

53

ESTUDO DO
ESPALHAMENTO RAMAN RESSONANTE EM GaN

Vôlia Lemos

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

1972

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

ESTUDO DO ESPALHAMENTO RAMAN RESSONANTE EM GaN

Tese de Mestrado

Vôlia Lemos

- 1972 -

Auxílios provenientes do Conselho Nacional de Pesquisas, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e Ministério do Planejamento permitiram a realização deste trabalho.

A meus pais
João de Sã Lemos
e
Elza Veloso Lemos

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Alfredo Argliello por sua dedica da orientação, seus comentários e revisão da tese.

Ao Professor Rogério Cēzar de Cerqueira Leite pelas valiosas sugestões durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Professor Roberto Luzzi pelas discussões elucida tivas do problema.

Ao Professor Josē Carlos Valladão de Mattos pela colaboração na montagem do sistema e assistēncia ã experi ência.

Ao Professor Jacques I. Pankove pelos cristais gen- tilmente cedidos.

À Smta. Irani Rodrigues Valdo pelo paciente serviço de datilografia.

Ao Sr. Orlando Gilberto Feriani pela confecção cui- dadosa dos desenhos.

Nosso sincero reconhecimento a estas pessoas, cuja contribuição foi indispensável ã realiza ção deste traba- lho.

A todos meu
Muito Obrigada.

PREFÁCIO

O espalhamento Raman ressonante por fonons óticos no GaN foi observado sob condições que permitiram comparação com a teoria de excitons. A concordância obtida foi excelente. Os resultados cobriram uma faixa de energia entre 980 e 660 m eV abaixo do gap do cristal, mostrando que mesmo a tais energias os efeitos de excitons são dominantes.

INDICE

I - INTRODUÇÃO	
I.1 - Histórico	1
I.2 - Escopo deste trabalho	3
II - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	
II.1 - Descrição Geral	5
II.2 - Fonte	5
II.3 - Sistema de Coleção	8
II.4 - Espectrômetro	9
II.5 - Detetor	15
III - PARTE EXPERIMENTAL	
III.1 - Comentários sobre o cristal	18
III.2 - Sistema de medida	20
IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
IV.1 - Apresentação dos resultados experimentais	22
IV.2 - Discussão	26
V - CONCLUSÕES	33
REFERÊNCIAS	34

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Histórico

Quando um feixe de luz monocromática incide em um meio livre de partículas de impurezas, a maior parte da luz atravessa-o sem ser afetada, desde que a frequência seja escolhida de tal forma a não cair na região de absorção. Uma parte da radiação incidente é espalhada e esta contém em adição a luz de mesma energia, novas linhas, cujos deslocamentos em frequência, relativos a linha primária são características do material espalhador.

O efeito foi descoberto em 1928 independentemente por Raman na Índia, trabalhando em benzeno, e por Landsberg e Mandelstan, na União Soviética, trabalhando em quartzo.

O interesse despertado pelo efeito Raman, prevaleceu durante vários anos, o que pode ser constatado examinando as revisões de Menzies (1), Poulet (2), Mathieu (3) e o clássico resumo de Loudon (4).

Da suposição que se esgotavam as substâncias, onde a intensidade da radiação Raman era detetável com as técnicas disponíveis, o entusiasmo decaiu.

Na última década, novo impulso foi adicionado ao problema, - com a introdução do laser (5), como fonte de excitação.

Muitos processos anteriormente inacessíveis, envolvendo excitações elementares em sólidos, puderam ser investigados. Verificou-se então, que o efeito Raman pode ocorrer como modos vibracionais moleculares, modos fonônicos de vibração da rede, modos de plasmas, ondas de spins em sólidos magnéticos e transições eletrônicas entre níveis de energia de um átomo (35).

O laser permitiu sobretudo, um grande progresso no estudo do espalhamento Raman ressonante, devido a versatilidade de linhas.

A primeira evidência de ressonância, foi encontrada há 40 anos por Rasetti, quando notou que a intensidade espalhada crescia rapidamente em espectros Raman de cristais excitados com a linha 2537 Å de mercúrio.

Em geral, se a frequência de excitação é próxima de alguma frequência de absorção do material, ocorre aumento ressonante na eficiência de espalhamento.

Resultados experimentais neste campo, são encontrados nos trabalhos de Behringer (6) e Shorygin (7) para líquidos, no artigo

de Holzer e colaboradores (8) para gases, nas reportagens sobre espalhamento da luz por sólidos (9, 10) e especialmente para semicondutores nos trabalhos do grupo da Bell Telephone Laboratories (11-17).

Deve-se a Ovander (18) uma das primeiras aproximações teóricas para cristais, da dependência da intensidade Raman espalhada com a frequência da luz incidente próximo a ressonância. O autor explica o espalhamento Raman em termos de decaimento de polaritons.

A participação eletrônica na interação de espalhamento foi ressaltada por Loudon (19, 20) introduzindo pares elétron-buraco livres como estados intermediários do processo.

Ganguly e Birman (21), consideram a interação Coulombiana entre elétrons e buracos no esquema de excitons como estados intermediários.

O interesse teórico permanece (22 - 24), pois Raman ressonante é uma vasta área de trabalho aberta a investigação.

As diversas teorias predizem aumento ressonante da secção de choque de espalhamento. Há, porém, uma diferença fundamental entre elas, quando a frequência de excitação coincide exatamente com a de uma transição ótica permitida no material. Algumas expressões para a eficiência de espalhamento contêm termos que divergem neste ponto (21) enquanto em outras, todos os termos permanecem finitos (19, 20).

A razão básica para se estudar o espalhamento Raman ressonante, além do simples aumento da secção de choque, é a possibilidade de determinar quais são as interações predominantes no processo de espalhamento quando a frequência da luz incidente se torna próxima a de uma transição eletrônica. Convém ressaltar que a secção de choque diverge ou se torna grande, também para ressonância com a frequência do fóton espalhado (17, 25).

Além disso, os resultados experimentais ainda são poucos, limitados pelo número de linhas de laser insuficiente, e apenas recentemente começam a aparecer dados experimentais indicando a forma da linha da secção de choque no pico de ressonância (30, 37, 57).

Por outro lado, os espectros de espalhamento Raman longe da ressonância com transições eletrônicas, são sempre interpretados seguindo as regras de seleção usuais. Mas para o efeito Raman ressonante, nem sempre estas regras de seleção são aplicáveis (26, 27). Portanto, saber onde e como as regras de seleção para espalhamento mudam com respeito ao caso não ressonante comum, é um incentivo ao estudo do espalhamento Raman ressonante.

É um estudo atrativo também na região para frequências incidentes acima do gap, onde nunca se conseguiu concordância entre resultados experimentais e teoria. Acredita-se até, que o mecanismo de espalhamento Raman abaixo e acima do gap, sejam basicamente diferentes (15).

Na região de nosso estudo, pelo fato da frequência incidente estar abaixo da estrutura vibracional das bandas de absorção eletrônicas do cristal, o efeito é denominado pré-ressonância ou quase-ressonância, por alguns autores (6, 46).

A história de 44 anos de pesquisas não pode ser devidamente apresentada nesta pequena introdução. Muitos problemas interessantes, nos quais se tem trabalhado intensamente nos últimos anos, tais como ressonância com níveis de impurezas e similares, não foram sequer citados.

Espera-se entretanto, que a bibliografia apresentada venha ilustrar eficientemente uma boa extensão do problema de espalhamento Raman ressonante por fonons óticos em cristais puros.

1.2 - Escopo deste trabalho

Estímulo suficiente para estudar o espalhamento Raman ressonante por vibrações da rede no GaN, foi encontrado nos seguintes fatos:

GaN tem a simetria da Wurtzite, uma das mais simples estruturas de cristal uniaxial. O grande número de materiais com esta simetria e a existência do grupo do Zinc-blende bastante relacionado com eles, são fatores que tornam valiosa a investigação destes cristais (28).

É um composto do grupo III - V, e o espalhamento Raman para este tipo de composto é restrito à ressonância com bandas de energia superiores (14, 29, 30, 32), sendo a energia de absorção fundamental muito pequena (31) para as frequências de laser comumente disponíveis. Em contraste, o GaN tem gap direto a 3,39 eV, satisfatoriamente próximo das linhas do laser de íons de argônio.

Por outro lado, resultados experimentais em espalhamento Raman ressonante para compostos III - V, nunca foram comparados aos modelos teóricos existentes.

Este é o primeiro estudo de espalhamento ressonante por fonons óticos no GaN. As energias incidentes variaram de 2,4 a 2,73 eV.

Os resultados foram comparados ao modelo teórico de Loudon (19) que considera pares elétron-buraco não interativos como estados intermediários, e ao modelo de Ganguly e Birman, onde os estados intermediários são éxitons (21).

Excelente concordância foi obtida com a teoria dos éxitons. Isto mostra que mesmo em regiões afastadas do gap, os efeitos de éxitons são importantes.

II - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

II.1 - Descrição Geral

Devido a que o espalhamento Raman proveniente de vibrações da rede é um efeito fraco, o uso da excitação mais eficiente, ótica de iluminação e coleção, e sistema de detecção são fatores muito importantes em espectroscopia Raman.

Fundamentalmente, para se observar o efeito Raman, são necessários:

- a) uma fonte de radiação intensa;
- b) um suporte para amostra e conjunto ótico adequado;
- c) um monocromador;
- d) um detetor.

É interessante examinar estes itens em detalhes.

II.2 - Fonte

Antes dos lasers eram usadas lâmpadas de mercúrio com linhas a 2537, 4047, 4078, 4108, 4358, 4557, 4916, 4960 e 5461 Å, como fonte de excitação Raman. As duas linhas mais intensas e conseqüentemente mais usadas sendo a 2537 e 4358 Å.

Como é de interesse que a amostra seja transparente à radiação excitadora (4), estas fontes eram adequadas apenas para o estudo de materiais de gap grande.

Esta limitação excluiu o estudo de efeito Raman de grande número de cristais e principalmente semicondutores.

Os lasers vieram substituir as lâmpadas de mercúrio com eficiência bastante superior.

O laser emite radiação monocromática, enquanto que as lâmpadas de mercúrio têm uma série de linhas simultâneas. A monocromaticidade da radiação quando usada a lâmpada de mercúrio, era obtida cobrindo o tubo da amostra com filtros cilíndricos concentri-

cos de soluções que eliminavam as linhas indesejáveis. Ainda assim, a linha 4358 Å da lâmpada de mercúrio, por exemplo, apresentava uma emissão de radiação contínua, embora relativamente fraca entre 4358 e 4916 Å (33).

Os lasers são extremamente direcionais e alguns com polarização bem definida em contraste com a radiação despolarizada e emitida pelas lâmpadas de mercúrio em todas as direções.

A maior parte dos lasers são mais potentes que as lâmpadas de mercúrio.

E finalmente, a versatilidade dos lasers com linhas no intervalo 3250 a 10648 Å, é bem maior que a oferecida pelas lâmpadas de mercúrio com este intervalo reduzido para 2537 a 5461 Å e apenas duas linhas realmente eficientes.

Na tabela 1, ref. (35), são apresentados os lasers frequentemente usados, e indicada a potência máxima que se consegue na respectiva linha:

Pode-se observar nesta tabela, que a região verde-azul do visível é bem favorecida.

No ultra-violeta, tem-se apenas o laser de nitrogênio a 3371 Å, uma linha do laser de cádmio a 3250 Å e a 3324 Å do laser de Neônio. O laser de Argônio pode operar também no ultra-violeta, nas linhas 3511 e 3638 Å, com potência total de 200 mw.

Há porém, um intervalo cerca de 800 Å, entre a linha 4416 Å de Cd e a 3638 Å do Ar⁺, onde não se tem emissão laser.

O vermelho também apresenta intervalos consideráveis destituídos de lasers a gás.

Estas restrições podem ser superadas com o uso dos dye lasers. Estes lasers são obtidos de geração de luz em soluções orgânicas. As grandes vantagens dos dye lasers estão nos seguintes fatos: 1) operam num intervalo de frequência relativamente grande onde sua frequência pode ser sintonizada; 2) existem dyes cobrindo todo o espectro ininterruptamente desde o ultra-violeta próximo ao infra-vermelho longínquo.

Uma lista de aproximadamente 90 dyes, em que a ação do laser foi observada, no intervalo 343 a 1060 nm, foi publicada recentemente por Dewey (36).

Os dyes têm sido empregados para observar em detalhes a dependência espectral da secção de choque Raman (30, 37, 57).

Certamente a flexibilidade oferecida pelos dye lasers, os colocam como a melhor fonte existente para o estudo do espalhamento Raman ressonante.

Table 1. Lasers useful in Raman spectroscopy.

Wavelength	Power	Remarks
<i>YAG:Nd³⁺ solid-state laser</i>		
1.065 μ	200 watts	Second harmonic frequencies in the red and green Q-switched operation at liquid nitrogen temperatures
1.317 μ	50 watts	
1.336 μ		
0.946 μ	1 Mw	
<i>Gallium arsenide semiconductor injection laser</i>		
8370 \AA	1 watt	Continuously temperature-tunable over indicated range; single longitudinal mode operation at reduced power; other wavelengths with alloy lasers
to 9050 \AA		
<i>Argon gas laser</i>		
3511 \AA	100 mw	Wavelengths selectable with intercavity prism
3678 \AA	100 mw	
4579 \AA	400 mw	
4658 \AA	150 mw	
4727 \AA	250 mw	
4765 \AA	500 mw	
4880 \AA	2 watts	
4965 \AA	800 mw	
5017 \AA	400 mw	
5145 \AA	2 watts	
2573 \AA	50 mw	
<i>Krypton gas laser</i>		
3507 \AA	100 mw	Wavelengths selectable with intercavity prism
3564 \AA	50 mw	
4762 \AA	> 100 mw	
4825 \AA	20 mw	
5208 \AA	> 200 mw	
5682 \AA	100 mw	
6471 \AA	500 mw	
7993 \AA	100 mw	
<i>Neon gas laser</i>		
3324 \AA	50 mw	
<i>Cadmium gas laser</i>		
4417 \AA	50 mw	
3250 \AA	15 mw	
<i>CO, N₂ gas laser</i>		
~ 60 lines between 5 and 6.2 μ	100 watts	Plasma tube cooled to liquid nitrogen temperatures
<i>CO₂, N₂ gas laser</i>		
10.6 μ	> 1 kw	
9.6 μ		
<i>He-Ne gas laser</i>		
6328 \AA	100 mw	
1.15 μ	50 mw	
3.39 μ	20 mw	
<i>Xenon gas laser</i>		
9698 \AA	10 mw	
8716 \AA	3 mw	
<i>Nitrogen gas laser</i>		
3371 \AA	100 kw	Pulsed operation, 100 pulses per second
5401 \AA	10 kw	

A tabela 1, ref. (35), sugere também lasers de injeção de semicondutores como fontes de excitação Raman. Apesar de serem lasers de frequência controlável com a variação de temperatura, têm a grande desvantagem da falta de monocromaticidade. Esta, a cima de outros inconvenientes, (tais como: o pequeno número de lasers com emissão no ultra-violeta; feixe não colimado, etc.), impedem o uso deste laser em espectroscopia Raman.

II.3 - Sistema de Coleção

O conjunto ótico deve ser construído de tal forma a permitir o melhor uso da luz do laser e da luz Raman espalhada.

Recentemente Schwiesow (38), publicou os valores ótimos das variáveis na iluminação da amostra e coleção da luz espalhada para um sistema Raman com as características: 1) iluminação com laser; 2) espectrômetro dispersivo; 3) volume de amostra limitado; 4) iluminação e eixo de observação a 90° , tal que a imagem do volume cilíndrico de espalhamento, seja paralelo à fenda do espectrômetro.

A análise se resume no seguinte: um feixe incidente de comprimento de onda λ e diâmetro D sobre uma lente de distância focal F , produzirá uma distribuição luminosa axialmente simétrica no foco.

Cerca de 95% do primeiro máximo do padrão de difração focal, está contido em um cilindro de diâmetro:

$$d' = 2 \lambda F / D \quad (1)$$

e comprimento

$$l' = 14 \cdot \lambda F^2 / D^2 \quad (2)$$

conforme o esquema da figura 1.

Das expressões (1) e (2), pode-se notar que, para um dado diâmetro do feixe incidente consegue-se o menor "spot size" com lente de distância focal bem pequena.

O volume espalhador da amostra será idêntico ao cilindro focal de diâmetro d' e comprimento l' . Sua imagem se formará na fenda do espectrômetro, através da ótica coletora, em geral uma objetiva.

Se a objetiva tem magnificação linear M , a imagem do volume espalhador da amostra, terá dimensões:

$$d = M d' \quad (3)$$

$$e \quad l = M l' \quad (4)$$

O ângulo sólido de aceitação do espectrômetro Ω será alargado no volume espalhador para :

$$\Omega' = M^2 \Omega \quad (5)$$

como mostra o esquema da fig. 2.

Se a fenda do espectrômetro tem largura w e a altura h , o volume de espalhamento efetivo, será um cilindro truncado se a fenda é aberta, tal que:

$$w < d$$

$$e \quad h < l$$

Como o ângulo Ω é fixo pela geometria do espectrômetro e, Ω' é limitado na prática (em geral para um esferorradiano), M é limitada por considerações de ângulo sólido.

Entretanto, se a lente focalizada tem distância focal suficientemente pequena, é possível colocar

$$d \leq w$$

$$e \quad l \leq h$$

Estas são condições necessárias para que todo o fluxo Raman coletado entre no espectrômetro.

Portanto, é aconselhável escolher uma lente focalizada de distância focal:

$$F \leq Dw/2 \lambda M \quad (6)$$

II. 4 - Espectrômetro

A espectroscopia Raman é otimizada não só com laser como fonte, mas também com o uso de um espectrômetro duplo (fig.3).

O espectrômetro duplo, é um instrumento desenhado especialmente para aumentar a capacidade de rejeição da luz difusa e consequentemente permitir a detecção de espectros fracos como o Raman, em presença de radiação Rayleigh, bem mais intensa.

A luz difusa tem origem quase que inteiramente na grade do espectrômetro.

Uma grade imperfeita produz reflexões espúrias junto ao feixe de luz difratado a qualquer ângulo.

As imperfeições da grade são problemas de construção. Grades são feitas riscando-se uma placa de alumínio com diamante. Qualquer deslize do diamante neste processo, e mesmo imperfeições na própria cabeça de diamante, introduzem rugozidades na superfície da grade. Além disso, é vaporizado alumínio sobre a grade e

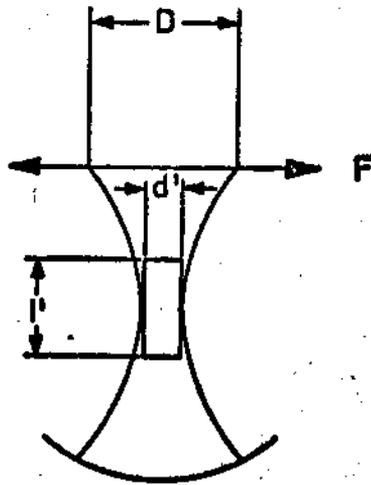


FIGURA 1. Iluminação da amostra. D : diâmetro do feixe incidente; F : lente de distância focal F ; d' , l' , dimensões do cilindro focal (34).

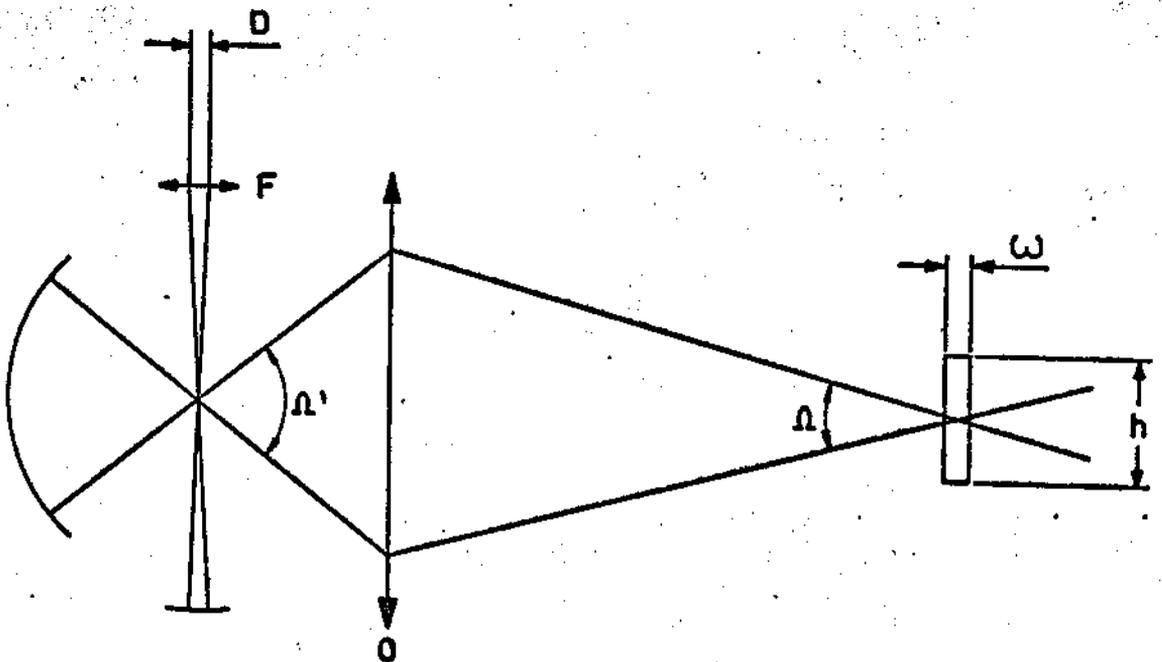


FIGURA 2. Coleção da radiação espalhada; O : objetiva; Ω' : ângulo sólido de coleção; Ω : ângulo sólido de aceitação do espectrômetro; ω , h , dimensões da fenda (34).

tirada uma réplica em plástico. Ambos, alumínio e plástico, possuem irregularidades nas superfícies. A versão final da grade, tem portanto, uma série de pequenos defeitos acumulados, que refletem e espalham a luz aleatoriamente.

Em um espectrômetro simples, uma boa porcentagem dessa luz espúria, chega à fenda de saída, gerando um ruído de fundo contínuo no espectro, e dependendo da sua intensidade, pode cobrir algumas, e até todas as linhas Raman.

Landon e Porto (39), compararam as características da luz espalhada por um espectrômetro duplo e um simples, ambos com grades de mesma fabricação.

Na fig. 4, a curva superior representa a intensidade da luz espalhada por um espectrômetro simples, e a curva inferior, por um duplo.

Note-se nesta figura, que a uma separação em comprimento de onda de 5 \AA da linha do laser, radiação tão fraca quanto 10^{-4} ou seja, 0,01% da original, pode aparecer acima do ruído de fundo com o espectrômetro simples. Com o duplo, radiação da ordem de 5×10^{-8} (ou 0,000005% do pico central), pode ser detetada.

Por outro lado, existe também influência dos fantasmas da rede no espectro Raman. Estes são pares de linhas aparecendo de ambos os lados do pico de laser e podem ser confundidos facilmente com os Stokes - Antistokes reais. As intensidades destes fantasmas podem ser iguais e até superiores às linhas Raman produzidas por um espectrômetro simples.

Cálculos e experiências mostram que o duplo quadra a intensidade fantasma. Como ele é provido de duas redes, supondo cada uma com intensidade fantasma cerca de 0,06% da linha principal, na fenda de saída, esta intensidade será de $3,6 \times 10^{-5}$, ou seja, $3,6 \times 10^{-3}\%$ (39).

Ainda assim, a intensidade fantasma reduzida pode guardar semelhança com algumas linhas Raman mais fracas. A discriminação é feita lembrando que os fantasmas são equidistantes da linha original em termos de comprimento de onda, enquanto que o par Stokes - Antistokes real em termos de número de onda.

Um par fantasma pode aparecer a $\pm 150 \text{ \AA}$ da radiação incidente de comprimento de onda 4965 \AA . Em número de onda, a componente Stokes correspondente estaria a 587 cm^{-1} e a Antistokes a 631 cm^{-1} da frequência de excitação.

Como os espectrômetros para análise Raman são usualmente calibrados para leituras diretas de $\Delta K(\text{cm}^{-1})$, os fantasmas da rede são facilmente eliminados.

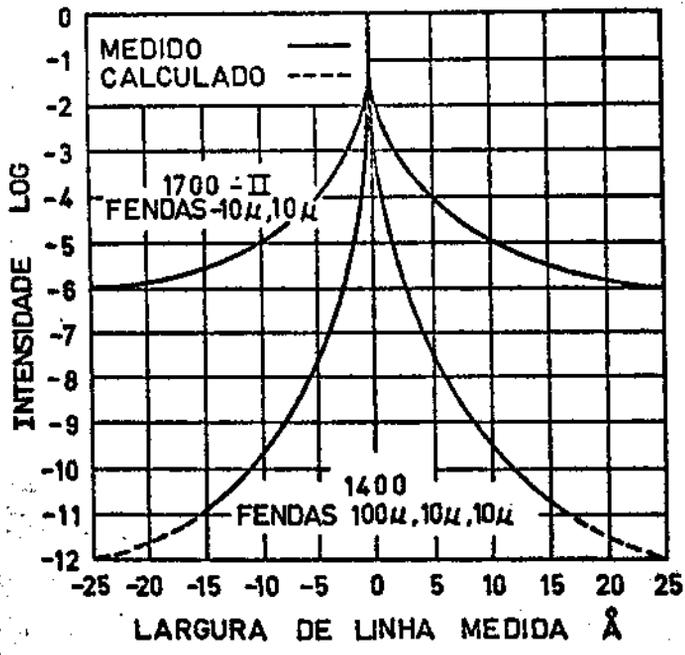


FIGURA 4. Comparação da Intensidade de luz espalhada por um espectrômetro simples e um duplo.

O espectrômetro duplo pode produzir linhas não identificáveis, provenientes de poeira, objetos estranhos no caminho do laser e impressões digitais nos elementos óticos. Estes, porém, não podem ser confundidos com Raman, pois são picos individuais, não aparecem aos pares como os fantasmas e os pares reais.

Para o uso adequado do espectrômetro, deve-se controlar fatores aparentemente antagônicos.

Fundamentalmente é de interesse obter máximo poder de resolução e "throughput".

O poder de resolução do instrumento é definido teoricamente por:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2}{\Delta\lambda} = 2 \operatorname{sen} \alpha (W / \lambda) = mN \quad (7)$$

onde

λ = comprimento de onda

λ = número de onda

N = número total de ranhuras da grade

W = largura da grade

m = ordem de difração

α = ângulo entre a direção do feixe difratado e a normal à superfície da amostra.

Como o poder de resolução é função linear da largura da grade W , deve-se providenciar para que esta seja efetivamente usada. Isto se consegue, iluminando por completo o espelho colimador (M_1 , na fig. 3).

As condições para iluminação do espectrômetro foram discutidas no item anterior. Com uma lente coletora apropriada, de tamanho suficiente para coletar cerca de um esferorradiano de luz, forma-se uma imagem aumentada da fonte na fenda do espectrômetro.

A fenda de entrada deve ser aberta para acomodar excencialmente toda a imagem aumentada. O ângulo de aceitação do espectrômetro, por construção, é tal que o feixe divergente cobre completamente o espelho colimador. Deve-se tomar a precaução de evitar que a luz ultrapasse os limites do espelho, o que resulta em produção de luz difusa e, conseqüentemente, ruído de fundo.

Nestas condições, o fluxo de luz total dentro do espectrômetro é máximo, e portanto também o "throughput".

As circunstâncias são favoráveis para que o poder de resolução também seja máximo, devido ao uso de toda a largura da grade.

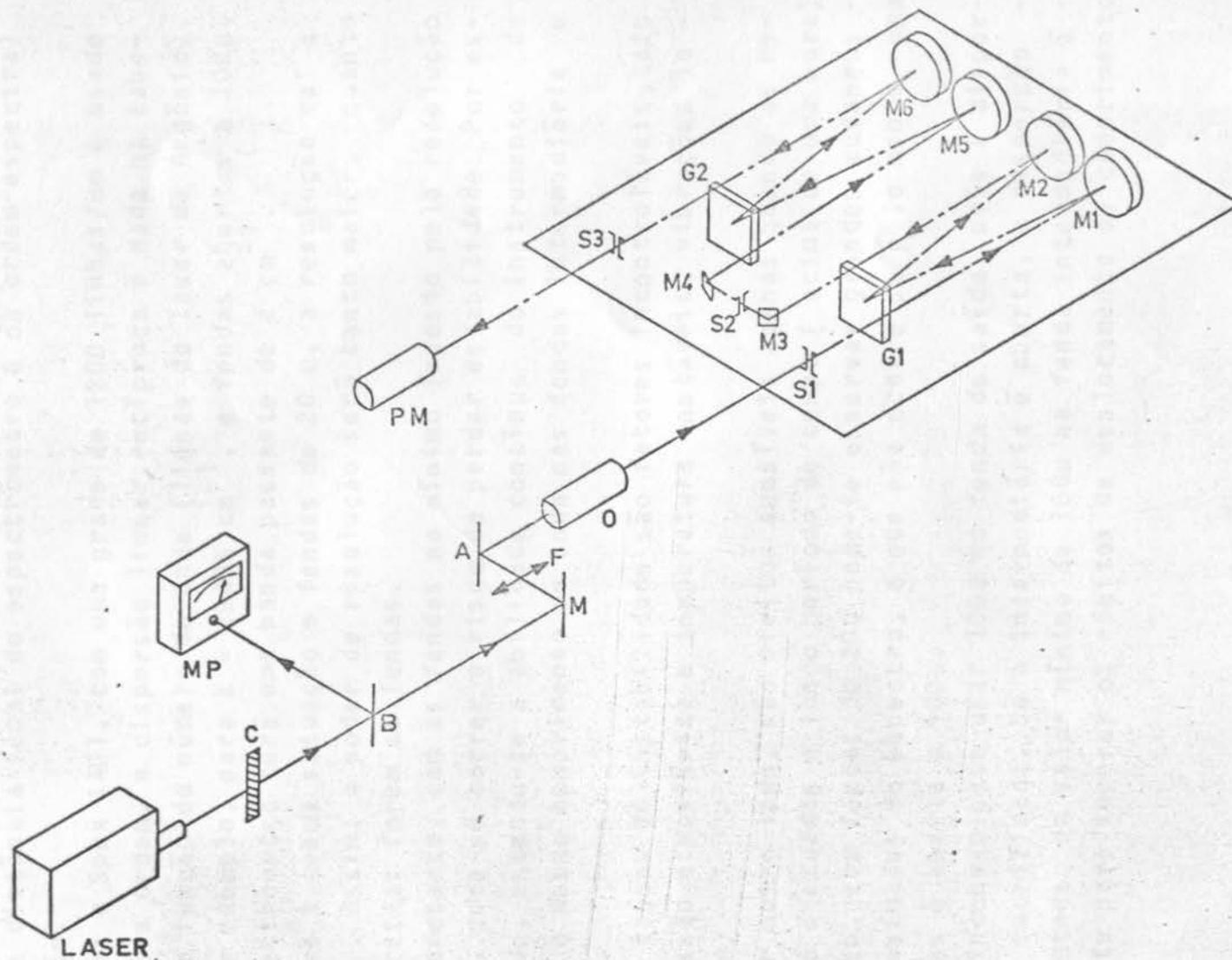


Fig: 3 - Espectrômetro Raman. M: espelhos; S: fendas; G: grades; PM: fotomultiplicadora; O: objetiva; A: amostra; F: lente focalizadora; B: divisor de feixe; MP: medidor de potência; C: atenuador de intensidade do feixe.

Porém, na prática, o fator que mais influencia o poder de resolução é a largura da fenda w do espectrômetro. " w ", deve ser pensado em termos de banda passante, ao invés de largura de fenda mecânica.

A banda passante é proporcional à dispersão linear recíproca. Esta, por sua vez, depende do comprimento de onda incidente, da distância focal do espectrômetro e da ordem espectral em questão.

Para o Spex 1401, com uma grade de 1200 linhas/mm e usado em primeira ordem, a dispersão linear recíproca é dada na tabela II, em função do número de onda (linhas do laser de Argônio).

Por exemplo, para $k = 19436 \text{ cm}^{-1}$, e fendas abertas a 100u, este espectrômetro terá uma banda passante de 2 cm^{-1} .

Para a mesma situação e fendas de 20 u, a resolução cai a $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Assim, o poder de resolução será tanto maior, quanto mais estreitas forem as fendas.

Entretanto, com as fendas no mínimo imposto pela resolução desejada, pode-se correr o risco de perder estabilidade. Por estabilidade, entende-se a habilidade contínua do instrumento de produzir o mesmo comprimento de onda nas fendas intermediária e de saída.

As causas de instabilidade são fatores incontrolláveis, tais como pressão atmosférica e temperatura instáveis, vibrações locais, etc.

Por outro lado, são efeitos sensíveis apenas quando as medidas são efetuadas a longo período de tempo (acima de uma hora). Neste caso, com fendas de 20u pode-se observar grandes mudanças nas intensidades do espectro, o que não ocorre se pelo menos uma das fendas é aberta a 100u.

É inconveniente usar 100u na fenda de saída, pois a dispersão fica sacrificada. Se a intermediária é aberta, a dispersão não é afetada. Um valor mínimo de 100u na fenda intermediária é suficiente para superar os efeitos de deslocamento de comprimento de onda.

II.5- Detetor

Sinais Raman em geral, são detetados fotoeletricamente.

Existem muitos tipos de fotomultiplicadoras com eficiência quântica alta e corrente de escuro relativamente baixa na região visível do espectro.

Não é possível fornecer no contexto uma lista completa das

TABELA II

Dispersão Recíproca Linear para o monocromador duplo
Spex - 1401 com grades de 1200 linhas / mm, usadas
em 1^a. ordem.

Número de Onda (cm^{-1})	Dispersão Linear Recíproca. (cm^{-1}/mm)
19436	20,6
20140	22,0
20491	22,8
20986	24,0
21468	25,2
21838	26,4
22002	26,6

mais recentes inovações nos tubos de fotomultiplicadoras.

Para detalhes e referências, o trabalho de Topp e cooperadores (40) fornece discussões sobre as fontes de ruído e possibilidade de eliminá-los.

Eletrônica especialmente escolhida, também discrimina contra ruído e aumenta sinais fracos para leituras imediatas.

III.1 - Comentários sobre o cristal

O cristal usado neste trabalho, GaN, foi preparado pela técnica de crescimento a partir do vapor(41).

O filme monocristalino, cerca de 20 u de espessura, depositado sobre substrato de safira, é um semicondutor do grupo III - V.

A preparação dos compostos III - V, se desenvolveu em geral, envolvendo os elementos As, P e Sb do grupo V.

Os materiais resultantes, com gap de energia correspondendo a valores no intervalo espectral desde o infra-vermelho, até a metade do visível, foram amplamente investigados.

Em contraste, pouco se tem feito para obter compostos - contendo nitrogênio. Os produtos das combinações do N com elementos do grupo III, são de gap relativamente grande, estendendo através do visível e ultra-violeta.

Os nitretos preparados por crescimento a partir de vapor, começaram a aparecer apenas recentemente (41), apesar de seu potencial como fotocondutores em experiências de cátodo e eletro-luminescência.

O GaN obtido por este processo, com gap direto a 3,39 eV a temperatura ambiente, correspondendo ao ultra-violeta, porém próximo do limite do visível, é de particular interesse especialmente porque : (1) os lasers disponíveis com grande versatilidade de linhas emitem no visível e portanto a comprimentos de onda próximo ao gap deste material; (2) são amostras de volume grande o suficiente para produzir espalhamento Raman observável.

Este cristal é hexagonal, do grupo espacial $P6mc$, com estrutura da wurtzite e parâmetros da rede $a = 3,180 \text{ \AA}$ e $c = 5,166 \text{ \AA}$ (42).

Cristais uniaxiais com a estrutura da wurtzite tem quatro átomos por cela unitária e em decorrência, doze graus de liberdade.

A teoria de grupo prediz os seguintes ramos de vibração da rede:

Os ramos acústicos A_1 e E_1 responsáveis por tres graus de liberdade e os ramos óticos A_1 , E_1 , dois E_2 e dois B_1 , somando nove graus de liberdade.

O ramo A_1 se caracteriza pela polarização do fonon na direção z (*), sendo ambos Raman ativo e infra-vermelho ativo.

O ramo E_1 pode ter o fonon polarizado na direção x ou na direção y , e é também Raman ativo e infra-vermelho ativo.

Os dois ramos E_2 são apenas Raman ativos e os dois B_1 são inativos.

Os modos óticos A_1 e E_1 são divididos em componentes longitudinal (LO) e transversal (TO), por um campo elétrico associado com a componente longitudinal.

Se a direção de propagação do fonon é ao longo de um dos eixos x , y ou z , apenas fonons longitudinais puros e transversais puros de características de simetria bem definidas, são observados em espectroscopia Raman.

Por exemplo, se a direção de propagação do fonon é x , pode-se observar três modos óticos puros de vibração da rede. Um longitudinal $E_1(x)$, com polarização do fonon na direção x , um transversal $E_1(y)$, com polarização do fonon na direção y , e outro transversal $A_1(z)$, com o fonon polarizado na direção z .

Geralmente, se a direção de propagação não é ao longo dos eixos, a situação é mais complicada devido a competição entre os efeitos de forças de longo alcance (eletrostáticas) e forças interatômicas de curto alcance (anisotropia).

As forças eletrostáticas predominam sobre a anisotropia das forças interatômicas em cristais com simetria wurtzite.

Neste caso a separação LO - TO é muito maior que a separação $A_1 - E_1$, ou seja

$$|\omega_{LO}'' - \omega_{TO}''| \text{ e } |\omega_{LO}^\perp - \omega_{TO}^\perp| \gg |\omega_{LO}'' - \omega_{LO}^\perp| \text{ e } |\omega_{TO}'' - \omega_{TO}^\perp|$$

onde os índices ' e \perp , indicam as polarizações dos fonons normal e na direção do eixo ótico respectivamente.

As inequações em frequência acima, requerem que independentemente da direção de propagação, os fonons em questão são sempre transversais puros ou longitudinais puros (28).

Os arranjos experimentais para se observar os fonons óticos em cristais de wurtzite, estão bem detalhados no trabalho de Argello e colaboradores (28).

(*) Para a estrutura da wurtzite é convenção tomar z como o eixo ótico, e os eixos x e y formam com z um sistema de coordenadas cartesianas.

É adotada uma notação (43) em que o espectro é descrito por quatro símbolos, $a(i, j)b$, indicando as direções de propagação e polarização relativas aos eixos do cristal. Luz incidente polarizada na direção i se propaga ao longo do eixo a , enquanto que a luz espalhada polarizada na direção j , se propaga na direção b .

Quatro dos fonons óticos permitidos no GaN descritos a seguir, foram observados anteriormente por Manchon e colaboradores (44) em espectros Raman a ângulo reto e temperatura ambiente.

Na convenção $x(z, y)z$, que permite apenas o aparecimento do modo $E_1(TO)$, é observado um pico a 559 cm^{-1} . A linha mais intensa detetada a 568 cm^{-1} , na condição $z(x, y)x$, corresponde a um fonon E_2 . O espalhamento $A_1(TO)$, na configuração $x(z, z)y$, corre a 533 cm^{-1} . E finalmente o modo E_2 de baixa frequência a 145 cm^{-1} é visto com o arranjo $x(y, x)y$.

O efeito Raman da safira, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, foi medido por Porto e Krishnan (45). Os sete fonons Raman ativos foram encontrados e determinadas suas simetrias.

Os picos do nosso interesse são o A_{1g} que é o pico mais intenso da safira e aparece a 418 cm^{-1} , e o E_g (externo) a 378 cm^{-1} .

III.2 - Sistema de medida

A amostra foi excitada com o uso de um laser de ions de argônio, modelo 53 A da Coherent Radiation. Sua capacidade de operar numa variedade de comprimentos de onda, (ver tabela 1), permite o estudo da dependência das intensidades Raman espalhadas com a frequência incidente.

As linhas 5145, 4965, 4880, 4765, 4658, 4579 e 4545 Å, foram usadas sem que houvesse fluorescência do laser influenciando no espectro.

A análise da luz espalhada, foi feita com um monocromador duplo, de distância focal 0,75 m, tipo Czerny Turner, modelo 1401 da Spex.

Um esquema do instrumento está incluído na fig. 3.

As grades com 1200 linhas por milímetro e comprimento de onda "blaze" a 5000 Å, com movimento calibrado diretamente em número de onda, foram usadas em primeira ordem, onde a efi-

ciência é máxima na região do espectro de nosso interesse.

Provido externamente com dois contadores de cinco dígitos, um para leitura de número de onda, e outro que pode ser colocado em zero para qualquer frequência de excitação, fornece o deslocamento de frequência Δk (cm^{-1}).

As fendas permitem ajuste vertical de 2 a 50 mm e horizontal de 5μ a 3 mm.

As velocidades de varredura variam de 0,4 a 1000 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. Varrendo a velocidades muito baixas, sob condições de resolução superiores (largura de fenda mínima), impõe o maior de sarranjo no comportamento do espectrômetro.

Pela escolha da velocidade de varredura v , e a largura da fenda w (banda passante), a constante de tempo τ foi ajustada para otimizar as condições de registro pela fórmula de Schu**u**bert (47):

$$v\tau = w / 4 \quad (8)$$

A detecção foi por meio de uma fotomultiplicadora FW - 130, número 097018 da Electron Tube Division ITT, com máxima eficiência quântica na região azul - verde do espectro.

Para redução de emissão termoiônica a valores desprezíveis, a fotomultiplicadora foi resfriada termoeletricamente.

O sinal amplificado por um eletrômetro 610 Solid State da Keithley Instruments, foi registrado com o registrador de dois canais 17505 A da Hewlett Packard.

A potência do laser foi atenuada para evitar aquecimento excessivo da amostra e monitorada com o Radiant Flux Meter 8330 A da Hewlett Packard.

IV.1 - Apresentação dos resultados experimentais

Para examinar simultaneamente todos os modos Raman ativos, o feixe incidiu a 60° da normal a superfície da amostra, produzindo luz espalhada polarizada em diversas direções. O feixe espalhado foi analisado diretamente, sem o emprego de um polarizador.

Isto permitiu a detecção de tres modos óticos $A_1(TO)$, $E_1(TO)$ e E_2 , do GaN e os modos A_{1g} e E_g (externo) da safira, a serem usados como normalizadores.

Os espectros para todas as frequências excitadoras são análogos ao mostrado na fig. 5, para comprimento de onda incidente de 4965 Å e a temperatura ambiente.

A posição dos picos em frequência concordam plenamente com os resultados publicados anteriormente, tanto para o GaN(44), quanto para a safira (45).

O modo E_2 de baixa frequência, não foi analisado por nós, devido a mistura com linhas de fluorescência sempre presentes próximo a linha do Argônio.

Contrário às expectativas, os modos longitudinais do GaN não foram observados.

Na configuração de espalhamento $y(z, y)x$, para detecção de fonons $E_1(TO)$ e $E_1(LO)$, este último não é visto. Com a geometria $\bar{x}(y, y)\bar{x}$, adequada para o aparecimento de fonons $A_1(LO)$ e E_2 , apenas o modo E_2 é observado.

Medidas da secção de choque absoluta, são difíceis particularmente próximo à ressonância onde há incerteza envolvida na correção dos dados para a absorção da amostra.

A dificuldade é removida com o uso de uma técnica previamente descrita (13, 48) para medidas relativas de secção de choque.

Assim, tomando as razões das intensidades das linhas Raman do GaN, pelas da safira, a compensação para a absorção bem como correções instrumentais, foram feitas automaticamente.

A dispersão da safira foi considerada proporcional apenas a quarta potência da frequência incidente. Consequentemente, as curvas de dispersão para os modos $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, e E_2 , mostrados na fig. 6, são o desvio de sua dependência em frequência da lei w^4 (incidente).

Nesta figura, é apresentada também a teoria dos estados de Bloch (19), correspondendo a curva tracejada.

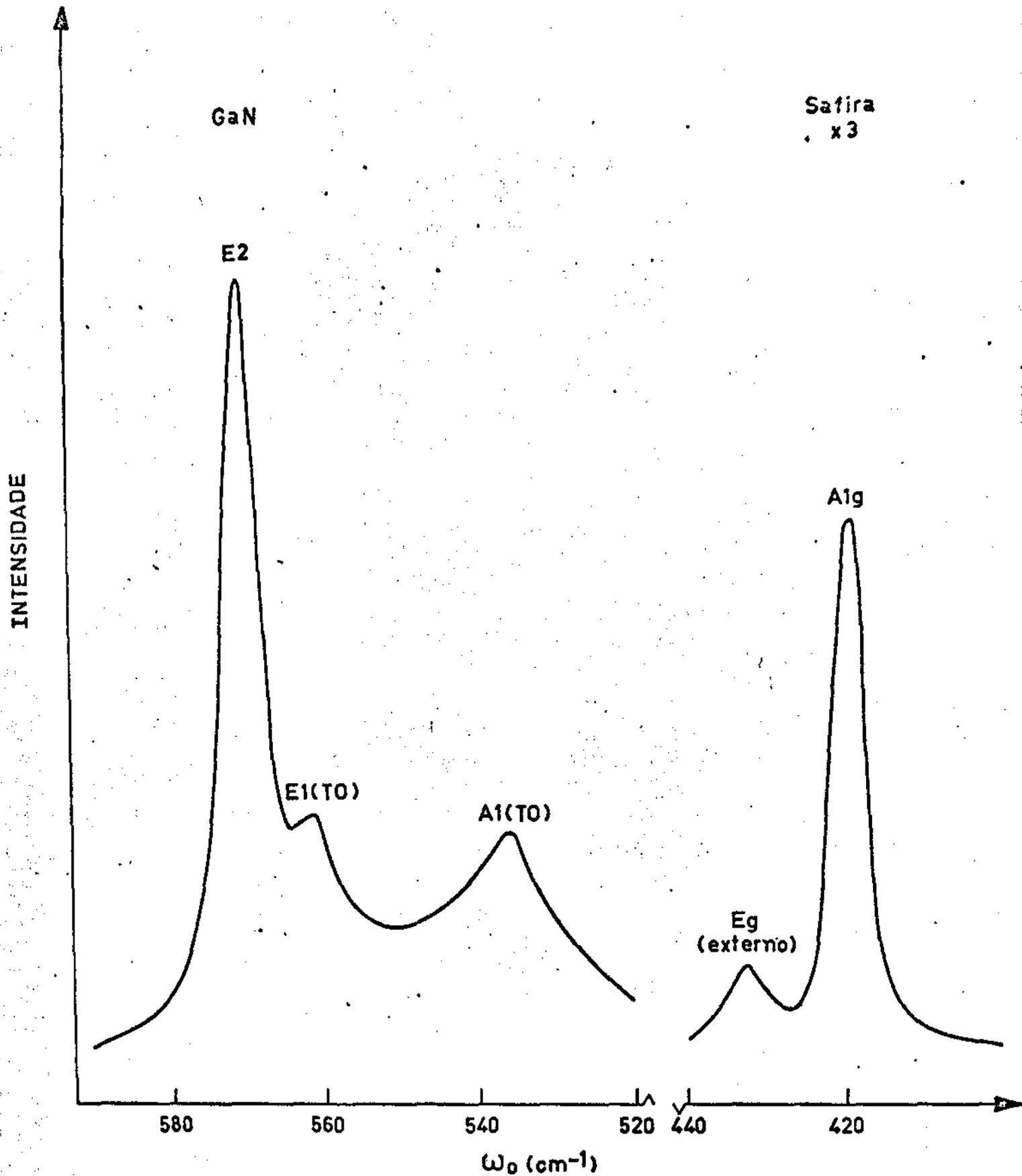


FIGURA 5. Espectro Raman do GaN e da safira obtidos com a linha 4965 Å de um laser de argônio a temperatura ambiente.

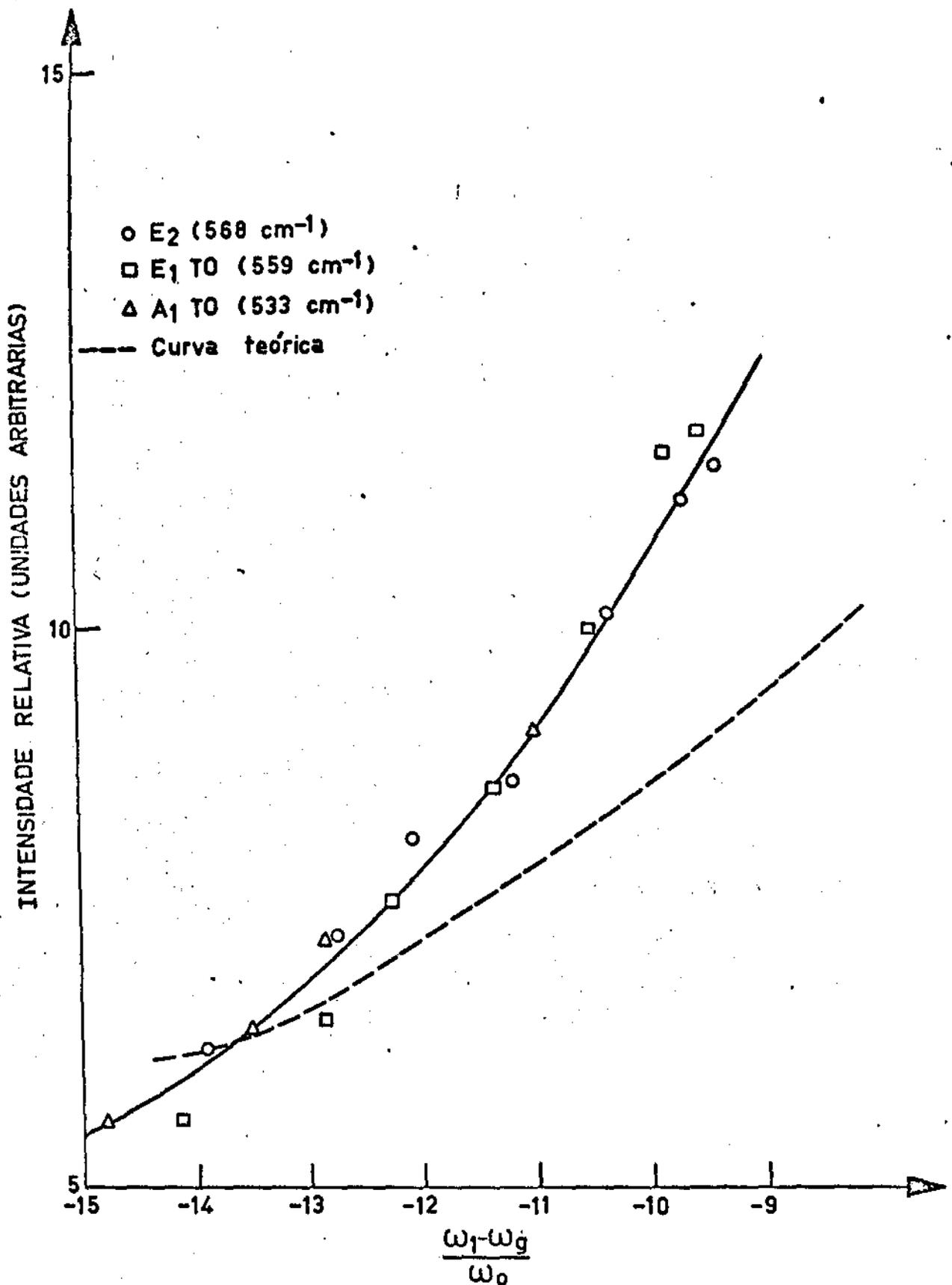


FIGURA 6. Dados experimentais para as intensidades Stokes de espalhamento Raman de fonons óticos em GaN, e comparação com a teoria de Loudon.

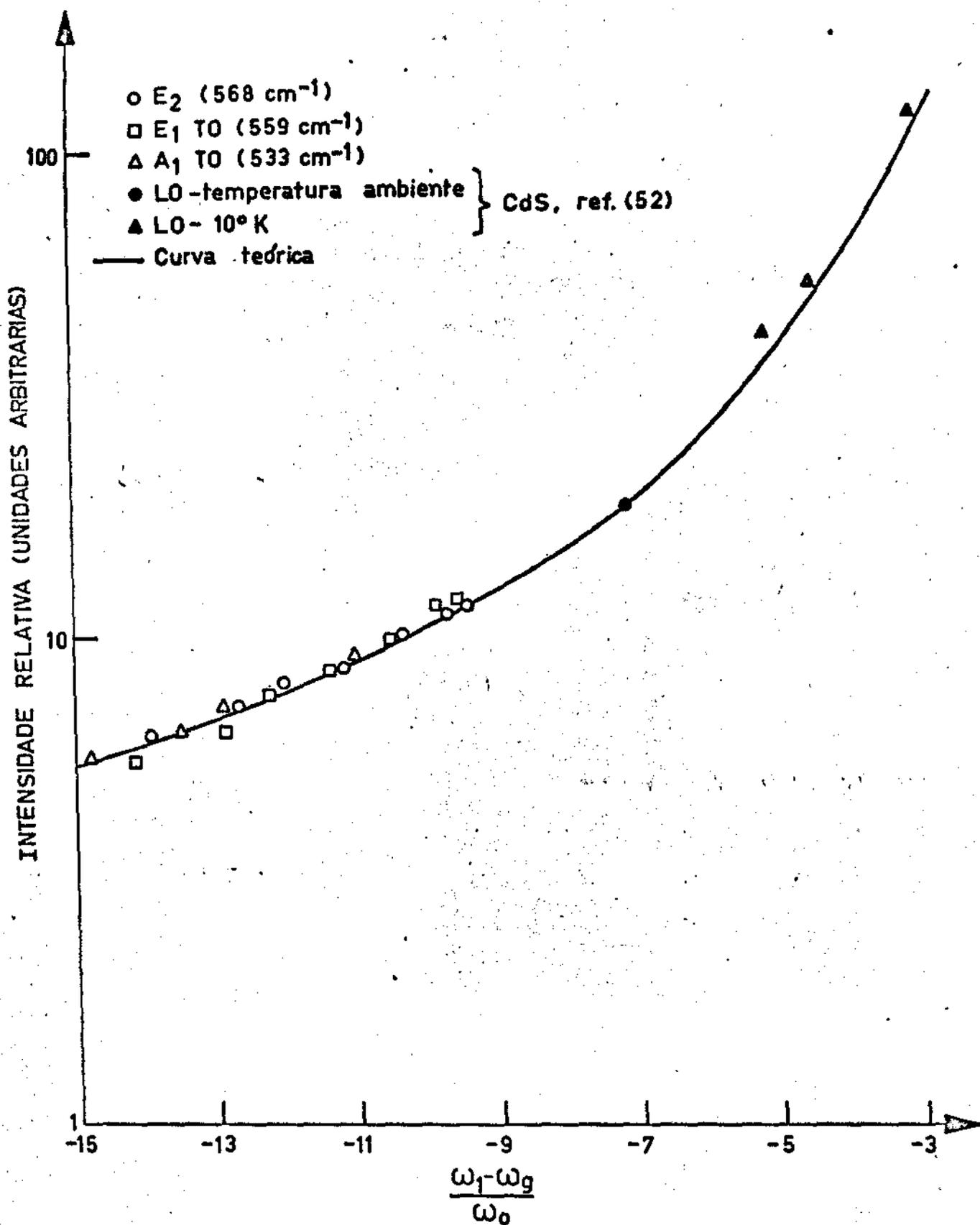


FIGURA 7. Comparação dos dados experimentais com a teoria de Ganguly e Birman.

A fig. 7, traz a comparação dos resultados experimentais com a teoria de Ganguly e Birman (21) indicada pela curva $\underline{s\ddot{o}}$ lida.

IV.2 - Discussão

O espalhamento Raman por vibração da rede é tratado por Loudon (19), numa aproximação de terceira ordem, em que os elementos de matriz do operador de espalhamento (cujo módulo ao quadrado aparece na regra de ouro de Fermi para o cálculo da eficiência de espalhamento) contêm denominadores de energia do tipo:

$$\sum_{n, n'} \frac{\langle f | H_{er} | n' \rangle \langle n' | H_{e1} | n \rangle \langle n | H_{er} | i \rangle}{(\omega_n - \omega_1) (\omega_{n'} - \omega_2)}$$

onde n e n' são estados intermediários do processo; ω_1 e ω_2 as frequências do fóton incidente e do fóton espalhado respectivamente; i, f , os estados inicial e final do sistema; H_{er} a interação elétron-fóton, e H_{e1} a interação elétron-fonon.

A interação dos elétrons com a radiação, é função dos elementos de matriz da quantidade de movimento e o acoplamento dos elétrons com fonons transversais, depende dos elementos de matriz do operador potencial de deformação.

Considerando-se os elementos de matriz da quantidade de movimento $P_{\alpha\beta}$ e do potencial de deformação $\Xi_{\alpha\beta}$ independentes do vetor de onda k , a expressão obtida para o operador de espalhamento é:

$$R_{12}^i(-\omega_1, \omega_2, \omega_0) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha, \beta} \frac{P_{0\beta}^2 P_{\beta\alpha}^1 \Xi_{\alpha 0}^1}{(\omega_\beta + \omega_0 - \omega_1)(\omega_\alpha + \omega_0)} + \frac{P_{0\beta}^1 P_{\beta\alpha}^2 \Xi_{\alpha 0}^1}{(\omega_\beta + \omega_0 + \omega_2)(\omega_\alpha + \omega_0)}$$

$$+ \frac{P_{0\beta}^2 \Xi_{\beta\alpha}^1 P_{\alpha 0}^1}{(\omega_\beta + \omega_0 - \omega_1)(\omega_\alpha - \omega_1)} + \frac{P_{0\beta}^1 \Xi_{\beta\alpha}^1 P_{\alpha 0}^2}{(\omega_\beta + \omega_0 + \omega_2)(\omega_\alpha + \omega_2)}$$

$$+ \frac{\Xi_{0\beta}^1 P_{\beta\alpha}^2 P_{\alpha 0}^1}{(\omega_\beta + \omega_2 - \omega_1)(\omega_\alpha - \omega_1)} + \frac{\Xi_{0\beta}^1 P_{\beta\alpha}^1 P_{\alpha 0}^2}{(\omega_\beta + \omega_2 - \omega_1)(\omega_\alpha + \omega_2)}$$

(9)

Onde os índices superiores 1 e 2, nos elementos da matriz P, indicam que suas componentes são tomadas nas direções de polarização dos fótons incidente e espalhado respectivamente; ω_0 é a frequência do fonon ótico; α e β são estados de pares (elêtron-buraco) livres.

Quando a energia incidente se aproxima da energia do gap do material, alguns dos denominadores na expressão (9) tendem a zero. A maior divergência ocorre no terceiro termo da direita para a esquerda, que é denominado "termo ressonante". Os termos ligeiramente dependentes da frequência, são denominados "não-ressonantes".

Mantendo-se apenas o termo ressonante, e considerando-se a aproximação de banda parabólicas simples com massa reduzida μ , a expressão para a intensidade Stokes de espalhamento-Raman é:

$$I = C \left| \int_0^{k \text{ m\AA}} dk \left(\omega_g - \omega_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) \left(\omega_g - \omega_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right)^{-1} \right|^2 \quad (10-a)$$

ou

$$I = C' \left| \omega_0^{-1} \left(\omega_g - \omega_2 \right)^{1/2} - \left(\omega_g - \omega_1 \right)^{1/2} \right|^2 \quad (10-b)$$

onde ω_g indica a frequência de gap e k o vetor de onda.

A expressão (10-b) é representada na fig.6, pela curva tracejada. Nesta figura vê-se que foi obtida concordância qualitativa de nossos resultados com a teoria de Loudon.

Uma simples extensão da teoria de Loudon para incluir termos não ressonantes, junto aos termos ressonantes usuais na amplitude de espalhamento Raman, foi suficiente para ajustar os modos transversais em cristais de CdS e ZnS (49,50).

A eficiência de espalhamento Raman para o CdS, conforme Ralston e colaboradores (49), sofre um decréscimo pronunciado quando a energia do fóton incidente se aproxima da energia de ressonância.

O mesmo fenômeno foi observado por Damen e Scott (51), para modos E_2 no CdS e por Lewis e colaboradores (50) para modos transversais em ZnS.

Para explicar este tipo de comportamento, é sugerido a possibilidade de efeitos de cancelamento entre termos ressonantes e não ressonantes, na secção de choque.

Foi considerado para os compostos supra citados, que o sinal do termo ressonante $\bar{\epsilon}$ é oposto ao do termo não ressonante.

O sinal destes termos $\bar{\epsilon}$ é governado pelo sinal do potencial de deformação.

O sinal do potencial de deformação associado com as diversas bandas, pode ser tanto positivo, quanto negativo, o que faz plausível a diferença entre contribuições ressonante e não ressonante.

Porém, esta consideração é justificável apenas com o conhecimento detalhado dos potenciais de deformação com distorções Raman específica. Isto é, seria necessário conhecer como a energia de cada banda do espaço k , muda quando há uma distorção de dada simetria, A_1 , E_1 ou E_2 por exemplo, num cristal de wurtzite.

No nosso caso, como os três modos se comportam igualmente (ver fig. 6), seria necessário que as distorções das diferentes simetrias A_1 , E_1 e E_2 , dessem exatamente a mesma mudança nos sinais dos diferentes potenciais de deformação.

A curva sólida da fig. 7, é uma extrapolação da fig. 1, ref. (52), e descreve a teoria dos excitons. O ajuste desta curva é muito bom para os três modos considerados.

A teoria foi desenvolvida por Ganguly e Birman (21), onde consideram os estados intermediários como estados de excitons devido a interação Coulombiana entre elétrons e buracos. Os hamiltonianos para os sistemas de interação de elétrons, fons e fonons, são escritos na forma da segunda quantização e os autoestados do sistema de elétrons, na representação de exciton de Wannier.

Próximo a ressonância, a expressão obtida (52) para a intensidade Stokes de espalhamento é da forma:

$$I(\omega_1) = A N_{ex}^2 \quad (11)$$

onde A é uma constante, e

$$N_{ex} = \frac{1}{\pi a_0^3} \sum_m \left\{ \left[m^3 (\omega_m - \omega_2) (\omega_m - \omega_2) \right]^{-1} + \left[m^3 (\omega_m + \omega_2) (\omega_m + \omega_1) \right]^{-1} \right\} +$$

$$+ \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{\text{máx}}} dk \frac{\pi\alpha \exp \pi\alpha}{\sinh \pi\alpha} \left\{ \left[(\omega_g - \omega_2 + \frac{k^2}{2\mu})(\omega_g - \omega_1 + \frac{k^2}{2\mu}) \right]^{-1} + \left[(\omega_g + \omega_2 + \frac{k^2}{2\mu})(\omega_g + \omega_1 + \frac{k^2}{2\mu}) \right]^{-1} \right\} \quad (12)$$

onde ω_m é a energia do m-ésimo estado discreto de exciton, a_0 o raio de Bohr e $\alpha = |R' / 1/2 k^2|^{1/2}$, onde R' é a constante de Rydberg para o exciton.

Note-se nesta equação, que as contribuições de todos os estados discretos de excitons, estão agrupadas em um termo, e a contribuição do contínuo de excitons em outro.

O comportamento do espalhamento Raman com o segundo termo, é semelhante ao predito pela teoria dos estados de Bloch, e é predominante para frequências excitadoras afastadas do gap de energia do material em questão. Bem próximo às frequências de ressonância a contribuição predominante para o espalhamento é devida aos estados discretos de excitons. Uma comparação destas contribuições é fornecida pela fig. 9, na ref. (52).

Na região investigada por nós, era de se esperar uma dependência da secção de choque de espalhamento quase que exclusiva dos estados de Bloch. Os resultados mostram entretanto, que mesmo relativamente longe do gap, deve-se somar sobre todos os estados intermediários, incluindo os discretos de exciton, para se obter um aumento da secção de choque coincidente com os dados experimentais.

Por outro lado, é admirável a concordância dos modos $A_1(TO)$ e $E_1(TO)$ com a teoria dos excitons. Isto está em desacordo com Scott e colaboradores (13), que acreditam que os fonons TO exibem ressonância com o contínuo de estados de pares elétron-buraco.

A fig. 7, traduz por si própria a importância dos excitons no espalhamento Raman pelos fonons TO observados no GaN.

É estranho o fato dos fonons longitudinais do GaN não terem sido observados. Isto nos levou a formulação da seguinte análise: a mudança na polarizabilidade para uma componente transversal durante a vibração, não é necessariamente igual a de uma

componente longitudinal.

A diferença vem da natureza do acoplamento elétron - fonon.

Para ondas transversais, há apenas acoplamento do tipo potencial de deformação, enquanto que para ondas longitudinais, há também acoplamento eletrostático (interação Fröhlich).

As duas contribuições podem ser aditivas ou subtrativas e as intensidades Raman resultantes devido a fonons longitudinais e transversais podem ser consideravelmente diferentes.

Porém, é aceito que, na ressonância, a interação Fröhlich domina a interação elétron-fonon, (46, 53 - 55).

Um exemplo é o espalhamento Raman por fonons $F_{1\mu}$ normalmente inativos (**), observado em cristais centrosimétricos sob ressonância, em primeira ordem (53) e em segunda ordem (54).

No espalhamento Raman de primeira ordem, o fonon $F_{1\mu}$ não aparece enquanto que o $F_{1\mu}$ (LO) exibe forte ressonância. Os autores (53), consideram este último espalhamento ressonante como devido a interação Fröhlich e concluem que tal interação é muito maior que a interação tipo potencial de deformação, responsável pelo espalhamento Raman ressonante por fonons transversais.

O espalhamento de segunda ordem observado nos mesmos cristais (54), é proveniente de mecanismos de vetor de onda finito, envolvendo elementos de matriz da interação Fröhlich.

Martin (55), examina o comportamento da secção de choque de espalhamento por fonons óticos longitudinais, via interação Fröhlich intrabanda. Ele sugere que a representação para fonons de vetor de onda finito, seja diferente da representação usual a vetor de onda nulo. O aparecimento de fonons de vetor de onda finito é justificado considerando nos desenvolvimentos das expressões teóricas para a amplitude de espalhamento, termos dependentes de a/λ , onde λ é o comprimento de onda da luz e a é o comprimento característico dos elementos de matriz de espalhamento.

(**) As regras de seleção para cristais que possuem centro de inversão, são baseadas em considerações de paridade. Na atribuição do fonon ao centro da zona de Brillouin, vibrações com paridade ímpar, cujas representações tem subíndice μ , na notação de Loudon (4) podem ser ativas apenas no infra-vermelho. Mas a vetor de onda finito, fonons óticos não tem polaridade bem definida, e portanto, processos de

espalhamento Raman considerados inativos, podem ser observados.

A interação Fröhlich intrabanda (que é nula para $a/\lambda=0$), pode dar origem a aumento significativo da secção de choque de espalhamento próximo a ressonância com éxitons de raio grande, e portanto $a/\lambda \neq 0$. Longe da ressonância o espalhamento Fröhlich é muito pequeno e valem as regras de seleção usuais para o comprimento de onda grande.

Além destes exemplos, resultados experimentais em Raman ressonante por fonons óticos no CdS, exibem comportamento interessante.

Foi observado por Leite e colaboradores (48) neste cristal, que a secção de choque para fonons TO cresce mais rapidamente com a frequência, que para fonons LO, para excitação longe do gap. Além disso, os fonons LO dão ressonância com a frequência do éxiton (48), enquanto que os TO sofrem saturação na região pouco abaixo do gap. E, finalmente, quando a energia de excitação está dentro da banda de absorção, observa-se espalhamento por $2LO, 3LO, \dots, 9LO$ (15), enquanto que nenhum fonon TO é observado nesta região ou acima do gap.

Estas observações são compatíveis com a consideração de que o aumento ressonante dos fonons LO é devido a interação Fröhlich, e dos TO é devido a interação de potencial de deformação.

Neste esquema, pode-se pensar que na região investigada por nós, a interação Fröhlich não domina o acoplamento elétron-fonon, devido a ausência de fonons longitudinais do GaN. Provavelmente as contribuições do potencial de deformação e interação Fröhlich para o espalhamento Raman dos fonons LO deste cristal são de sinais opostos. Um cancelamento destas contribuições muito fracas, justificando a impossibilidade de detecção dos fonons longitudinais.

Nossos resultados são confinados a uma região distante do gap de energia do GaN. Para melhor estudar o comportamento dos fonons óticos deste cristal, será necessário estender as medidas para frequências incidentes mais próximas do gap, certamente com o emprego de dye lasers.

Por outro lado, Pinczuk e Burstein (32), consideram fraca a interação entre éxitons e fonons transversais, visto que a intensidade de espalhamento para o fonon TO em In Sb não exhibe mudança alguma com o decréscimo da temperatura. Uma experiência

análoga no GaN, talvez viesse a comprovar que a interação extons com fonons TO não é desprezível neste cristal.

Estas experiências poderão ser úteis no sentido que permitirão entender melhor os princípios básicos referentes - ao espalhamento Raman por modos vibracionais.

V - CONCLUSÕES

O principal resultado obtido neste trabalho, foi a observação dos efeitos excitons numa região relativamente distante do gap de energia do cristal.

A concordância dos resultados para CdS e para GaI com a mesma curva teórica, sugere que os efeitos de excitons são comparáveis nos dois compostos, apesar de que a energia de ligação de excitons em compostos III - V é pequena e consequentemente, seus efeitos não deveriam ser pronunciados como nos compostos II - VI (56). Dados recentes para a energia de ligação do exciton livre em GaN, publicados por Dingle e Ilegems - (58), confirmam esta sugestão.

É admirável o ajuste dos fonons transversais ao modelo de Ganguly e Birman, pois considera-se fraca a interação entre modos TO e excitons(32).

Pela primeira vez, a dependência em frequência dos modos óticos $A_1(TO)$, $E_1(TO)$ e E_2 , foi comparada de maneira satisfatória a um modelo teórico.

REFERÊNCIAS

- (1) A. C. Menzies, Rep. Prog. Phys., 16, 83, (1953).
- (2) H. Poulet, Ann. Phys., (paris), 10, 908, (1955).
- (3) J. P. Mathieu, "Optics and Spectroscopy of all Wavelengths", Proc. of the meeting of the Physikalische Gesellschaft of German Democratic Republic, Jena (1960).
- (4) R. Loudon, Adv. Phys., 13, 423, (1964).
- (5) S. P. S. Porto and D. L. Wood, J. Opt. Soc. Amer., 52, 251, (1962).
- (6) J. Behringer, "Raman Spectroscopy", Ed. H. A. Szymanski, Plenum Press, New York, Vol. 1, p. 168, (1969).
- (7) P. P. Shorygin and T. M. Ivanovna, Opt. and Spectr., 25, 200, (1968).
- (8) W. Holzer, W. F. Murphy and H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 52, 399, (1970).
- (9) "Light Scattering of Solids", Ed. G. B. Wright, Springer, N. Y., (1969).
- (10) "Light Scattering of Solids" Ed. M. Balkanski, Paris, (1971).
- (11) R. C. C. Leite and S. P. S. Porto, Phys. Rev. Lett., 17, 10, (1966).
- (12) T.C. Damen and J. F. Scott, Solid State Comm., 9, 383, (1971).
- (13) J. F. Scott, R.C.C. Leite and T.C. Damen, Phys. Rev. 188, 1285, (1969).

- (14) R.C.C.Leite and J.F. Scott, Phys. Rev. Lett., 22, 130, (1969).
- (15) R.C.C.Leite, J. F. Scott and T. C. Damen, Phys. Rev. Lett., 22, 780, (1969).
- (16) J.F. Scott, T.C. Damen, R.C.C.Leite and W.T.Silfvast, Solid State Comm., 7, 953, (1969).
- (17) J.F.Scott, T.C. Damen, W.T. Silfvast, R.C.C.Leite and L.E. Cheesman, Opt. Comm., 8, 397, (1970).
- (18) L. N. Ovander, Soviet Phys. - Solid State, 4, 1081, (1962); 3, 1737, (1962).
- (19) R.Loudon, Roy. Soc. London, 275 A, 218, (1963).
- (20) R.Loudon, Le J. de Phys., 26, 677, (1965).
- (21) A.K. Ganguly and J.L. Birman, Phys. Rev., 162, 806, (1967).
- (22) D.C. Hamilton, Phys. Rev. 188, 1221, (1969).
- (23) L. R. Swanson and A.A. Maradudin, Solid State Comm., 8, 859, (1970).
- (24) M.Cardona, Solid State Comm., 9, 819, (1971).
- (25) M.V. Klein and S.P.S.Porto, Phys. Rev. Lett., 22, 782, (1969).
- (26). R.M.Martin and T.C. Damen, Phys. Rev. Lett., 26, 86, (1971).
- (27) E.Mulazzi, Phys. Rev. Lett., 25, 228, (1970).
- (28) C.A. Argdello, D. L. Rousseau and S.P.S.Porto, Phys. Rev., 3, 1351, (1969).
- (29) M.A.Renucci, J.B.Renucci and M.Cardona, Phys. Status Solidi, 49, 625, (1972).

- (30) P.Y.Yu and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett., 29, 468, (1972).
- (31) Veja por exemplo: R.W. Keys, "Semiconductors and Semimetals", Ed. R.K. Willardson and A.C. Beer, Vol. 4, p. 333, (1968).
- (32) A. Pinczuk and E. Burstein, Phys. Rev. Lett., 21, 1073, (1968).
- (33) S. Walker and H. Straw, "Spectroscopy", Chapman and Hall L T D, vol. II, P.145, (1962).
- (34) H. W. Schrötter, "Raman Spectroscopy", Ed. H. A. Szymanski, Plenum Press, vol. II, P.71, (1970).
- (35) A. Mooradian, Science, 169, 20, (1970).
- (36) C.F. Dewey Jr., "Modern Optical Methods in Gas Dynamic Research", Ed. Dosanjh, Plenum Press, P. 224, (1971).
- (37) F. Cerdeira, W. Dreybrodt and M. Cardona, Solid State Comm., 10, 591, (1972).
- (38) R.L. Schwiesou, J. Opt.Soc. Am., 59, 1285, (1969).
- (39) D. Landon and S.P.S.Porto, Appl. Opt., 4, 762, (1965).
- (40) J.A. Topp, A.W. Schrötter, H. Hacker and J. Brandmüller, Rev. Sci. Instr., 40, 1164, (1969).
- (41) H.P. Maruska and J.J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., 15, 327, (1969).
- (42) "Crystal Data Determinative Tables", Ed. Donnay & Donnay, Cox & Rennard & King, A.C.A. Monograph, nº 5.
- (43) T.C. Damen, S.P.S.Porto and B. Tell, Phys. Rev. 142, 570, (1966).
- (44) D.D. Manchon Jr., A.S. Barker, J.P. Dean, R.B. Zetterstron, Solid State Comm., 8, 1227, (1970).

- (45) S.P.S.Porto and R.S.Krishman, J. Chem.Phys., 47, 1009, (1967).
- (46) M.P. Fontana and E. Mulazzi, Phys.Rev. Lett. 25, 1102,(1970).
- (47) H. Schubert, Expt. Techn.Physik, 8, 155, (1960).
- (48) R.C.C.Leite, T.C.Damen and J.F.Scott, "Light Scattering in Solids", Ed. G.B. Wright, N.Y. (1969).
- (49) J.M.Ralston, R.L. Wadsack and R.K.Chang, Phys. Rev.Lett., 25, 814, (1970).
- (50) J.L. Lewis, R.L.Wadsack and R.K.Chang, "Light Scattering of Solids", Ed. M. Balkanski, Paris, (1971).
- (51) T.C.Damen and J.F. Scott, Solid State Comm., 9, 383, (1971).
- (52) B.Bendow, J.L. Birman, A.K.Ganguly, T.C. Damen, R.C.C.Leite and J.F.Scott, Opt.Comm., 1, 267, (1970).
- (53) E. Anastassakis and C.H.Perry, "Light Scattering of Solids", Ed.M. Balkanski, Paris, (1971).
- (54) E.Anastassakis and E.Burstein, "Light Scattering os Solids", Ed. M. Balkanski, Paris, (1971).
- (55) R. M. Martin, "light Scattering of Solids", Ed.M. Balkanski, Paris, (1971).
- (56) J.O.Dimmock, "Semiconductors and Semimetals", Ed.R.K. Wilardson and A.C.Beer, vol.3, p. 259, (1967).
- (57) J.C.Damen and J. Shah, Phys. Rev. Lett., 27, 1506,(1971).
- (58) R.Dingle and M. Ilegems, Solid State Comm., 9, 175, (1971).