pi)$, $S_U(\omega_\pi)$ e $V_E(\omega_\pi)$ para o ZnSe nas vizinhanças das frequências dos fonons óticos, ω_l e ω_t .



Partindo da Equação (2.2-17) e lembrando que $\Omega^2 = 4\pi N\tilde{e}^{*2}/m\epsilon_\infty$ a Equação (2.2-16) torna-se:

$$\langle W \rangle = Nm\omega_0^2 \langle |\vec{u}_L(\omega_\ell)|^2 \rangle + \frac{\epsilon_\infty \langle |\vec{E}_L(\omega_\ell)|^2 \rangle}{4\pi} \quad (2.2-18)$$

Comparando as Equações (2.2-15) e (2.2-18) observamos que polaritons de frequência $\omega_\pi = \omega_\ell$ e fonons LO ($\vec{q} = 0$), tem associados campos elétricos macroscópicos (transversal no caso de polaritons e longitudinal no caso de fonons LO) de magnitudes *iguais*.

2.3 - TENSOR ESPALHAMENTO RAMAN (TER) PARA POLARITONS E FONONS LO

A susceptibilidade $\chi_{\mu\nu}$ depende do campo elétrico, devido a não linearidade da resposta do cristal ao campo elétrico [B6]. Portanto, o campo elétrico macroscópico associado aos polaritons e aos fonons LO, bem como o deslocamento atômico, podem modular $\chi_{\mu\nu}$. A mudança de primeira ordem $\chi_{\mu\nu}^{(1)}(\vec{q})$ produzidas pelos polaritons e fonons LO podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\nu} &= \sum_{\sigma} \left[\frac{\partial \chi_{\mu\nu}}{\partial u_{\sigma}} \Big|_{E_T=0} u_{\sigma} + \frac{\partial \chi_{\mu\nu}}{\partial E_{\sigma}} \Big|_{u_T=0} E_{\sigma} \right] \\ &= \sum_{\sigma} \left[a_{\mu\nu\sigma} u_{\sigma} + b_{\mu\nu\sigma} E_{\sigma} \right] \end{aligned} \quad (2.3-1)$$

onde $a_{\mu\nu\sigma}$ e $b_{\mu\nu\sigma}$ são tensores de terceira ordem, e portanto nulos nos cristais centro-simétricos [N1]. Definimos $a_{\mu\nu\sigma}$ como sendo a susceptibilidade de deslocamento atômico e $b_{\mu\nu\sigma}$ como o tensor eletro-ótico, relacionado ao tensor susceptibilidade não-linear (GSH) $d_{\mu\nu\sigma}^{2\omega}$ [F2,K2]. No caso de $\omega \gg \omega_T$, a contribuição devida ao deslocamento relativo dos átomos pode ser desprezada, de modo que

$2d_{\mu\nu\sigma}^{2\omega}$ e $b_{\mu\nu\sigma}$ não diferem apreciavelmente (exceto nas frequências próximas da ressonância).

Usando as Equações (2.2-1), (2.2-11) e (2.3-1) podemos escrever o TER para polaritons do ramo inferior (baixa frequência) como:

$$\chi_{\mu\nu\sigma}^{(1)} = \sum_{\sigma} \left[a_{\mu\nu\sigma} + \frac{4\pi N\tilde{e}^*}{\epsilon_{\infty}} \left(\frac{\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2}{\Omega^2} \right) \right] \times u_T(\omega_t)_{\text{livre}} \mathcal{L}_u^{1/2}(\omega_{\pi}) \quad (2.3-2)$$

Para fonons TO (i.e., polaritons de frequência ω_t), não existe contribuição do campo elétrico macroscópico transversal e a Equação (2.3-1) torna-se:

$$\chi_{\mu\nu}^{(1)}(\omega_t) = \sum_{\sigma} a_{\mu\nu\sigma} \omega_{T\sigma}(\omega_t)_{\text{livre}} \quad (2.3-3)$$

O tensor espalhamento Raman (TER) para fonons LO é obtido usando-se a Equação (2.2-17)

$$\chi_{\mu\sigma}^{(1)}(\omega_{\ell}) = \sum_{\sigma} \left[a_{\mu\nu\sigma} - \frac{4\pi N\tilde{e}^*}{\epsilon_{\infty}} b_{\mu\nu\sigma} \right] u_{L\sigma}(\omega_{\ell})_{\text{livre}} \quad (2.3-4)$$

2.4 - POLARITONS EM CRISTAIS UNIAXIAIS

Uma teoria generalizada para polaritons em sistemas cristalinos de várias simetrias, foi desenvolvida por Born e Huang [B1]. Não é de interesse reproduzir este desenvolvimento, mas é de grande importância uma discussão qualitativa das propriedades físicas do polariton em cristais que tenham um eixo de simetria

(uniaxiais). A teoria da dispersão do polariton em um cristal uniaxial foi desenvolvida por Loudon [L3]. Este tratamento foi usado por Otaguro e outros [O1] para verificar a dispersão fonon-polariton para várias direções em LiIO_3 . A formulação aqui apresentada é aquela convencionalmente usada para descrever as propriedades óticas de um cristal uniaxial.

A equação de movimento para deslocamento de um fonon ao longo de um eixo cristalográfico principal é semelhante à Equação (2.1-1). Entretanto, para cada uma das direções principais, pode existir mais que um modo normal de vibração. O número total de modos normais de vibração, para um cristal que tenha N átomos por cela unitária, é $3N$ (uma vez que existem três graus de liberdade para cada um dos N átomos). Destes, três são modos acústicos, restando portanto $(3N - 3)$ modos óticos normais de vibração. Se o cristal não tem centro de inversão, alguns destes modos são ativos no IV e no espalhamento Raman. Os vetores de polarização de todos os modos ativos no IV, de uma dada simetria, estão ao longo de um dos eixos principais do tensor constante dielétrica [L4]. Consequentemente, para se estudar o acoplamento entre a radiação EM e o modo ótico de uma determinada simetria, é necessário levar-se em conta somente a componente do deslocamento atômico e do campo elétrico macroscópico ao longo da direção de polarização do modo ótico em consideração. Suponhamos que existam n modos ativos no IV e no espalhamento R, com seus vetores de polarização ao longo do μ -ésimo eixo principal. Então, a equação de movimento para o j -ésimo modo ótico de vibração de grande comprimento de onda, pode ser escrita como:

$$m_j(\ddot{\vec{u}}_j + \Gamma_j \dot{\vec{u}}_j + \omega_j^2 \vec{u}_j) = \vec{e}_j^* \vec{E}_\mu \quad (2.4-1)$$

onde \vec{u}_j é a amplitude vibracional do j - ésimο modo; ω_j é a frequência do fonon - j , $\vec{q} = 0$ (na ausência de acoplamento com o fóton); e m_j , \vec{e}_j^* , Γ_j são respectivamente a massa reduzida, carga macroscópica dinâmica efetiva e a constante de amortecimento, para o citado modo de vibração. \vec{E}_μ é a componente do campo macroscópico ao longo da direção μ de polarização do fonon. No caso de cristais uniaxiais, $\mu = 1$.

Usando o procedimento anterior, i.e., assumindo uma solução de onda harmônica do tipo $\exp[i(\vec{q} \cdot \vec{x} - \omega t)]$ para a equação de movimento e levando em conta a polarização da rede nas equações de Maxwell, a equação do campo elétrico macroscópico no sistema de coordenada do eixo principal é:

$$\left[\tilde{I} - \left(\frac{\omega}{c\vec{q}} \right)^2 \vec{\epsilon}(\omega) \right] \cdot \vec{E} - \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{E}) = 0 \quad (2.4-2)$$

onde \tilde{I} é o operador identidade, $\vec{\epsilon}(\omega)$ é a constante dielétrica, um tensor da segunda ordem dependente da frequência e \vec{q} é um vetor unitário na direção de propagação da onda. No sistema de coordenada do eixo principal, o tensor constante dielétrica é diagonal, e tem a forma

$$\vec{\epsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix}$$

onde $\epsilon_{\perp}(\omega)$ e $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ são respectivamente, as funções dielétricas dependentes da frequência, para os deslocamentos do campo elétrico

e do fonon perpendicular (ordinária) e paralelo (extraordinária) ao eixo \vec{c} do cristal. As funções dielétricas ordinárias e extraordinárias são:

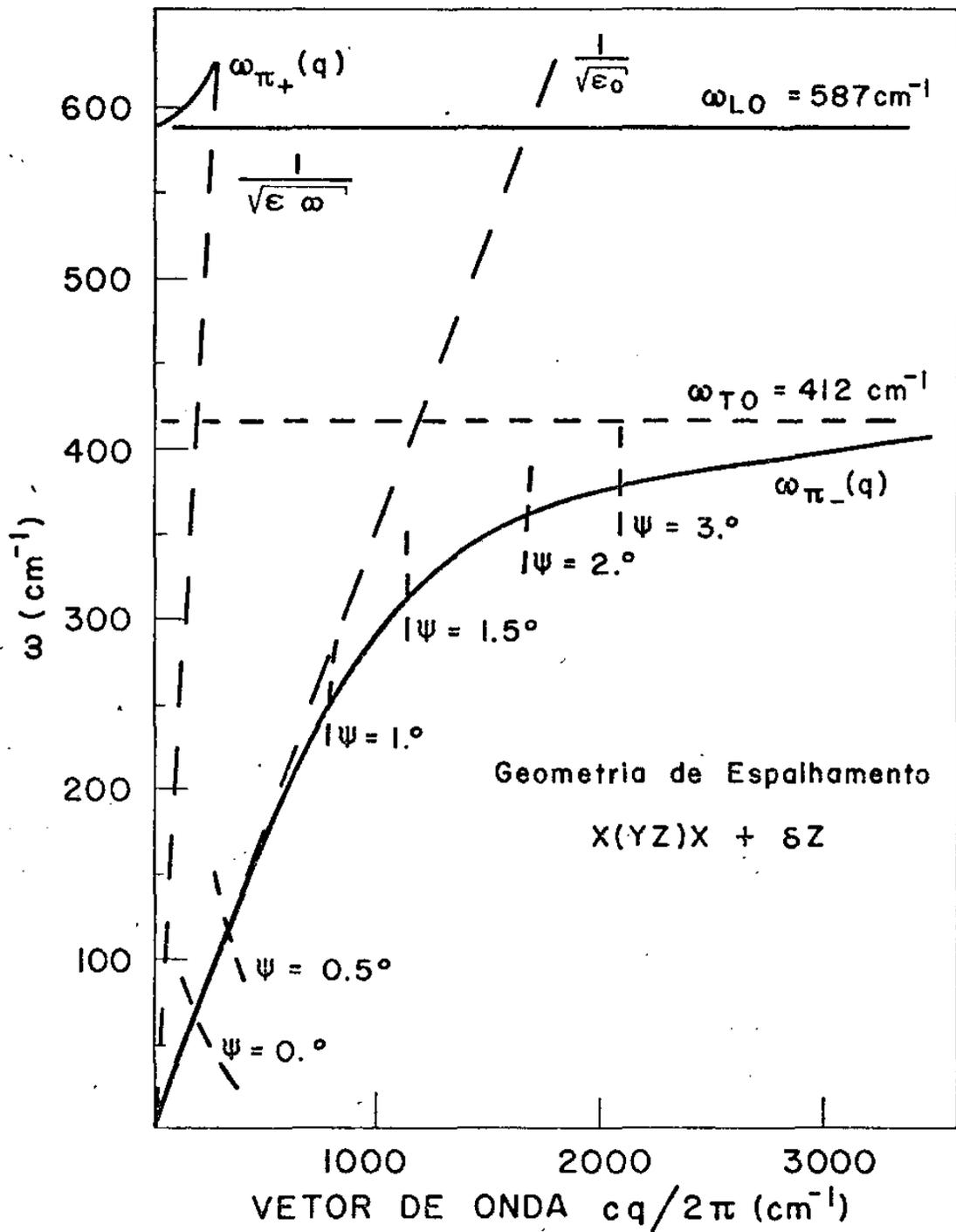
$$\begin{aligned} \text{ordinária} \quad : \quad \epsilon_{\perp}(\omega) &= \epsilon_{\perp}(\infty) + \sum_{j=1}^{n_{\perp}} \frac{\epsilon_{\perp j} \omega_{\perp j}^2}{(\omega_{\perp j}^2 - \omega^2)} \quad (a) \\ \text{extraordinária} \quad : \quad \epsilon_{\parallel}(\omega) &= \epsilon_{\parallel}(\infty) + \sum_{j=1}^{n_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\parallel j} \omega_{\parallel j}^2}{(\omega_{\parallel j}^2 - \omega^2)} \quad (b) \end{aligned} \quad (2.4-4)$$

A constante dielétrica de alta frequência $\epsilon_{\perp}(\infty)$ para a polarização ordinária ($\vec{E}_{\perp} \vec{c}$) e $\epsilon_{\parallel}(\infty)$ para a polarização extraordinária ($\vec{E}_{\parallel} \vec{c}$), são tomadas na região infravermelha não-dispersiva, bem acima da ressonância eletrônica. A contribuição do j -ésimo ramo da rede para a constante dielétrica estática é $\epsilon_{\perp j}$ para polarização ordinária e $\epsilon_{\parallel j}$ para polarização extraordinária. A frequência do fonon TO de cada ramo (grandes vetores de onda) é representada por $\omega_{\perp j}$ ou por $\omega_{\parallel j}$, para deslocamento perpendicular ou paralelo ao eixo \vec{c} do cristal, respectivamente.

A dispersão dos dois modos do fonon-polariton extraordinário do ZnO é ilustrado na Figura (2.4-1). Os intervalos de separação na banda de frequência, corresponde a valores negativos da função dielétrica, $\epsilon_{\parallel}(\omega)$. As frequências dos fonons LO são dados pelos zeros da função dielétrica, a qual também define a frequência a $\vec{q} = 0$ para cada ramo do polariton transversal. A constante dielétrica extraordinária estática é dada pela assíntota $\epsilon_{\parallel}(0)^{1/2}$ do ramo transversal inferior. A constante dielétrica extraordinária de alta frequência é obtida a partir da inclinação da assíntota -

Figura (2.4-1)

Curva de dispersão de polariton para um cristal óticamente isotrópico.



$\epsilon_{||}(\infty)^{1/2}$ do ramo superior. As curvas de dispersão para os ramos de fonons-polaritons ordinários são construídos de uma maneira semelhante.

Quando um polariton propaga-se em uma direção arbitrária num cristal uniaxial, sua dispersão em geral é dada por uma combinação das funções dielétricas ordinárias e extraordinárias. A condição para uma solução não trivial é que o determinante dos coeficientes seja igual a zero na Equação:

$$\begin{pmatrix} \alpha_x^2 - \left[1 - \frac{\epsilon_{\perp}(\omega)}{(cq)^2} \right] & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y^2 - \left[1 - \frac{\epsilon_{\perp}(\omega)}{(cq)^2} \right] & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z^2 - \left[1 - \frac{\epsilon_{||}(\omega)}{(cq)^2} \right] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (2.4-5)$$

onde $\alpha_x = \hat{q} \cdot \hat{x}$, $\alpha_y = \hat{q} \cdot \hat{y}$, $\alpha_z = \hat{q} \cdot \hat{z}$, são os cossenos diretores entre o vetor de onda \vec{q} e os eixos principais cristalográficos. No presente trabalho, é de nosso interesse polaritons localizados no plano (xz) do cristal ($\alpha_y = 0$). Isto nos leva a duas soluções independentes para a relação (2.4-5): (1) uma onda ordinária com campo \vec{E}_y perpendicular tanto ao eixo \hat{c} do cristal como ao vetor de onda \vec{q} e com dispersão dada por

$$\text{ordinária:} \quad (cq)^2 = \omega^2 \epsilon_{\perp}(\omega) \quad (2.4-6)$$

(2) uma onda *extraordinária generalizada*, com componentes de campo elétrico \vec{E}_x e \vec{E}_z , mas sem nenhuma orientação especial entre o cam

po elétrico ou vetor de onda e o eixo \hat{c} do cristal. Esta última excitação é chamada de *fonon-polariton oblíquo*, e sua relação de dispersão depende do ângulo α_z entre o vetor de onda \vec{q} e o eixo \hat{c} do cristal, na seguinte forma:

$$(cq)^2 = \omega^2 \epsilon_{\alpha z}(\omega) \quad (2.4-7)$$

onde

$$\frac{1}{\epsilon_{\alpha z}} = \frac{\cos^2 \alpha_z}{\epsilon_{\perp}(\omega)} + \frac{\sin^2 \alpha_z}{\epsilon_{\parallel}(\omega)}$$

Esta é a forma usual para a função dielétrica elipsoidal, comumente usada para descrever a propagação de raios generalizados em cristais uniaxiais. O eixo principal do elipsóide depende da frequência como resultado das interações com a rede.

2.5 TEORIA DA INTENSIDADE DE ESPALHAMENTO RAMAN

Nesta seção, descreveremos concisamente um tratamento quântico do espalhamento Raman (R). Nosso objetivo é obter informações a respeito da intensidade do espalhamento Raman. No presente trabalho seguiremos o tratamento desenvolvido por Loudon [L5]. Neste desenvolvimento as interações foton-eletron e eletron-fonon são estudadas simultaneamente por intermédio de uma teoria de perturbação de terceira ordem. O sistema considerado tem fons, fons e portadores, e seu Hamiltoniano não perturbado é dada por:

$$H_0 = H_E + H_L + H_Z \quad (2.5-1)$$

onde os índices E, L e R se referem aos portadores, rede (fonons) e radiação E M, respectivamente. O estado fundamental de H_E consiste de uma banda de valência completa e a banda de condução vazia. Assume-se que a energia térmica dos elétrons $k_B T$ é muito menor do que a energia da banda intrínseca E_g do cristal. Os estados excitados de H_E consistem de estados de pares elétron-buraco livres $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ etc.. α e β representam os números da banda, bem como os vetores de onda dos estados de elétrons na banda de condução e o estado do buraco na banda de valência. No processo de espalhamento R, os estados eletrônicos inicial e final são idênticos e por simplicidade tomaremos como o estado fundamental $|0\rangle$.

Se o cristal está em equilíbrio térmico a $T^0 K$, existem $\bar{n}(\omega_q)$ fonons óticos termicamente excitados de energia $\hbar\omega_q$ presentes no estado inicial, onde \bar{n} é o fator de Bose-Einstein. Para espalhamento R Stokes, o estado final depois do evento de espalhamento, tem $(\bar{n} + 1)$ fonons de vetor de onda \vec{q} e frequência ω_q . Portanto, os auto-estados de H_L envolvidos no processo de espalhamento R Stokes são $|\bar{n}\rangle$ e $|\bar{n}+1\rangle$.

Tomamos o estado inicial do Hamiltoniano do foton H_R como sendo o estado com \bar{n}_i ftons de vetor de onda \vec{k}_i e frequência ω_i . O estado final para o espalhamento R Stokes tem $(\bar{n} - 1)$ ftons de (k_i, ω_i) e um fton espalhado (\vec{k}_s, ω_s) .

O Hamiltoniano de interação é a soma da interação elétron-foton (H_{ER}) [H2] e interação elétron-fonon (H_{EL} e H'_{EL}):

$$H_I = H_{ER} + H_{EL} + H'_{EL} \quad (2.5-2)$$

A interação elétron-fonon apresentada como H_{EL} , representa o espalhamento devido ao deslocamento atômico, na teoria clássica

sica, e se faz presente tanto no espalhamento de fonons TO como LO. O segundo termo da interação eletron-fonon, é responsável pelo espalhamento correspondente a contribuição eletro-ótica na teoria clássica, e está presente para fonons LO e polaritons. H_{EL} depende linearmente dos deslocamentos relativos sub-rede $|W|$. H_{EL}^i é a energia de interação de eletrons e fonons via campo elétrico macroscópico associado aos fonons LO, sendo nula para fonons TO ou para fonons óticos inativos no IV $|E|$. Para pequenos valores de \vec{q} envolvidos no processo de espalhamento R, H_{EL}^i é uma função que varia suavemente com a posição, em distâncias comparáveis com a constante de rede. No limite quando $\vec{q} = 0$, H_{EL}^i é independente da posição $|M|$.

Usando a teoria de perturbação de terceira ordem dependente do tempo, temos que a probabilidade de espalhamento por unidade de tempo, por unidade de ângulo sólido, por unidade de intervalo de frequência ω_s é

$$\frac{d^2 w}{d\omega_s d\Omega} = \frac{e^4 \bar{n}_i (\bar{n}(\omega_t) + 1) \omega_s}{\hbar^3 m^4 \epsilon_\infty^2 a^2 m N \omega_i \omega_t} \left| \sum_\lambda \bar{d}_\lambda R_{is}^\lambda \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_t) \quad (2.5-3)$$

onde

$$\begin{aligned} R_{is}^\lambda = & \frac{1}{V} \sum_{\alpha\beta} \frac{P_{o\beta}^s P_{\beta\alpha}^i \Xi_{\alpha o}^\lambda}{(\omega_\beta + \omega_o - \omega_i)(\omega_\alpha + \omega_o)} + \frac{P_{o\beta}^i P_{\beta\alpha}^s \Xi_{\alpha o}^\lambda}{(\omega_\beta + \omega_o + \omega_s)(\omega_\alpha + \omega_o)} + \\ & + \frac{P_{o\beta}^s \Xi_{\beta\alpha}^\lambda P_{\alpha o}^i}{(\omega_\beta + \omega_o - \omega_i)(\omega_\alpha - \omega_i)} + \frac{P_{o\beta}^i \Xi_{\beta\alpha}^\lambda P_{\alpha o}^s}{(\omega_\beta + \omega_o + \omega_s)(\omega_\alpha + \omega_s)} + \\ & + \frac{\Xi_{o\beta}^\lambda P_{\beta\alpha}^s P_{\alpha o}^i}{(\omega_\beta + \omega_s - \omega_i)(\omega_\alpha - \omega_i)} + \frac{\Xi_{o\beta}^\lambda P_{\beta\alpha}^i P_{\alpha o}^s}{(\omega_\beta + \omega_s - \omega_i)(\omega_\alpha + \omega_s)} \end{aligned} \quad (2.5-4)$$

Os índices i e s indicam respectivamente as componentes ao longo das direções de polarização \bar{e}_i e \bar{e}_s , do foton incidente e espalhado, e λ a polarização do fonon criado. O elemento TER, R_{is}^λ , envolve dois elementos de matriz do momentum do eletron e um elemento de matriz do potencial de deformação avaliado entre estados intermediários do par eletron-buraco.

Para um cristal de comprimento L e seção de área A na região de incidência do feixe, a eficiência de espalhamento para o fonon TO é

$$S_{TO}^i(\omega_s) = \frac{\epsilon_\infty^{1/2}}{A\bar{n}_i\hbar\omega_i c} V\hbar\omega_s t \frac{d^2w}{d\omega_s d\Omega}$$

$$= \frac{e^4(\bar{n}(\omega_t)+1)}{\hbar^3 m^4 a^2 c^4 m N \omega_t \omega_i} \left| \sum_{\lambda} \bar{d}_{\lambda} R_{is}^{\lambda} \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_t) \quad (2.5-5)$$

Loudon, define a eficiência de espalhamento Raman integrada num ângulo sólido e na frequência em termos do número de ftons. No presente desenvolvimento definimos a eficiência de espalhamento em termos da potência da radiação E M, o que introduz um fator (ω_s/ω_i) a menos. Isto foi feito visando uma comparação com a teoria clássica, usada durante grande parte da tese. Devemos notar que, com respeito ao cálculo numérico a diferença é desprezível, de modo que aproximamos ω_s/ω_i para a unidade.

Para o fonon LO, a contribuição devida somente a H_{EL} é

$$S_{H_{EL}}^i(\omega_s) = \frac{e^6(\bar{n}(\omega_\ell)+1)\pi L\omega_\ell\omega_s^2}{\hbar^3 m^6 c^4 \omega_i} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

$$\times \left| \sum_{\lambda} \bar{q}_{\lambda} P_{is}^{\lambda}(-\omega_i, \omega_s, \omega_\ell) \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_\ell) \quad (2.5-6)$$

onde \bar{q} é o vetor de onda unitário na direção do vetor de onda do

fonon LO e P_{is}^λ é dado por:

$$P_{is}^\lambda = \frac{1}{V} \sum_{\alpha \neq \beta} \left[\frac{P_{\alpha\beta}^s P_{\beta\alpha}^i P_{\alpha\alpha}^q}{(\omega_\beta + \omega_\ell - \omega_i)(\omega_\alpha + \omega_\ell)\omega_\alpha} + 5 \text{ termos semelhantes} \right] \quad (2.5-7)$$

podendo ser relacionado ao coeficiente eletro-ótico $Z_{\lambda\mu k}$ pela equação:

$$Z_{\lambda\mu k} = -i \frac{4\pi e^3}{m^3 \omega_i^2 h \epsilon_\infty^2} P_{\mu\lambda}^k(-\omega_i, \omega_i, 0) \quad (2.5-8)$$

Particularmente, na geometria usada nesta experiência, a luz incidente estava dirigida ao longo do eixo x e polarizada ao longo do eixo y , i.e., $k_i^\rightarrow \parallel \hat{x}$ e $\hat{e}_i \parallel \hat{y}$. A radiação espalhada era observada ao longo da direção x e polarizada na direção z , i.e., $k_s^\rightarrow \parallel \hat{x}$ e $\hat{e}_s \parallel \hat{z}$. Na notação simbólica introduzida por Damen e colaboradores [D1], esta geometria é representada por $x(y,z)x$ correspondendo a $k_i^\rightarrow(\hat{e}_i, \hat{e}_s)k_s^\rightarrow$. Da tabela de Loudon [L5], encontramos que a polarização do vetor do fonon \underline{d} é paralela ao eixo y para o caso do cristal uniaxial.

Neste caso, e desprezando a diferença entre ω_i e ω_s a Equação (2.5-5) torna-se:

$$S'_{TO}(\omega_s) \cong \frac{e^4 (\bar{n}(\omega_t) + 1) L}{\hbar^3 m^4 a^2 c^4 m N \omega_t} \left| R_{yz}^y \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_t) \quad (2.5-9)$$

Para espalhamento devido ao fonon LO, onde H_{EL} e H'_{EL} contribuem para o espalhamento, teremos

$$S'_{LO}(\omega_s) \cong \frac{\hbar \omega_\ell (\bar{n}(\omega_\ell) + 1) L}{4\pi c^4} \left| \frac{c^2}{\hbar^2 \omega_\ell m^2 a} \frac{2\pi}{N\bar{m}} \right|^{1/2} R_{yz}^y - \frac{\omega_i^2 \epsilon_0^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \left| Z_{yzy} \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_\ell) \quad (2.5-10)$$

Expressões semi-clássicas correspondentes são dadas por [U1]

$$S_{TO}'(\omega_s) = \frac{(\bar{n}(\omega_t)+1)\hbar L}{2\bar{m}N\omega_t} \left(\frac{\omega_{st}}{c}\right)^4 |a_{yzy}|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_t) \quad (2.5-11)$$

$$S_{LO}'(\omega_s) = \frac{(\bar{n}(\omega_\ell)+1)\hbar L}{2mN\omega_\ell} \left(\frac{\omega_{s\ell}}{c}\right)^4 \left| a_{yzy} - \frac{4\pi N\bar{e}^*}{\epsilon_\infty} b_{yzy} \right|^2 \times \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_\ell) \quad (2.5-12)$$

$$S_{\pi}'(\omega_s) = \frac{(\bar{n}(\omega_\pi)+1)\hbar L}{mN\omega_t} \left(\frac{\omega_{s\pi}}{c}\right)^4 \left| a_{yzy} + \frac{4\pi N\bar{e}^*}{\epsilon_\infty} b_{yzy} \right|^2 \times \mathcal{L}_U(\omega_\pi) \delta(\omega - \omega_i + \omega_\pi) \quad (2.5-13)$$

onde $\omega_{st} = \omega_i - \omega_t$; $\omega_{s\ell} = \omega_i - \omega_\ell$; $\omega_{s\pi} = \omega_i - \omega_\pi$; de modo que a relação entre o tensor susceptibilidade de deslocamento atômico clássico e o TER quântico é dado por

$$a_{\mu\alpha\lambda} = \pm \frac{\bar{e}^{*2}}{\hbar^2 m^2 a \omega_i^2} R_{\mu\alpha}^\lambda \quad (2.5-14)$$

onde desprezamos a diferença entre ω_i e ω_s .

Uma vez que as frequências dos fonons TO e LO são independentes de \vec{q} , i.e., são independentes do ângulo de espalhamento θ , a eficiência de espalhamento R integrada S_{TO} e S_{LO} são obtidas imediatamente das Equações (2.5-11) e (2.5-12) por integração sobre Ω e ω_s :

$$S_{TO} = \frac{(\bar{n}(\omega_t)+1)\hbar L}{2 m N \omega_t} \left(\frac{\omega_{st}}{c}\right)^4 |a|^2 \Delta \Omega \Delta \omega_s \quad (2.5-15)$$

$$S_{LO} = \frac{(\bar{n}(\omega_\ell) + 1)\hbar L}{2m N \omega_\ell} \left(\frac{\omega_s \ell}{c} \right)^4$$

$$\times \left| a - \frac{4\pi N \bar{e}^* b}{\epsilon_\infty} \right|^2 \Delta \Omega \Delta \omega_s \quad (2.5-16)$$

onde $\Delta \Omega$ é um pequeno ângulo sólido no qual a radiação espalhada é coletada e $\Delta \omega_s$ é a resolução do espectrômetro. Os índices de a e b não foram incluídos por simplicidade.

Se o ângulo sólido de coleção $\Delta \Omega$ (ângulo de aceitação do espectrômetro) é suficientemente pequeno, de modo que $\omega_{\pi-}$ não varia significativamente com o ângulo sólido, obtemos para a eficiência de espalhamento Raman integrada para polaritons:

$$S_\pi = \frac{(\bar{n}(\omega_\pi) + 1)\hbar L}{m N \omega_t} \left(\frac{\omega_s t}{c} \right)^4 \left| a + \frac{4\pi N \bar{e}^* b}{\epsilon_\infty} \frac{(\omega_t^2 - \omega_\pi^2)}{\Omega_p^2} \right|^2$$

$$\times \mathcal{S}_u(\omega_\pi) \Delta \Omega \Delta \omega_s \quad (2.5-17)$$

Tal aproximação é perfeitamente compatível com a experiência.

A razão entre a intensidade de espalhamento R do polariton e do fonon TO (I_π/I_{TO}) é dada por:

$$\frac{I_\pi}{I_{TO}} = \frac{I_0 S_\pi}{I_0 S_{TO}}$$

$$= F_\pi \left| 1 + \frac{4\pi N \bar{e}^* b}{\epsilon_\infty} \frac{a}{\Omega_p^2} \frac{(\omega_t^2 - \omega_\pi^2)^2}{\Omega_p^2} \right| \mathcal{S}_u(\omega_\pi) \quad (2.5-18)$$

onde

$$F_\pi = \left(\frac{\omega_i - \omega_\pi}{\omega_i - \omega_t} \right)^4 \frac{\bar{n}(\omega_\pi) + 1}{\bar{n}(\omega_t) + 1}$$

Verificamos que o sinal da razão (I_{π}/I_{T0}) é essencialmente determinado pelo sinal e valor de e^*b/a . Fazendo $\gamma \equiv \frac{4\pi N e^* b}{\epsilon_{\infty} a} = \frac{\chi^{(1)}(\vec{E})}{\chi^{(1)}(\vec{u})}$ e usando as Equações (2.5-15) e (2.5-16) obtemos em termos de I_{L0}/I_{T0} para γ , os valores:

$$\gamma_{\pm} = 1 \pm \left[(I_{L0}/I_{T0})/F_{\ell} \right]^{1/2} \quad (2.5-19)$$

onde

$$F_{\ell} = \left(\frac{\omega_i - \omega_{\ell}}{\omega_i - \omega_t} \right)^4 \left(\frac{\omega_t}{\omega_{\ell}} \right)^4 \frac{\bar{n}(\omega_{\ell}) + 1}{\bar{n}(\omega_t) + 1}$$

Lembramos que \bar{n} é o número de ocupação dado pela teoria de Bose-Einstein.

Se γ é positivo, as contribuições do deslocamento atômico, $\chi^{(1)}_{(\vec{u})}$ e eletro-ótico $\chi^{(1)}_{(\vec{E})}$, tem sinais opostos em ω_{ℓ} , e a razão (I_{L0}/I_{T0}) depende da diferença dos valores das duas contribuições. Se γ é negativo, as duas contribuições tem o mesmo sinal em ω_{ℓ} e adicionam-se para produzir intensidades de espalhamento de fonon L0 maior do que para fonons T0.

Quando $|(I_{L0}/I_{T0})/F_{\ell}|$ é maior do que a unidade, um dos dois valores (γ_+) é positivo e o outro (γ_-) é negativo. Para o valor positivo de γ , (I_{π}/I_{T0}) cresce (apesar do fator $\mathcal{Q}_u(\omega_{\pi})$) quando ω_{π} decresce a partir de ω_t , i.e., quando o ângulo de espalhamento torna-se menor. Por outro lado, para valor negativo de γ , (I_{π}/I_{T0}) decresce quando ω_{π} decresce, podendo mesmo anular-se. Assim através de medidas da razão (I_{π}/I_{T0}) para diferentes ω_{π} e da observação da variação de $|1 + \gamma(\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2)/\Omega_p^2|^2$, podemos decidir qual valor de γ é aplicável.

Quando $|(I_{LO}/I_{TO})/F_{\ell}|$ é menor que a unidade, ambos γ_+ e γ_- são positivos e caem entre zero e dois; conseqüentemente $|1 + \gamma(\omega_t^2 - \omega_{\pi}^2)/\Omega_p^2|^2$ crescerá quando ω_{π} decresce. Neste caso é exigido maior cuidado nas medidas da razão (I_{π}/I_{TO}) como função de ω_{π} , visando uma escolha correta entre γ_+ e γ_- .

Desta maneira, combinando os valores de (I_{LO}/I_{TO}) e a variação de $I_{\pi}(\omega_{\pi})$ com ω_{π} , podemos determinar tanto os sinais relativos quanto os valores relativos de $\underline{e^*b}$ e \underline{a} . O valor de $\underline{e^*}$ pode ser obtido a partir das medidas de vibração infravermelha da rede, embora seu sinal não possa ser determinado experimentalmente. Quando o coeficiente eletro-óptico \underline{b} , relacionado ao coeficiente de GSH- $d^{2\omega}$ e $\underline{e^*}$ são conhecidos, podemos determinar o valor de \underline{a} .

2.6 AMORTECIMENTO DO FONON-POLARITON

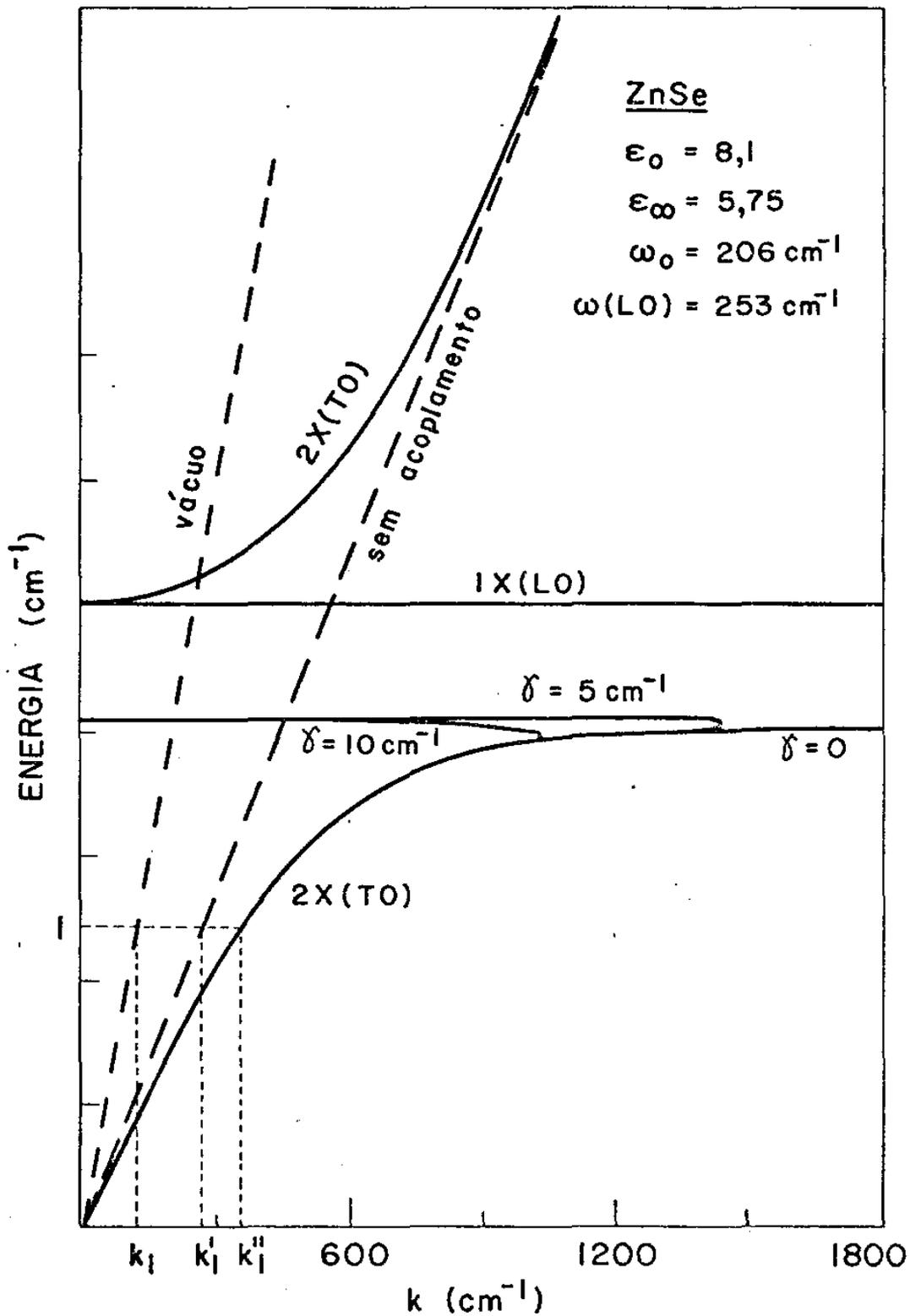
A teoria de espalhamento Raman por polariton foi primeiramente discutida por Loudon [L2]. Na maioria das discussões apresentadas era ignorado o efeito de amortecimento do polariton. Nesta aproximação obtém-se uma linha de largura zero, i.e., a radiação que deixa o cristal contém componente espectral em $\omega_{\pm}(\vec{q})$, onde $\omega(\vec{q})$ é a frequência do polariton, apropriada para o ângulo de espalhamento examinado. Nos cristais reais, o movimento da rede é amortecido, por efeitos anarmônicos (decaimento, espalhamento) ou por imperfeições do cristal. O tempo da vida finito do fonon TO causa um alargamento em frequência na distribuição espectral da luz espalhada e também um deslocamento na posição do centro da linha Raman. Fazendo $\Gamma = 0$ na Equação (2.1-14), i.e., desprezando o amortecimento, obtemos as curvas de dispersão calculadas com parâmetros apropriados, apresenta -

das na Figura (2.1-2). Se levamos em conta o amortecimento na relação de dispersão, obtemos as curvas de dispersão para os parâmetros relativos ao ZnSe, apresentadas na Figura (2.6-1) [N2].

O procedimento descrito apresenta três sérias deficiências. Em primeiro lugar o ramo inferior mostrado na Figura (2.6-1) apresenta uma anomalia quando o número de onda q é igual ao valor q_c . Deste modo, não é possível obter-se uma descrição de espalhamento Raman a grandes ângulos para fonons-TO usando este tratamento. Isto levou alguns a usarem diferentes teorias para descrever espalhamento Raman a grandes ângulos no regime polariton. A existência deste retorno levou Punthoff e colaboradores [P2] a sugerir a mudança qualitativa dos modos normais quando q passa por q_c , embora tenha verificado que a intensidade de espalhamento varia suavemente com o ângulo neste regime. Outra dificuldade é que, quando o amortecimento é grande, q_c torna-se pequeno e a ângulos de espalhamento muito pequeno a curva de dispersão da Figura (2.6-1) apresenta um retorno não observado experimentalmente. Como consequência, em terceiro lugar para $q < q_c$, a Figura (2.6-1) indica a presença de três partes distintas da curva de dispersão. Isto sugere a possibilidade de ser detetada a parte intermediária no espectro de espalhamento. Tal evidência não foi verificada até agora [N3]. As discrepâncias apresentadas na Figura (2.6-1) originam-se não pela aplicação da teoria fenomenológica do amortecimento, mas sim, por uma transferência não muito cuidadosa da equação de dispersão do espectro IV para descrição do efeito Raman. Lembramos que, a partir dos experimentos de infra-vermelho, verifica-se que a parte real do índice de refração (n) é proporcional a parte real do vetor de onda, enquanto que o coeficiente de absorção (parte imaginária de n) é proporcional a parte imaginária do vetor de onda (amortecimento espacial [B7]). Para

Figura (2.6-1)

Curvas de dispersão de polaritons para o ZnSe com $\Gamma = 0, \Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$
e $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$.



assumirmos um modelo semelhante para a dispersão Raman, admitimos que a frequência (ω) também deve ser uma quantidade complexa. Nesta aproximação o amortecimento seria representado pela parte imaginária da frequência (amortecimento temporal [B7]).

Quando admitimos o modelo de amortecimento temporal para espalhamento Raman espontâneo, não é previsto o valor limite, nem retornos nem ramos adicionais de polaritons. A situação é totalmente alterada se consideramos o amortecimento puramente espacial, embora o conceito de amortecimento espacial esteja em completo acordo com as experiências de Infra-Vermelho. [C1].

O amortecimento anarmônico do fonon pode em princípio ser descrito como a razão do decaimento ou o inverso do tempo de vida da densidade de energia do fonon. Se a anarmocidade é uma pequena perturbação na energia do fonon, o efeito anarmônico na curva de dispersão do polariton pode ser dada pela auto-energia do fonon $\chi(\omega)$, onde:

$$\chi(\omega) = \Delta(\omega) + i\Gamma(\omega) \quad (2.6-1)$$

A parte real $\Delta(\omega)$ é um deslocamento na energia do fonon, em relação ao fonon de mesmo vetor de onda na ausência de anarmonicidade. Para o cristal estudado neste trabalho, o valor do deslocamento na frequência $\Delta(\omega)$ é excessivamente pequeno para ser medido com as incertezas experimentais do ângulo do espalhamento Raman a pequenos ângulos. A função de amortecimento do fonon $\Gamma(\omega)$ é o amortecimento anarmônico associado ao fonon do mesmo vetor de onda \vec{q} . O amortecimento do fonon está relacionado ao alargamento ou a uma largura finita da curva da dispersão. $\Gamma(\omega)$ pode ser verificada a

partir da largura intrínseca do espectro Stokes do polariton [B8]. A dependência da função do amortecimento com a frequência e temperatura para o decaimento anarmônico de fonon TO de frequência ω em dois outros ramos de fonons inferiores de frequência ω_{a1} e ω_{a2} é dada por [C2].

$$\Gamma(\omega) = \gamma_0 [\bar{n}(\omega_{a1}) + \bar{n}(\omega_{a2}) + 1] \delta(\omega - \omega_{a1} - \omega_{a2}) \quad (2.6-2)$$

onde γ_0 é o limite à temperatura zero, o qual é proporcional ao elemento de matriz da interação anarmônica, e \bar{n} a densidade de estados.

No processo anarmônico, tanto a energia como o vetor de onda se conservam, ou

$$\omega = \omega_{a1} + \omega_{a2} \quad (a)$$

$$\vec{q} = \vec{q}_{a1} + \vec{q}_{a2} \quad (b)$$

(2.6-3)

Uma vez que o polariton de frequência ω_π está essencialmente no centro da zona de Brillouin ($\vec{q} = 0$), os dois fonons produzidos por decaimento anarmônico precisam ter vetores de onda opostos para conservarem o vetor de onda total. O amortecimento anarmônico $\Gamma(\omega)$, é mais pronunciado quando existe uma grande densidade final de estados de fonons, tal como ocorre nos pontos críticos para ramos acústicos nos limites da Zona de Brillouin. Um pico no amortecimento dependente da frequência do polariton, pode ser usado para localizar pontos críticos na densidade de estados a dois fonons.

O amortecimento $\Gamma_\pi(\omega_\pi)$ de um polariton de frequência ω_π é uma medida da razão de perda de sua energia devido a espalhamento e decaimento anarmônico. Suponhamos que a componente Stokes

espalhada é medida num intervalo infinitesimal de ângulo de espalhamento, de modo que o espectro obtido corresponde a um único valor do vetor de onda \vec{q} do polariton, e que a resolução do espectrômetro é suficientemente grande. Nestas condições a meia largura da linha Stokes do polariton pode ser relacionada de uma maneira simples, ao amortecimento do polariton na frequência de pico do espectro. Desde que o amortecimento do polariton ocorra devido ao decaimento anarmônico do fonon TO, a função de amortecimento do fonon $\Gamma(\omega)$ pode ser calculada a partir da largura de linha Stokes intrínseca do polariton $\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})$ [L6], como segue:

$$\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi}) = \mathcal{L}(\omega_{\pi}) \Gamma(\omega_{\pi}) \quad (2.6-4)$$

Esta correspondência entre o amortecimento do fonon TO e o amortecimento do polariton é válida para valores da frequência do polariton e amortecimento do fonon tal que $\omega_{\pi} \Gamma_{\omega}$ seja muito menor do que $\omega_{TO} \Omega_p$ onde Ω_p é a frequência de plasma da rede. No limite de grande amortecimento do fonon, a relação entre amortecimento do polariton e amortecimento do fonon TO é muito complicada.

Neste trabalho, nos preocupamos somente com cristais nos quais a anarmonicidade é uma pequena perturbação na energia potencial da rede. A função de amortecimento $\Gamma(\omega_{\pi})$ é assim determinada a partir da largura de linha Stokes do polariton.

A Equação (2.5-17) é aplicada ao caso de um polariton não amortecido. Por esta razão, a forma de linha Stokes contém uma componente de frequência única para o espalhamento de polariton de vetor de onda \vec{q} . O efeito de amortecimento anarmônico de um fonon na forma de linha Stokes do polariton é substituir a componente com

uma frequência, por uma forma de linha alargada.

Uma teoria para a forma de linha Stokes de um polariton amortecido anarmonicamente foi desenvolvida por Benson e Mills [B8]. A eficiência do espalhamento Raman do ramo inferior de um polariton amortecido de vetor de onda \vec{q} , em um cristal isotrópico tendo um fonon IV ativo, é dada:

$$S(\omega_{\pi}) = \text{const} \left[\bar{n}(\omega_{\pi}) + 1 \right] \left[a + \frac{4\pi N e^* b}{\epsilon_{\infty}} \frac{(\omega_{TO}^2 - \omega_{\pi}^2)}{\Omega_p^2} \right]^2 \frac{\omega_{TO} \Gamma [\omega_{\pi} - c^2 q^2 / \epsilon_{\infty}]^2}{[\omega_{\pi}^2 - \omega_-^2]^2 [\omega_{\pi}^2 - \omega_+^2]^2 + 4\pi \omega_{TO}^2 \Gamma^2 [\omega_{\pi}^2 - c^2 q^2 / \epsilon_{\infty}]^2} \quad (2.6-5)$$

onde ω_- e ω_+ são as frequências do ramo superior e inferior do polariton com vetor de onda \vec{q} , calculada pela relação de dispersão não-amortecida (2.1-14). No limite de amortecimento zero a forma de linha da Equação (2.6-5) reduz-se a Equação não-amortecida (2.5-17). A forma da Equação (2.6-5) é bastante complicada para uma comparação direta com a forma de linha Stokes experimental. No entanto, se o vetor de onda \vec{q} é suficientemente grande, de modo que o ramo superior é aproximadamente assintótico a curva do foton ($cq \approx \omega_{\pi} \epsilon_{\infty}^{1/2}$) e se a parte real do auto-energia $\Delta(\omega_{\pi})$ é suficientemente pequena, tal que $\omega_{\pi} \approx \omega_-$ a eficiência de espalhamento R para o ramo inferior torna-se |U2|.

$$S(\omega_{\pi}) = \text{const} \left[\bar{n}(\omega_{\pi}) + 1 \right] \left[a + \frac{4\pi N e^* b}{\epsilon_{\infty}} \frac{(\omega_{TO}^2 - \omega_{\pi}^2)}{\Omega_p^2} \right]^2 \frac{\omega_{TO}}{4\omega_-^2} \frac{\Gamma}{\left[(\omega_{\pi} - \omega_-)^2 + \omega_{TO}^2 \Gamma / \omega_-^2 \right]} \quad (2.6-6)$$

Desde que a frequência do polariton não-amortecido $\omega_-(\approx \omega_{T0})$ varia suavemente com o vetor de onda \vec{q} , neste limite, a forma de linha - amortecida intrínseca é aproximada satisfatoriamente por uma Lorentziana. A forma de linha para o espalhamento Stokes de um polariton tendo um valor discreto de vetor de onda \vec{q} , exibe um alargamento em frequência devido ao amortecimento intrínseco do polariton. Para pequenos amortecimentos, a curva de dispersão do polariton é bem próxima de uma curva de dispersão não-amortecida. Devido ao amortecimento, existe uma largura efetiva associada a curva de dispersão, a qual contribui para largura de linha Stokes a um \vec{q} fixo. Usando a Equação (2.6-6), teremos para a razão entre as eficiências de espalhamento do polariton amortecido e do fonon $T0(S_\pi/S_{T0})$, a seguinte expressão [U2]:

$$\frac{S_\pi}{S_{T0}} = F_\pi \left[1 + \gamma \frac{(\omega_{T0}^2 - \omega_\pi^2)}{\Omega_p^2} \right]^2 \frac{\omega_{T0} \Gamma}{4\omega_-^2 \left[(\omega_\pi - \omega_-)^2 + \omega_{T0}^2 \Gamma^2 / \omega_-^2 \right]} \quad (2.5-7)$$

onde F_π e γ são definidos na equação (2.5-18).

Apesar de toda sofisticação utilizada na teoria Benson e Mills, quando temos pequenos amortecimentos, os resultados obtidos a partir de um tratamento clássico são praticamente os mesmos, como reconhecem os próprios autores. Assim, o trabalho desenvolvido por Benson e Mills [B8] apresentampoucas novidades com respeito a dispersão e intensidade de espalhamento Raman por polaritons.

NOTAS EXPERIMENTAIS

3.1 - INSTRUMENTAL

O arranjo experimental utilizado na experiência de espalhamento Raman próximo à direção de incidência é ilustrado esquematicamente, através do diagrama de bloco, na Figura (3.1-1).

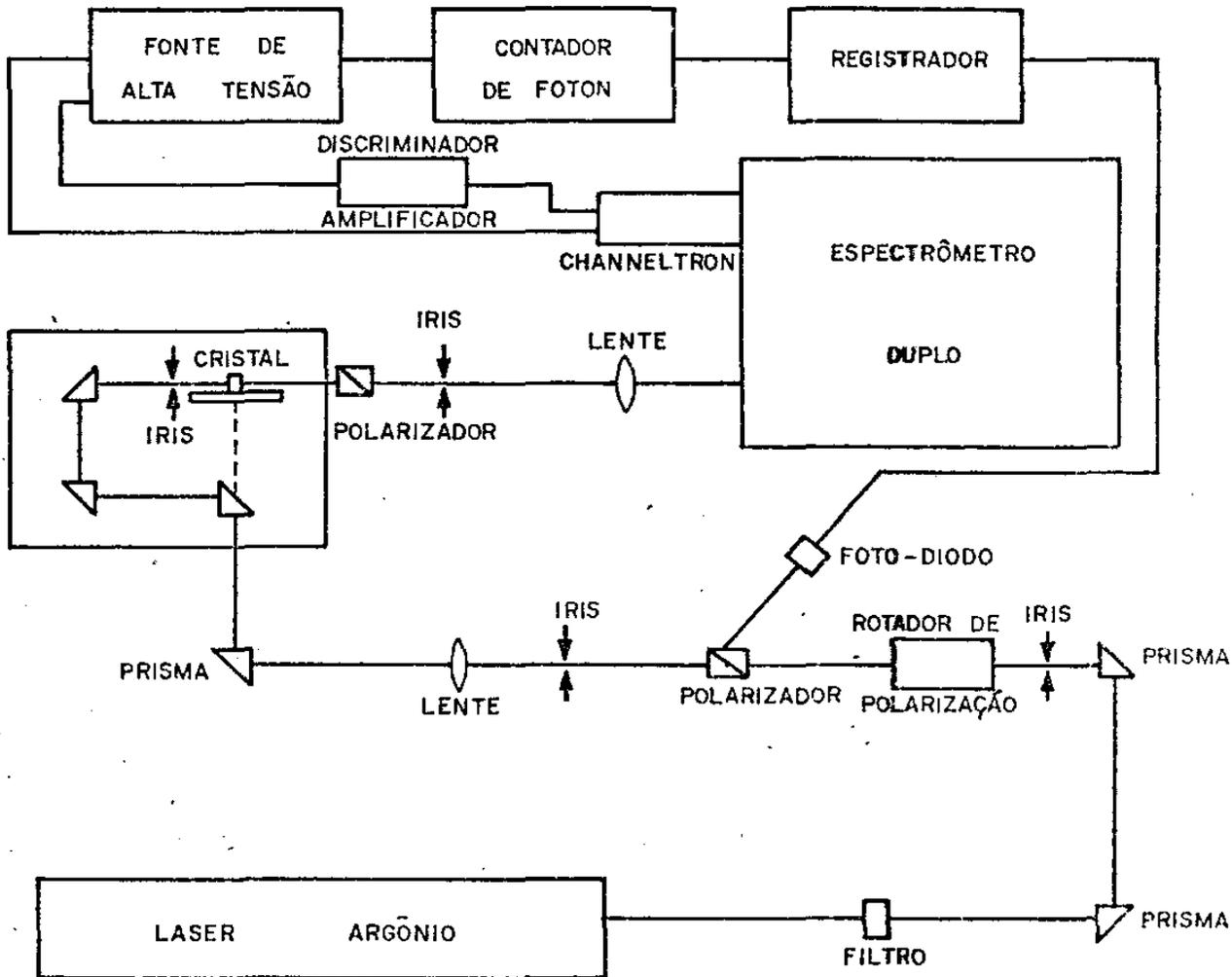
Usamos um laser de argônio modelo CR8 (Coherent Radiation) com prisma na cavidade e potência nominal máxima de 10 W nas diversas linhas. O laser estava a uma distância suficientemente grande, de modo a aumentar o caminho ótico, reduzindo significamente a intensidade da fluorescência proveniente do tubo de descargas, dentro do espectrômetro.

Colocamos logo após o espelho de saída do feixe do laser, filtros de multi-camadas dielétricas, de banda passante de 30 cm^{-1} para cada tipo de linha do laser utilizada. O nosso propósito foi de eliminar a fluorescência próxima a linha do laser, sem reduzir significativamente a intensidade. O feixe do laser era desviado por dois prismas de reflexão a 90° , passando então através de uma primeira íris, com abertura de 3 mm. Desta maneira conseguimos reduzir a fluorescência a níveis insignificantes.

O feixe do laser tem 1,4mm de diâmetro e divergência 0,5 mr. Sua luz é polarizada com o vetor campo elétrico (\vec{E}) vertical, e com grau de polarização 1:100. Objetivando outras direções de polarização, fizemos passar o feixe do laser por um rotador de polarização (Spectra Physics com íris de 3mm de abertura adaptada na entrada e na saída) seguido por um polarizador (Double Scape Q-Switch

Figura (3.1-1)

Diagrama de bloco do arranjo experimental



Polarizer-Karl Lambrecht) com grau de polarização $1:10^6$, plenamente satisfatório para o tipo de medida a ser realizada.

Após passar por uma outra íris de 3mm de abertura, o feixe do laser era focalizado no cristal por uma lente acromática de 650 mm de distância focal. A lente de grande distância focal foi utilizada com o propósito de minimizar o alargamento da frente de onda após a convergência do feixe do laser, reduzindo assim a quantidade de luz do laser coletada a pequenos ângulos de espalhamento.

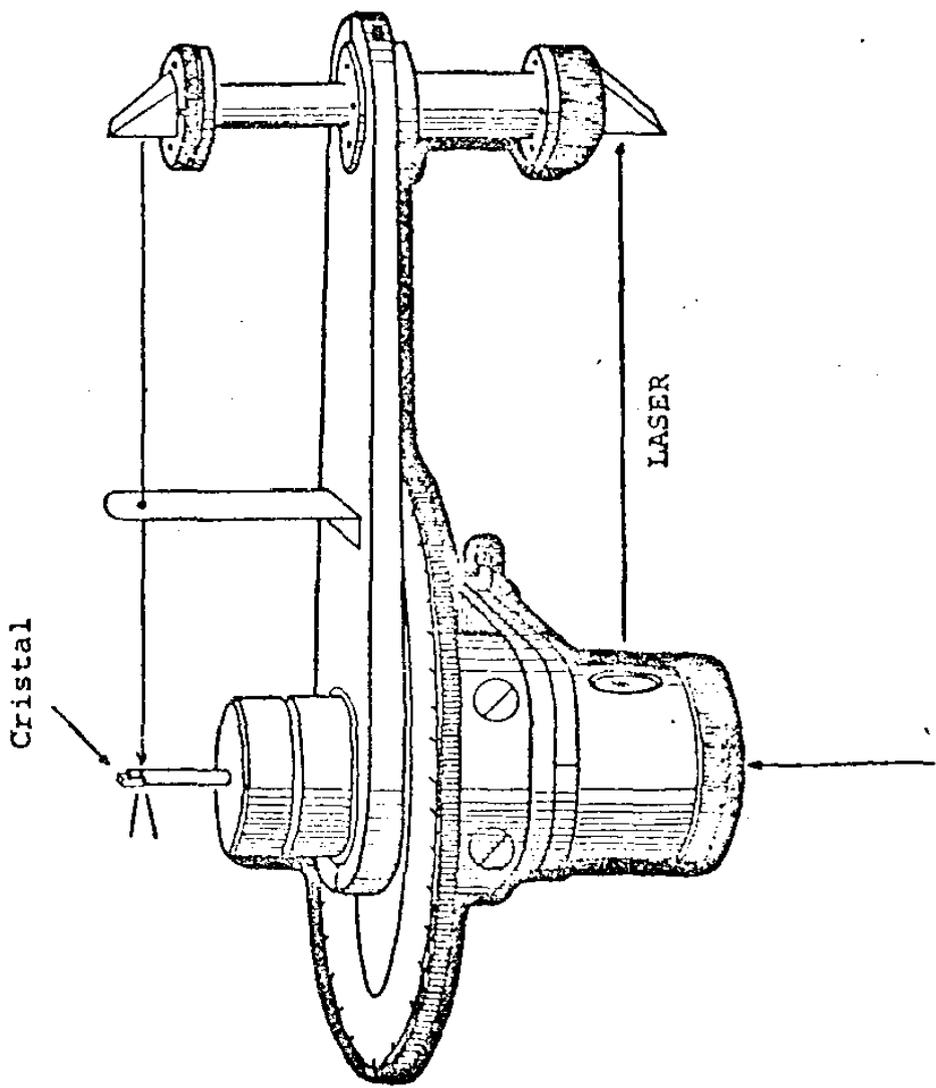
Usando um prisma de reflexão a 90° mudamos a direção de propagação do feixe do laser para um plano perpendicular à direção anterior e paralela à fenda de entrada do espectrômetro. Nesta situação, o feixe do laser, o eixo de um goniômetro ótico e o cristal se alinhavam em um único eixo, determinado pelo eixo de rotação da mesa giratória, constituída principalmente por um goniômetro ótico (Karl Lambrecht cuja precisão é de 20" de arco). Neste arranjo, o cristal gira com a mesa, de maneira que o feixe do laser sempre incida perpendicularmente à face do cristal.

A mesa giratória é apresentada detalhadamente na Figura (3.1-2). Todos os prismas usados na sua composição são de reflexão a 90° . Nota-se que entre o último prisma e a amostra, separados aproximadamente de 25 cm., existe uma íris de 1,00mm de abertura que permite somente a passagem da luz colimada do laser, bloqueando a luz divergente proveniente da fluorescência do tubo.

A luz espalhada pelo cristal tinha sua polarização selecionada por um polarizador idêntico ao que se encontra próximo ao rotador de polarização. Seu centro coincidia com o eixo de uma íris de abertura variável situada aproximadamente a 70 cm. do cristal. Esta íris tinha duas funções; limitar o ângulo sólido de coleção e se

Figura (3.1-2)

Mesa girat6ria



leccionar o vetor de onda da luz espalhada.

A luz espalhada, selecionada pela íris de abertura variável era focalizada, por uma lente acromática composta, de 100 mm de distância focal. (Oriol-Stamford, Conn.), na fenda da entrada de um espectrômetro duplo (Spex-Modelo 1401-Step motor). O feixe do laser após o último prisma, a íris de 1,0 mm, o polarizador, a íris de abertura variável, a lente de coleção e o centro da fenda do espectrômetro se alinhavam em um único eixo. Com este arranjo é possível iluminar sempre a mesma área da rede de difração do espectrômetro, qualquer que seja o ângulo de espalhamento. Esta é possivelmente a maior vantagem deste arranjo experimental sobre os demais, para medidas de intensidade.

Os dois polarizadores usados na experiência, estavam fixados em suportes giratórios de modo a permitir a escolha de qualquer polarização de incidência e coleção. A luz, de polarização diferente daquela desejada na experiência, era eliminada no primeiro polarizador. Este feixe rejeitado incidia em um foto-diodo, cujo sinal era registrado simultaneamente com o espectro da luz espalhada, num registrador de dois canais (7100 Bm Strip Chart Record - Hewlett Packard). Desta maneira foi possível acompanhar a variação da potência incidente, nominalmente descrita com menos do que 0.5% para variação de intensidade de pico.

A técnica de detecção utilizada, durante toda a experiência foi a do tipo *contagem de ftons*. Tal escolha foi feita devido sua eficiência em medir sinais extremamente fracos e sobrepostos a ruídos de fundo impossíveis de serem subtraídos por artifícios óticos.

A radiação espalhada, era detectada por uma foto-mul-

tiplicadora Bendix 7500-5101, a qual faz uso do *Channeltron* como multiplicador de eletrons. Seu foto-catodo é do tipo S-20, e sua área ativa é de 1 mm^2 . Para uma voltagem (negativa) de 2,8 kv, obtém-se ganho superior a 10^7 .

A foto-multiplicadora estava fixada a fenda de saída do espectrômetro, por intermédio de um *protetor* (Model 1155-SSR - Instruments Co - PAR). Devido ao baixo ruído (corrente de escuro devido a emissão termo-iônica) e ao alto ganho não se fez necessário a refrigeração da foto-multiplicadora, sendo portanto utilizada à temperatura ambiente.

O sinal da foto-multiplicadora era amplificado e discriminado por um Amplificador / Discriminador (Modelo 1120-SSR - Instruments Co - PAR), capaz de resolver pulsos individuais de foton-eletrons separados por menos de 10^{-8} segundos. Sua sensibilidade é suficiente para detectar pulsos individuais de foton-eletrons com menos de 10^6 cargas eletrônicas.

Nas condições em que a foto-multiplicadora foi utilizada, foram reduzidos a níveis desprezíveis os seguintes fatores; alterações na razão de contagem devido a flutuações na emissão secundária característica da foto-multiplicadora; flutuações na alta-voltagem; flutuações no limiar da detecção (*threshold*). Tais condições de estabilidade geralmente não são obtidas em medidas de amplificação DC. Cabe ainda ressaltar que, devido a alta resolução em tempo, este sistema de contagem de ftons permite cobrir praticamente todo o intervalo útil de intensidade luminosa medidas com foto-multiplicadoras sem a necessidade de amplificadores DC de ganho elevado.

O sinal amplificado e discriminado era apresentado no mostrador de um contador de ftons (Modelo 1110 Digital Synchronons

Computer SSR Instruments Co - PAR). Este caracteriza-se principalmente por possibilitar períodos indefinidos de integração dos sinais a serem medidos. O sinal no contador de ftons era registrado no registrador de dois canais anteriormente descrito.

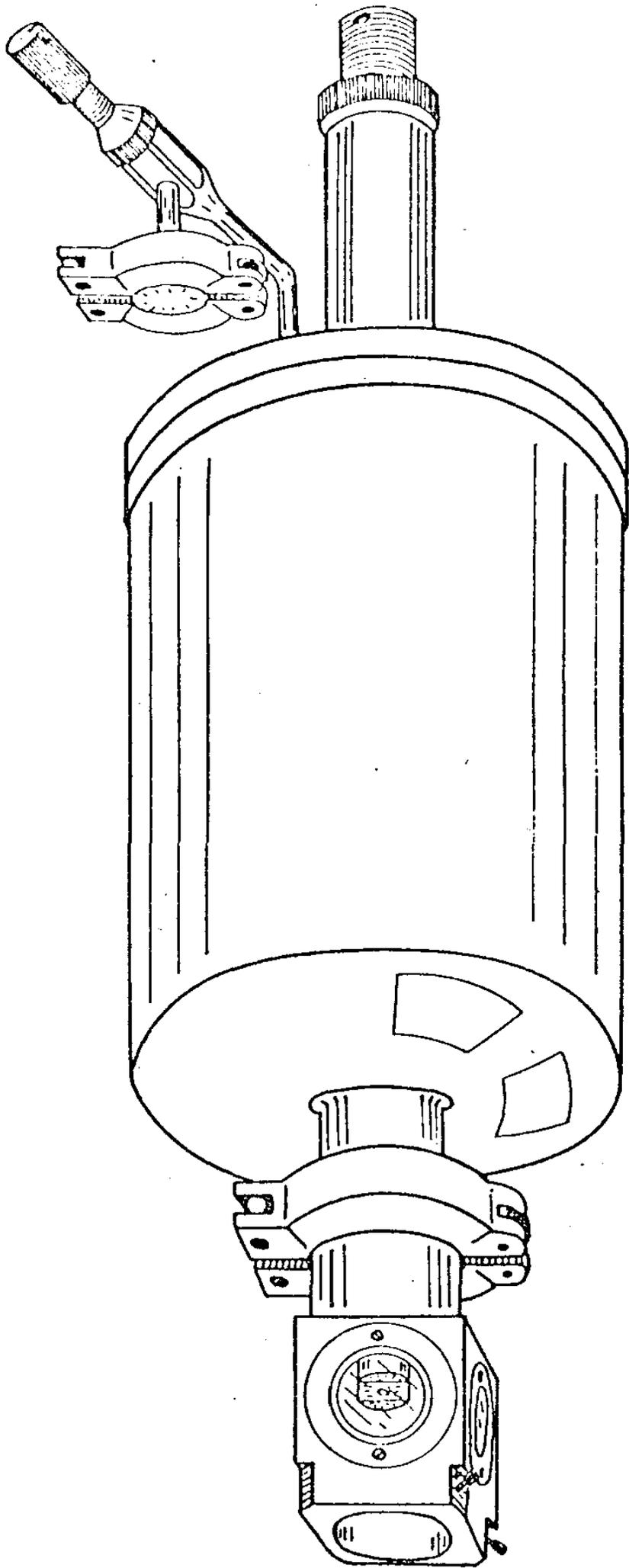
Para o arranjo experimental utilizado, vale ressaltar que a contagem obtida para a corrente de escuro variava entre 1 a 5 em 25 segundos, tempo de integração utilizado durante grande parte da experiência.

O último detalhe, com respeito ao instrumental utilizado nesta experiência, refere-se ao dedo frio (Fig. (3.1-3)) usado nas medidas a baixa temperatura, mais precisamente, à temperatura do nitrogênio líquido [N₄]. Este instrumento foi construído visando principalmente a realização de medidas de espalhamento na direção de incidência (observações próximas a zero graus), podendo no entanto, ser usado em experiências de espalhamento a 90°. As quatro janelas dispostas paralelamente, duas a duas, e uma quinta janela existente na base do dedo-frio, permitem a entrada e saída da luz segundo as geometrias desejadas.

O que denominamos de *dedo-frio* é mais precisamente um bastão de cobre proveniente da parte interna de um reservatório de aço inoxidável com capacidade para armazenar 1,6 litros de nitrogênio líquido. A parte interna do bastão fica constantemente imersa em nitrogênio líquido. A amostra é fixada em um pequeno cilindro também de cobre, por intermédio de uma cola condutora térmica (GE-7031). Este cilindro por sua vez, é fixado ao dedo frio por intermédio de um parafuso central. A condutividade térmica dos materiais utilizados nos assegura que a amostra está constantemente a uma temperatura próxima a do nitrogênio líquido.

Figura (3.1-3)

Criostato usado nas medidas à temperatura do nitrogênio líquido.



O reservatório, o bastão de cobre e a amostra ficam submetidos a alto-vácuo. Suas disposições são tais que permitem rotação e deslocamento longitudinal em relação ao eixo da mesa giratória. Tal arranjo possibilita melhor posicionamento da amostra. Esta mobilidade foi obtida através da utilização de anéis de borracha (*O-ring*) colocados na parte superior do criostato. Estes anéis, também isolam um longo tubo de aço inoxidável, utilizando para carregar o reservatório.

O vácuo de isolamento era conseguido por intermédio de um sistema composto por uma bomba primária e uma bomba de difusão, em constante funcionamento. A conexão deste sistema ao criostato era feita por intermédio de um tubo metálico flexível e uma mangueira de borracha apropriada. Deste modo evitava-se que as vibrações do sistema fossem transmitidas para a amostra. O controle do bombeamento da atmosfera do criostato era feito por uma válvula agulha, existente na sua parte superior.

3.2 MEDIDAS

O principal objetivo de nossas medidas foi estudar os mecanismos que contribuem para a intensidade de espalhamento Raman em ZnO. Para tanto tornou-se necessário medir-se a intensidade relativa e largura de linha de espalhamento Raman por fonons a diferentes ângulos de espalhamento, ou seja, diferentes vetores de onda. Tais medidas foram realizadas com o emprego do arranjo instrumental anteriormente descrito.

Para que as medidas fossem repetitivas, asseguramo-nos da estabilização da temperatura ambiente, do fluxo e temperatura da

água de refrigeração do laser, bem como da tensão da linha de alimentação. Estes cuidados nos garantiam melhor estabilidade na potência do laser, e no sistema de detecção de ftons. Tais fatores são extremamente importantes, uma vez que tratava-se de medidas de intensidade de espalhamento. Como verificação desta estabilidade, a intensidade da potência incidente na amostra era registrada simultaneamente - com as componentes Stokes de espalhamento Raman.

Grande cuidado foi tomando em relação ao alinhamento. Isto é necessário pois o polariton é uma excitação fortemente dispersiva. Um pequeno desvio do ângulo correto de coleção, implicaria em um grande desvio da relação energia-vetor de onda. Por este motivo, asseguramo-nos sempre que, o feixe do laser após o último prisma da mesa goniométrica, a íris de 1,0 mm (entre o prisma e o cristal), o analisador da polarização, a íris da abertura variável, a lente coletora e o centro da fenda do espectrômetro se alinhassem sempre com o mesmo eixo, durante toda a experiência.

O alinhamento do feixe do laser era considerado satisfatório, se movida a mesa goniométrica desde uma incidência a 0° até grande ângulo de coleção (positivo e negativo), a luz do laser localizada em um alvo de área menor do que 1 mm^2 , não se deslocasse de modo perceptível. Nestas condições, o alvo era retirado e substituído pelo cristal de ZnO. A amostra tinha 5 mm de comprimento no eixo z (eixo cristalino c), 6 mm de comprimento no eixo y e 3 mm no eixo x.

O cristal estava fixado num suporte de cobre por intermédio de uma cola condutora térmica (GE - 7031) e este ao dado frio. Desta maneira, era garantido o contato térmico, e portanto mantida constante a temperatura do cristal. [N4]

A melhor posição para o cristal era obtida movendo-o até que as faces do cristal estivessem perpendiculares ao feixe do laser. Isto era verificado através das reflexões nas superfícies de entrada e de saída do cristal.

O alinhamento ótico era considerado ideal, quando obtínhamos máxima intensidade de pico Stokes no ramo superior do polariton.

O ângulo externo de espalhamento, determinado pela deflexão do feixe do laser em relação ao eixo de entrada do espectrômetro (eixo contendo o feixe do laser para uma incidência a zero grau, a íris de 1,0 mm, o analisador de polarização, a íris de abertura variável, a lente de coleção e o centro da fenda do espectrômetro), localiza-se no plano da lente coletora. Seu valor era verificado diretamente no goniômetro, com uma precisão da ordem de $0,0056^\circ$.

Os ângulos mínimo (θ_{\min}) e máximo (θ_{\max}) de espalhamento interno, para uma íris de abertura a são dados por:

$$\theta_{\min} = \frac{(\theta - a/2d)/n}{\left[1 - \frac{b}{2d}\left(1 - \frac{2}{n}\right)\right]} \quad (3.2.1)$$

$$\theta_{\max} = \frac{(\theta + a/2d)/n}{\left(1 - \frac{b}{2d}\right)} \quad (3.2-2)$$

O ângulo de espalhamento interno principal correspondente ao pico de forma de linha Stokes θ_c é dado por:

$$\theta_c = \frac{\theta/n}{\left[1 - \frac{b}{2d}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\right]} \quad (3.2-3)$$

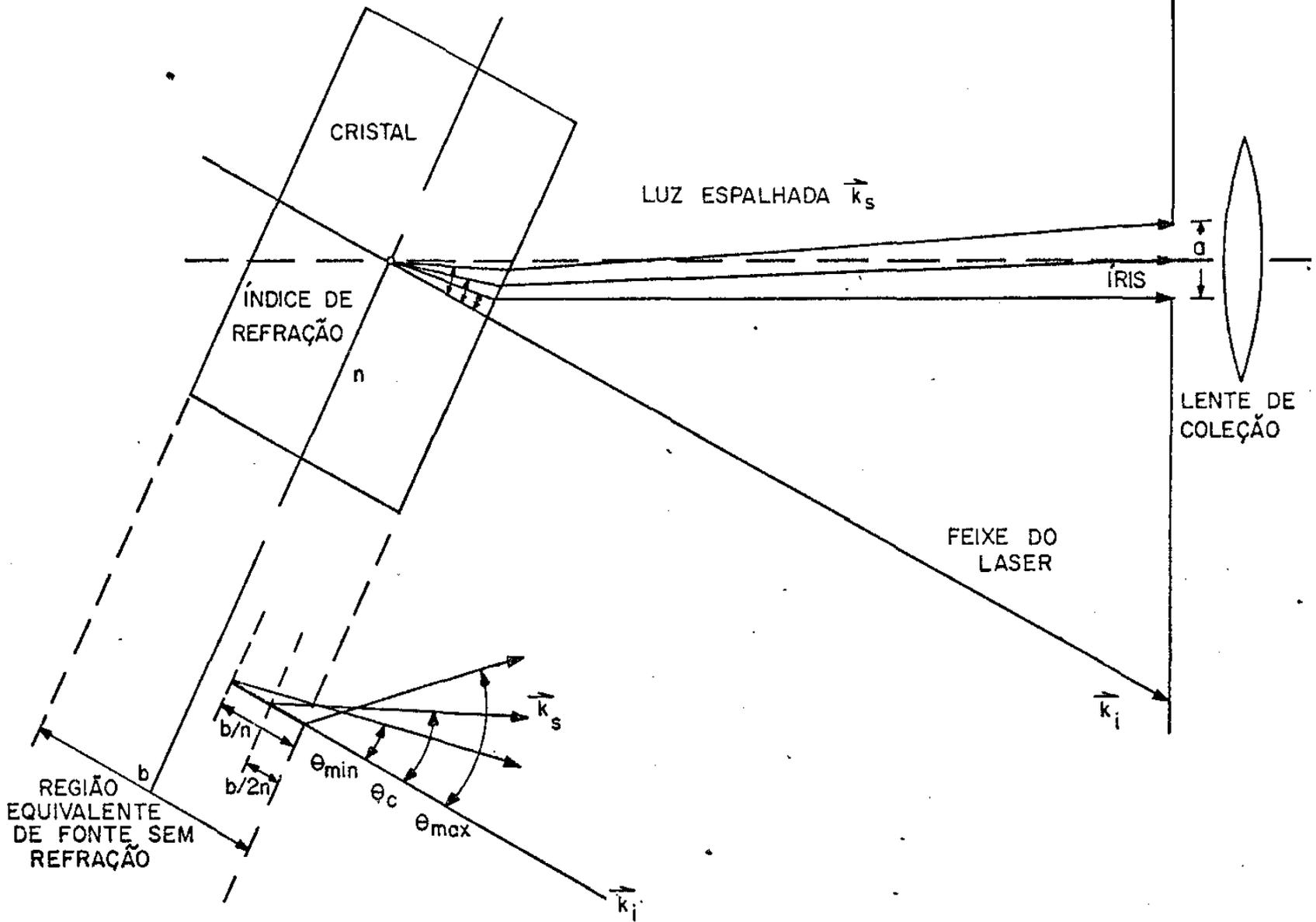
Estes ângulos estão representados na Figura (3.2-1).

Nas equações (3.2-1), (3.2-2) e (3.2-3), chamamos de n o índice de refração para a radiação Stokes, de b o comprimento do cristal paralelo ao feixe do laser, e de d a distância entre o cristal e a íris de abertura a . O ângulo mínimo de espalhamento interno, θ_{\min} , ocorre para espalhamento da face de entrada do cristal para a borda da fenda de aceitação mais próxima do feixe defletido do laser. O ângulo máximo de espalhamento interno, θ_{\max} , corresponde ao espalhamento que ocorre no interior da face de saída do cristal para borda da fenda de aceitação mais distante do feixe defletido do laser. O ângulo interno de espalhamento de pico corresponde a radiação espalhada do centro do cristal para o centro da fenda de aceitação.

A refração na face de saída do cristal, produz uma iluminação interna, que parece ser *arrastada* na direção do espectrômetro, ao longo do feixe do laser. Consequentemente, o ângulo de espalhamento interno de pico central não está simetricamente localizado entre o ângulo mínimo e máximo de espalhamento. Este detalhe é insignificante, exceto nas regiões onde a curva de dispersão do polariton tenha a frequência variando fortemente com o vetor de onda. Como exemplo, para íris de 2,0 mm de abertura e tomando um ângulo externo de espalhamento de 1° (o que corresponde ao um ângulo interno central de $0,4808^\circ$, para a linha 4880 \AA) o desvio para um ângulo mínimo é: $\Delta\theta_{\min,c} = 0,0013^\circ$, enquanto que para um ângulo máximo o desvio é: $\Delta\theta_{\max,c} = 0,0012^\circ$. Nas mesmas condições, mas com a abertura da íris igual a 3,0 mm, teremos que: $\Delta\theta_{\min,c} = 0,0016^\circ$ e $\Delta\theta_{\max,c} = 0,0016^\circ$. Se agora, também para um ângulo externo de espalhamento de 1° mas para a linha 5145 \AA (o que corresponde a um ângulo central de $0,4720^\circ$), assumimos uma abertura de 10 mm para íris,

Figura (3.2-1)

Ângulos de espalhamento próximo a direção de incidência.



teremos que $\Delta\theta_{\min,c} = 0,0042^\circ$ e $\Delta\theta_{\max,c} = 0,0042^\circ$. Verificamos assim que a variação entre os desvios para abertura de íris de 2,0 mm e 3,0 mm não é muito significativo, o mesmo não pode ser dito com respeito a abertura de 10,0 mm.

Uma vez que seria necessário medirmos a largura de linha da excitação, tornou-se evidente a importância do comportamento do arranjo instrumental frente as variações da abertura da íris. As medidas foram tomadas na região onde a frequência do polariton é fortemente dependente do ângulo de espalhamento, ou seja, do vetor de onda. Isto significa que um pequeno incremento no ângulo sólido de coleção implicaria numa grande integração em frequência.

Na figura 3.2-2, representamos a variação experimental da largura de linha do polariton, $\Gamma_\pi(\omega_\pi)$, em função do ângulo sólido total de coleção. Para um ângulo externo de espalhamento de 1° , as medidas foram tomadas para aberturas de 10,00mm: 8,00mm: 6,00 mm: 5,00mm: 4,00mm: 3,00mm e 2,00mm. A linha tracejada é usada para ligar os pontos experimentais obtidos. Nota-se que a largura da linha diminui sensivelmente com a redução da abertura da íris, ou seja, redução do ângulo sólido de coleção, tendendo a um valor constante, independente do ângulo sólido de coleção. Verificamos assim que o alargamento instrumental para as aberturas de 2,00mm e 3,00mm são razoavelmente pequenas. Lembramos que as medidas anteriores de largura de linha do polariton em ZnO foram sempre realizadas com grande alargamento instrumental [P3,U2]. Uma vez que a intensidade do sinal Stokes impõe um limite no ângulo sólido de coleção, optamos pela abertura de 3,00mm para medidas no ramo inferior e 2,00mm para medidas no ramo superior. Na figura 3.2-3 mostramos a mudança na forma da linha para os pontos experimentais da figura 3.2-2.

Figura (3.2-2)

Variac̃ão da largura da linha do polariton com o ângulo sólido ex-
terno total de coleçãõ.

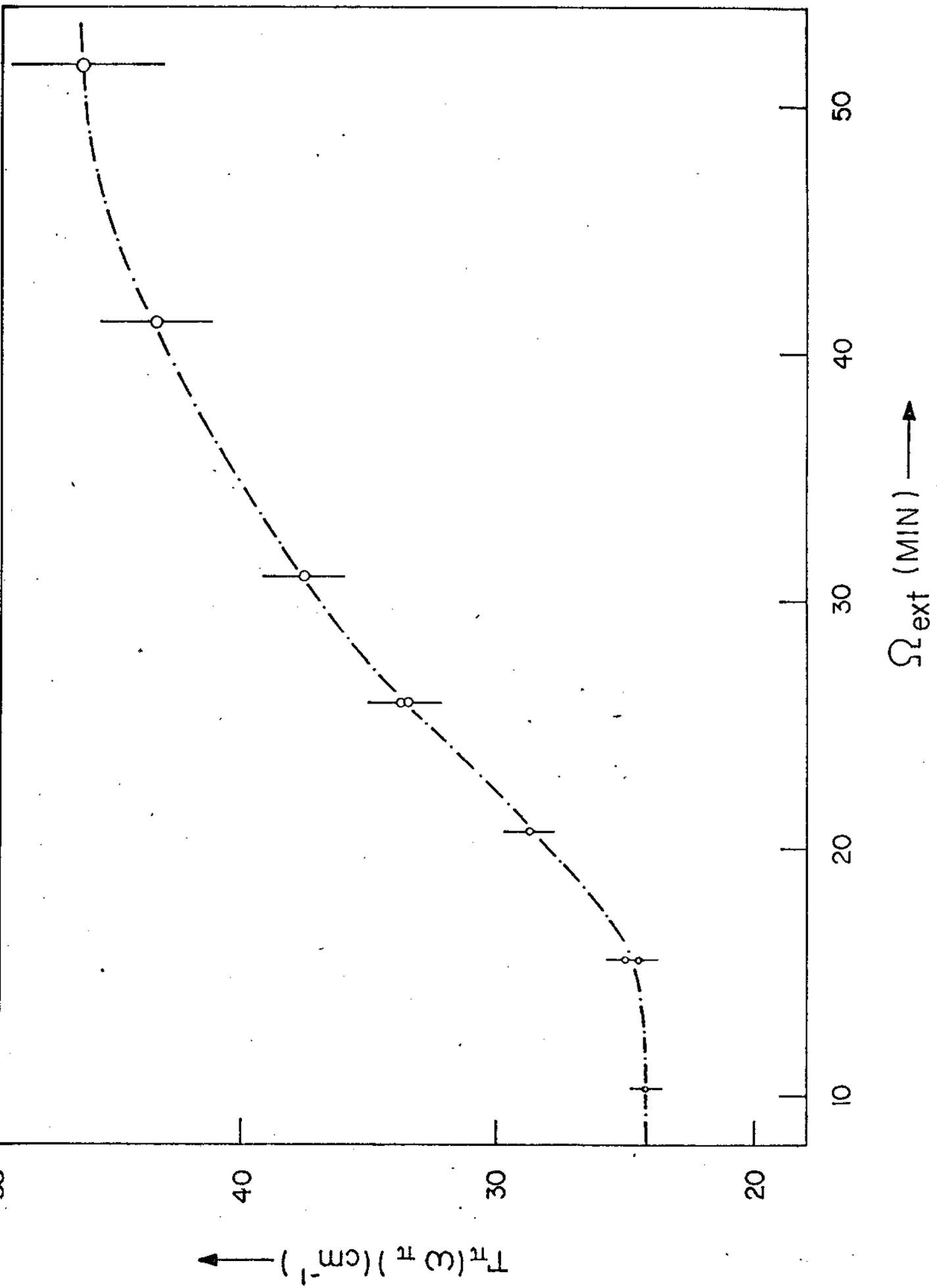
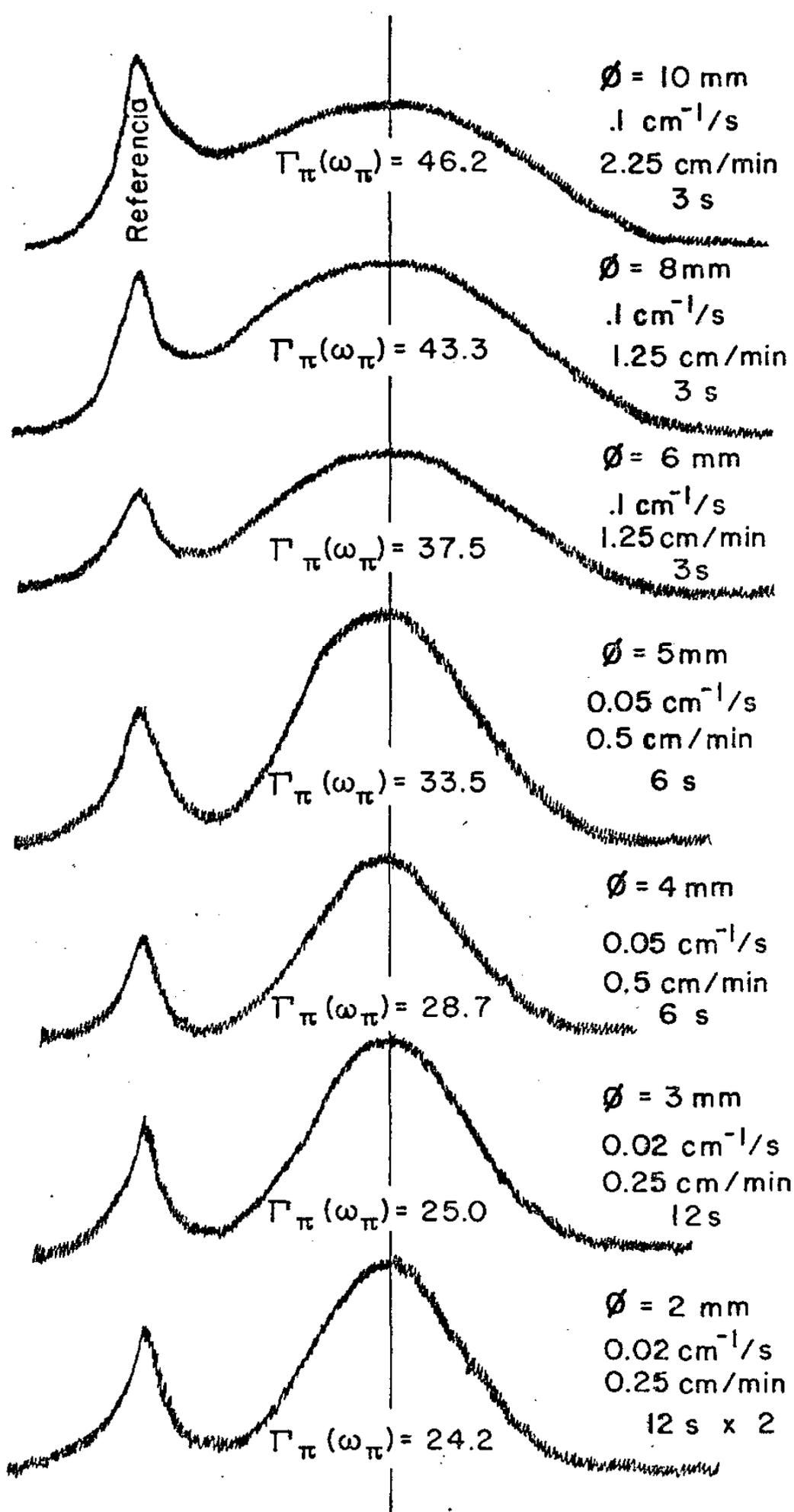


Figura (3.2-3)

Mudanças da forma e largura da linha experimental com a redução do ângulo sólido externo da coleção.



Uma vez que a íris estava fixada em um X - Y perpendicular ao feixe do laser (paralela ao plano yz do cristal para um ângulo de incidência de zero graus), tornou-se fácil a verificação da sensibilidade deste arranjo. Para tanto, deslocamos a íris de uma distância da ordem de um 1,00mm em relação ao eixo z do cristal, na escala do posicionador X - Y. O resultado está representado na Figura 3.2-4, e o deslocamento de pico do polariton é razoável, comprovando a sensibilidade do sistema.

Também foi verificado se o eixo ótico de coleção, isto é, o eixo de entrada do espectrômetro, coincidia realmente com o eixo da íris. Para tanto verificamos a ocorrência de deslocamentos de pico do polariton quando a íris era fechada. Na figura 3.2-5 apresentamos três entre as várias tentativas de alinhamento. Destas são consideradas satisfatórias aquelas numeradas com 2 e 3. Nestas, verificamos que a posição de pico do polariton não depende da abertura da íris de modo que podemos garantir que o centro da íris coincide realmente com eixo ótico de coleção.

A radiação Stokes depois de ter sua polarização convenientemente analisada, era focalizada na fenda de um espectrômetro duplo, anteriormente descrito, cujas redes tinham inclinação para 5000 \AA . A resolução do espectrômetro nas condições usadas durante a experiência (fendas com aberturas 150, 150 e 150μ por 10 mm), nos garantia uma resolução da ordem de $2,78\text{cm}^{-1}$ ($0,73\text{\AA}$) e de $3,13\text{cm}^{-1}$ ($0,74\text{\AA}$) para as linhas 5145 \AA e 4880 \AA respectivamente.

A potência do laser incidente na amostra, era da ordem de 1 Watt, o que seria suficiente para a obtenção de espectros Raman com a utilização de sistemas convencionais. Devido ao uso de ângulos sólidos de coleção (externos) tão pequenos quanto $10,0'$ no ca-

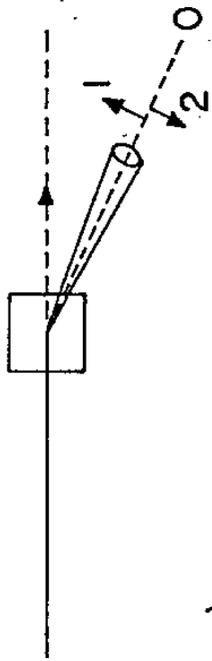
Figura (3.2-4)

Variação da posição de pico do polariton com o deslocamento da íris seletora de vetor de onda da radiação espelhada.

UNIDADES ARBITRÁRIAS

180 160 140 120 80

$\omega_p^0 = 128,5 \text{ cm}^{-1}$ (—x—)
 $\omega_p^1 = 120,8 \text{ cm}^{-1}$ (—•—)
 $\omega_p^2 = 138,5 \text{ cm}^{-1}$ (— — —)



—|— 1,0 mm

$\theta_E = 1^\circ$
 $\phi = 3 \text{ mm}$
 $P_L = 1,5 \text{ W}$
 $150, 150, 150 \mu / 10 \text{ mm}$
 —|— cm^{-1}

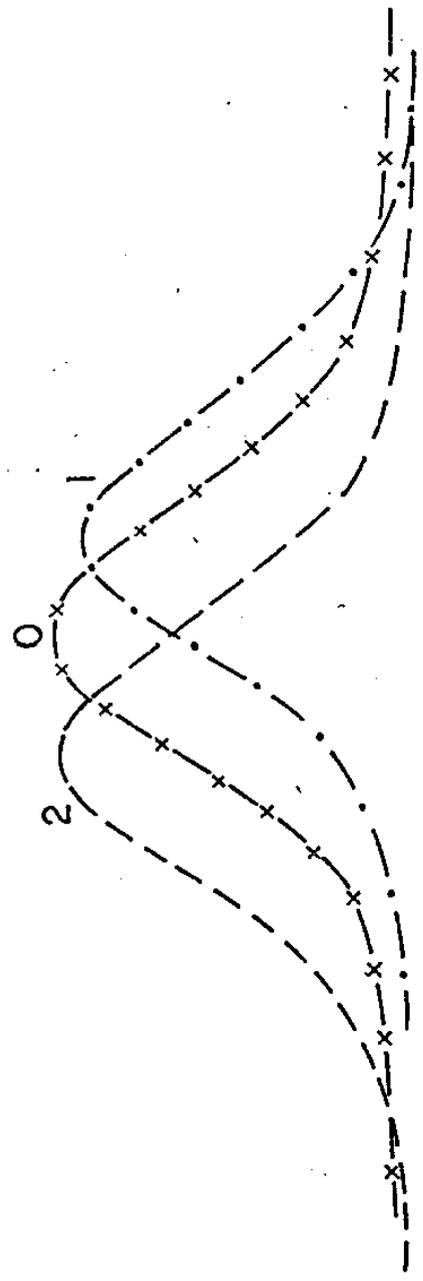
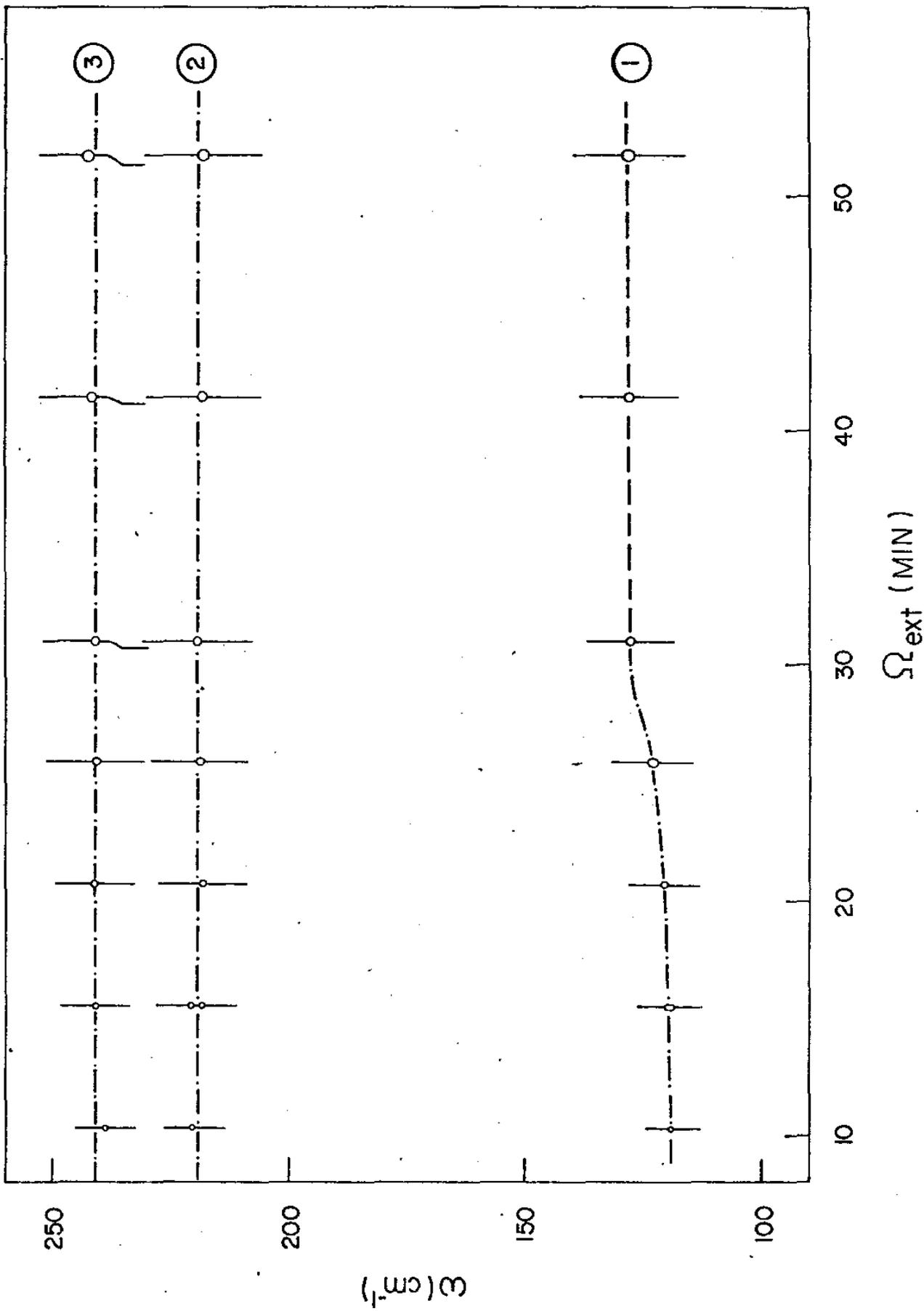


Figura (3.2-5)

Verificação da coincidência do centro da íris seletora com o eixo ótico do espectrômetro.



so do ramo superior e 15,0' para o caso do ramo inferior, a intensidade da radiação Stokes espalhada reduziu-se a níveis não detectáveis para sistemas comuns. Tornou-se assim necessário a utilização de contadores de ftons e tempo de contagem extremamente elevados, as vezes superiores a 25 segundos. Este fato acarretou imediatamente a utilização de velocidades de varredura extremamente lentas para o espectrômetro, como exemplo, menores do que $0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$. Tal medida objetivava reduzir ao mínimo a integração do contador de ftons. Resaltamos que para um tempo de contagem de 25 s e varredura de $0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, o intervalo de integração é de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ para cada valor mostrado no contador de ftons e registrado no papel do traçador.

Embora o sincronismo das duas redes fosse excelente, geralmente a varredura do espectrômetro era iniciada a 50 cm^{-1} da posição esperada para a linha.

Nas medidas do ramo superior do polariton, em média, o tempo gasto para cada espectro era de aproximadamente 150 minutos. No caso do ramo inferior, em geral, o tempo utilizado era da ordem de 80 minutos. Como estávamos preocupados com a reprodutividade das medidas, geralmente as mesmas eram repetidas pelo menos duas vezes. Tendo em vista a demora para a obtenção dos dados e o extremo cuidado com alinhamento, resolução ótica e eletrônica, o tempo dedicado as medidas foi muito longo e exaustivo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, antes de iniciarmos a apresentação dos resultados experimentais, faremos uma breve introdução e discussão a respeito do espalhamento Raman por polaritons. Nosso propósito é tornar mais compreensível não somente os dados experimentais, como também as conclusões que serão apresentadas no capítulo subsequente.

4.1 ESPALHAMENTO RAMAN POR POLARITONS

O efeito Raman, pode ser definido como espalhamento - inelástico de radiação eletromagnética (EM), pelas excitações elementares da matéria. Deste modo, a luz altamente monocromática do laser focalizada num cristal, quando espalhada contém componentes espectrais originadas pelas excitações elementares do cristal. Nos processos de espalhamento Raman de primeira ordem, a frequência ω_s e o vetor de onda \vec{q} de uma excitação elementar, são calculadas a partir das leis de conservação de energia e vetor de onda, isto é:

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega \quad (4.1-1)$$

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (4.1-2)$$

onde ω_i , \vec{k}_i são a frequência e vetor de onda do foton incidente, no caso, o laser. ω_s , \vec{k}_s a frequência e vetor de onda da luz espalhada. Lembramos que o sinal negativo corresponde ao espalhamento Stokes, no qual um quantum da excitação elementar é criado, enquanto que o

sinal positivo corresponde ao espalhamento anti-Stokes, no qual um quantum da excitação elementar \bar{e} aniquilado. Desde que a intensidade de espalhamento Raman \bar{e} é muito pequena, neste experimento mediremos o espalhamento Stokes, devido sua maior intensidade.

Podemos escrever a lei de conservação de vetor de onda para o processo Stokes na forma:

$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos \theta \quad (4.1-3)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento medido no interior do cristal, tipicamente menor do que 6 graus.

Como θ é muito pequeno, $\cos \theta = \left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right)$. Deste modo (4.1-3) torna-se:

$$q^2 = (k_i - k_s)^2 + k_i k_s \theta^2 \quad (4.1-4)$$

Lembrando que no interior do cristal $k_i = \frac{\omega_i}{c} n_i(\omega_i)$, a frequência e vetor de onda no processo de espalhamento Stokes podem ser representados como:

$$\omega_s = \omega_i - \omega \quad (4.1-5)$$

$$(cq)^2 = \left[\omega_i n_i(\omega_i) - \omega_s n_s(\omega_s)\right]^2 + \omega_i n_i(\omega_i) \omega_s n_s(\omega_s) \theta^2 \quad (4.1-6)$$

onde $n_i(\omega_i)$ e $n_s(\omega_s)$ num cristal de anisotropia uniaxial, representam as contribuições no índice de refração para radiações polarizadas perpendicular (radiação ordinária) e paralelamente (radiação ex

traordinária) ao eixo ótico cristalino, geralmente representados por n_o e n_e [P3] respectivamente.

O índice de refração para a radiação Stokes pode ser calculado a partir da dispersão do índice de refração, índice de refração correspondente à frequência do laser e do deslocamento Stokes ω_π , de modo que obtemos:

$$n_s(\omega_s) = n_s(\omega_i) - \omega_\pi \left. \frac{dn_s}{d\omega_s} \right|_{\omega_s = \omega_i} \quad (4.1-7)$$

Nos cristais uniaxiais, a radiação espalhada pode ter polarização extraordinária generalizada, com um ângulo ϕ entre o vetor de onda \vec{q} e o eixo \hat{c} do cristal, e com polarização do campo elétrico no plano $\vec{q}-\hat{c}$. Deste modo, o índice de refração para a radiação Stokes depende adicionalmente da orientação do vetor de onda no cristal. O índice de refração em função de ϕ pode ser calculado a partir do índice de refração elipsoidal, dado pela Equação (4.1-8) abaixo:

$$\frac{1}{n_s(\phi, \omega_s)^2} = \frac{\cos^2 \phi}{n_o(\omega_s)^2} + \frac{\sin^2 \phi}{n_e(\omega_s)^2} \quad (4.1-8)$$

representando em termos do índice de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) para a frequência Stokes.

As expressões para a frequência (4.1-5) e vetor de onda (4.1-6), num gráfico de ω versus cq , são representadas por um conjunto de hipérbolas, para diferentes valores do ângulo de espalhamento θ , como ilustra a Figura (2.4-1). Nesta Figura, a frequência para o polariton é observada no espalhamento Stokes a um ângulo no qual a curva de dispersão do polariton intercepta a curva de conservação de frequência e vetor de onda.

Diferentes frequências do polariton podem ser verificadas experimentalmente através de uma simples mudança do ângulo de espalhamento θ (ângulo de observação). Deste modo podemos verificar simultaneamente a dispersão e o amortecimento num intervalo de frequência do polariton.

4.2 GENERALIDADES SOBRE O ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um cristal de estrutura do tipo *wurtzite* e simetria C_{6v} (6mm) [W2, T1, H3]. Ópticamente, é um cristal uniaxial. Os átomos estão dispostos de modo que existem duas moléculas na cela unitária hexagonal, originando doze modos normais de vibração. Três destes modos são acústicos, ou seja, um acústico longitudinal (LA) e dois acústicos transversais (TA). Os nove modos óticos são constituídos por dois modos B1, os quais não são ativos no espalhamento Raman nem no Infra-Vermelho; um modo A1(z) ativo no Infra-Vermelho e no espalhamento Raman; dois modos E2 duplamente degenerados os quais são ativos no espalhamento Raman mas inativos no Infra-Vermelho e um modo E1 (x,y) duplamente degenerado, ativo no Infra-Vermelho e no espalhamento Raman. Os elementos de Tensor Espalhamento Raman (TER) são dados por [L3]:

$$A1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (4.2-1)$$

$$E1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \quad E1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2-2)$$

$$E2 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E2 = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2-3)$$

Os eixos x, y, z se referem aos eixos \bar{e} , $(\bar{c} \times \bar{a})$ e \bar{c} da cela unitária hexagonal [N1].

Collins e Kleiman [C1], foram os primeiros a medir as frequências dos modos A1 e E1 ativos no Infra-Vermelho através da técnica de refletividade infra-vermelha. A frequência obtida para o modo E1 (T0) foi 414 cm^{-1} . Para os valores das constantes dielétricas estática e de alta frequência foram obtidos 8,15 e 4,01 respectivamente. Não foi observada nenhuma diferença entre as polarizações ordinária e extraordinária para as constantes dielétricas e frequências dos fonons.

Posteriormente, Damen e colaboradores [D1], através de medidas de espalhamento Raman a 90° , foram capazes de distinguir as frequências para os fonons T0 pertencentes aos modos A1 e E1, como sendo 380 cm^{-1} e 407 cm^{-1} respectivamente.

Nossos dados experimentais estão em ligeiro desacordo com os resultados obtidos por Damen e colaboradores [D1]. A temperatura ambiente, obtivemos 412 cm^{-1} para a frequência do modo E1 (T0). Este resultado está em pleno acordo com Ushioda e colaboradores [U1]. Argüello e colaboradores obtiveram, através de espalhamento Raman a 90° , 413 cm^{-1} para a frequência do fonon E1 (T0). No entanto, nenhuma referência foi feita por este último, sobre a temperatura da amostra.

Na Figura (4.2-1) apresentamos uma das medidas obtidas através de espalhamento Raman a grandes ângulos do modo E1(T0) à temperatura ambiente. Nesta figura observamos que a largura de linha a meio intensidade, é igual a $13,3 \text{ cm}^{-1}$. Este valor está bem próximo dos valores obtidos por Damen [D1] e por Ushioda [U1].

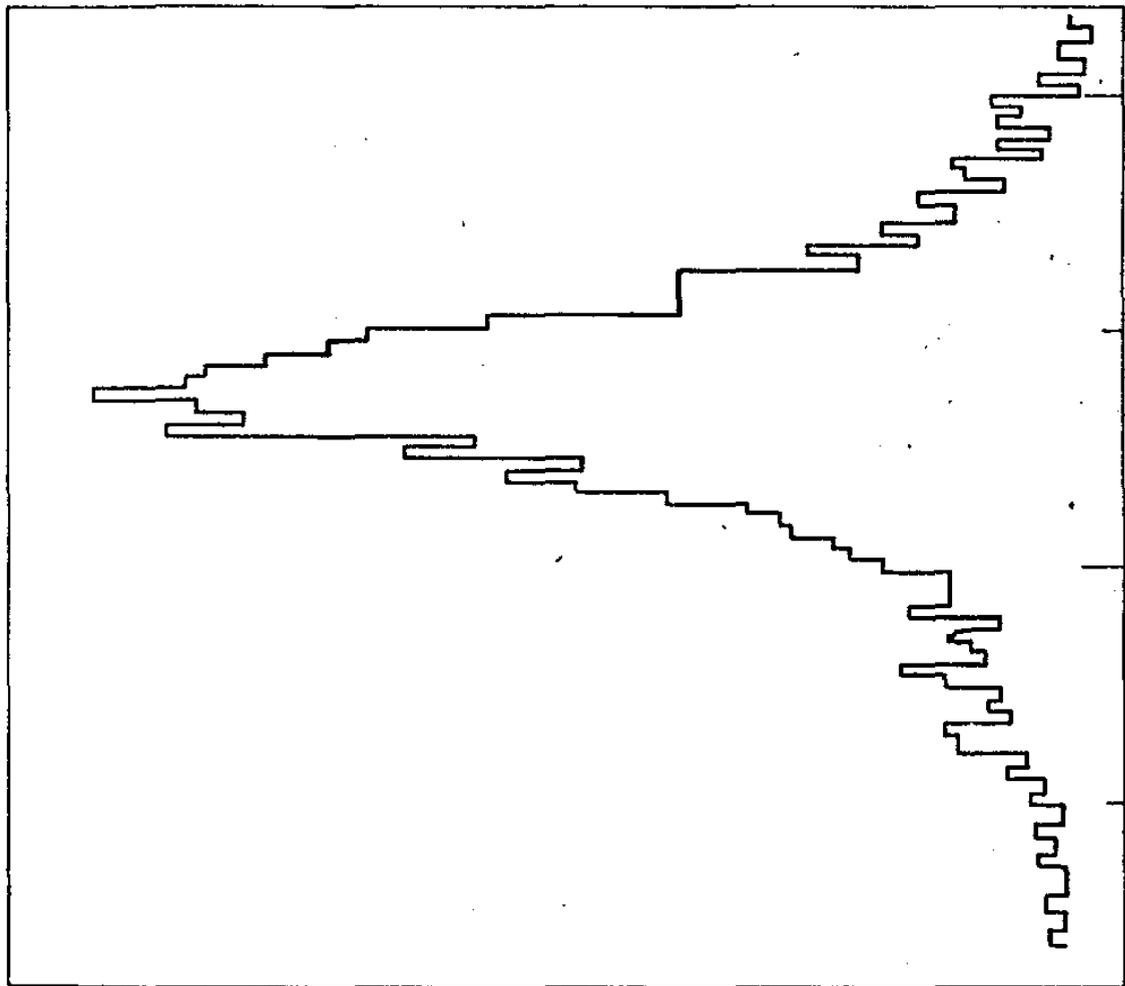
4.3 DISPERSÃO DO POLARITON EM ZnO

Henry e Hopfield [H4] em 1965, verificaram experimen-

Figura (4.2-1)

Forma de linha Stokes do fonon $E_1(T_0)$ em ZnO à temperatura ambiente.

UNIDADES ARBITRARIAS



400

420

talmente pela primeira vez a existência de polaritons. O material utilizado foi o GaP, um cristal de estrutura cúbica.

Pouco tempo depois, Porto, Tell e Damen [P3] observaram polaritons em ZnO, um cristal uniaxial. Segundo os autores deste trabalho, a principal vantagem na utilização deste cristal se baseava no fato de ser o ZnO um cristal uniaxial positivo ($n_e > n_o$). Assim, para uma luz incidente ordinária e luz espalhada extraordinária, a refração da luz espalhada seria bem maior do que no caso inverso. Tal fato possibilitaria a verificação de um maior deslocamento em frequência. Isto foi comprovado experimentalmente. Para uma luz incidente ordinária e luz Stokes espalhada extraordinária, Porto e colaboradores, observaram deslocamento entre 407 cm^{-1} e 160 cm^{-1} , enquanto que no caso inverso, o deslocamento foi somente entre 407 cm^{-1} e 320 cm^{-1} . Os autores também esperavam observar espalhamento Raman por polariton do ramo superior, para configuração (yz), a partir de 850 cm^{-1} . A linha deveria ser larga, uma vez que na região onde era satisfeita as condições de conservação (Equações (4.1-1) e (4.1-2)), a frequência varia rapidamente com o ângulo. Estas medidas porém não puderam ser realizadas.

Repetindo os cálculos realizados por Porto e colaboradores [P3], verificamos ser possível a realização da experiência, desde que tivéssemos as condições óticas e de detecção convenientes. O ângulo sólido interno de aceitação de $0,5^\circ$ utilizado por Porto e colaboradores foi reduzido para $5,0'$. Isto diminuiu a intensidade de espalhamento a níveis imperceptíveis para sistemas convencionais de detecção. Este fato nos levou a utilização de sistema de contagem de fons com tempos de integração de 50 segundos. Consequentemente fomos obrigados a utilizar baixas velocidades de varredura, e.g. $0,01 \text{ cm}^{-1}/\text{seg.}$, para que a resolução ótica não fosse reduzida devido a

integração do contador de ftons.

Utilizando a mesma orientação usado por Porto e colaboradores [P3], (a luz incidente como um raio ordinário e a espalhada como um raio extraordinário) e o instrumental descrito no Capítulo III, foi possível acompanhar o deslocamento do polariton do ramo superior de 805 cm^{-1} a 890 cm^{-1} [N5]. A Figura (4.3-1) mostra algumas das linhas obtidas. Apesar do grande tempo exigido para obtenção de cada medida (cerca de três horas), as repetimos pelo menos três vezes.

Foi impossível comparar os resultados experimentais com a curva de dispersão para o ramo superior do polariton, tomando um valor médio para o índice de refração, como é feito geralmente. Este fato pode ser entendido facilmente se analisarmos a Figura (4.3-2). Nesta Figura mostramos que uma variação de 0,003 no índice de refração extraordinário provoca mudança na forma e deslocamento no início da curva de dispersão. Estes detalhes sugerem uma dependência do índice de refração extraordinário com a frequência da luz espalhada. Com ligeiras modificações da Equação (4.1-6) obtemos:

$$\theta = \frac{1}{\omega_i (\omega_i - \omega_\pi) n_o n_e(\omega_\pi)} \times \left[\omega_\pi^2 \frac{\epsilon_o \omega_{T0}^2 - \epsilon_\infty \omega^2}{\omega_o^2 - \omega^2} - \left(\omega_\pi n_e(\omega_\pi) - \omega_i (n_o - n_e(\omega_\pi)) \right)^2 \right] \quad (4.3-1)$$

onde $n_e(\omega_\pi)$ é o índice de refração extraordinário dependente da frequência da luz espalhada. n_o o índice de refração ordinário, assumido constante para a frequência do laser incidente ω_i [B9]. ϵ_o e ϵ_∞ são as constantes dielétricas estática e de alta-frequência. ω_π e ω_{T0} são as frequências de dispersão do polariton e da rede, e θ o

Figura (4.3-1)

Ramo superior do polariton $E_1(T_0)$ para diferentes ângulos de espalhamento.

UNIDADES ARBITRÁRIAS

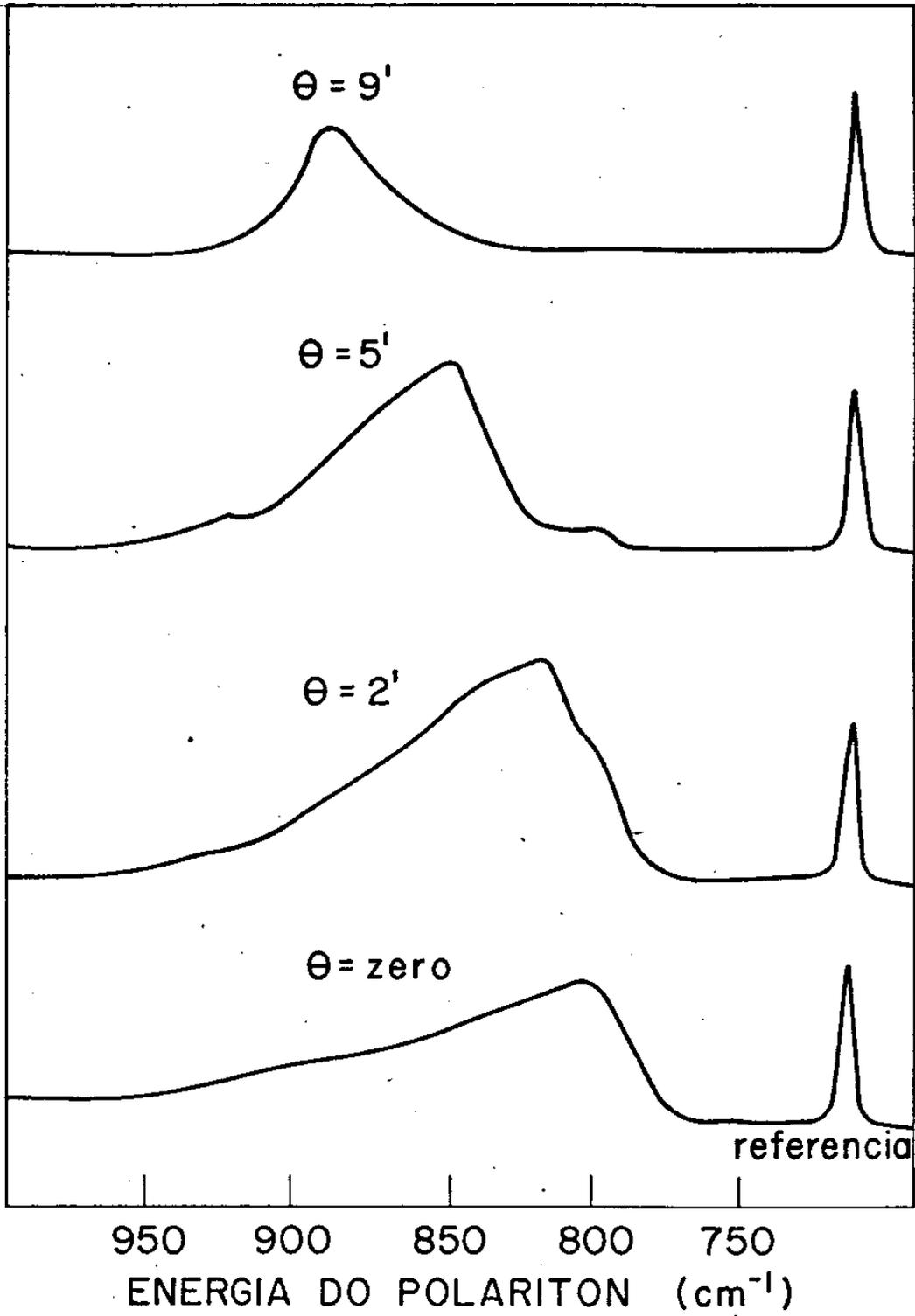
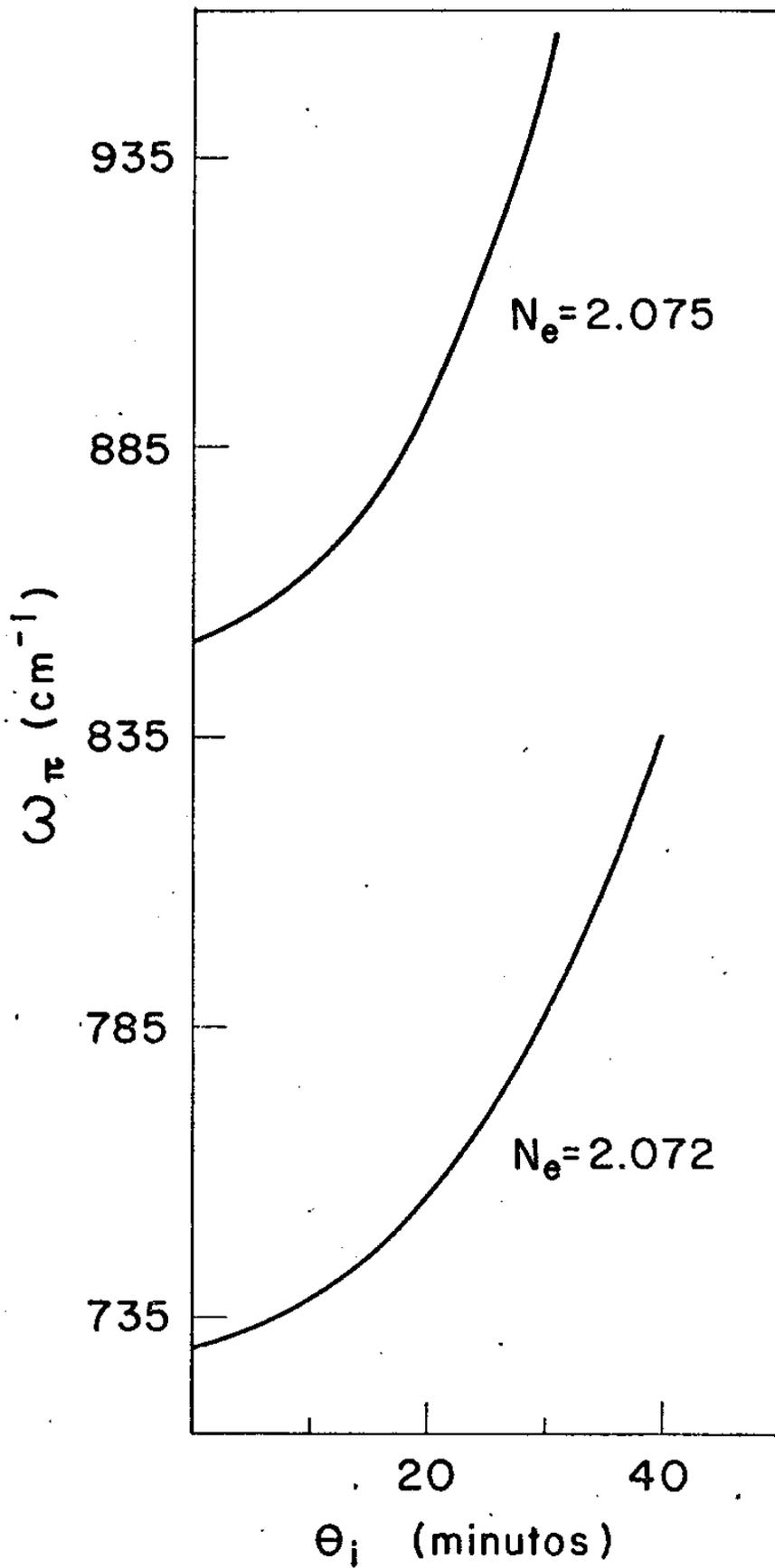


Figura (4.3-2)

Comportamento da curva de dispersão do ramo superior do polariton para pequenas variações do índice de refração extraordinário.



ângulo interno de espalhamento.

A Figura (4.3-3) exibe uma comparação entre nossos dados experimentais e os cálculos utilizando a Equação (4.3-1) e interpolação dos valores medidos por Bond [B9] para n_0 e $n_e(\omega_\pi)$.

A frequência do foton incidente era de 20492 cm^{-1} , enquanto que ω_{T0} era igual a 412 cm^{-1} . ϵ_0 e ϵ_∞ foram assumidos como sendo iguais a 8,15 e 4,01 respectivamente. Os índices de refração para o deslocamento de frequência observado, variavam entre 2,07610 e 2,07572. Uma excelente concordância é obtida.

Diante destes resultados realmente satisfatórios, vimos a possibilidade de um levantamento cuidadoso da curva de dispersão do ramo inferior do polariton.

Ciente da resolução ótica do instrumental utilizado, passamos a verificar a afirmação de Benson e Mills [B8], de que a curva de dispersão de polaritons fracamente amortecidos seria praticamente igual àquela sem amortecimento. Benson e Mills admitiram como correta a posição de pico do polariton. Com este objetivo, foram feitas medidas com ângulos internos de aceitação de $18,6'$ e de $7,5'$ para as linhas 5145 \AA e 4880 \AA , nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido. Os resultados obtidos estão representados nas Figuras (4.3-4) (4.3-5) e (4.3-6). Em todas as três figuras, os valores para ϵ_0 e ϵ_∞ que forneceram uma melhor concordância entre a teoria clássica não-amortecida e os dados experimentais de frequência de pico foram 7,71 e 4,01 respectivamente.

Os valores para os índices de refração, utilizado para todas as medidas estão em razoável acordo com aqueles obtidos por Bond [B9].

Observamos que para obtenção de melhor concordância entre a teoria e os dados experimentais, deveríamos assumir uma pequena variação no índice de refração com a temperatura, (nitrogênio -

Figura (4.3-3)

Comparação entre os resultados experimentais e cálculos do ramo superior do polariton $E_1(T0)$, à temperatura ambiente ($\Omega_i = 5,0'$ e $k_L = 20492 \text{ cm}^{-1}$).

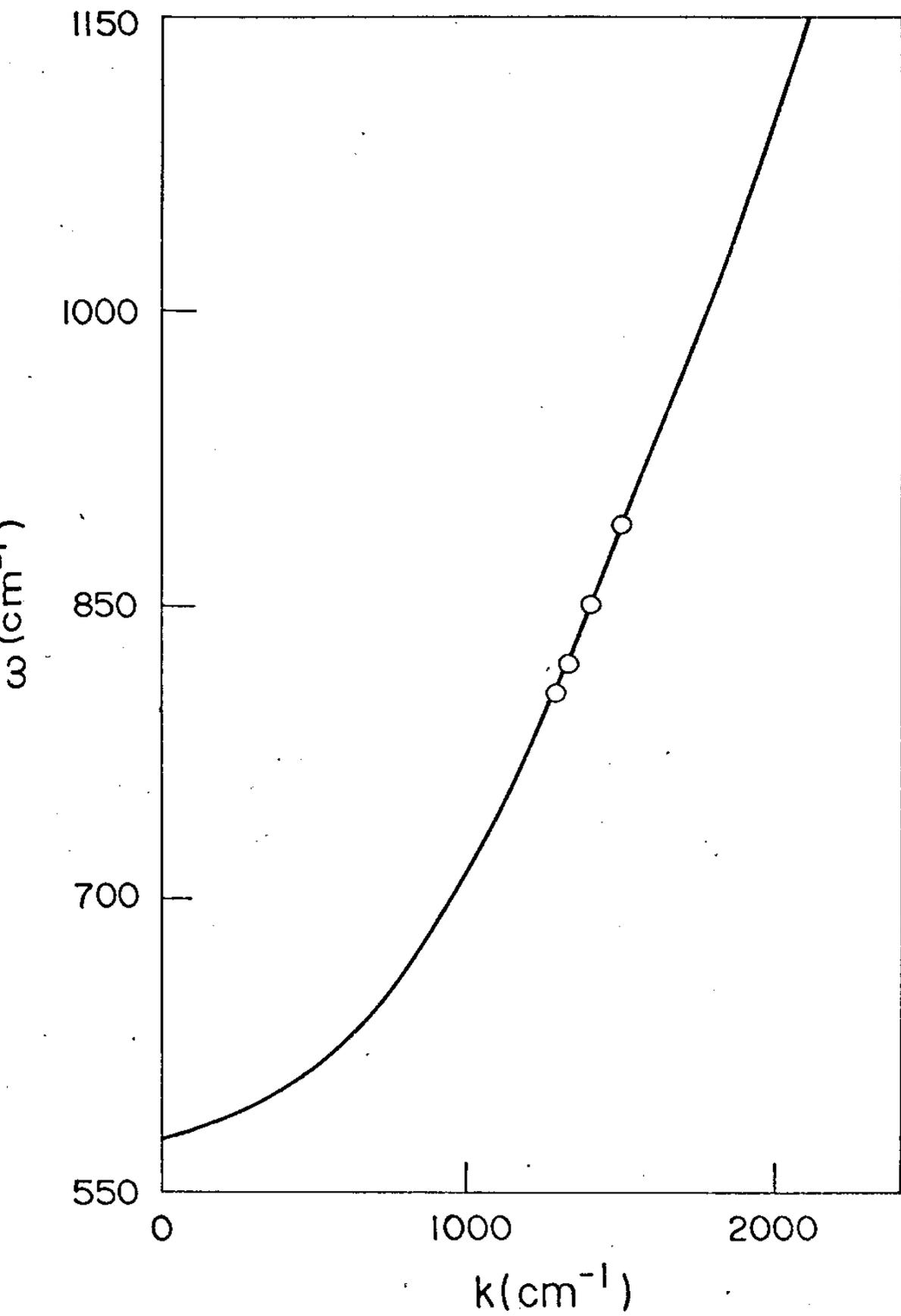


Figura (4.3-4)

Teoria e medidas de frequência de pico da curva de dispersão do polariton extraordinário $E_1(T_0)$, à temperatura ambiente ($\Omega_j = 18,6'$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$).

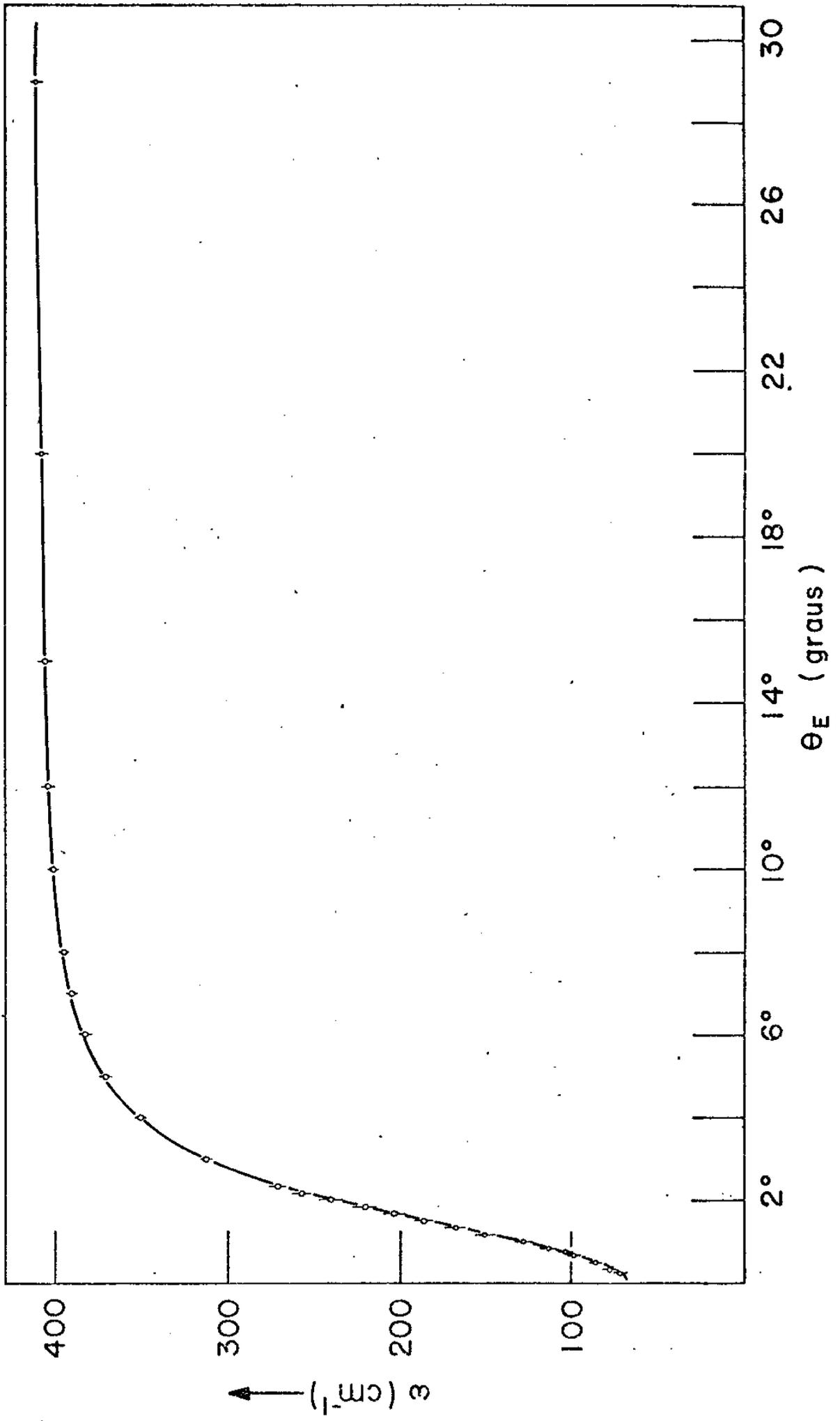


Figura (4.3-5)

Teoria e medidas de frequência de pico da curva de dispersão do polariton extraordinário $E1(T0)$, à temperatura ambiente ($\Omega_j = 7,5'$ e $k_L = 20492 \text{ cm}^{-1}$).

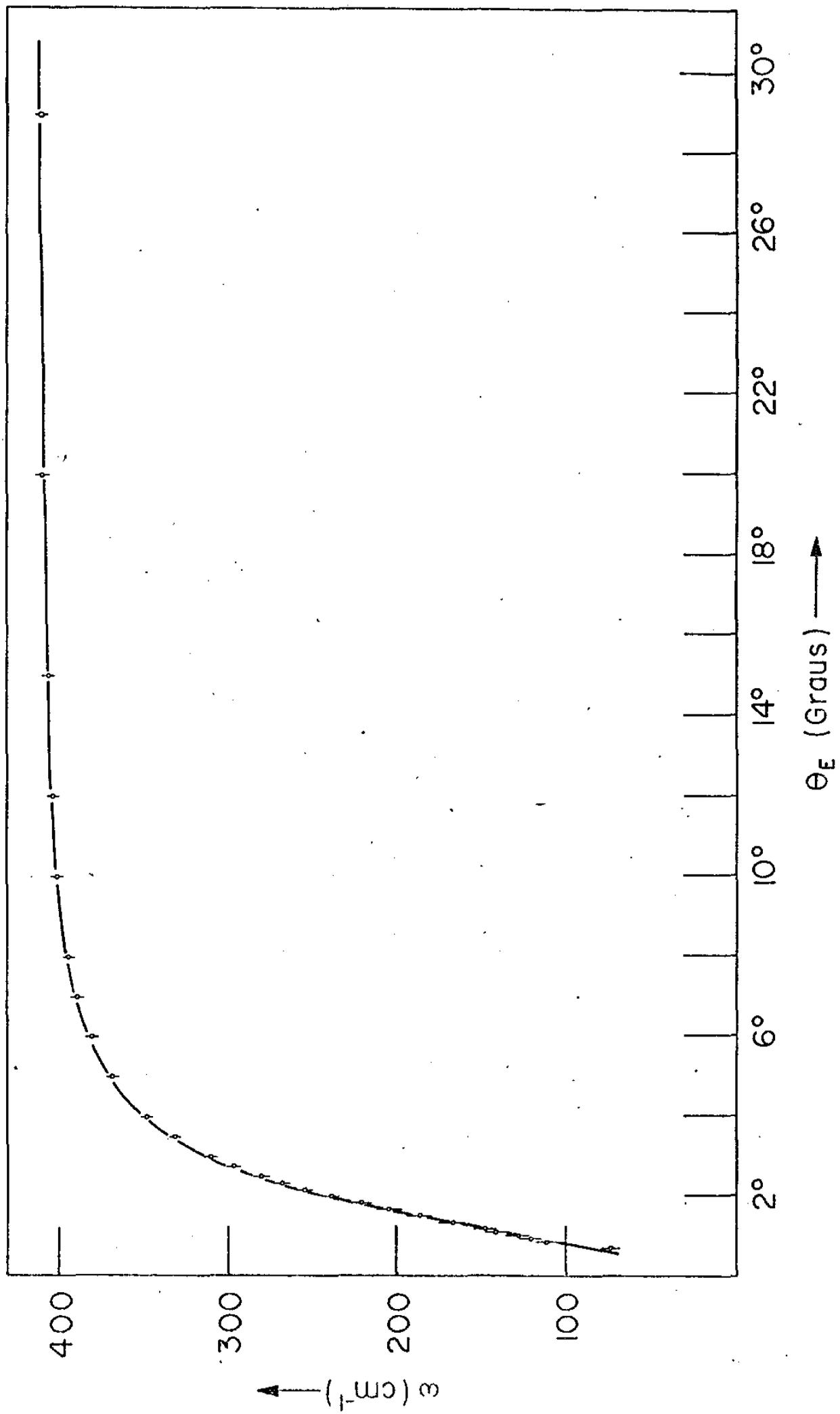
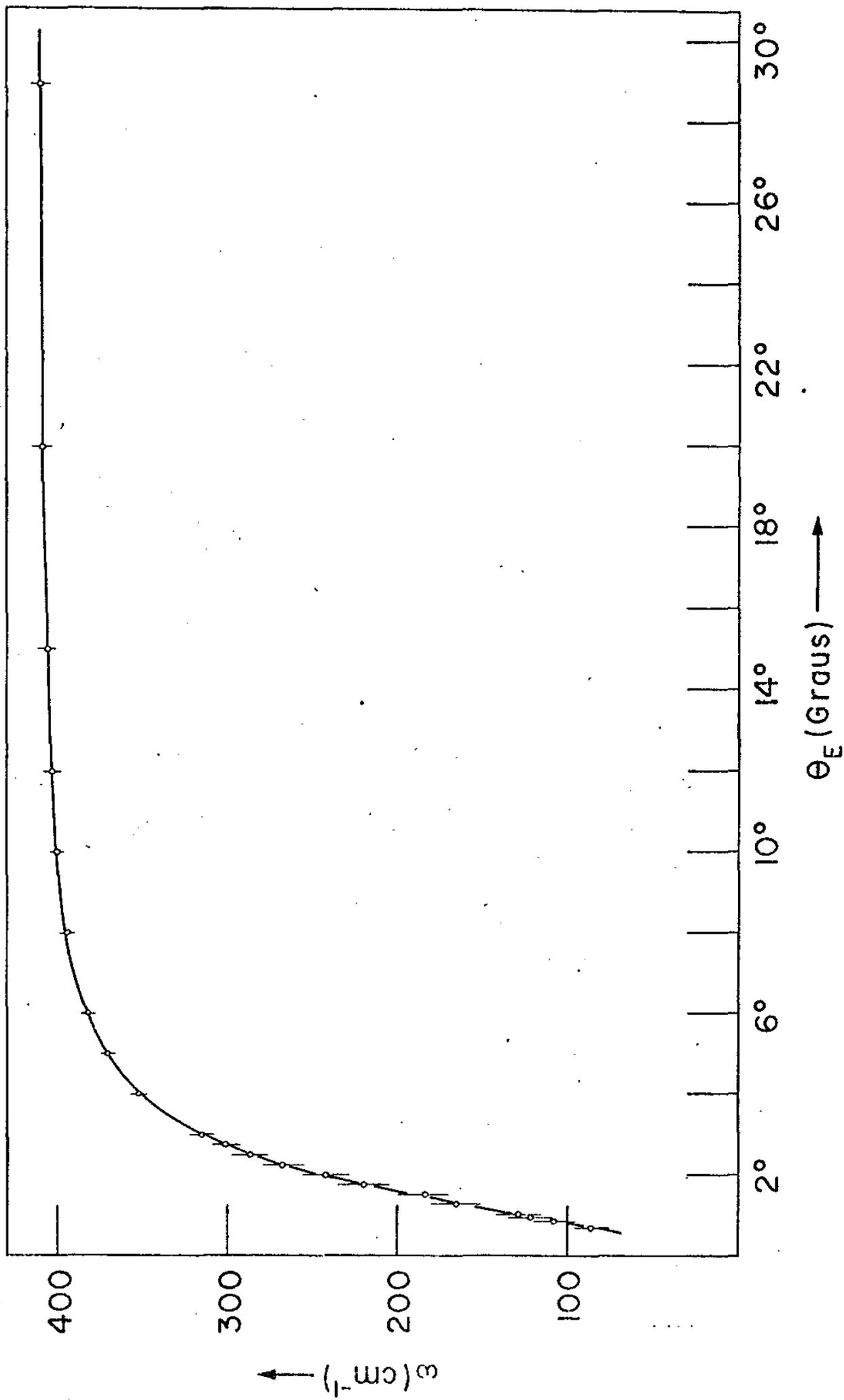


Figura (4.3-6)

Teoria e medidas de frequência de pico da curva de dispersão do polariton extraordinário $E1(T0)$, à temperatura de nitrogênio líquido ($\Omega_j = 7,5'$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$).



líquido) para a linha 5145 Å. Ressaltamos que esta variação é mais significativa para o índice de refração extraordinário.

Infelizmente não existe bibliografia que forneça informações sobre as variações dos índices de refração do ZnO com a temperatura.

Yul'e Cardona [Y1] recentemente realizaram medidas da variação do índice de refração com a temperatura, para semicondutores dos grupos IV e III-V. Comparando algumas propriedades termodinâmicas destes materiais com as do óxido de zinco (tais como condutividade térmica [T2] e expansão térmica [I1]), verificamos que estas são da ordem de 10 a 100 vezes menores, para ZnO. Isto sugere a possibilidade de que o coeficiente de temperatura do índice de refração ($1/n \, dn/dt$) para o ZnO também seja inferior de uma mesma ordem de grandeza em relação ao C, Si, Ge, GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, GaP [Y1]. Assumindo este ponto de vista, calculamos para o cristal de óxido de zinco um acréscimo da ordem de 0,002 para o índice de refração extraordinário. Este resultado, está bem próximo do valor 0,003, assumido como o desvio entre o índice de refração (necessário para uma melhor concordância entre as medidas e a teoria - linha - 5145 Å) à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. É esperado, que caso tivéssemos o valor do coeficiente de temperatura do índice de refração do ZnO, obteríamos uma melhor aproximação entre os dois valores.

Assim, assumindo as correções para o índice de refração, devidas a frequência da luz espalhada e temperatura da amostra, a suposição assumida por Benson e Mills [B8] procede. Pelo menos é o que ficou comprovado em nossos dados experimentais.

4.4 AMORTECIMENTO DO POLARITON E1 (TO)

As primeiras observações da largura de linha do polariton em função da frequência, foram realizadas em GaP e ZnO, por Ushioda e McMullen [U2]. Desde então, nenhum outro trabalho em ZnO sobre este tópico tem sido apresentado. Isto é facilmente explicado, quando levamos em conta as grandes dificuldades na obtenção e análise das medidas.

Na região de regime de polariton, a frequência do fonon depende fortemente do ângulo de espalhamento (vetor de onda). Assim, para a realização de medidas de largura de linha torna-se necessário a utilização de ângulos de aceitação extremamente pequenos. No entanto a intensidade da radiação espalhada impõe um limite mínimo para este ângulo de coleção.

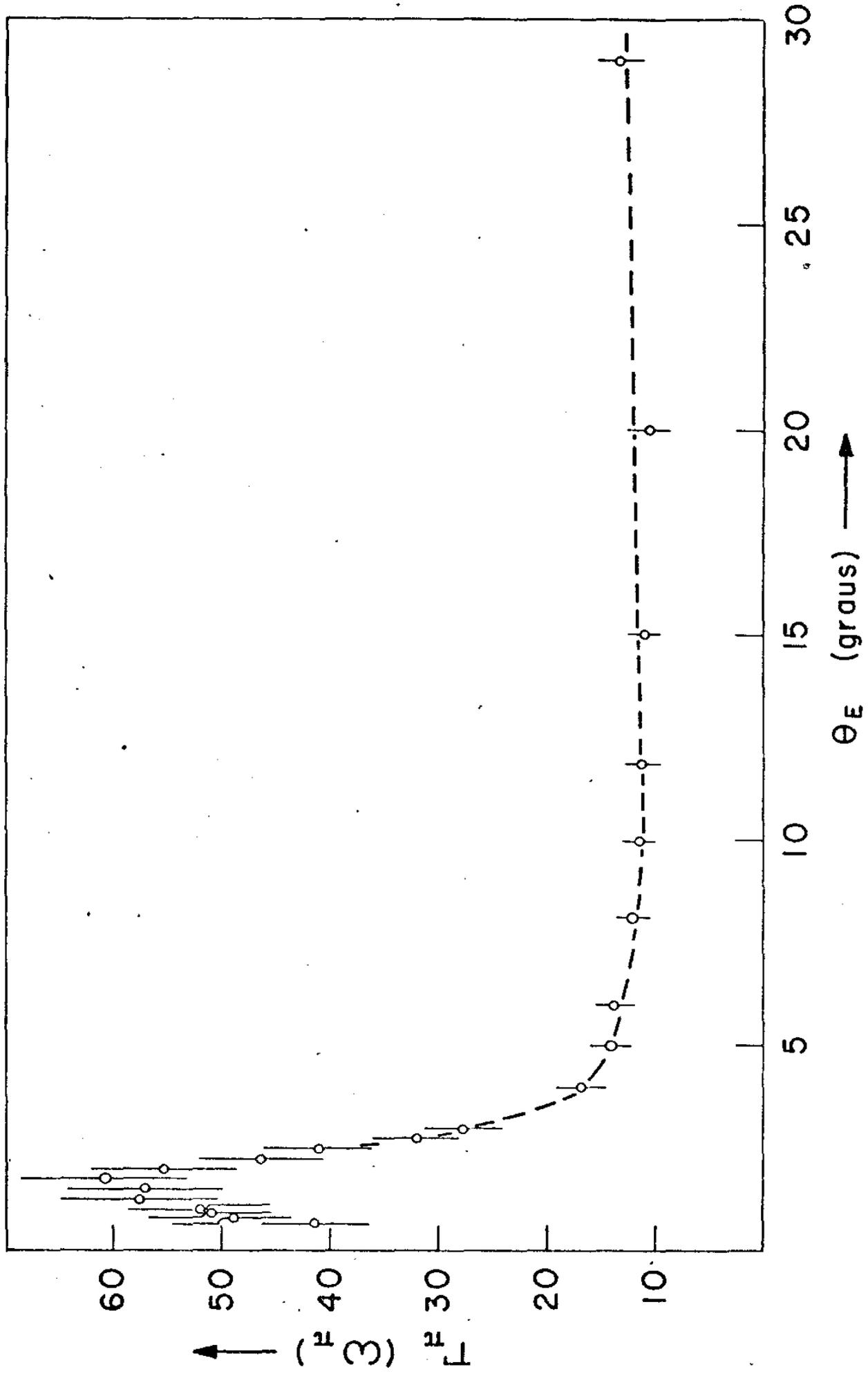
Nas referências [U2,U3], utilizou-se ângulos de aceitação suficientemente grandes para a obtenção de um sinal razoavelmente intenso. O efeito de integração devido ao ângulo de coleção finito foi corrigido por cálculo com auxílio de métodos de deconvolução.

No presente trabalho, utilizamos o instrumental descrito no capítulo III, sendo desnecessário qualquer deconvolução. Isto porque medimos a largura intrínseca do polariton, sem nenhum alargamento apreciável devido ao instrumental e ângulo sólido de coleção. Assim, não existe necessidade de assumirmos um modelo para a forma de linha do polariton.

Na Figura (4.4-1) apresentamos a largura de linha experimental do polariton ($\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})$) em função do ângulo externo do espalhamento. As medidas foram realizadas com a linha 5145Å do laser do argônio. A amostra estava à temperatura ambiente, e o ângulo sólido de coleção (interno) era de 18,6'. A linha pontilhada é usada

Figura (4.4-1)

Largura de linha experimental do polariton em função do ângulo externo de espalhamento ($\Omega_i = 18,6'$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$), à temperatura ambiente.



para ligar os pontos experimentais. Observamos que de 30° a 10° a largura de linha varia suavemente como previsto por Benson e Mills [B8] e verificado por Ushioda e McMullen [U2] através de um cálculo de deconvolução. A partir de 10° a curva de $\Gamma_\pi(\omega_\pi) \times \theta_e$ cresce rapidamente atingindo um máximo em torno de $1,75^\circ$, tendendo então rapidamente a zero. Ressaltamos que esta região de θ não havia sido observada anteriormente.

Verificando a Figura (3.2-2), observamos que a integração é razoavelmente grande para o ângulo de coleção utilizado ($\Omega_{ext} \approx 38,4'$). Por este motivo reduzimos o ângulo interno de coleção para $7,5'$ ($\Omega_{ext} \approx 15,5'$). Nestas condições a integração assume valores desprezíveis e a intensidade da radiação Stokes espalhada é suficientemente grande para prescindir do uso de tempos de contagem extremamente grande.

Na Figura (4.4-2), apresentamos os dados experimentais da largura de linha intrínseca do polariton (como pode ser verificado na Figura (3.2-2) para $\Omega_{ext} = 15,5'$) para a linha 4880 \AA . A amostra estava a temperatura ambiente. O comportamento verificado é semelhante ao da Figura (4.4-1). Notamos no entanto uma redução no valor da largura $\Gamma_\pi(\omega_\pi)$ da Figura (4.4-1) em comparação com a largura intrínseca do polariton na Figura (4.4-2). A redução na largura de linha é significativa, principalmente na região de $1,75^\circ$. Apesar da redução significativa de Γ_π , fica realmente comprovada a existência do pico em $1,75^\circ$.

Apresentamos agora a Figura (4.4-3), cujas medidas foram realizadas com o ângulo interno de coleção de $7,5'$, e com a linha 5145 \AA do laser. Nestas medidas a amostra estava a temperatura do nitrogênio líquido. Notamos que a largura de linha intrínseca reduz-se em relação a observada na Figura (4.4-2). Tal fato era esperado, uma vez que a mesma depende da temperatura da rede [M1]. Ou-

Figura (4.4-2)

Largura de linha intrínseca experimental do polariton em função do ângulo externo de espalhamento ($\Omega_j = 7,5'$ e $k_L = 20492 \text{ cm}^{-1}$), à temperatura ambiente.

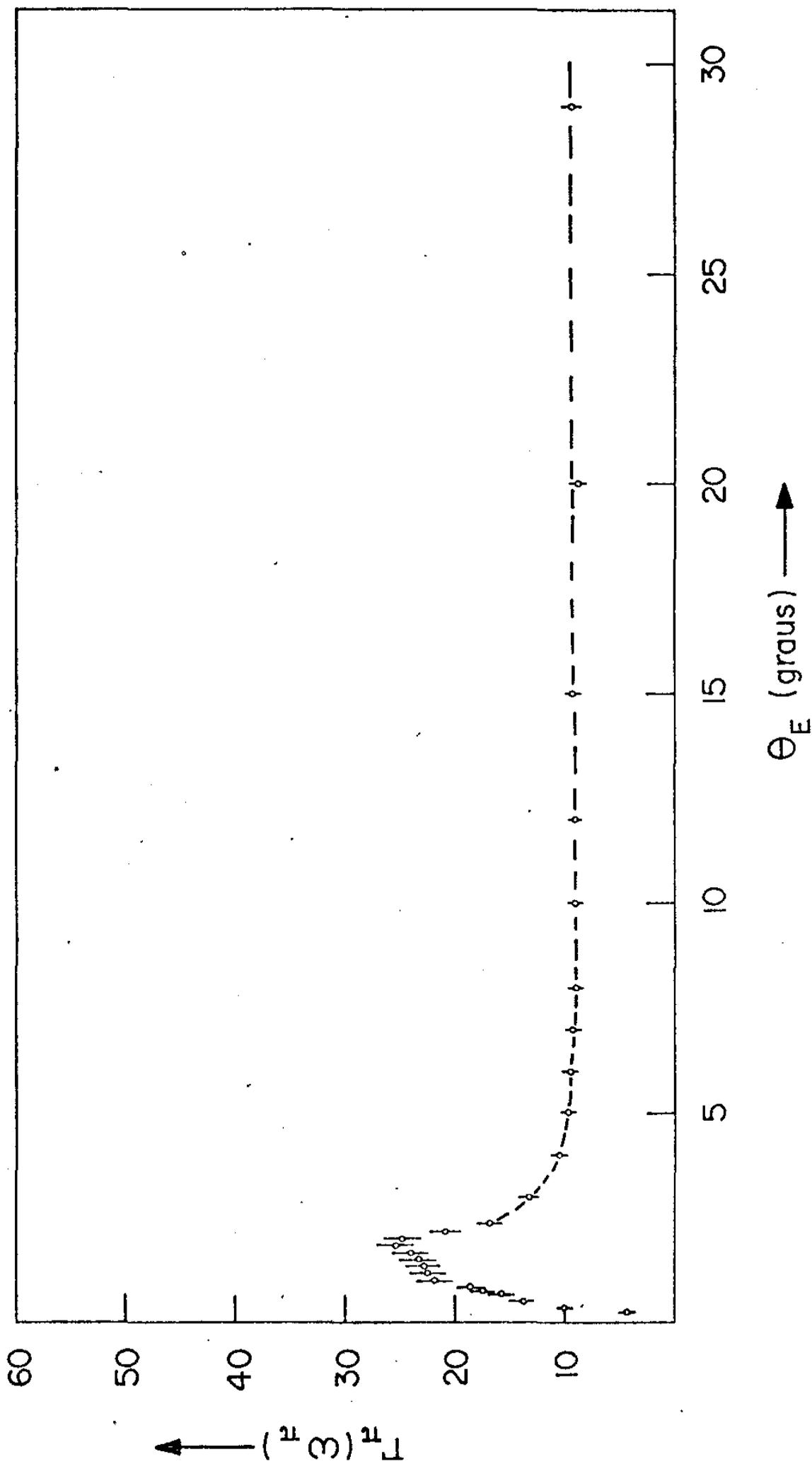
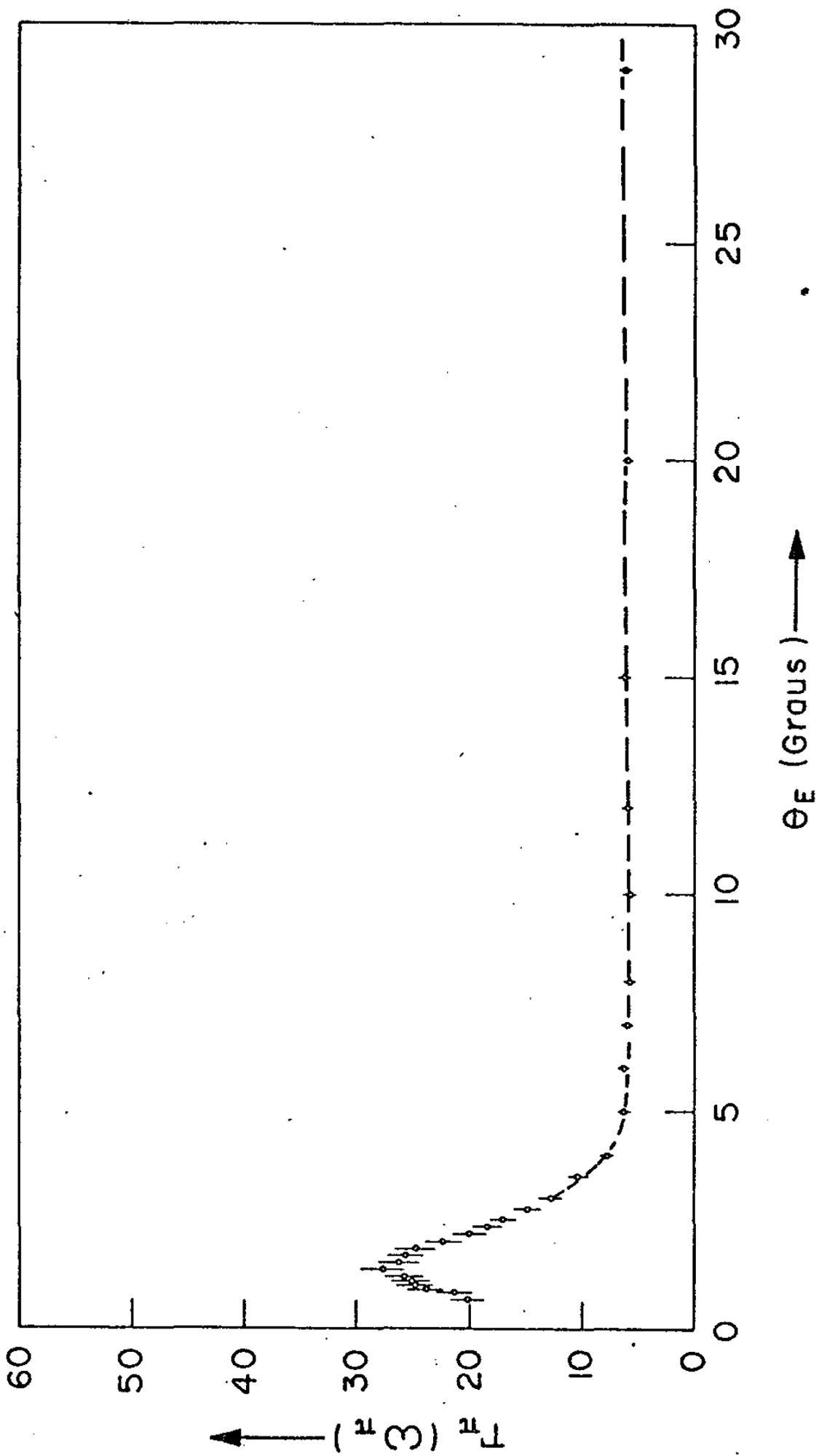


Figura (4.4-3)

Largura de linha intrínseca experimental do polariton em função do ângulo externo de espalhamento à temperatura do nitrogênio líquido ($\Omega_j = 7,5'$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$).



tro fato observado é o deslocamento do pico da curva $\Gamma_{\omega}(\omega_{\pi}) \times \theta_e$ de $1,75^{\circ}$ para aproximadamente $1,40^{\circ}$.

Segundo as medidas apresentadas nas Figuras (4.4-1), (4.4-2) e (4.4-3), $\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})$ não decresce suavemente a zero, mas apresenta um máximo bem definido em torno de 180 cm^{-1} , decrescendo em tão rapidamente a zero. Estes resultados [N6] estão em completo desacordo, pelo menos no intervalo de 0° a 5° , com o modelo sugerido por Benson e Mills [B8] e verificado previamente por Ushioda e McMullen [U1]. Vale a pena ressaltar que Ushioda e McMullen [U1] não realizaram medidas no intervalo de 0° a 5° , região que contém o pico na curva $\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi}) \times \theta_0$.

Ushioda e colaboradores [U2] explicaram o aumento de $\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})$ em GaP, a partir da variação na densidade de estado a dois fonons. Infelizmente, não existem cálculos completos para a densidade de estados a dois fonons ρ_2 para o ZnO. No entanto teremos uma estimativa de $\rho_2(\omega)$ a partir dos dados de espalhamento inelástico de neutron [0001] de Wagner e Hautecler [W3,W4]. Eles observaram fonons acústicos $LA^A = 139 \text{ cm}^{-1}$ e $TA^A = 75 \text{ cm}^{-1}$, dos quais podemos obter picos $\rho_2(\omega)$ a 150 cm^{-1} e 214 cm^{-1} . Isto comprova que grandes valores de $\rho_2(\omega)$ no ZnO podem ser esperados em torno de 180 cm^{-1} .

Ushioda e colaboradores [U3], explicaram o crescimento linear de $\Gamma_{\pi}(\omega_{\pi}, T)$ a diferentes temperaturas na região de máximo amortecimento, em termos de interação a três-fonons.

Segundo Cowley [C2]:

$$\Gamma(\omega, T) = M^2(\omega, T) \{ \bar{n}_1(\omega, T) + \bar{n}_2(\omega, T) + 1 \} \rho_2(\omega, T) \quad (4.4-1)$$

onde M é o elemento de matrix que descreve o decaimento do polariton em dois modos acústicos de grande vetor de onda, com populações \bar{n}_1 e \bar{n}_2 . O fator $\rho_2(\omega, T)$ é a densidade de estados a dois fonons. Ushioda

e colaboradores [U3], desprezaram a dependência de M e ρ_2 com T e ω , e usaram a aproximação de alta-temperatura ($\bar{n} \approx kT/h\omega$). Isto nos leva a uma simples dependência linear de Γ com T , como é observado normalmente [M1].

No presente trabalho, diante dos resultados experimentais acreditamos que a dependência de ρ_2 com a temperatura não pode ser desprezada. Assumindo a Equação (4.4-1), é possível que para determinadas frequências, o decréscimo de $(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)$ com T pode ser compensado com o crescimento de ρ_2 com a redução de T . Deste modo $\Gamma(T)$ pode permanecer constante sobre um largo intervalo de temperatura para algumas frequências, ou mesmo crescer com T .

Lembrando que o amortecimento do polariton ocorre através do decaimento da parte mecânica do polariton (fonon T_0), a função de amortecimento $\Gamma(\omega_\pi)$ pode ser calculada a partir da largura de linha intrínseca do polariton $\Gamma_\pi(\omega_\pi)$, de acordo com a relação [U2]:

$$\Gamma_\pi(\omega_\pi) = \omega_\pi \mathcal{S}_U(\omega_\pi) \Gamma(\omega_\pi) / \omega_{T_0} \quad (4.4-2)$$

Analogamente a Equação (2.6-4), na Equação (4.4-2) a correspondência entre o amortecimento do fonon polariton é válida para valores da frequência do polariton e amortecimento do fonon tal que $\omega_\pi \Gamma_\pi(\omega_\pi) \ll \omega_{T_0} \Omega_p$ [L6].

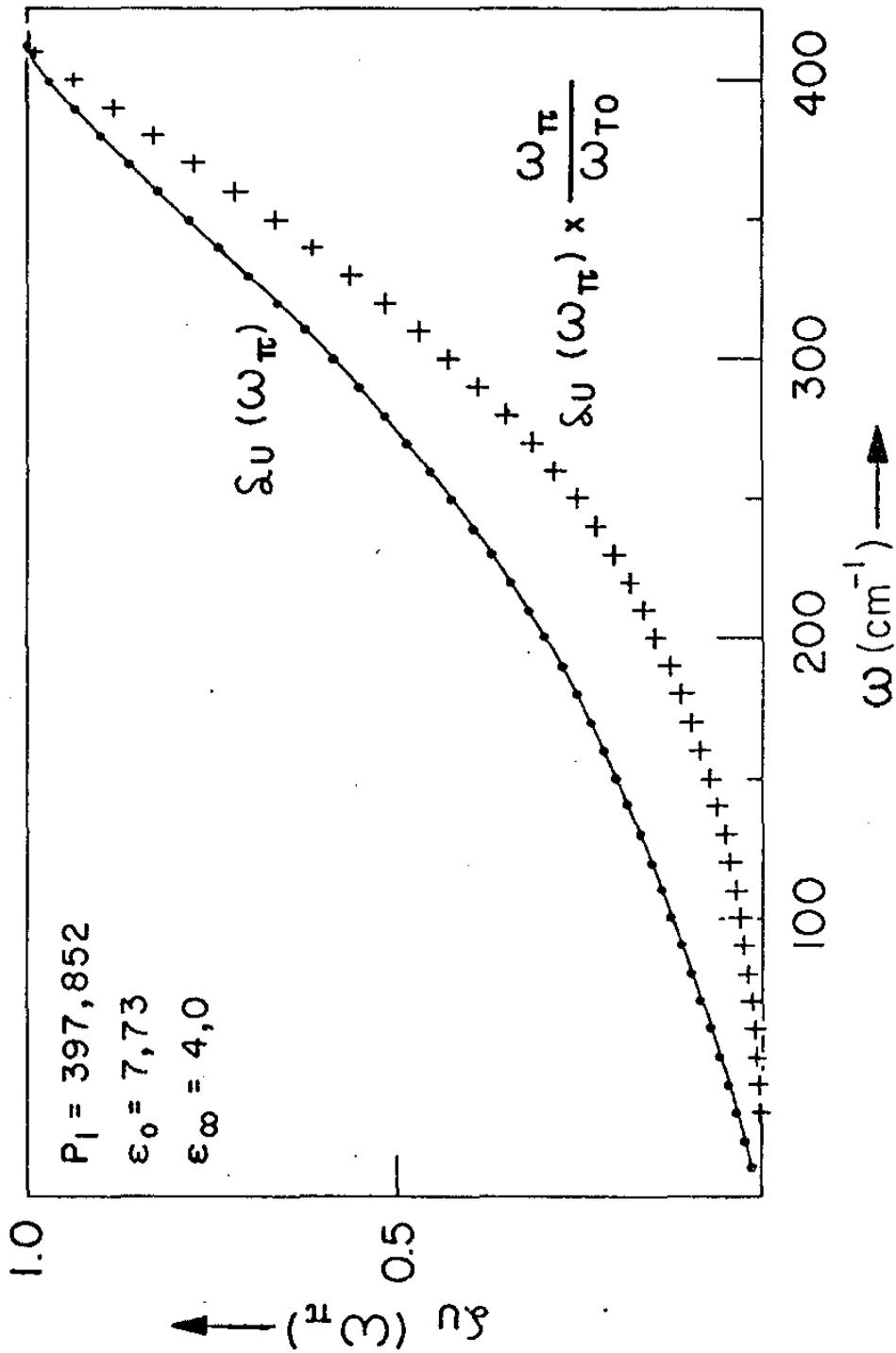
Lembrando que $\mathcal{S}_U(\omega_\pi)$ é dado pela Equação (2.2-14), podemos escrever:

$$\mathcal{S}_U(\omega_\pi) = \frac{\omega_{T_0} \omega_\pi \Omega_p^2}{(\omega_{T_0}^2 - \omega_\pi^2)^2 + \omega_{T_0}^2 \Omega_p^2} \quad (1) \quad (4.4-3)$$

Na Figura (4.4-4) apresentamos os gráficos de $\mathcal{S}_U(\omega_\pi) \times \omega_\pi$ e

Figura (4.4-4)

Dependência com a frequência do fator *intensidade de interação*
 $\mathcal{S}_u(\omega_\pi)$ e $\mathcal{S}_u(\omega_\pi) \left(\frac{\omega_\pi}{\omega_{T0}} \right)$ para o polariton E1(T0).



$$\Delta_u(\omega_\pi) \frac{\omega_\pi}{\omega_{T0}} \times \omega_\pi.$$

Nas Figuras (4.4-5), (4.4-6) e (4.4-7) apresentamos gráficos de $(\omega_{T0}\Omega_p/\omega_\pi\Gamma_\pi(\omega_\pi)) \times \omega_\pi$. Na Figura (4.4-5) verificamos que, devido ao grande ângulo interno de coleção (18,6'), a informação sobre o amortecimento fica mascarada pelo fator de integração (Note que $(\omega_{T0}\Omega_p/\omega_\pi\Gamma_\pi(\omega_\pi)) \approx 12$). Com a redução do ângulo interno de coleção para 7,5', a largura de linha é reduzida sensivelmente, como é verificado nas Figuras (4.4-2) e (4.4-3). Correspondentemente é observado nas Figuras (4.4-6) e (4.4-7) que $(\omega_{T0}\Omega_p/\omega_\pi\Gamma_\pi(\omega_\pi)) \geq 30$. Isto nos garante a possibilidade do uso da Equação (4.4-2), para a obtenção da função de amortecimento $\Gamma(\omega_\pi)$ para o fonon, a partir da largura de linha intrínseca do polariton.

Nas Figuras (4.4-8), (4.4-9) e (4.4-10) mostramos os gráficos do amortecimento do fonon $\Gamma(\omega_\pi) \times \theta_e$, onde θ_e é o ângulo externo de espalhamento.

4.5 INTENSIDADE DE ESPALHAMENTO RAMAN A PEQUENOS ÂNGULOS

A razão entre as intensidades do espalhamento Raman por polaritons e fonon T0 a um deslocamento de frequência ω_π é dado por |B4|

$$\frac{I(\omega_\pi)}{I_{T0}} = k \left(\frac{\omega_i - \omega_\pi}{\omega_i - \omega_{T0}} \right)^4 \left(\frac{\bar{n}(\omega_\pi) + 1}{\bar{n}(\omega_{T0}) + 1} \right) \left[1 + \gamma \frac{(\omega_{T0}^2 - \omega_\pi^2)}{\Omega_p^2} \right]^2 (\omega_\pi)$$

$$\left(\frac{4\pi\beta\omega_{T0}^4}{\epsilon_\infty(\omega_{T0}^2 - \omega_\pi^2)} \right) \left[1 + \frac{4\pi\beta\omega_{T0}^4}{\epsilon_\infty(\omega_{T0}^2 - \omega_\pi^2)^2} \right]^{-1} \quad (4.5-1)$$

Figura (4.4-5)

$(\omega_{T0}^{\Omega_p} / \omega_{\pi} \Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})) \times \omega_{\pi}$, à temperatura ambiente, para $\Omega_i = 18,6'$ e
- $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$.

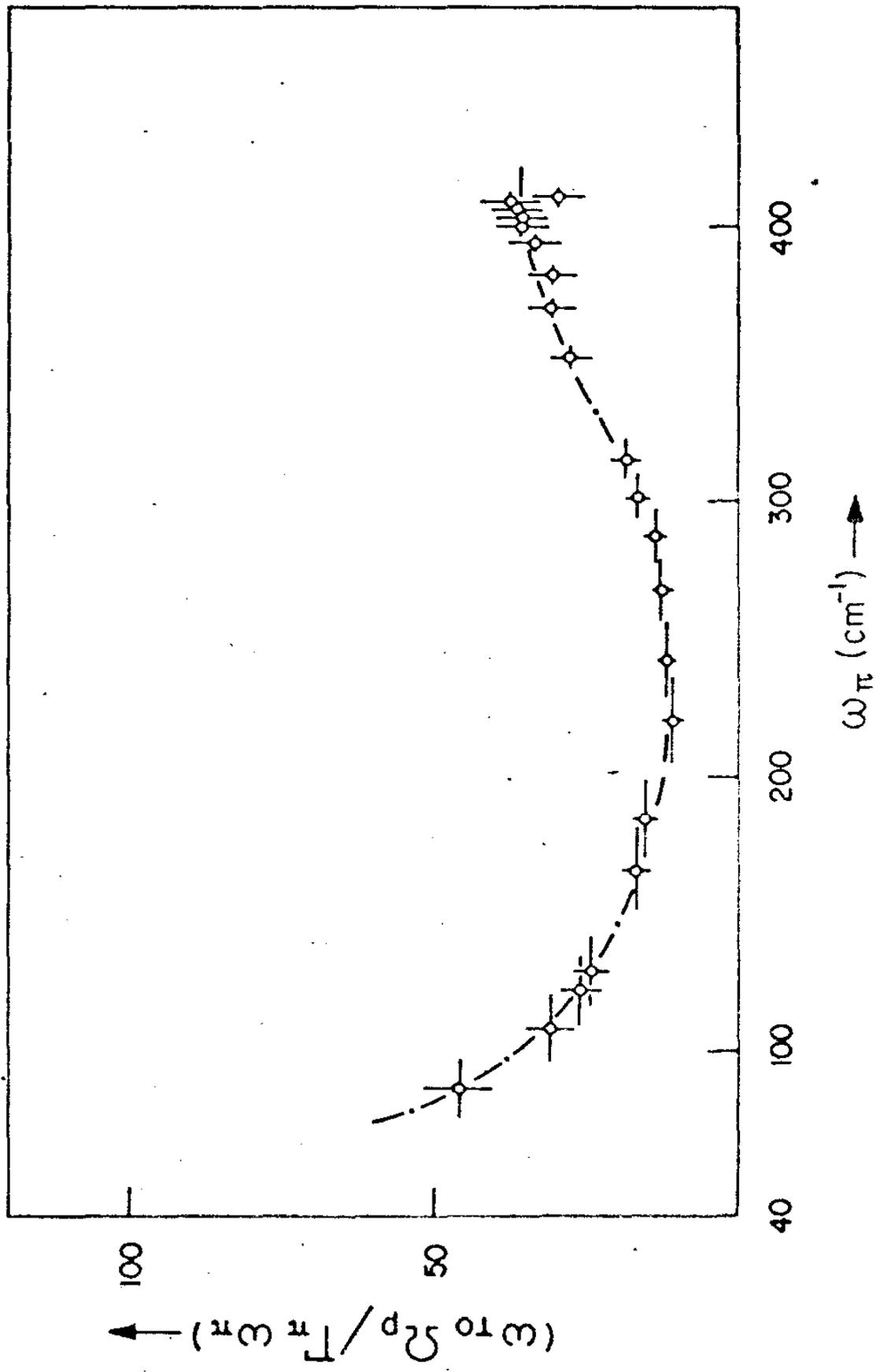


Figura (4.4-6)

$(\omega_{TO}^{\Omega_p} / \omega_{\pi} \Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})) \times \omega_{\pi}$, \bar{a} temperatura ambiente, para $\Omega_i = 7,5'$ e $k_L = 20492 \text{ cm}^{-1}$.

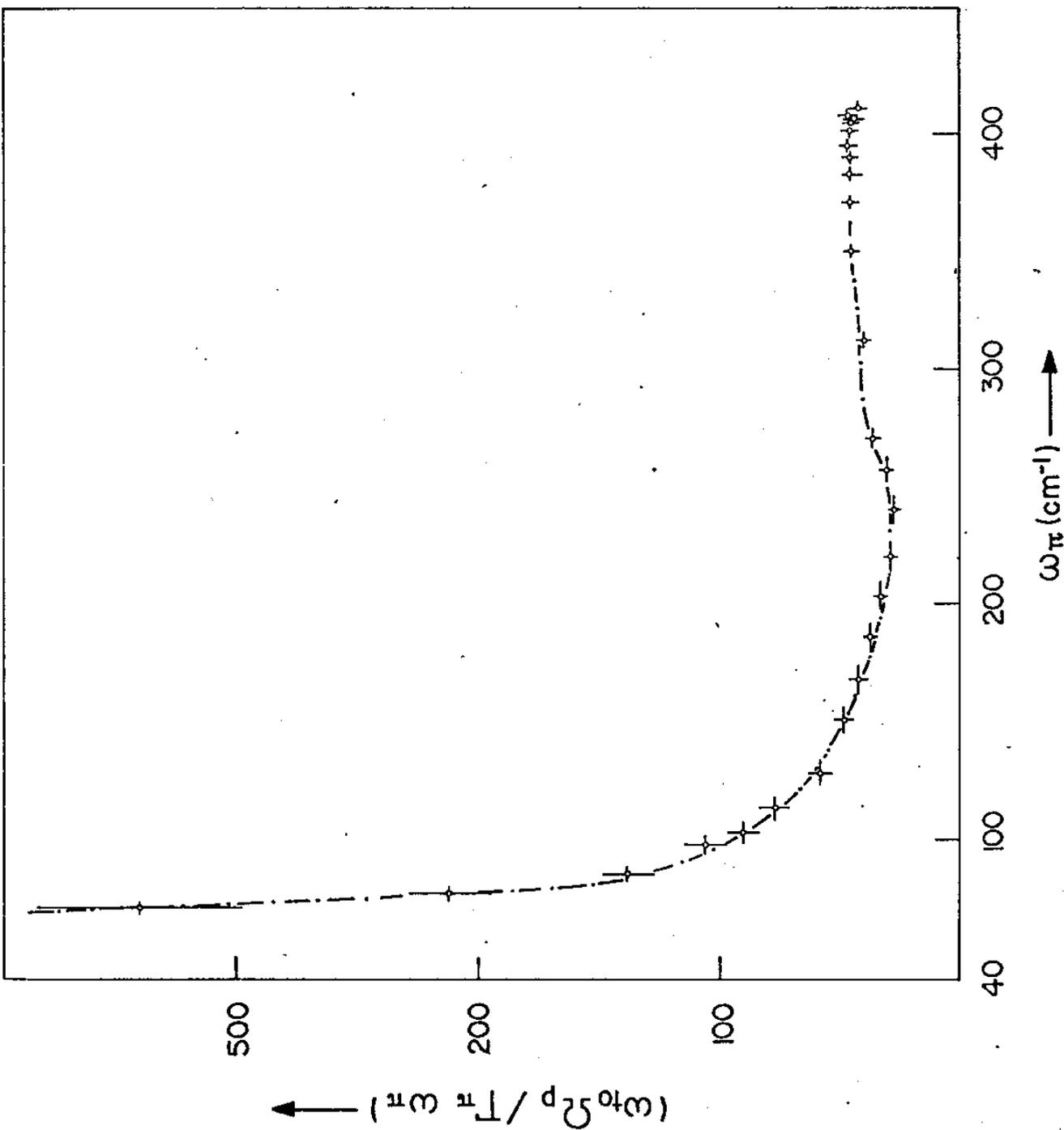


Figura (4.4-7)

$(\omega_{T0}^{\Omega_p} / \omega_{\pi} \Gamma_{\pi}(\omega_{\pi})) \times \omega_{\pi}$, $\bar{\alpha}$ temperatura do nitrogênio líquido, para $\Omega_i = 7,5'$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$.

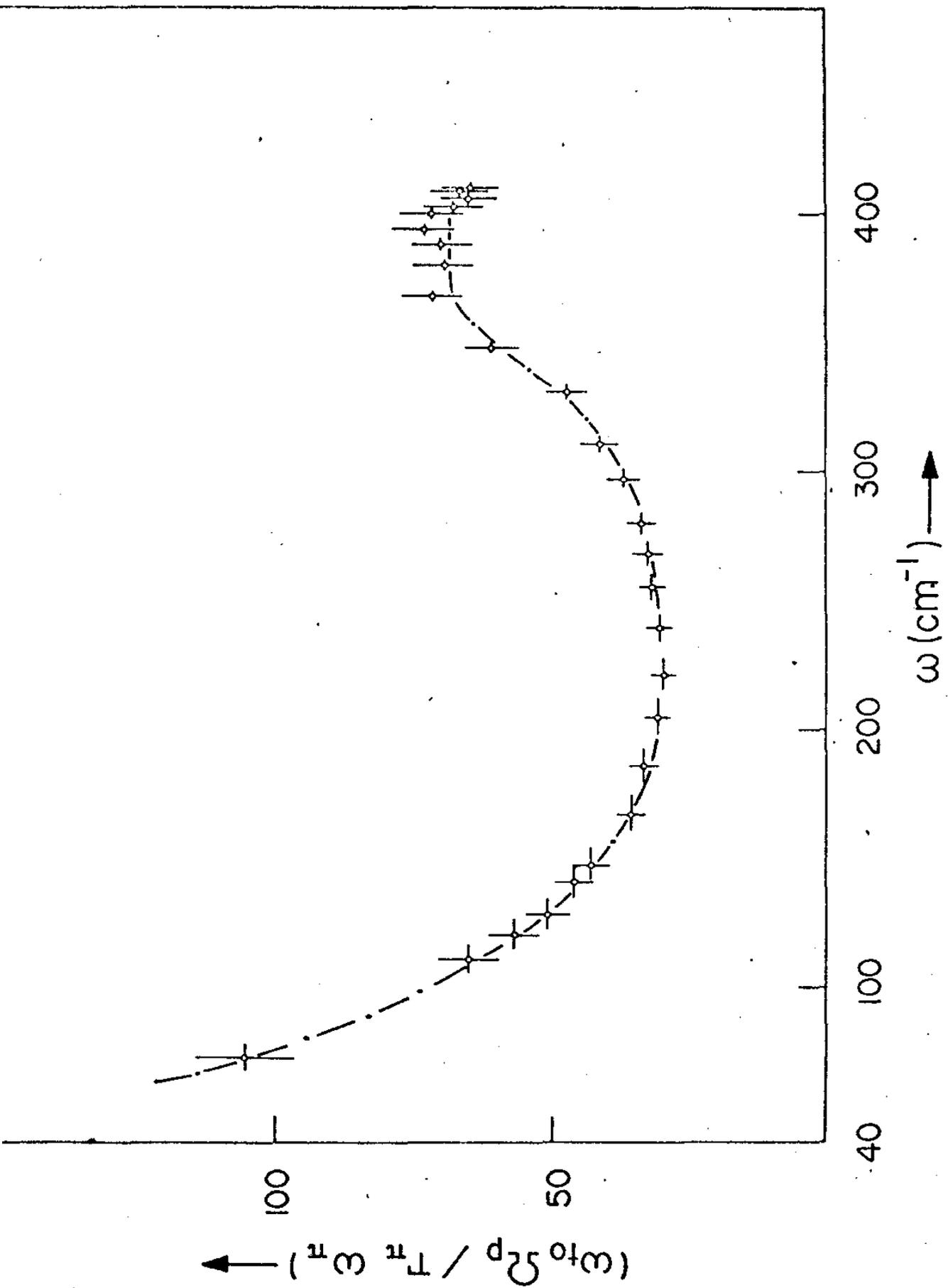


Figura (4.4-8)

Dependência da função de amortecimento do fonon $E_1(T_0)$ com o ângulo externo de espalhamento à temperatura ambiente ($\Omega_j = 18,6^\circ$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$).

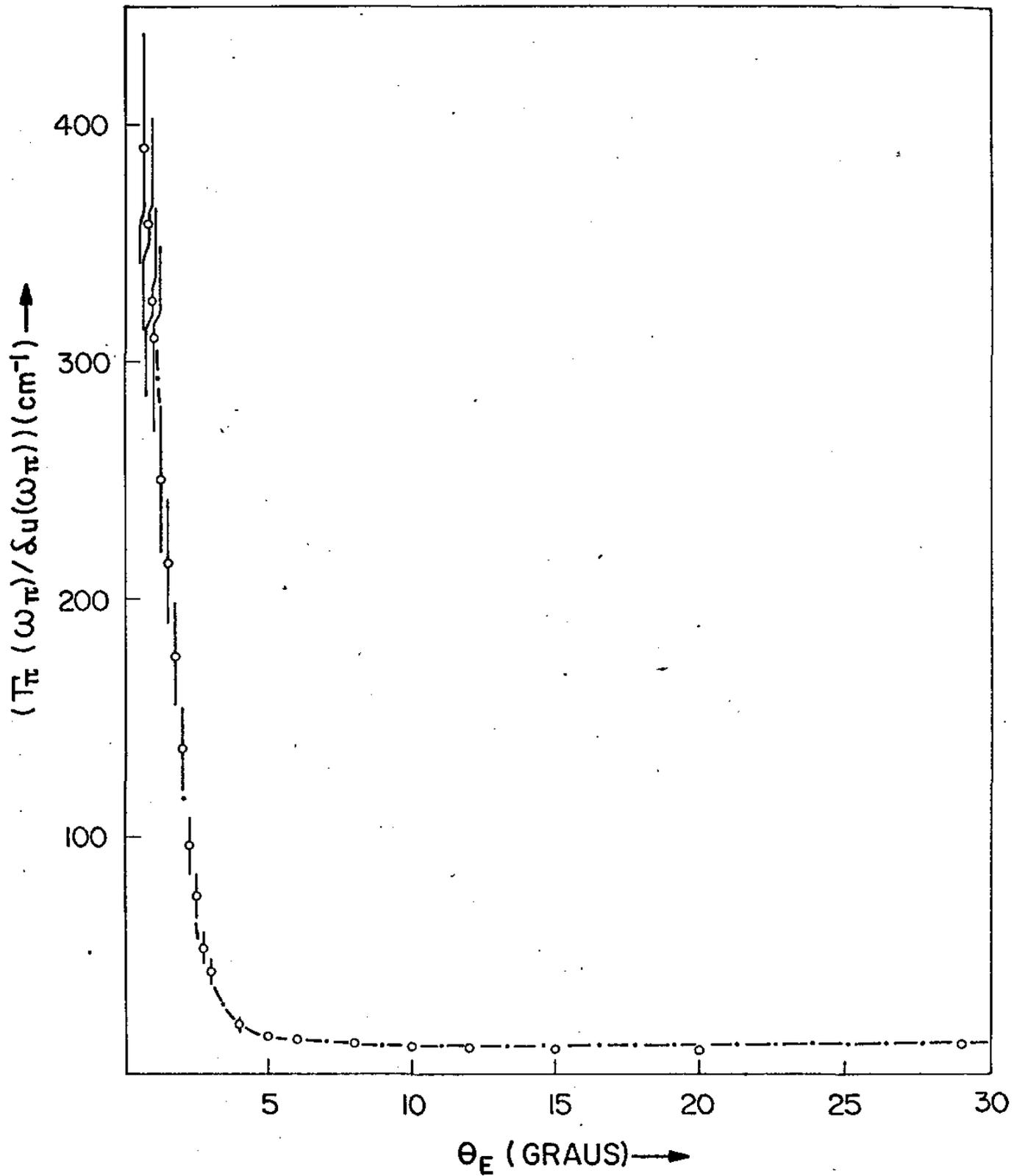


Figura (4.4-9)

Dependência da função de amortecimento do fonon $E_1(T_0)$ com o ângulo externo de espalhamento, a temperatura ambiente ($\Omega_i = 7,5'$ e $k_L = 20492 \text{ cm}^{-1}$).

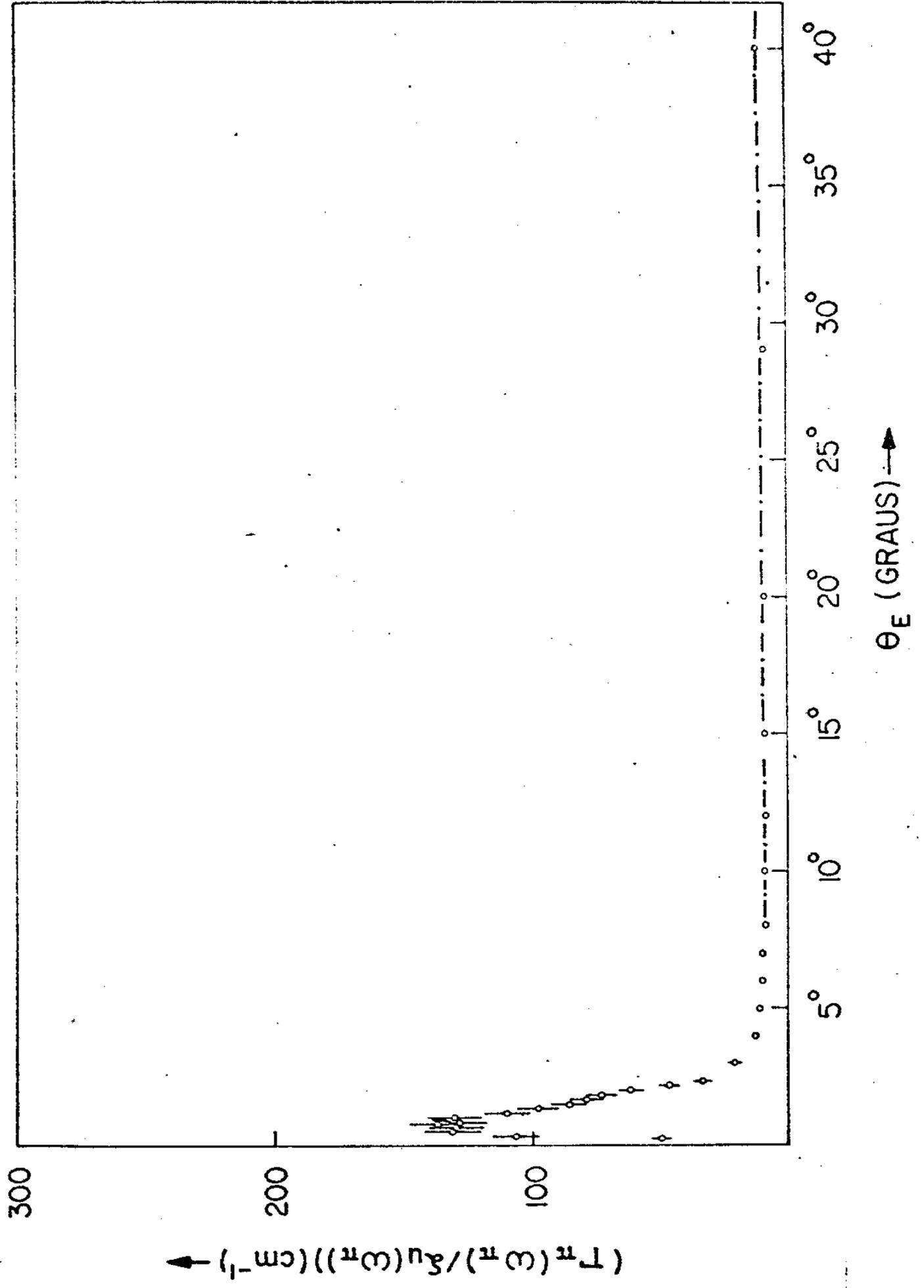
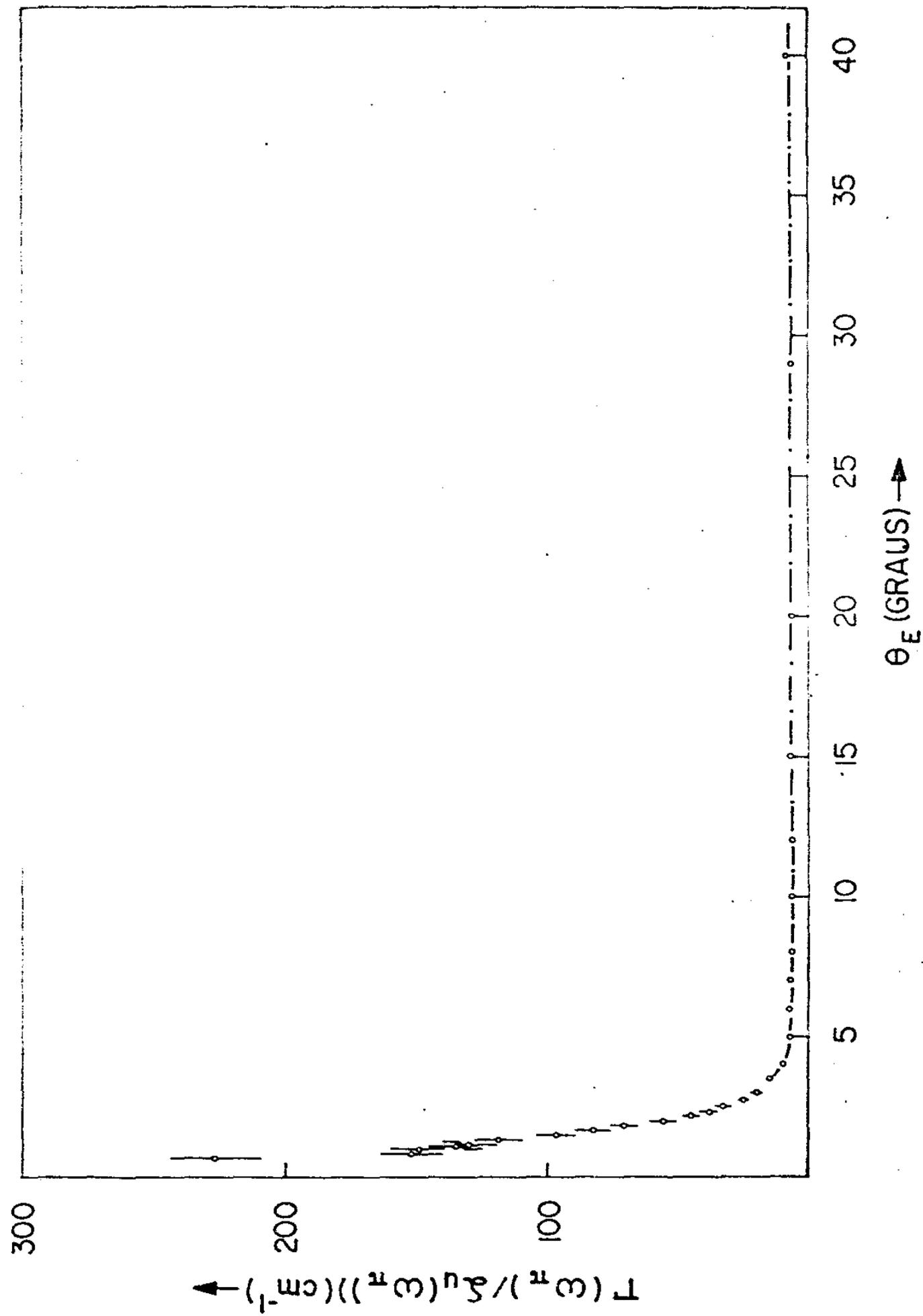


Figura (4.4-10)

Dependência da função de amortecimento do fonon E1(T0) com o ângulo externo de espalhamento, à temperatura do nitrogênio líquido ($\Omega_f = 7,5'$ e $k_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$).



onde

$$\beta = \frac{Ne^{*2}}{m v \omega_{T0}^2} \quad e \quad \Omega_p = \frac{4\pi Ne^{*2}}{m \epsilon_\infty}$$

$\bar{n}(\omega_\pi)$ e $\bar{n}(\omega_{T0})$ são os números de ocupação de Bose-Einstein para o polariton e fonon T0 respectivamente. Lembramos que: m e e^* são a massa e a carga efetiva, ω_{T0} e ω_i as frequências do fonon ótico transversal e do laser incidente, ϵ_∞ a constante dielétrica ótica. O parâmetro sem dimensão γ é definido como:

$$\gamma \equiv \frac{4 N}{\epsilon_\infty} \frac{e^* b}{a} = \frac{\chi^{(1)}(\vec{E})}{\chi^{(1)}(\vec{U})} \quad (4.5-2)$$

Ushioda e colaboradores [U5] determinaram através de espalhamento Raman a pequenos ângulos, num pequeno intervalo de frequência, que o valor mais conveniente para γ é 1.7, para o modo E1 do ZnO usando a linha de excitação 5145 Å.

Na equação (4.5-1), quando ω_π tende para ω_{T0} o termo $(4\pi\beta\omega_{T0}^4/\epsilon_\infty(\omega_{T0}^2-\omega_\pi^2)^2)$ torna-se muito maior do que a unidade. Quando ω_π tende a zero (o ângulo de espalhamento tende a zero) a razão I_π/I_0 tende também a zero. Diante deste comportamento esperamos que a razão $I(\omega_\pi)/I_{T0}$ possa ser representada satisfatoriamente por:

$$\frac{I(\omega_\pi)}{I_{T0}} = C \left[1 + \gamma \frac{(\omega_{T0}^2 - \omega_\pi^2)}{\Omega_p^2} \right]^2 \omega_\pi \quad (4.5-3)$$

Com a mesma geometria e arranjo instrumental usado por Nicola e colaboradores [N5] medimos a intensidade de espalhamento Raman (γ_z) a pequenos ângulos de espalhamento nas temperaturas do nitrogênio líquido e ambiente no intervalo de frequência de 70 a 412 cm^{-1} . Medidas experimentais anteriores restringiram-se a fre-

quências maiores do que 250 cm^{-1} e a grandes ângulos de coleção, o que impossibilitou qualquer verificação detalhada da intensidade ou largura de linha. Nossa resolução é suficientemente boa como mostramos no capítulo III, para tornar desnecessária qualquer técnica de deconvolução.

Os pontos experimentais e cálculos teóricos da razão $I(\omega_{\pi})/I_{T0}$ são mostrados na Figura (4.5-1). A curva representada por traço-ponto, calculada usando a Equação (4.5-3) e $\gamma = 1.7$ (=constante), concorda com os pontos experimentais somente nos intervalos entre 0 cm^{-1} e 110 cm^{-1} e entre 340 cm^{-1} e 412 cm^{-1} . A região entre 110 cm^{-1} e 340 cm^{-1} , correspondente a região de anarmonicidade |N6|, mostra um desvio não negligenciável do modelo teórico com γ constante.

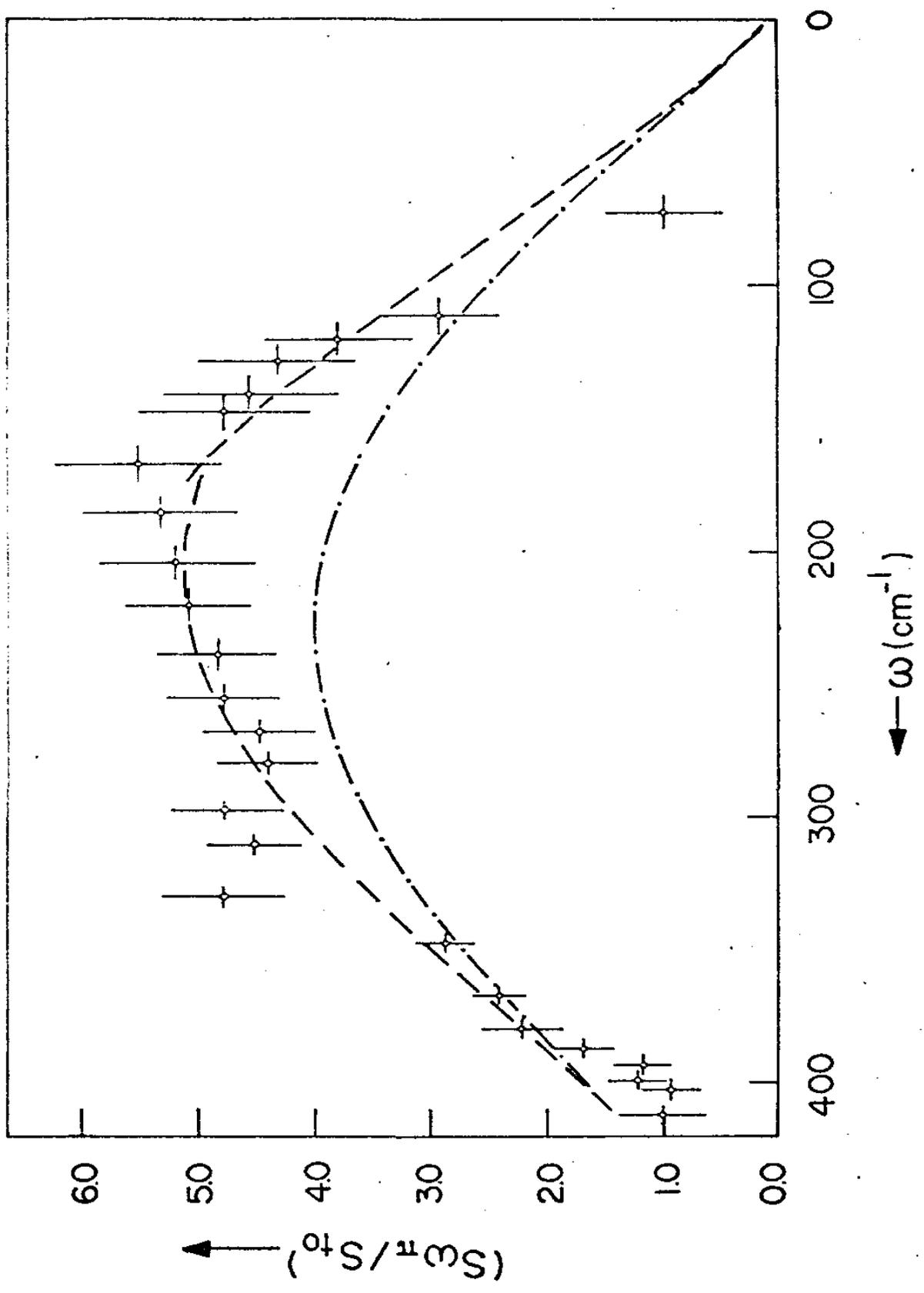
Uma vez que, os cálculos realizados admitindo γ constante não foram inteiramente satisfatórios para descrever o comportamento experimental, assumimos que γ dependia suavemente de ω_{π} . Os resultados destes cálculos estão representados na Figura (4.5-1) - pela curva tracejada. Com esta aproximação, obtemos uma ótima concordância entre os dados experimentais e a teoria, praticamente em todo intervalo de medida. O menor valor assumido para γ foi 1,70, enquanto que o maior foi 2,19. Estes valores nos levam a um desvio de 22,4% do valor constante calculado por Ushioda |U5|.

É importante observar que a aproximação utilizada - por Scott e colaboradores |S1| é inadequada para explicar nossas observações experimentais. Lembramos que, foi necessário a utilização de todos os termos da Equação (4.5-1), uma vez que $(I(\omega_{\pi})/I_{T0})$ tende a zero quando ω_{π} decresce.

Cálculos anteriores realizados por Leite e colaboradores |L7|, mostraram que a variação da razão I_{π}/I_{T0} como função

Figura (4.5-1)

Teorias e medidas da intensidade relativa do polariton como função da frequência do polariton.



da frequência do polariton, podem ter dois comportamentos opostos, dependendo do sinal de γ .

Se γ é negativo, a razão $(I(\omega_{\pi})/I_{T0})$ irá a zero no centro do domínio de frequência do polariton. Se positivo, obtêm-se um máximo no centro. O comportamento previsto para γ negativo foi observado por Nicola e Leite [N3] com grande precisão para o ZnSe. O comportamento oposto para γ positivo foi observado pela primeira vez no presente trabalho [F3].

CAPÍTULO V

No presente capítulo serão discutido os dados experimentais apresentados nas seções do capítulo anterior.

5.1 DISCUSSÃO

O principal objetivo deste trabalho era estudar os mecanismos que contribuem para a intensidade de espalhamento Raman de polaritons. Para que esta meta fosse atingida, seria necessário medir-se cuidadosamente a intensidade relativa e a largura de linha intrínseca de espalhamento Raman por fonons a diferentes ângulos de espalhamento. Deste modo, as medidas deveriam fornecer informações reais da dinâmica de rede do cristal. Para tanto procuramos reduzir ao mínimo as contribuições instrumentais que pudessem mascarar as medidas. Os cuidados tomados com o arranjo experimental estão descritos detalhadamente no capítulo III.

O fator principal na obtenção de condições experimentais satisfatórias, foi a redução significativa no ângulo sólido de coleção. Nestas condições, tornou-se possível pela primeira vez a observação de espalhamento Raman do ramo superior do polariton em um semiconductor [N5].

Devido ao instrumental empregado, obtivemos neste trabalho a maior precisão, até agora apresentada, em medidas de largura de linha de polaritons. Segundo a Figura (3.2-2) podemos garan

tir que pela primeira vez são apresentadas medidas de largura de linha intrínseca num grande intervalo de frequência, em cristais uniaxiais sem necessidade de qualquer técnica de deconvolução [N6].

Os resultados experimentais da largura de linha intrínseca do polariton E1(T0) em ZnO à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido apresentam um crescimento seguido por um decréscimo na vizinhança de 180 cm^{-1} [N6]. Como exemplo veja as figuras (4.4-2) e (4.4-3). Embora não existam cálculos detalhados da densidade de estados a dois fonons (ρ_2) para o ZnO, os resultados experimentais de espalhamento inelástico de neutrons de Wegner e Hautecler [W3,W4] sugerem a existência de picos em $\rho_2(\omega)$ a 150 cm^{-1} e 214 cm^{-1} . Isto sugere grandes valores de $\rho_2(\omega)$ em torno de 180 cm^{-1} . Este fato torna razoável a suposição de que em torno de 180 cm^{-1} , a parte mecânica do polariton decai em dois fonons acústicos. Neste processo é obedecida as leis da conservação do vetor de onda e da energia.

Nas mesmas condições experimentais supracitados, foram realizadas pela primeira vez medidas de intensidade de espalhamento Raman do polariton em cristais uniaxiais num grande intervalo de frequência [F3]. Os resultados obtidos para as razões de intensidades de espalhamento Raman por polaritons e fonon T0 estão representadas na Figura (4.5-1). Estes resultados estão em pleno acordo com a teoria [B4], quando assumimos que o parâmetro sem unidade γ , definido como:

$$\gamma \equiv \frac{4\pi N}{\epsilon_\infty} \frac{e^* b}{a} = \frac{\chi^{(1)}(\vec{E})}{\chi^{(1)}(\vec{u})}$$

varia suavemente com ω_π [F4]. O comportamento observado para a razão $I(\omega_\pi)/I_{T0}$, predita por Leite e co-autores [L7] para γ positivo, foi

observado pela primeira vez, num grande intervalo de frequência, no presente trabalho [F3].

Vale a pena salientar que no presente trabalho, pela primeira vez, é sugerido um valor para o coeficiente de temperatura do índice de refração no visível, para o ZnO.

Finalizando, ressaltamos que a realização de medidas da largura de linha intrínseca do polariton é um bom método de verificação da existência de grandes valores da densidade de estados a dois fonons. Também observamos que a razão entre o tensor eletro-ótico e o tensor deslocamento atômico não é constante, como foi sugerido por Ushioda e colaboradores [U3], mas varia suavemente com ω_{π} [F4].

REFERÊNCIAS

- [A 1] Arguello, C.A., Rousseau, D.L. e Porto, S.P.S., "First-Order Raman Effect in Wurtzite-type Crystals", *Phys. Rev.* 181 3 (1968).
- [B 1] Born, M., e Huang, K., Dynamical Theory of Crystals Lattices, Claredon Press, Oxford (1954).
- [B 2] Burstein, E., Ushioda, S., e Pinczuk, A., "Raman Scattering by Polaritons", *Sol. St. Comm.*, 6, 407 (1968).
- [B 3] Brillouin, L., Wave Propagation and Group Velocity, Academic Press, New York (1960).
- [B 4] Burstein, E., Ushioda, S., Pinczuk, A., e Scott, J.F., "Raman Scattering by Polaritons in Poliatomic Crystal". *Proc. of Light Scattering Spectra of Solids*. New York (1969).
- [B 5] Burstein, E., Pinczuk, A., e Iwasa, S., "Raman Scattering by Coupled Plasmon-LO Phonon Modes in Zincblende-Type Crystals", *Physics Rev.* 157, 611 (1967).
- [B 6] Bloembergem, N., Nonlinear Optics, W.A. Benjamin, New York, (1965).
- [B 7] Borstel, G., Merten, L., "Phenomenological Theory of Damped Polaritons", *Proc. of the First Taormina Research Conference on the Structure of the Matter*, 1972. E. Burstein.
- [B 8] Benson, H.J., e Mills, D.L., "Theory of the Light Scattering from Polaritons in the Presence of the Lattice Damping", *Phys. Rev. B* 1, (12), 4835 (1970).
- [B 9] Bond, W.L., "Measurements of the Refractive Indices of Several Crystals", *J. of Appl. Phys.* 36, 5 (1965).
- [C 1] Collins, R.J., Kleinman, D.A., "Infrared Reflectivity of Zinc Oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 90 (1959).

- [C 2] Cowley, R.A., "The Lattice Dynamics of an Anharmonic Crystal", *Advances in Physics*, 12, (48), 421 (1963).
- [D 1] Damen, T.C., Porto, S.P.S., e Tell, B., "Raman Effect in Zinc Oxide", *Phys. Rev.* 142, 2 (1966).
- [E 1] Ehrenreich, H., "Electron Scattering in InSb", *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 131 (1957).
- [F 1] Fano, U., "Atomic Theory of Electromagnetic Interactions in Dense Materials", *Phys. Rev.* 103, (5), 1202 (1956).
- [F 2] Franken, A., e Nard, J.F., "Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena", *Rev. Mod. Phys.*, 35, 23 (1963).
- [F 3] Freitas Jr., J.A., Nicola, J.H., e Leite, R.C.C., "Near-Forward Raman Scattering Intensity in ZnO", aceito para publicação *Sol. St. Comm.* 25, 65 (1977).
- [F 4] Freitas Jr., J.A., Nicola, J.H., Leite, R.C.C., "Raman Scattering by E1(T0) Polariton in ZnO", a ser submetido para publicação - *Phys. Rev.*
- [H 1] Hopfield, J.J., "Theory of Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals", *Phys. Rev.*, 112, (5), 1555 (1958).
- [H 2] Heither, W., The Quantum Theory of Radiation, Clarendon Press Oxford (1954).
- [H 3] Heiland, G., Mollwo, E., e Stockmann, F., Solid State Physics, 8, New York (1959).
- [H 4] Henry, C.H. e Hopfield, J.J., "Raman Scattering by Polaritons", *Phys. Rev.*, 15, 25 (1965).
- [I 1] Ibach, H., "Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide", *Phys. Stat. Sol.* 38, 257 (1969).

- |K 1| Knox., R.S., Theory of Excitons, Academic Press, New York (1963).
- |K 2| Kleinman, D.A., "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media", Phys. Rev. 126, 1977 (1962).
- |L 1| Lyddane, R.H., Sachs, R.G., e Teller, E., "On the Polar Vibrations of Alkali Halides", Phys. Rev., 59, 673 (1941).
- |L 2| Loudon, R., "Theory of Stimulated Raman Scattering from Lattice Vibrations", Proc. Phys. Soc. 82, 393 (1963).
- |L 3| Loudon, R., "The Raman Effect in Crystals", Ad. in Phys. 13, 423 (1964).
- |L 4| Loudon, R., "Polaritons, Raman Scattering, Electro-Optic Effect and Paramagnetic Amplification", Proc. of the Int. Conf. Light Scattering Spectra of Solids-1968, G.B. Wright (Spring-Verlag, New York, 1969).
- |L 5| Loudon, R., "Theory of the First Order Raman Effect in Crystals", Proc. Roy. Soc. A275, 218 (1963).
- |L 6| Loudon, R., "The Propagation of Electromagnetic Energy Through an Absorbing Dielectric", J. Phys. A, 3, 233 (1970).
- |L 7| Leite, R.C.C., Damen, T.C., Scott, J.F., "Ressonant Raman Effect in CdS and ZnSe", Proc. of IIIth. Int. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids, New York (1969).
- |M 1| Merzbacher, E., Quantum Mechanics, (J. Wiley, New York, 1961).
- |M 2| Mattos, J.C.V., Guimarães, W.O.N., e Leite, R.C.C., "Photoexcited Hot Phonon and Phonon Life Time in GaAs", Opt. Comm., 8, 1 (1973).
- |N 1| Nye, J.F., Physical Properties of Crystal, Claredon Press, Oxford (1957).
- |N 2| Nicola, J.H., "Efeitos de Polaritons no Espalhamento Raman Resonante em CdS e ZnSe". Tese de Doutorado em Ciências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.A. 1974. Não Publicado.

- [N 3] Nicola, J.H., Leite, R.C.C., "Ressonante Raman Scattering from Polaritons in ZnSe", Phys. Rev. B, 11, 2 (1975).
- [N 4] Nicola, J.H., Rutt, H.N., e Livi, F.P., "Polariton Experimental Arrangement" Spectr. Lett., 9, 9 (1976).
- [N 5] Nicola, J.H., Freitas, Jr., J.A., e Leite, R.C.C., "Raman Scattering by Upper Branch Polariton in ZnO", Sol. St. Comm. 17, 1379 (1975).
- [N 6] Nicola, J.H., Freitas Jr., J.A., e Leite, R.C.C., "Damping of the E1(T0) Polariton in ZnO". XIIIth Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Roma (1976).
- [O 1] Otaguro, W.S., Wiener-Avner, E., Arguello, C.A. e Porto, S.P.S., "Phonons, Polaritons and Oblique Phonons in LiIO₃ by Raman Scattering and Infrared Reflection", Phys. Rev. B, 4, (12), 4542 (1971).
- [P 1] Patel, C.K.N., "Optical Harmonic Generation in the Infrared Using a CO₂ Laser", Phys. Rev. Lett., 16, 613 (1966).
- [P 2] Puthoff, H.E., Pantell, R.H., Huth, B.G., e Chacon, N.A., "Near Forward Raman Scattering in LiNbO₃", J. App. Phys., 39, (4) 2144 (1968).
- [P 3] Porto, S.P.S., Tell, B., e Damen, T.C., "Near-Forward Raman Scattering in ZnO", Phys. Rev. Lett., 16, 11 (1966).
- [S 1] Scott, J.F., Damen, T.C., e Shah, J., "Electrooptic and Deformation Potential Contribution to the Raman Tensor in CdS". Opt. Comm. 3, 384 (1971).
- [T 1] Tinkham, M., Group Theory and Quantum Mechanics, Mac Graw-Hill, New York (1964).
- [T 2] Touloukiam, Y.S., Powell, R.W. Ho.C.Y., Klemens, P.G., Thermophysics Properties of Matter, vol. 2, New York, 1970.

- |U 1| Ushioda, S., Pinczuk, A., Taylor, W. e Burstein, E., "The Raman Scattering Intensities of Zincblende Type Crystals", Proc. of Int. Conference of II-VI. Semiconducting Compounds, Brown University, Providence, USA (1969).
- |U 2| Ushioda, S., e McMullen, J.D., "Damping Polariton in GaP and ZnO Measured by Near-Forward Raman Scattering", Proc. of the First Taormina Research Conference on Structure of Matter Taormina, Italia.
- |U 3| Ushioda, S., McMullen, J .D., "Measurement of the Frequency Dependence of the Phonon Damping Function By Raman Scattering from Polariton in GaP", Sol. St. Comm., 11, 299 (1972).
- |U 4| Ushioda, S., e Remeika, , "Frequency Dependent Damping Function of the Shoft Mode in $PbTiO_3$ ", Proc. of IIIth Int. Conf, on Light Scatt. in Solids, Campinas, Brasil (1975).
- |U 5| Ushioda, S., Pinczuk, A., Burstein, E., e Mills, D.L., "Phonons and Polaritons in Zincblende", Proc. of IIIth Int. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids, New York (1969).
- |W 1| Whitfield, G.D., "Theory of Electron-Phoñon Interaction", Phys. Rev. 121, 720 (1961).
- |W 2| Wyckoff, R.W.G., Crystal Structures, Interscience Publishers, New York (1951).
- |W 3| Wegner, W., e Hautecler, S., "Phonon Dispersion in ZnO", Phys. Lett. 31A, (1) 1970.
- |W 4| Wegner, W., "Phononendispersion in Zinkoxid", Publicação Interna do "Institut für Festkörperforschung" (1970).
- |Y 1| Yu, Y., e Cardona, M., "Temperature Coefficient of the Refractive Index of Diamond and Zinc-Blende Type Semiconductors", Phys. Rev. B, 2, 8 (1970).