

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

- UNICAMP -

MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA EM SEMICONDUTORES EXCITADOS VISANDO DETE

-TAR ONDAS DE DENSIDADE DE CARGA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno Gilvan Luiz Borba e aprovado pela Comissão julgadora.

*A. Rubens B. de Castro
15 fev 1985*

GILVAN LUIZ BORBA

ANTÔNIO RUBENS B. DE CASTRO
Orientador

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para obten
ção do Grau de Mestre em Física.

DEDICATÓRIA

A aquele que foi meu primeiro professor de física - meu pai - e que despertou em mim o gosto pela ciência.

A minha mãe que sempre soube sorrir com meus risos e chorar com minhas lágrimas esquecendo muitas vezes seu próprio sorriso e suas próprias lágrimas.
tas vezes seu próprio sorriso e suas próprias lágrimas.
tas vezes seu próprio sorriso e suas próprias lágrimas.
tas vezes seu próprio sorriso e suas próprias lágrimas.
tas vezes seu próprio sorriso e suas próprias lágrimas.

AGRADECIMENTOS

Ao PROF^º ANTÔNIO RUBENS B. DE CASTRO, pela proposta do meu trabalho de tese e por ter transformado a "orientação" em uma convivência muito rica em informações que ultrapassaram a "orientação convencional", tornando-se uma verdadeira lição de vida calcada na exemplificação constante de suas atividades como cientista competente e ser humano sensível.

Ao PROF^º FRANCISCO PRINCE, do Departamento de Física Aplicada do IFGW, que nos forneceu todas as amostras utilizadas neste trabalho e que pacientemente sempre nos tirou as dúvidas sobre as mesmas, presentando-nos a cada instante com os seus úteis conselhos.

A PROF^ª AUREA VASCONCELLOS, do grupo de física teórica do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciências dos Materiais do IFGW, cujas idéias serviram de base para o presente trabalho.

Ao PROF^º TARCÍSIO COSTA, diretor do Centro Regional de Ensino Superior do Seridó, Campus de Caicó, da UFRN, que não mediu esforços para tornar possível minha permanência na UNICAMP durante esses três anos.

A PROF^ª TEREZINHA ALMEIDA, do Departamento de Química da UFRN/Natal pelo apoio e incentivo que me deu.

À MÁRCIA SANCHES SILVA, do Laboratório de Polimen-
tos e Soldas do Departamento de Física Aplicada pela cooperação
que nos prestou realizando vários serviços de solda em nossas anos
tras.

À todos os amigos, companheiros, funcionários e
professores da UNICAMP, que direta ou indiretamente contribuíram
para tornar viável a execução deste trabalho.

RESUMO

No capítulo I descrevem-se as propriedades elementares gerais de ondas de densidade de carga em condições de equilíbrio termodinâmico, dando ênfase à evidência experimental de existência desses fenômenos. Assim, mencionam-se as experiências de torque anômalo em monocristais esféricos de potássio, os satélites em figuras de difração de raios-X e elétrons obtidos com amostras de TTF-TCNQ e NbSe_3 , e resultados de medidas de ruído e condutividade elétrica anômala em TaS_3 .

O capítulo II descreve propriedades e características dos diodos luminescentes usados neste trabalho.

As experiências feitas são descritas e discutidas no capítulo III. Para estimar a amplitude das ondas de densidade de carga previstas para semicondutores excitados, mediu-se a intensidade de luminescência em função da posição para várias correntes de injeção, e estudou-se o comportamento diferencial dos perfis registrados. Estabeleceram-se limites superiores da ordem de 0.1 para a "profundidade de modulação" p de ondas de densidade de carga em GaAlAs e InGaAsP. Essas medidas foram dificultadas por problemas de deterioração rápida das amostras disponíveis.

SUMÁRIO

I - DEDICATÓRIA	
II - AGRADECIMENTOS	
III - RESUMO	PAG
IV - INTRODUÇÃO.....	09
V - ONDAS DE DENSIDADE DE CARGA	12
- GENERALIDADES.....	12
- EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS DE ODC.....	18
VI - GENERALIDADES SOBRE AS AMOSTRAS SEMICONDUTORAS E SUA PREPARAÇÃO.....	37
- SEMICONDUTORES.....	37
- POSIÇÃO DO NÍVEL DE FERMI.....	39
- ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS HETEROJUNÇÕES ALGaAs ELETROLUMINESCENTES.....	42
- DIODOS COM GEOMETRIA "STRIPE".....	45
- CRESCIMENTO EPITAXIAL.....	46
VII - TENTATIVA DE DETETAR ODC EM SEMICONDUTORES FORTEMENTE EXCITADOS.....	52
- ODC EM SITUAÇÕES FORA DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	52
- MOTIVAÇÃO E DESCRIÇÃO DA IDÉIA EXPERIMENTAL.....	54
- DESCRIÇÃO E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS FEITAS.....	56
- COMENTÁRIOS FINAIS.....	63
VIII - LEGENDAS DAS FIGURAS ANEXAS.....	65
XI - BIBLIOGRAFIA.....	80

INTRODUÇÃO

Existe no IFGW há mais de dez anos uma tradição de pesquisa experimental em semicondutores excitados. Foram estudadas, usando técnicas de luminescência e de espalhamento Raman, propriedades dos elétrons de condução, de fonons, de plasmons, de polaritons etc.

Nesse campo, a produtividade científica não teria talvez sido tão grande sem uma excepcional colaboração entre um grupo teórico e os laboratórios de espectroscopia. Para o grupo teórico, o principal interesse dos semicondutores excitados reside na sua relativa simplicidade e conveniência como campos de teste para técnicas de física estatística dos processos fora do equilíbrio termodinâmico.

Em 1981 Luzzi e Vasconcellos começaram a especular sobre a possibilidade de aparecimento de estruturas ordenadas no mar de elétrons de condução de semicondutores fortemente foto-excitados. Eles estudaram a função dielétrica de materiais do tipo do GaAs dentro de uma formulação não linear e adequada a situações fora do equilíbrio termodinâmico.

Verificaram que $\epsilon(\omega, \vec{k})$ se anula em $\omega = 0$ e com $\vec{k} \neq 0$ correspondendo a períodos espaciais macroscópicos, desde que a densidade de portadores e a temperatura excedam certos limites. Ora, a condição $\epsilon(\omega = 0, \vec{Q}) = \text{zero}$ corresponde à possi-

bilidade de aparecimento espontâneo de modos coletivos ("ondas de densidade") estáticos do mar de elétrons.

Projetou-se então uma experiência onde se sondariam tais modulações na densidade de carga através de medidas de intensidade de luminescência. Os resultados dessas medidas são descritos no capítulo III; não foi possível evidenciar inequivocamente que essas ondas existam, mas há indícios de sua presença. Registre-se aqui nossa gratidão ao prof^o R. Luzzi e à prof^a A. Vasconcellos pelas inúmeras discussões sobre o significado da super-réde postulada em GaAs excitado, sobre pormenores da teoria utilizada e sobre nossa proposta de evidenciar essa super-réde em um diodo luminescente.

No capítulo I é feito um levantamento dos aspectos mais ilustrativos de ODC em condições de equilíbrio termodinâmico. Sob condições de equilíbrio as ODC se manifestam apenas a temperaturas suficientemente baixas, e o período é da ordem do período cristalino da matriz, em clara oposição à situação discutida no capítulo III.

O capítulo II é dedicado à discussão de propriedades de hetero-junções semicondutoras relevantes para a compreensão e análise dos dados de luminescência do capítulo III. Também se especificam várias características técnicas de preparação das amostras que, em princípio, podem estar ligadas aos resultados registrados no capítulo III.

Nossas amostras foram crescidas por epitaxia de fa

se líquida, pelo grupo de lasers semicondutores no convênio Telebras/Unicamp. Este projeto não teria sido possível sem os recursos técnicos daquele grupo e sem frequentes conversas onde o Profº N. Patel e o Profº F. C. Prince pacientemente nos esclareceram sobre as características das amostras.

CAPÍTULO I

ONDAS DE DENSIDADE DE CARGA

1.1 GENERALIDADES

Um cristal ideal é constituído pela repetição infinita de uma célula unitária, ou seja, de uma mesma estrutura elementar. Em alguns cristais, contudo, a temperaturas suficientemente baixas, interações entre elétrons e ions dentro de cada célula unitária tornam esse arranjo instável com respeito a pequenas distorções (Di Salvo e Rice, 1979) da rede. Pode ocorrer então que o estado mais estável do sistema corresponda a uma distribuição não uniforme das cargas eletrônicas e iônicas.

Essas distribuições não uniformes se manifestam como ondas de densidade de carga (ODC), ondas de spin (ODS) e ondas

de deslocamento de ions (ODI). Ondas de densidade de carga são portanto modulações periódicas da carga eletrônica.

Quando as densidades eletrônicas de elétrons com spin $S_z = \pm \hbar/2$ são distintas e mudam de forma periódica, falamos em "ondas de densidade de spin". Aí a componente Z de magnetização muda de forma periódica no espaço.

Se a densidade eletrônica for modulada, aparecerão forças eletrostáticas sobre os ions, levando-os a procurarem posições de equilíbrio diferentes das ocupadas se a densidade eletrônica fosse uniforme. Dai o aparecimento de ondas de deslocamento iônico. Esses fenômenos têm muito em comum com as vibrações da rede cristalina (fônons).

Quando o período λ_e da modulação eletrônica é um múltiplo inteiro da rede cristalina não perturbada temos ondas "comensuráveis" (com a rede). Nesse caso o sistema perturbado continua sendo periódico (de período λ_e), passando a cela unitária a ser maior que antes. Mais interessante porém é o caso onde λ_e não é múltiplo inteiro do parâmetro de rede; aí as ondas são "incomensuráveis" (com a rede), o sistema elétrons-ions deixa de ser periódico e a simetria de translação característica dos cristais é quebrada.

O conceito de ondas de densidade de carga surge pela primeira vez nos trabalhos de Peierls (1955) e Frohlich (1954) ao proporem um modelo teórico de um metal uni-dimensional a baixa

temperatura. Tal modelo se propunha a ser uma teoria de supercondutividade no caso uni-dimensional.

As ondas de densidade de carga (ODC) no modelo de Frohlich decorrem da interação dos elétrons com deslocamentos periódicos dos ions da rede. A influência desses deslocamentos seria "sentida" pela nuvem eletrônica como um potencial periódico que induziria na densidade eletrônica uma oscilação periódica de mesmo período que o potencial.

Para relacionar o deslocamento eletrônico $\vec{U}_{el}(\vec{r})$, o deslocamento iônico $\vec{U}_{ion}(\vec{R})$ e a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$ é conveniente tomar como ponto de partida um deslocamento eletrônico $\vec{U}_{el}$ na direção $\vec{Q}$ com um período $2\pi/Q$. Isso exige um $\vec{U}_{el}(\vec{r})$ da forma; $\vec{U}_{el}(\vec{r}) = A \sin(\vec{Q} \cdot \vec{r})$ onde A é a amplitude, $\vec{Q}$ o vetor de onda e $\vec{r}$ é um ponto dentro do metal (Overhauser, 1973). Esse deslocamento eletrônico cria um momento de dipolo $\vec{P}_{el} = e\vec{U}_{el}$ dependente da posição. A correspondente densidade de carga de polarização é proporcional à divergência de $\vec{P}_{el}$. A densidade de carga total é composta por um "fundo" uniforme ρ_0 mais a densidade de carga de polarização, ou seja; $\rho(r) = \rho_0 + (\vec{Q} \cdot \vec{A}) \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r})$

$$\rho(r) = \rho_0 (1 + p \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r})).$$

Desse argumento fica claro que os deslocamentos eletrônicos relevantes são longitudinais, isto é, paralelos ao vetor de onda $\vec{Q}$.

Qualitativamente vemos também que o deslocamento

iônico deve ser proporcional ao eletrônico para manter a neutralidade elétrica em cada volume elementar da amostra.

Uma consequência da suposição de se ter um sistema que se deforma de modo que o espaçamento entre os ions positivos vira uma função da posição é que a energia total, dos elétrons mais dos ions positivos, pode ser minimizada.

Segundo Frohlich (1954) a modulação da rede conduz a um gap em $\pm K_F$ à altura do nível de Fermi, na faixa de níveis de energia dos elétrons. A temperatura suficientemente baixa, só os níveis abaixo de E_F estarão ocupados. Se, devido à onda de densidade de carga, for aberto um gap à altura de nível de Fermi E_F , os estados disponíveis terão energia menor que na ausência da ODC e portanto a energia eletrônica total é reduzida. Por outro lado a energia iônica aumenta com a distorção tanto mais quanto mais rígida for a rede, por isso só em alguns materiais há uma redução da energia total (eletrônica + iônica). Só nesses aparecem ondas de densidade de carga.

Para temperaturas suficientemente altas, começam a ser populados estados acima de nível de Fermi. Aí a existência do gap deixa de favorecer uma diminuição da energia eletrônica total, e a razão para o aparecimento da distorção com $\vec{Q} = 2\vec{K}_F$ deixa de existir. Isso explica porque as ODC, para sistemas em equilíbrio termodinâmico, são fenômenos vistos a baixa temperatura.

A origem do gap à altura do nível de Fermi é a mes

ma que, na teoria dos elétrons quase livres, leva ao aparecimento de gaps nas bordas da zona de Brillouin. Tanto em um caso como em outro pergunta-se qual o efeito sobre estados degenerados do tipo $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ e $e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}}$, de uma perturbação com periodicidade $\vec{Q}$. Se $\vec{q} - \vec{q}' \neq \vec{Q}$ o efeito é desprezível. Se $\vec{q} - \vec{q}' = \vec{Q}$ a degenerescência é levantada, isto é, aparece um gap. Para materiais 1-dim os estados com $\vec{q} = \vec{K}_F$ e $\vec{q}' = -\vec{K}_F$ são degenerados e uma perturbação com $\vec{Q} = 2\vec{K}_F$ abrirá um gap à altura do nível de Fermi E_F .

À primeira vista, essa situação corresponderia a um isolante (faixa de valência cheia, faixa de condução vazia). Como Frohlich observa, ao contrário, isso poderia de fato corresponder a um supercondutor. O mar de elétrons poderia se deslocar em bloco carregando consigo as modulações (eletrônica e iônica), o que não acarretaria mudança de energia do sistema se a onda de carga fosse incomensurável; corresponderia apenas a uma mudança de fase da onda. Na prática o que se observa é que a onda de densidade de carga se ancora em imperfeições da rede, frustrando o mecanismo supercondutor proposto por Frohlich.

A família de materiais que apresentam ODC é bastante vasta (Vide tabela I, final do capítulo), indo desde metais supercondutores como o Hg, In, Ga e Sn e compostos metálicos como o TaS_2 , $TaSe_2$, $NbSe_2$ e seus derivados (Wilson, Di Salvo e Mahajan, 1975) a compostos organometálicos do tipo KCP ($K_2PT(CN)_4Br_3 \cdot 3H_2O$) e a família do tetratiafulvaleno-tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ).

Trabalhos mais recentes têm mostrado que as insta-

bilidades de Frohlich não se restringem a sistemas quase-unidimensionais, existindo na literatura um grande número de sistemas bi e tri-dimensionais que apresentam ODC.

Entretanto, mesmo quando o sistema "não perturbado" é isotrópico a criação de uma onda de densidade de carga privilegia uma direção. Isso pode ser ilustrado com algumas considerações sobre ODC em metais alcalinos.

Overhauser propõe, para a distribuição eletrônica nesses metais, uma distribuição periódica da densidade de carga levando em conta a interação elétron-elétron e a substituição dos íons fixos da rede por uma "geleia positiva". Esse modelo leva a ondas de densidade de carga (Overhauser, 1978) e é capaz de explicar teoricamente uma série de comportamentos anômalos. Tais como o espectro de absorção do potássio e o torque em esferas de potássio sob campos magnéticos intensos.

A densidade de carga em um ponto $\vec{r}$ no metal é dada por;

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(1 + p \cos \vec{Q} \cdot \vec{r})$$

onde ρ_0 é a densidade média de carga, p a amplitude e $\vec{Q}$ o vetor de onda, e indica uma direção preferencial no cristal (a do vetor $\vec{Q}$) que nestas situações tem-se um problema quase-unidimensional, efetivamente.

Essa situação não é accidental. Considerações sobre a função resposta $\chi_0(\vec{Q})$ de um mar de elétrons de 1, 2 e 3-dim, quando esse mar é perturbado por um potencial periódico fraco do tipo;

$$V(\vec{r}) = E_p \cos \vec{Q} \cdot \vec{r}$$

(tal potencial é o necessário para se ter oscilações periódicas de

$\rho(\vec{r})$ como dado pela equação anterior (Follstaedt, e Slichter, 1976)), mostram que para grandes comprimentos de onda ($\vec{Q} \sim 0$) a resposta é proporcional ao número de dimensões; no entanto para valores $\vec{Q} = 2\vec{K}_F$ essa situação é invertida adquirindo o modelo unidimensional uma "prioridade natural" para se formar ODC.

1.2 EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS DE ODC

Até cerca de vinte anos após sua publicação, a teoria de ondas de densidade de carga de Frohlich e Peierls era apenas uma "curiosidade".

Com os trabalhos de Zeller (1975) em condutores organometálicos tipo KCP e de Heeger e Garito (1975) com o TTF - TCNQ (C_4S_4) $C_8(CN)_4$, as pesquisas em sistemas unidimensionais tomaram novo impulso. Haja visto a vasta bibliografia que tem se acumulado nos últimos anos, devido as implicações tecnológicas daí decorrentes. O primeiro (Zeller) fez um estudo das propriedades óticas do KCP (espectroscopia ótica) no infravermelho como função da temperatura. Do ponto de vista físico ele verificou que existem duas temperaturas, uma temperatura abaixo da qual as ODC se estabelecem e uma outra abaixo da qual as ondas de densidade de carga são ancoradas. Tal ancoramento ocorre para temperaturas em torno de $100^\circ K$, e as ODC se estabelecem a $200^\circ K$.

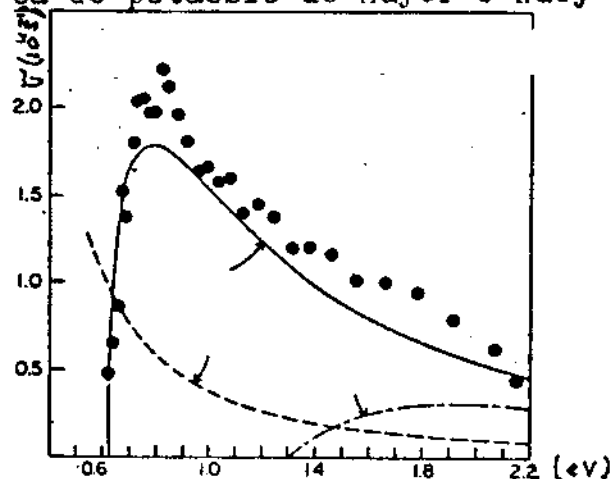
Heeger e Garito, usando técnicas de impedâncias, ig

vestigaram a condutividade de micro-ondas do TTF-TCNQ a diversas temperaturas concluindo que "o TTF-TCNQ não é um metal simples; ele tem um espectro ótico de semicondutor, mas é um condutor a frequência zero devido a efeitos coletivos".

Evidências de ODC tem sido detectadas não só nos compostos unidimensionais acima citados mas também em filamentos de Hg, In, Ga e Sn (Bogomolov, 1980), em NbSe_3 (Tsutsumi, 1977) e no Rubídio metálico (Giuliano, 1990) além de compostos bi-dimensionais tais como TaS_2 e TaSe (Wilson, 1974), ou de um modo mais geral, em todos os compostos da forma MX_2 onde M é; Vanádio, nióbio ou tântalo e o X é um chalcogeneo; enxofre, selenio ou telúrio. Além desses o GeSe_2 amorfo também tem apresentado evidências de formação de ODC (vide cap III § 2).

EVIDÊNCIAS DE ODC EM METAIS

A primeira evidência experimental foi obtida por Overhauser (Overhauser, 1964) analisando os dados de absorção ótica de potássio de Mayer e Naby (1963). A figura 1.1 mostra a curva



obtida por Overhauser, a partir desses dados experimentais. Os elétrons livres não são capazes de absorver fótons, no entanto a fig. 1 mostra uma intensa atividade

ótica para uma região onde teoricamente não se esperaria tal atividade.

Um metal "normal" apresenta apenas absorção inter-banda quando a energia do fóton incidente for igual a energia de ligação dos elétrons. Para o potássio o limiar inter-banda é de 1.3 eV com uma fraca intensidade. No entanto o gráfico da figura 1 evidencia uma forte atividade ótica a 0.6 eV, que é explicável por transições através do gap de energia na superfície de Fermi.

Uma outra evidência importante está associada ao comportamento anômalo da capacidade calorífica do rubídio metálico a 0.8 °K (Giuliani, 1980).

A baixa temperatura a capacidade calorífica de um metal é dada por:

$$C_0 \cong YT + AT^3 + BT^5 + \dots$$

onde o termo em T corresponde a contribuição dos elétrons de condução, T^3 à contribuição das vibrações da rede e T^5 está relacionado à dispersão das ondas acusticas. Y, A e B são constantes características do metal. No entanto, para o rubídio o que se encontrou foi, além de uma relação polinomial como a da equação acima, um comportamento anômalo caracterizado por uma curva proporcional a T^3 para baixas temperatura e T^{-4} para altas temperaturas como mostra a figura 2.

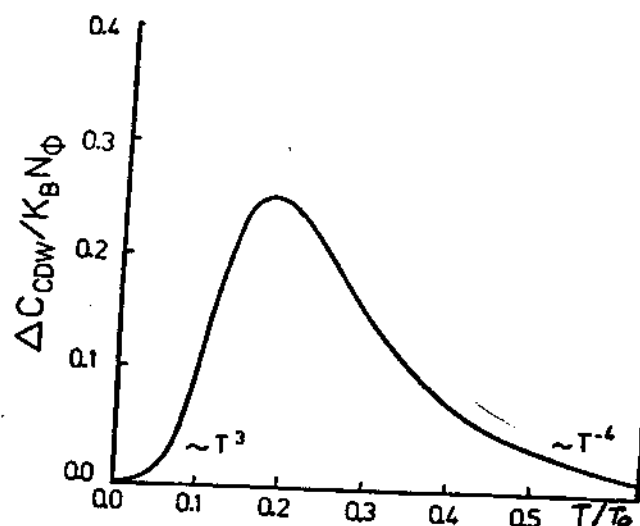


Fig 1.2: Capacidade calorífica anômala causada por uma onda de carga incomensurável no rubídio super-posta às contribuições discutidas no texto.

Giuliani e Overhauser explicam a anomalia na capacidade calorífica do rubídio como resultado da excitação de oscilações temporais na fase das ondas de densidade de carga existentes no rubídio a baixa temperatura.

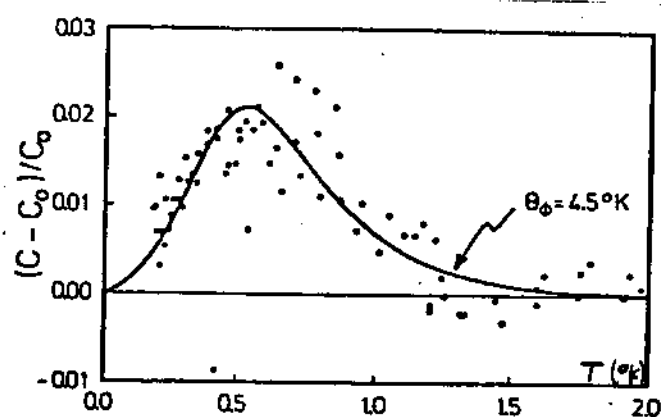


Fig 1.3: Os pontos representam os dados obtidos por Lien e Phillips. A curva cheia corresponde a previsão teórica supondo existência de ODC.

Anomalias em relação a formulação clássica tem sido também detectadas em filamentos metálicos ultrafinos de Hg, In, Ga e Sn quando próximos a temperatura de transição para supercondutividade.

Bogomolov e outros (Bogomolov, Kolla, Kumzerov, Okuneva e Prigodin, 1980) estudaram o comportamento da função dielétrica desses materiais próximo à temperatura de transição, como função do diâmetro do filamento metálico e da temperatura

observando instabilidades, na função dielétrica, características de sistemas quase-unidimensionais semelhante as encontradas no NbSe_3 (Monceau, Ong e Portis, 1976) e que tem sido atribuídas a formação de ODC.

Quando o diâmetro da amostra era da ordem de $20-30 \text{ \AA}$ e para campos elétricos de $10-60 \text{ mV/cm}$ e temperaturas próximas ao limiar de supercondutividade, oscilações na condutividade foram detectadas e esses efeitos interpretados como devido à formação de ODC na amostra. A (fig. 4) mostra os dados obtidos por Bogomolov et al.

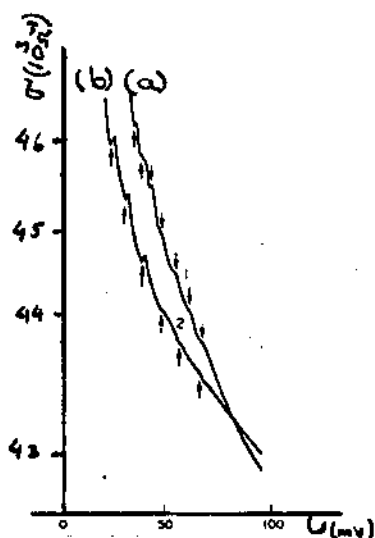


Fig 1.4: Condutividade diferencial, ($\sigma = dI/dV$) para um filamento de Hg de diametro igual a $25 \text{ \AA}$ versus campo elétrico, para temperaturas acima (a) e abaixo (b) da transição de supercondutividade $T_1 = 3.85\text{K}$ e $T_2 = 3.5\text{K}$

Mais recentemente, medidas do torque em esferas de potássio submetidas a campos magnéticos intensos têm mostrado que esse torque é anômalo (Holroyd e Datars, 1975). Tal anomalia tem sido explicada com êxito através do modelo de ODC (Xiaodong e Overhauser, 1984).

Para essas medidas, uma amostra esférica de potássio é suspensa por uma haste vertical em um campo magnético $\vec{B}$.

Quando a direção do campo $\vec{B}$ é lentamente variada surge uma corrente induzida na amostra criando assim um momento magnético perpendicular a $\vec{B}$. Isso causa um torque na haste, que pode ser medido diretamente. O cálculo do torque consiste simplesmente na aplicação das equações de Maxwell, ou seja, a corrente induzida em uma esfera de raio R , em um campo $\vec{B}$ satisfaz as equações:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{B}}{dt}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad \text{onde} \quad \vec{E} = \vec{\rho} \cdot \vec{j}$$

O torque na amostra é dado pela força de Lorentz

$$\vec{T} = \frac{1}{c} \int \vec{r} \times (\vec{j} \times \vec{B}) d^3r$$

Se o potássio tem simetria cúbica e sua superfície de Fermi é esférica então o seu tensor resistividade é isotrópico e assim o torque induzido independe do ângulo entre $\vec{B}$ e o eixo da amostra.

No entanto o que se observa é que o torque depende da orientação do campo $\vec{B}$ apresentando ainda uma periodicidade da ordem de $\pi/2$ quando $\vec{B}$ é girado em torno de uma direção tal que a simetria do cristal é de 120° .

Atribuindo-se esse comportamento ao aparecimento de ODC no potássio credita-se à ODC a quebra da simetria cúbica da amostra. Os resultados obtidos por Schaefer e Marcus (1971) são mostrados na figura 1.5 e podem ser comparados com a pre-

visão teórica, fig 1.6.

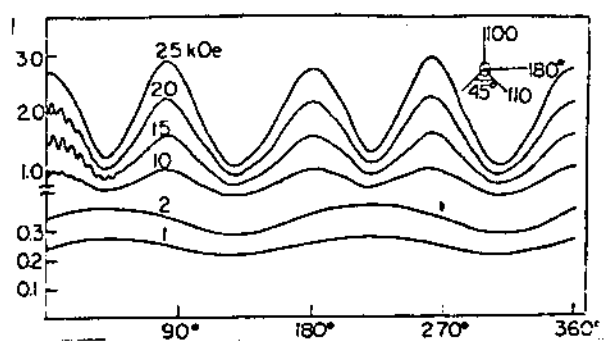


Fig 1.5: Torque (em unid. arbitrárias) versus ângulo θ de torção obtido experimentalmente por Schaefer e Marcus (1971).

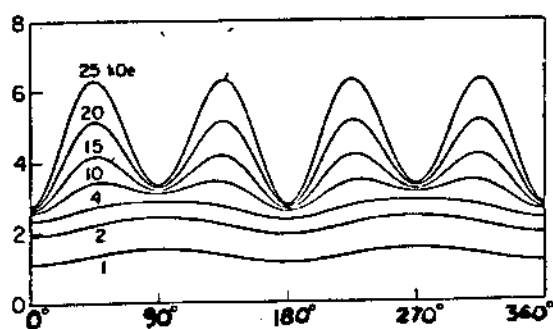


Fig 1.6: Torque versus ângulo, calculo teórico de Overhauser.

Como evidenciado nas figuras 1.5 e 1.6 a explicação teórica de Overhauser levando em conta a formação de uma ODC relacionada a distorções na rede é particularmente boa na medida em que a periodicidade $\pi/2$ observada experimentalmente também sai "naturalmente" da teoria confirmando a existência de ODC no potássio.

EVIDÊNCIAS EM Rb_2ZnBr

Uma situação semelhante à mostrada para a absorção

ótica do potássio foi verificada recentemente por Rasing (1984) para cristal de Rb_2ZnBr_4 .

Estudando os níveis eletrônicos desse cristal por técnica de espectroscopia ótica ele verificou o aparecimento de um novo nível eletrônico que surge como consequência da formação de uma super-rêde incomensurável a $T_i = 355^\circ\text{K}$.

Supondo que a ODC tem um vetor $\vec{Q}$ paralelo ao eixo cristalino, o modelo unidimensional com flutuações periódicas da densidade eletrônica explica com êxito o nível anômalo de absorção ótica no Rb_2ZnBr_4 .

A figura 1.7 mostra a relação entre a transmissão ótica do Rb_2ZnBr_4 e o comprimento de onda da luz incidente mostrando o surgimento de um gap anômalo E'_g .

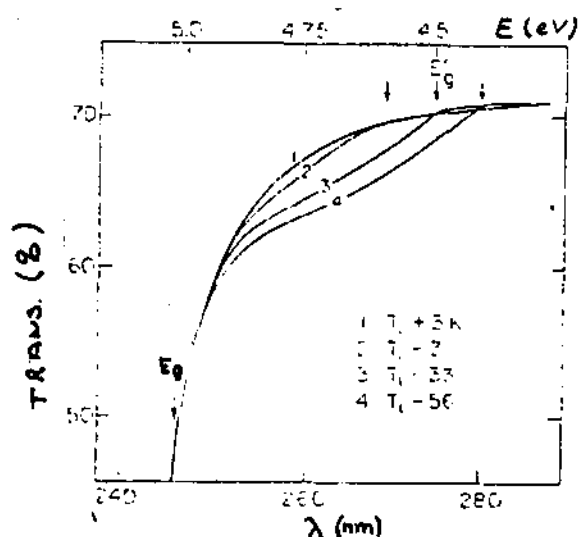


Fig 1.7: Espectro de transmissão do Rb_2ZnBr_4 , mostrando o novo nível de absorção E'_g .

EVIDÊNCIA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS UNIDIMENSIONAIS

Discutimos a seguir algumas evidências de existên

cia de ondas de densidade de carga em sistemas quase-unidimensionais tipo KCP, TTF-TCNQ, HMTSF-TNAP (hexametileno-tetraselenafulvaleno-tetracianonafitoquino-dimetano) e DBTTF-TCNQCL₂ (diberzeno-TTF-dicloro-TCNQ) e o DBTSF-TCNQF₄ (diberzeno-TSF-Tetrafluoro-TCNQ) entre outros.

A intensa investigação desses sistemas foi muito estimulada por Litte (1964) que propõe a existência de supercondutividade a temperaturas finitas e em sistemas unidimensionais.

O KCP tem uma estrutura cristalina que satisfaz a exigência física de sistema unidimensional. O deslocamento eletrônico nele se faz em uma só direção. Isso se deve ao fato de que no KCP cada átomo de Pt (platina) se liga a quatro radicais CN formando uma estrutura planar; fica livre um orbital p_z que pode se ligar a um outro átomo de platina. Desse modo o grupo (Pt)CN₄ se repete em uma coluna onde cada plano se liga ao plano seguinte através dos orbitais P_z do Pt. Na figura 1.8 mostra-se o grupo planar (Pt)CN₄ e a coluna formada pelo alinhamento desses planos.

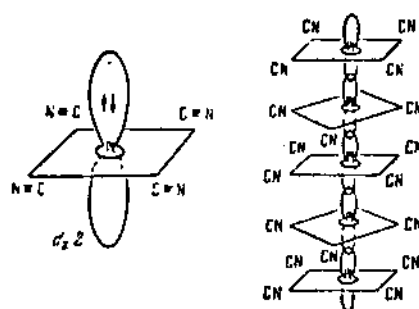


Fig 1.8: Distribuição espacial dos átomos de Pt e CN no K₂Pt(CN)₄ e uma cadeia desse complexo em um cristal.

A estrutura de banda do KCP (Zeller e Bruesch, 1974)

é a esperada pelo modelo elétron quase-livre exceto pelo gap criado em $2K_F$ distorcendo um pouco os níveis de energia como no modelo de ODC de Peierls. Seus parâmetros são $E_F = 3.27\text{eV}$, $K_F = 0.93\text{\AA}^{-1}$ e $E_g = 2.72\text{eV}$ como mostra a figura 1.9, onde chamamos de E_g não a largura da banda proibida mas o valor máximo da banda de valência.

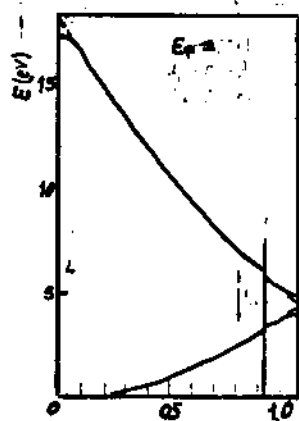


Fig 1.9: Estrutura de banda do KCP.

Zeller (1974) mostra a existência de oscilação na condutividade do KCP devido ao desancoramento de ODC. A condutividade ótica do KCP a 40°K apresenta um pico largo em 1600 cm^{-1} igual a 0.2 eV que corresponde a excitação de elétrons através do "gap de Peierls" e uma pequena oscilação em $20\text{ cm}^{-1} = 2.5 \times 10^{-3}\text{ eV}$ devido a um desancoramento de ODC.

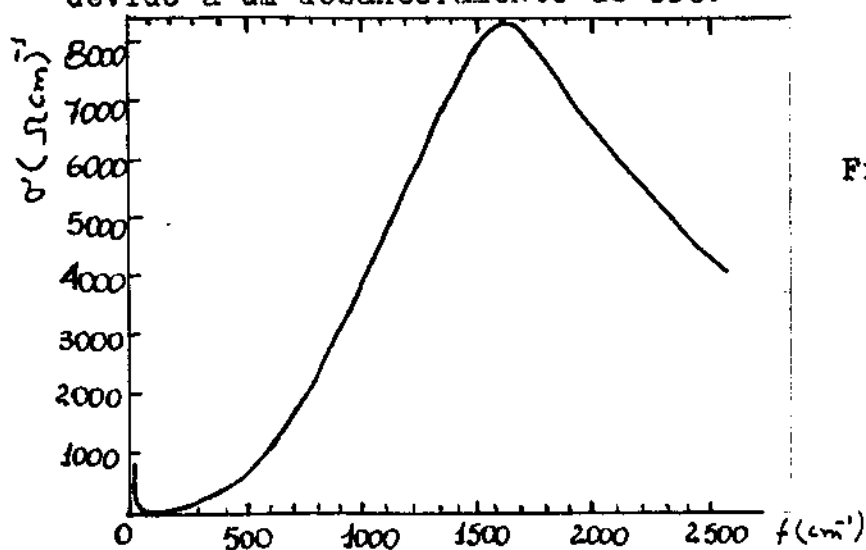


Fig 1.10: Pico em 1600 cm^{-1} no KCP devido a desancoramento de ODC a 40°K .

Evidências mais concretas de aparecimento de su-

perestruturas no KCP foram obtidas por difração de raio-X e espalhamento de neutrons, como mostra, por exemplo, o trabalho de Renker e Comés (1974) usando a técnica de Laue de espalhamento de raio-X. Eles verificaram que o KCP é tetrágono com uma célula unitária de volume dado por $a \times a \times 2c$ onde $a = 9.87 \text{ \AA}$ e $c = 2.88 \text{ \AA}$. c fica na direção da cadeia de íons - Pt e dá a distância entre dois átomos de Pt sucessivos, a 300°K .

A 77°K difração de elétrons mostra o aparecimento de uma superrede distorcida na direção c incomensurável com a rede original. Medidas precisas mostram uma superrede de período $6.67 \times 2.88 \text{ \AA}$, e portanto incomensurável em relação a rede normal. O correspondente vetor de onda coincide muito bem com $2K_F$.

O estudo através de espalhamento de raio-X, sobre a formação de superestruturas em TTF-TCNQ sugere a existência de transição para supercondutividade a temperaturas da ordem de 30°K acompanhada da formação de ODC (Jérôme e Schuls, 1982).

Usando a mesma técnica de raio-X usada anteriormente para investigar ODC no KCP (Denoyer, Comés, Garito e Heeger, 1975) foi evidenciando a formação de uma superestrutura a 58°K no TTF-TCNQ. Nessa temperatura ocorre uma mudança no comportamento dielétrico que indica que o TTF-TCNQ sofre uma transição metal-isolante.

Um cristal típico de TTF-TCNQ tem as dimensões de $4 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Sejam $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ os vetores de translação do

cristal no estado normal, que ocorre a temperaturas acima de 420°K . A baixa temperatura, aparece uma superrede dada pelos vetores de translação ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$). O vetor $\vec{B}$ vale $(3.7 \pm 0.1)\vec{b}$ em todo o intervalo 300°K até 18°K . O vetor $\vec{C}$ é paralelo a $\vec{c}$. O vetor $\vec{A}$ varia continuamente entre $A=2a$ em $T=49^{\circ}\text{K}$ e $A=4a$ em $T=38^{\circ}\text{K}$.

O esquema abaixo mostra a mudança da estrutura 3-dim do TTF-TNCQ para uma estrutura de 1-dim como função da temperatura. Aqui as figuras de difração de raio-X foram substituídas por uma representação onde só se mostram os satélites que são necessários para a compreensão do fenômeno.

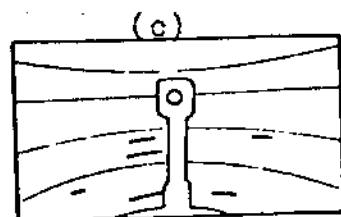
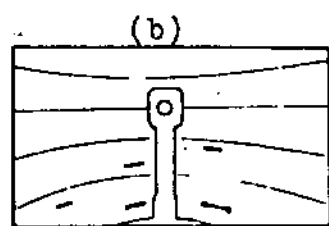
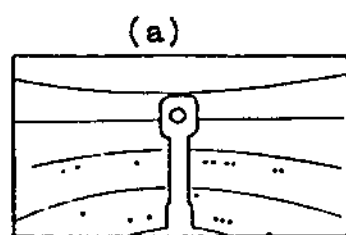


Fig 1.11: Representação esquemática de espalhamento de raio-X no TTF-TCNQ para:

(a) $T=20^{\circ}\text{K}$, (b) $T=40^{\circ}\text{K}$ e
(c) $T=55^{\circ}\text{K}$. Mostrando assim a transição de 3-dim para 1-dim.

A 20°K (Fig 1.11), acompanhando as caradas (linhas

contínuas) notam-se alguns satélites (pontos) os quais não são observados a temperatura ambiente (Jérôme e Schulz, pag 419 1982) e que indicam a existência de uma superestrutura 3-dim.

A medida que a amostra vai sendo aquecida os satélites vão se alargando até formarem linhas difusas. A 40°K (figura 1.11(b)) tem-se a co-existência de satélites e linhas difusas que indicam a transição de uma superestrutura 3-dim para uma superestrutura 1-dim. Quando se atinge uma temperatura da ordem de $T = 55^{\circ}\text{K}$ (Fig 1.11 (c)) os satélites desaparecem completamente, restando apenas as linhas difusas indicando a formação efetiva da superestrutura 1-dim.

Medidas feitas a $T = 60^{\circ}\text{K}$ (Pouget, Khanna, Denoyer, Comés, Garito e Heeger, 1976, Jérôme e Schulz, 1982), isto é, para uma temperatura acima da transição para supercondutividade, mostram que as linhas difusas oriundas dos satélites têm periodicidade $2K_F$, como se vê na figura 1.12.

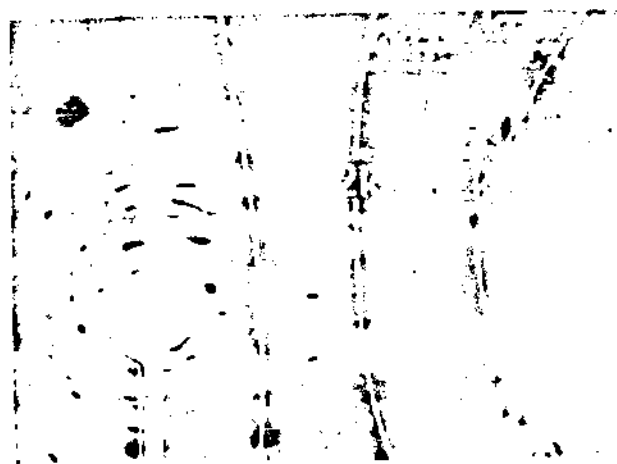


Fig 1.12: Difração de raio-X no TTF TNCQ a 60°K poucos graus acima da temperatura de transição de fase mostrando as linhas difusas em $2K_F$ e $4K_F$ bem como os planos de Bragg $K=2$ e $K=3$.

Um fato notável principalmente em relação a Fig 11, se bem que os pesquisadores não tenham se detido em tal análise - é a existência de uma certa assimetria na distribuição dos satélites. Isso não ocorre no KCP (Renker e Comés, pag 242 1975).

EVIDÊNCIA EM COMPOSTOS METÁLICOS BI-DIMENSIONAIS

Os compostos bi-dimensionais que apresentam ODC tem composição do tipo MX_2 onde M é o vanádio, o nióbio ou o tântalo enquanto que o X é um chalcogenio; enxofre, selênio ou telúrio. A bi-dimensionalidade se traduz pelo aparecimento de duas direções que formam entre si um angulo de 120° , onde existe formação de ODC.

Existem alguns parâmetros comuns a esses compostos, todos eles apresentam resistividade maior ou igual a 10^{-4} ohm-cm a baixa temperatura; o aparecimento de ODC não parece afetar drasticamente propriedades físicas tais como resistividade e calor específico.

Os principais estudos envolvem os compostos $1H-TaSe_2$, $2H-TaSe_2$ e $1T-TaS_2$ (Wilson, Di Salvo e Mahajan 1975; Chapman e Colella, 1984), que foram intensivamente explorados por técnicas de raio-X e difração de elétrons. É particularmente interessante uma consulta ao artigo "Charge - density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogeni

des" (Adv. Phys, vol 24 nº 2, mar. 1975), esse artigo contém as mais belas fotografias de difração de raio-X em física do estado sólido.

A primeira evidência experimental da existência de ODC em um material não unidimensional foi obtida por Wilson e et em 1974 (Wilson, Di Salvo, e Mahajan, 1974) usando técnica de difração de elétrons. Foram obtidas figuras de difração do $1T-TaSe_2$ (configuração octaedral) e $2HTaSe_2$ (configuração trigonal prismática) para temperaturas acima e abaixo das temperaturas de transição, $T_{1T} = 473^{\circ}K$ e $T_{2H} = 117^{\circ}K$ evidenciando o aparecimento de satélites, característicos de formação de ODC.

Nessas temperaturas há também descontinuidades na resistividade elétrica, conforme se vê na figura 1.13.

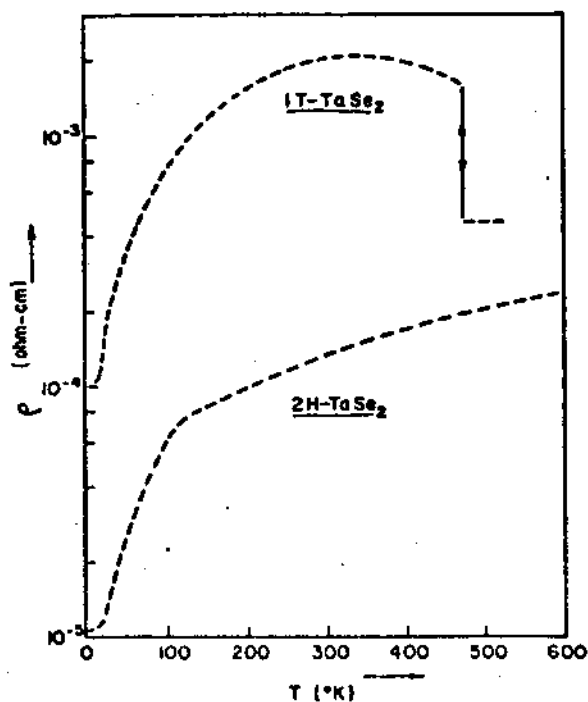


Fig 1.13: Resistividade anômala do $1T-TaSe_2$ do $2H-TaSe_2$.

Mais recentemente (Sooryakumar e Klein, 1980) obti

veram o espectro Raman do $2H-NbSe_2$ evidenciando linhas em 40cm^{-1} , características da formação de ODC a 33°K .

EVIDÊNCIAS EM TRISSELENETOS DE NIÓBIO E TÂNTALO

Evidências de formação de ODC em $NbSe_3$ e TaS_3 tem sido demonstradas através de difração de elétrons (Tsutsumi, Takagaki, Yamamoto, Shiozaki, Sambogi, Yamara e Abe, 1977), condutividade anômala (Fleming e Geimes, 1979) e ruído anômalo devido a fenômeno de desancoramento de ODC (Onj e Verma, 1983), entre outros.

Os compostos MX_3 ($M = Nb, Ta$; $X = S, Se$) são unidimensionais e apresentam dois valores de temperatura, 59 e 143°K nos quais a resistividade elétrica varia de modo anômalo.

Os satélites em difração de raio-X decorrentes da formação de superrede foram observados para temperaturas da ordem de 140°K . A superestrutura que surge para temperatura acima de 140°K traz a seguinte relação com a rede normal (a, b, c); $a' = a$, $b' = 4.1b$ e $c' = c$ para o $NbSe_3$. Esse comportamento também foi visto para o TaS_3 no entanto esse trisseleneto apresenta uma superrede comensurável para $T = 220^\circ\text{K}$ com os seguintes parâmetros de rede, $a' = a$, $b' = b$ e $c' = 4c$.

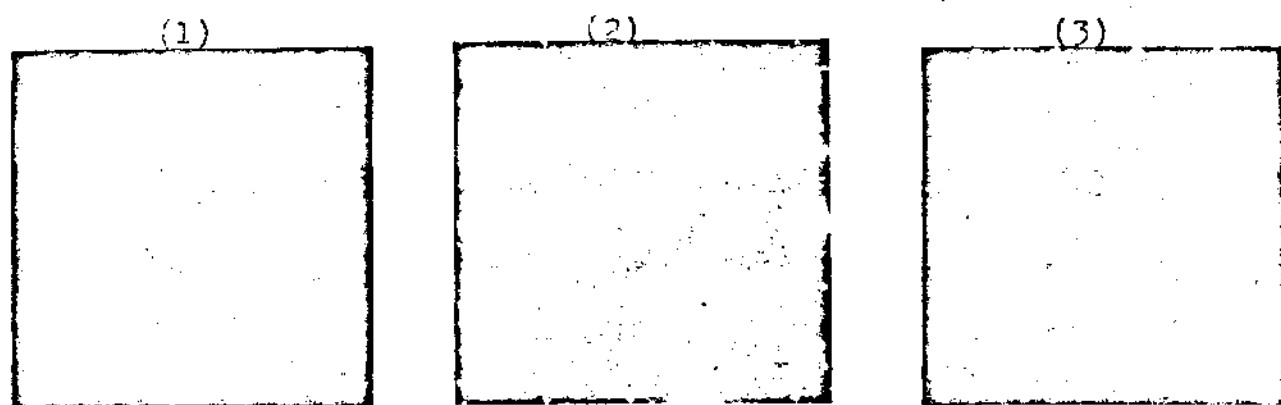


Fig 1.14: Fotografias de difração de elétrons mostrando formação de satélites.

- (1) 2H - TaSe_2 (300°K) mostrando uma rede normal.
- (2) 1T - TaSe_2 (300°K) mostrando o aparecimento de uma superrede.
- (3) 2H - TaSe_2 (90°K) mostrando satélites.

Já se comentou anteriormente o fenômeno de ancoramento de ODC (vide pag16) por impurezas do material. É de se esperar que sob a ação de campos elétricos suficientemente fortes ocorra um desancoramento que seria detectado por um pulso. A medida que o campo vai se tornando mais intenso, "barreiras mais fortes" vão sendo vencidas e pulsos vão sendo registrados. Medidas de transporte em NbSc_3 (Ong, 1978) indicam que abaixo da temperatura para a formação de ODC, a condução elétrica se faz acompanhar de ruído (Fleming, 1979). Esse fenômeno semelhante ao efeito Barkhausen em amostras ferromagnéticas, é interpretada como indício de que o movimento das ODC é descontínuo.

A seguir apresentamos alguns dos resultados experimentais da observação de ruído em TaS_3 (Gruner, Zettl, Clark e Thompson, 1981).

Mostram-se espectros da frequência do ruído (figura 1.15) para varios valores de voltagem à temperatura de 140°K . As setas indicam máximos na tensão RMS de ruído em função da frequência obtidos com um analisador de espectros. Observa-se um deslocamento desses máximos como função da frequência, a medida que a voltagem de polarização aumenta.

Uma vez desancoradas por um campo suficientemente forte, as ODC contribuem para a condutividade. No NbSe_3 e no TaS_3 essa contribuição é não-linear. Tanto a teoria (Sneddon 1982 e Fleming, 1982) como dados experimentais (Fleming e Grimes, 1979; Fleming 1980, Gruner et al 1981, Ong e Verma 1983); indicam que a condutividade é "ohmica" ($\sigma = \sigma_0$, constante) para campos abaixo de um limiar $\tilde{E}_0$ e tende a $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1$ para campos muito grandes.

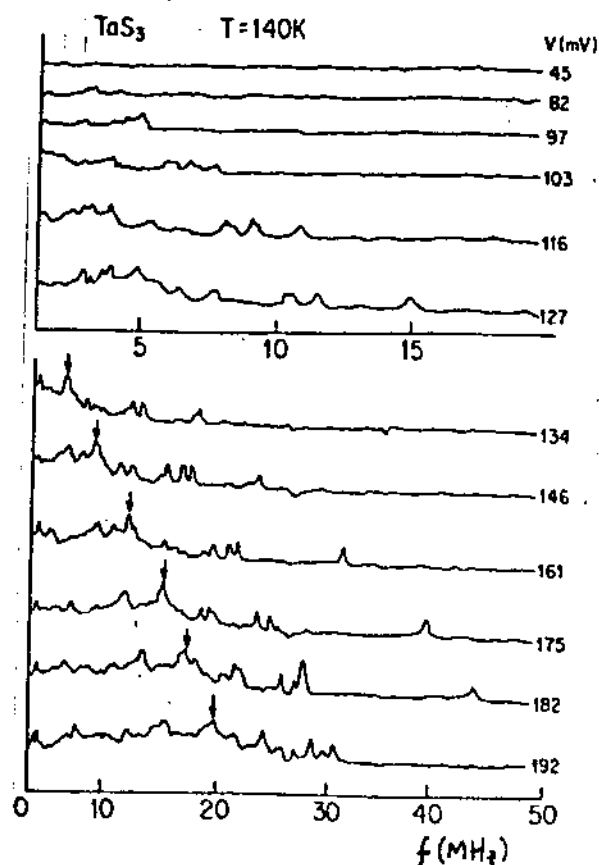


Fig 1.15: Espectros da frequência do ruído no TaS_3 para vários valores de voltagem a temperatura de 140°K . As setas indicam máximos na tensão RMS de ruído em função da frequência.

TABELA 1: APRESENTAÇÃO "HISTÓRICA" DO ESTUDO DE ODC

Classifi- ção	Elemento ou substância	Dimensão	Tempera- tura ($^{\circ}$ K)	Época	Comentário/Técnica Experimental usada para obter a Evidência
-	-	1	0	1954/1955	Estudo Teórico de supercondutividade
Organome- tais	KCP	1	40	1975	Resistividade e refletividade
	TTF-TCNQ	1	60	1975	Espalhamento de raio-X
	HMTSF-TCNQ	1	AMB.	1982	Espalhamento de elétrons
Semicon- dutores	GeSe ₂ (amorfo)	1	AMB.	1980	Estudo teórico
	GaAs	1	AMB.	1982	Estudo teórico
Compostos metálicos	TaSe ₂	2 dim	50 $^{\circ}$ K		Espalhamento de raio-X
	TaS ₂	2 dim	50 $^{\circ}$ K		Espalhamento de raio-X
	TaS ₃	1 dim	53 $^{\circ}$ K	1980	Espalhamento de raio-X
	TaSe ₃	1 dim	53 $^{\circ}$ K	1980	Espalhamento de raio-X
	Rb ₂ ZnBr ₄	1 dim	355	1984	Transmitância
M E T A I S	Hg				Ruídos anômalos
	Sn	1 dim	1	1980	Condutividade anômala
	Ge				Condutividade anômala
	K	1 dim			Absorção ótica e torque anômalo

CAPÍTULO II

GENERALIDADES SOBRE AS AMOSTRAS SEMICONDUTORAS E SUA PREPARAÇÃO

O presente capítulo tem por objetivo uma descrição qualitativa de nossas amostras semicondutoras abordando inicialmente os conceitos de junções p-n, injeção de portadores e emissão de luz, para finalmente descrever heterojunções e técnicas de crescimento.

2.1 SEMICONDUTORES

Quando um grande número de átomos é agrupado para criar um pedaço macroscópico de matéria condensada, os níveis atômicos de cada átomo são fortemente perturbados pelos átomos vizinhos e aparece uma distribuição quase contínua de níveis de

energia, os quais se organizam em faixas ou "bandas de energia".

Nos materiais cristalinos, além de um "rótulo de faixa" n , os estados e as energias são caracterizados por um vetor de onda $\vec{k}$. A conexão entre energia e vetor de onda (isto é, a "relação de dispersão" $E = E_n(\vec{k})$) é conhecida para muitos semicondutores. A figura ilustra essa relação no caso do GaAs, para as chamadas faixas de condução e de valência.

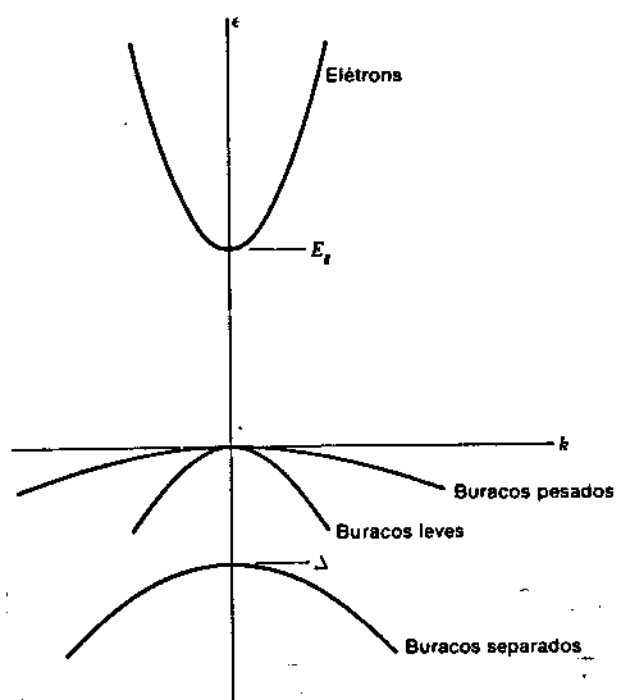


Fig 2.1: Faixas de condução e de valência para o GaAs puro; Mostra-se também o nível de Fermi e a largura E_g da banda proibida.

Maiores detalhes sobre as estruturas de banda podem ser obtidos na bibliografia específica, (Ehrenreich, 1960, Herman 1955 e Handbook on Semiconductors, 1982).

A importância prática dos semicondutores decorre de dois fatos: (1) $E_g \gg k_B T_{\text{ambiente}}$; e portanto em princípio nas faixas de valência todos os estados estão ocupados, ao passo que na faixa de condução todos os estados estão vazios. Portanto o material puro não conduz eletricidade.

(2) A posição do nível de Fermi (ou equivalente-mente, a população das faixas) pode ser alterada drasticamente pela inclusão de impurezas no material.

A introdução dessas impurezas tem por objetivo aumentar a concentração de portadores positivos - no caso de impurezas tipo-p ou negativos no caso de impurezas tipo-n.

No caso de GaAs as impurezas tipo-p são o Zn, Cd e o Ge que é o usado comumente quando se faz crescimento por fase líquida; as impurezas tipo-n são Te, Se e o Sn, sendo esse último o mais usado (Rosztoczy, Long e Kinoshita, 1974). Entretanto essa classificação não é muito rígida pois o GaAs tem uma estrutura complexa e a substituição do Ga ou As em determinados pontos da rede, por qualquer um dos seis elementos acima citados pode produzir p-GaAs ou n-GaAs, (Panish, 1973).

2.2 POSIÇÃO DO NÍVEL DE FERMI PARA SEMICONDUTORES

O nível de Fermi é, por definição, a energia para a qual a probabilidade de ocupação é exatamente $1/2$, ($f(E)=1/2$).

Para um semiconductor intrínseco o nível de Fermi estará no meio da banda proibida pois o número de lacunas na banda de valência é igual ao número de elétrons na banda de condução. Se o semiconductor é do tipo N (ou seja o número de elétrons na banda de condução é maior que o número de lacunas na ban

da de valência), o nível de Fermi se desloca para cima e por motivo oposto, no semiconductor tipo-P o nível de Fermi se desloca para baixo.

Na figura 2.2 se mostra a posição do nível de Fermi para semicondutores intrínsecos, tipo-P e tipo-N.

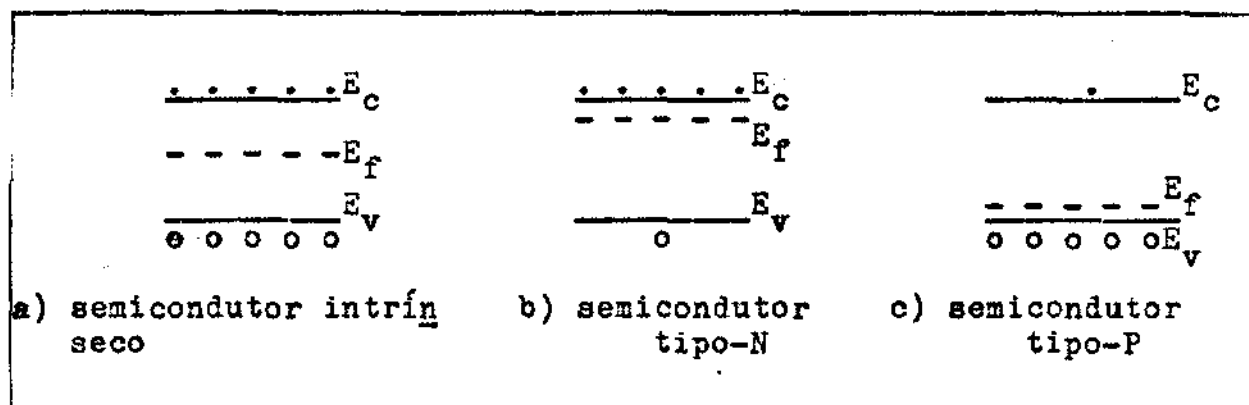


Fig 2.2: Posição do nível de Fermi para semicondutores; a) intrínseco, b) dopado com material tipo-N, c) dopado com material tipo-P.

Quando se junta um semiconductor tipo-P com um outro tipo-n tem-se o que se chama de uma junção P-N ou homojunção; é possível construir junções onde não há quebra de continuidade da estrutura cristalina, e que portanto constituem um cristal único.

Como mostrado na figura 2.2 a posição do nível de Fermi para um semiconductor tipo-p é muito diferente da posição desse nível num semiconductor tipo-n, dessa forma ao se constituir uma junção p-n ocorre uma redistribuição dos portadores (elétrons

e lacunas) de modo a igualar o nível de Fermi através de todo o cristal.

Na região de contato dos dois semicondutores ocorre o surgimento de uma barreira de potencial devido ao deslocamento de elétrons do lado N para o P e de lacunas no sentido contrário resultando numa distribuição de níveis de energia como mostrado na fig 2.3, (Pankove, 1970).

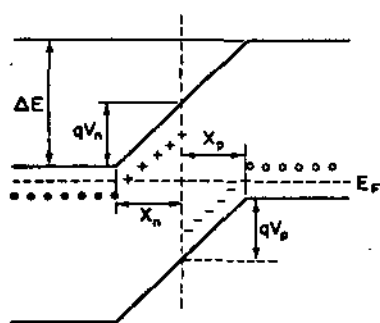


Fig 2.3: Formação de uma junção P-N mostrando além do nível de Fermi a região (de largura X) de recombinação.

Vemos aí o resultado da formação de uma junção p-n é o "encurvamento" das bandas de condução e valência de modo a preservar o nível de Fermi constante. Tal "ajustamento" nas bandas cria uma barreira de potencial V , em torno da junção, que impede a passagem dos elétrons do lado p e das lacunas na direção contrária.

Se uma tensão $V_A \simeq V$ é aplicada, começa a ocorrer uma difusão dos elétrons do lado n para o lado p desfazendo parcialmente a barreira de potencial V . Tal processo é chamado de "injeção de portadores minoritários".

Sob injeção, o semiconductor diz-se excitado; ele

passa a possuir um excesso de "portadores minoritários". Tal semiconductor tende a voltar ao seu estado de equilíbrio através da recombinação espontânea dos portadores minoritários com os portadores majoritários.

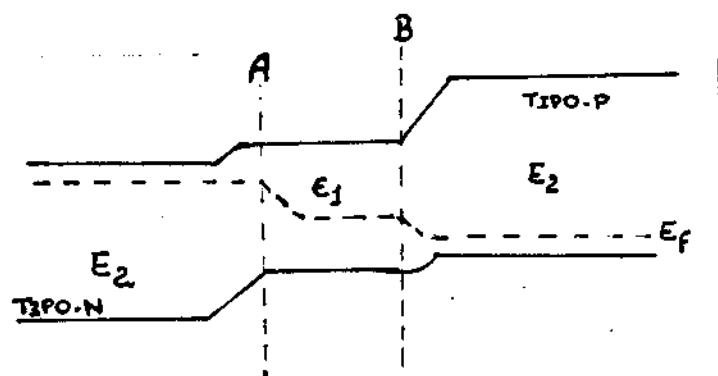
Nesse processo, um elétron da banda de condução "decai" para a banda de valência ocupando um estado vazio e perdendo energia. A luminescência é uma das maneiras através das quais o elétron pode perder sua energia. Este fenômeno ocorre particularmente em semicondutores como o GaAs.

2.3 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS HETEROJUNÇÕES AlGaAs ELETROLUMINESCENTES

Nas homojunções, a largura da região onde ocorre recombinação de portadores, "região ativa", é determinada pela distância de difusão dos portadores após atravessarem a interface entre o material tipo "n" e tipo "p"; essa distância é de vários microns no GaAs.

Nos dispositivos opto-eletrônicos práticos é frequentemente desejável controlar a largura da região ativa; para isso são criadas várias barreiras de potencial adicionais perto da junção p-n, que impedem a difusão dos elétrons no lado "p" ou das lacunas no lado "n". A Fig 2.4 mostra uma camada de material puro (Gap E_1) entre camadas de material de gap E_2 ($E_2 > E_1$).

com impurezas tipo "p" de um lado e tipo "n" do outro. Aplicando uma diferença de potencial, há injeção de portadores (elétrons e lacunas) na região central intrínseca. Devido às barreiras em A e B só há recombinação na região intrínseca. Temos aqui duas "heterojunções".



(Fig 2.4)

Heterojunção é pois uma junção entre materiais com uma mesma estrutura cristalina, porém apresentando "gaps" de energia diferentes. No caso do GaAs pode-se, por exemplo, substituir parte do Ga por Al devido ao fato de que o GaAs e o AlAs possuem praticamente o mesmo parâmetro de rede (Fig 5).

É imperativo que a diferença de parâmetro de rede nos elementos que irão compor o dispositivo não seja superior a 0,1%. A parcial substituição do Ga por Al no GaAs irá produzir um novo cristal $Ga_{1-x}Al_xAs$ (x é o percentual de substituição do Ga por Al) com o mesmo parâmetro de rede do GaAs porém com "gap" de energia maior; quanto maior for a quantidade Al no GaAlAs maior será seu gap em relação ao GaAs (Panish, 1973).

Na distribuição das camadas nas heterojunções deve-se levar em conta que a região ativa deverá ser um semicondutor de "gap" direto e que nas duas interfaces entre a região ati-

va e a de confinamento devemos ter continuidade da rede cristalina.

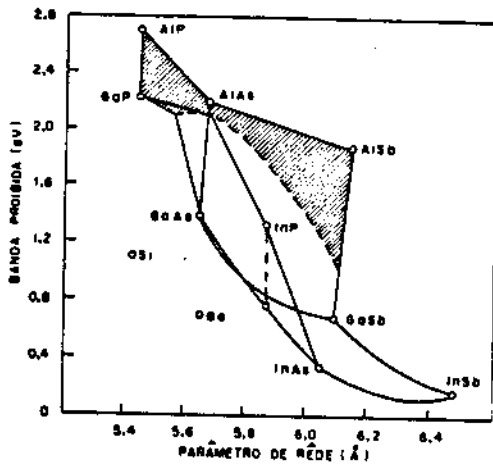


Fig 2.5: Relação entre as energias dos "gaps", ou comprimento de onda para vários materiais semicondutores em função da constante de rede.

Além da já citada questão do confinamento de carga, o uso de heterojunções é relevante na engenharia de lasers também por outra razão. Um aumento do "gap" corresponde a uma diminuição do índice de refração do material (*); ora, uma camada dielétrica inserida num meio dielétrico de índice de refração menor funciona como um "guia de ondas", que confi-

(*)

Isso decorre de vários argumentos, por exemplo da relação de Kramers-Kronig; $n(E) - 1 = \frac{ch}{2\pi} P \int_0^\infty \frac{\alpha(E')}{(E')^2 - E^2} dE'$ onde $\alpha(E)$ é o coeficiente de absorção do material. Um aumento no "gap" corresponde a um aumento do limiar, E além do qual $\alpha(E)$ é substancial; isso resulta em valores menores para a integral e portanto para $n(E)$.

na a energia radiante à camada central. Portanto escolhendo as concentrações de Al é possível otimizar as características da "cavidade ressonante" desses lasers.

2.4 DIODOS COM GEOMETRIA STRIPE

O problema do confinamento de portadores na direção transversa ao plano da junção em heterojunções duplas foi, em sua maior parte, resolvido com a introdução da geometria stripe.

Quando um dispositivo eletroluminescente é excitado em uma grande área, isto é, num dispositivo de contato largo ("Broad Area Laser") como mostrado abaixo, (Fig 2.6), a corrente se distribui de modo uniforme através de toda a área excitada. Entretanto a geração de luz não é uniforme; aparecem regiões discretas de emissão de luz em posições imprevisíveis e instáveis, os "filamentos" de largura $10\mu\text{m}$.

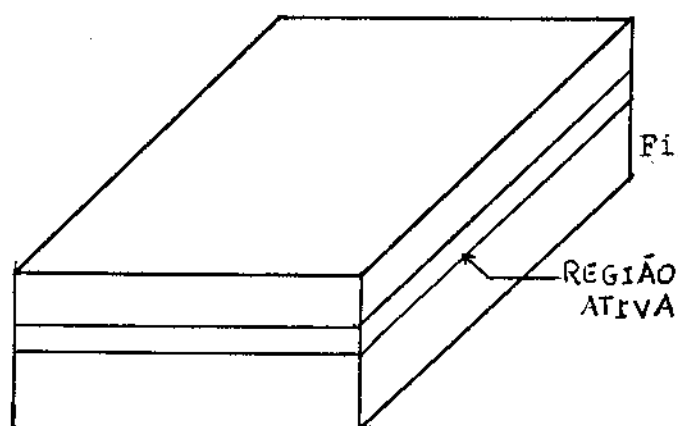


Fig 2.6: Estrutura "broad Area Laser".

A corrente I se distribui sobre uma área grande.

A região ativa tem um volume efetivo grande.

A geometria stripe consiste, basicamente, em se

abrir uma janela estreita, onde se faz o contato metalizado, numa camada isolante de SiO_2 ; isto vai limitar a excitação da região ativa a uma faixa estreita com uma largura de aproximadamente $10\mu\text{m}$ o que corresponde a um só filamento. Tem-se assim uma alta densidade de portadores com baixa intensidade de corrente de injeção. A Fig 2.7 mostra um dispositivo com geometria "stripe"

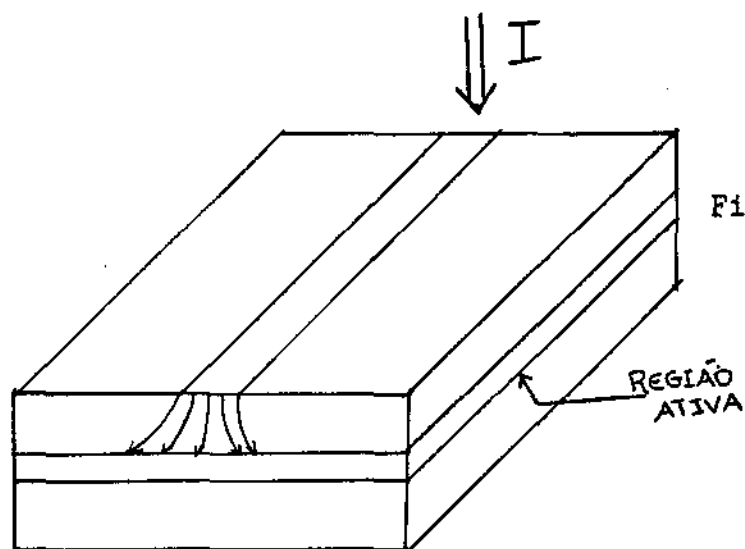


Fig 2.7: Diodo Eletroluminescente com geometria stripe mostrando o fluxo de corrente na amostra.

Note-se que o contato "stripe" efetivamente seleciona, em toda a camada ativa só uma porção central da largura da ordem do stripe, e comprimento igual ao do dispositivo onde a densidade de portadores (ρ) não será nula.

2.5 CRESCIMENTO EPITAXIAL

Por crescimento epitaxial se entende um crescimento ordenado das camadas. Nesse crescimento o que se deseja é obter um cristal crescido com a mesma orientação que a da rede do substrato, de modo a de fato não interromper a estrutura cristali

na. Atualmente dispõe-se de três técnicas apuradas de crescimento de cristais para a confecção de dispositivos opto-eletrônicos; a "Liquid Phase Epitaxy (LPE)", "Molecular Beam Epitaxy (MBE)" e a "Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MO-CVD)".

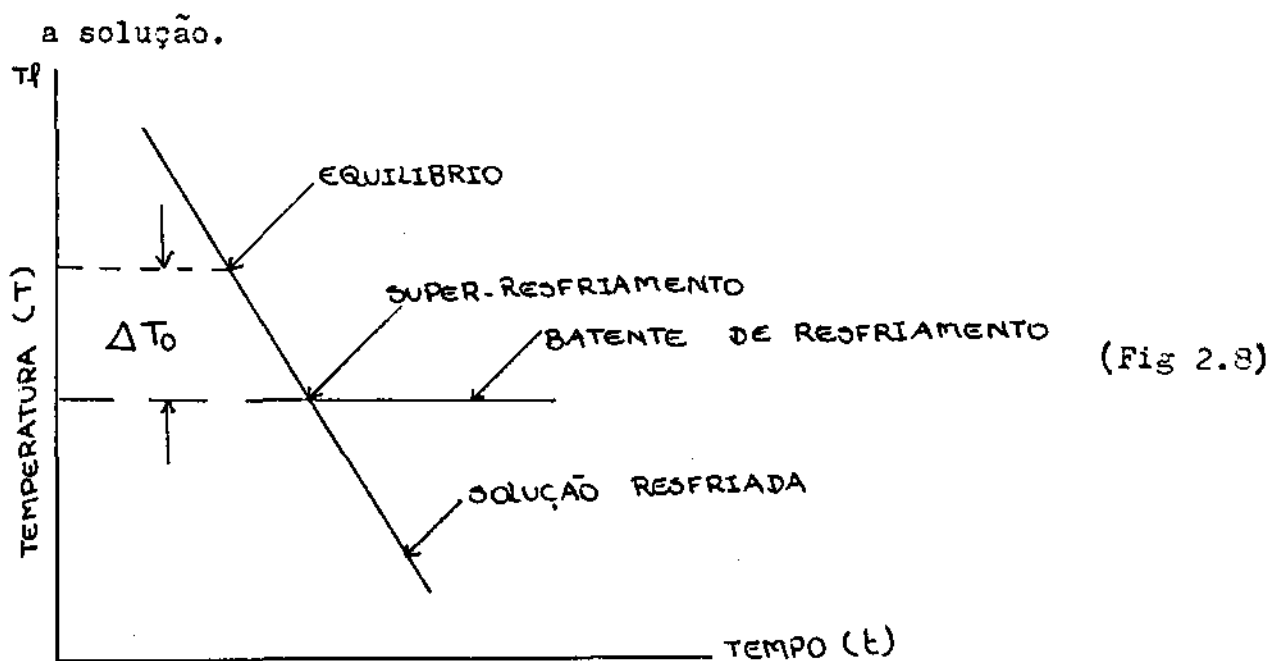
O método MBE consiste em se fazer o crescimento sobre um substrato mono-cristalino a partir da efusão do material que irá compor as camadas. O crescimento é controlado por análise de difração de elétrons nas camadas em crescimento; a precisão na espessura da camada crescida por esse método é muito grande, chegando-se a obter camadas de até $7 \text{ \AA}$ de espessura.

O "MO-CVD" consiste em se fazer crescer camadas sobre um substrato a partir de reações químicas de materiais que chegam ao substrato em forma de vapor e aí se condensam.

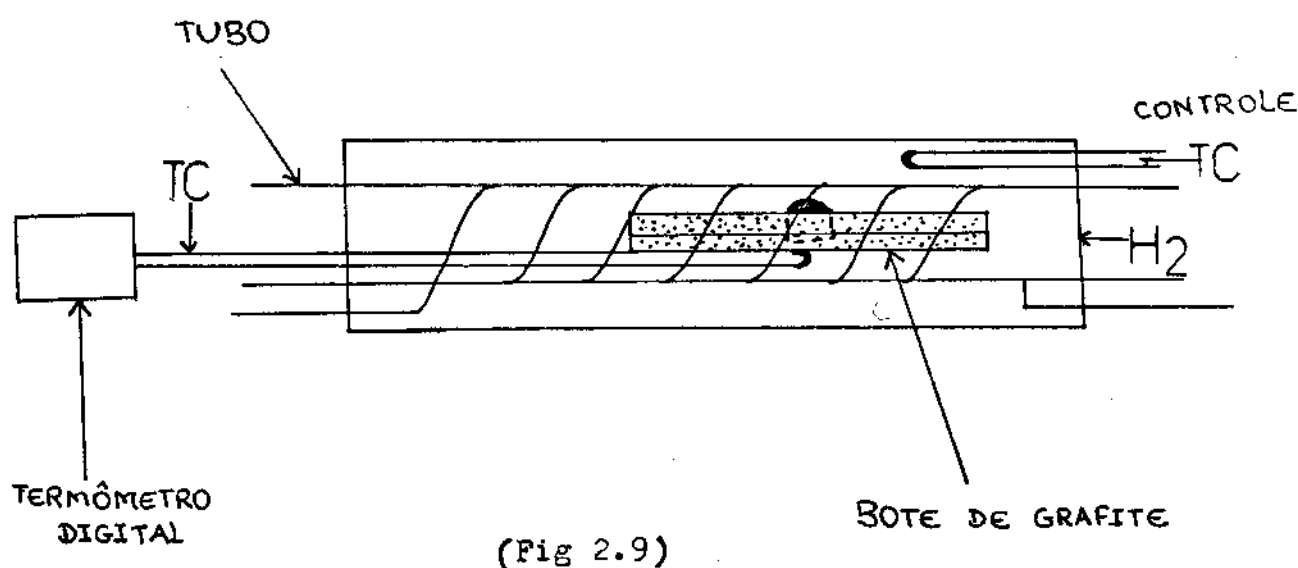
Tendo em vista que os dispositivos com os quais trabalhamos foi crescido por LPE, descreve-se a seguir algumas características dessa técnica.

2.5.1 CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FASE LÍQUIDA (LPE)

A base de processo de crescimento por LPE é o fato de que a solubilidade de um constituinte diluído em um solvente líquido, decresce com o decréscimo da temperatura (Hsieh, 1984). A figura 2.3 mostra o comportamento da solução de crescimento em função da temperatura antes que o substrato entre em contato com



O crescimento de cristais para a fabricação de heterojunções duplas se processa a partir de substratos polidos de GaAlAs. Eles são levados a um forno (fig 2.9) onde entram em contato com GaAs fundido. Resfriando a solução lentamente, o material deposita sobre o substrato. Atingida a espessura desejada de GaAs, o substrato é posto em contato com GaAlAs, fundido, para crescer agora a segunda hetero-camada. O controle de temperatura nas várias etapas desse processo é crítico. Às vezes são crescidas mais de duas camadas. Por exemplo, as amostras de AlGaAs usadas no presente trabalho são do tipo heterojunções duplas que foram sujeitas, após o crescimento das camadas, a um processo de desgaste químico que deixou apenas uma "mesa" da largura do stripe. A região removida foi a seguir reposta epitaxialmente com GaAlAs de gap grande para efeito de confinamento lateral do campo radiante, constituindo o que se chama de heteroestrutura enterrada.



(Fig 2.9)

Sobre o "stripe" na região acima foi feito uma janela transparente à luz gerada pela amostra possibilitando acesso ao perfil de distribuição da taxa de recombinação radiativa ao longo do comprimento da amostra.

A figura seguinte mostra a estrutura básica, de forma simplificada, ao passo que a (Fig 2.10) mostra todos os pormenores da estrutura mesa enterrada por nós utilizada.

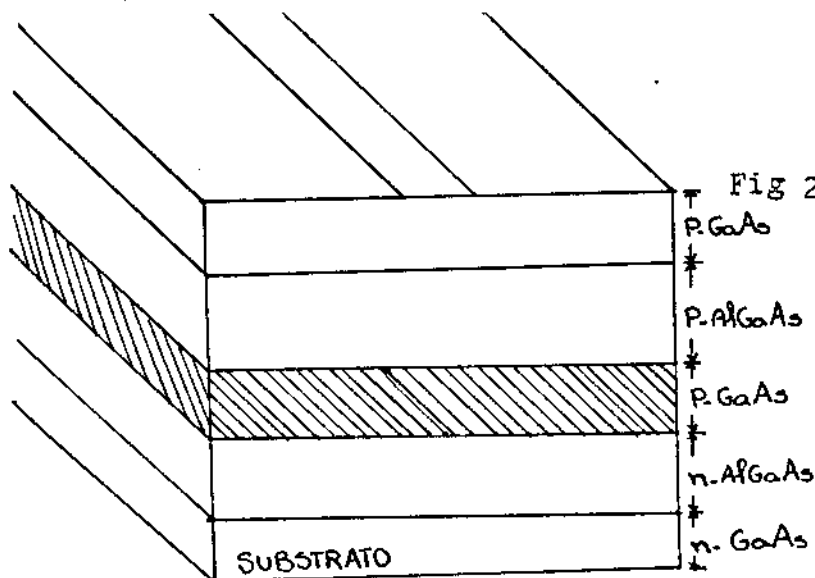
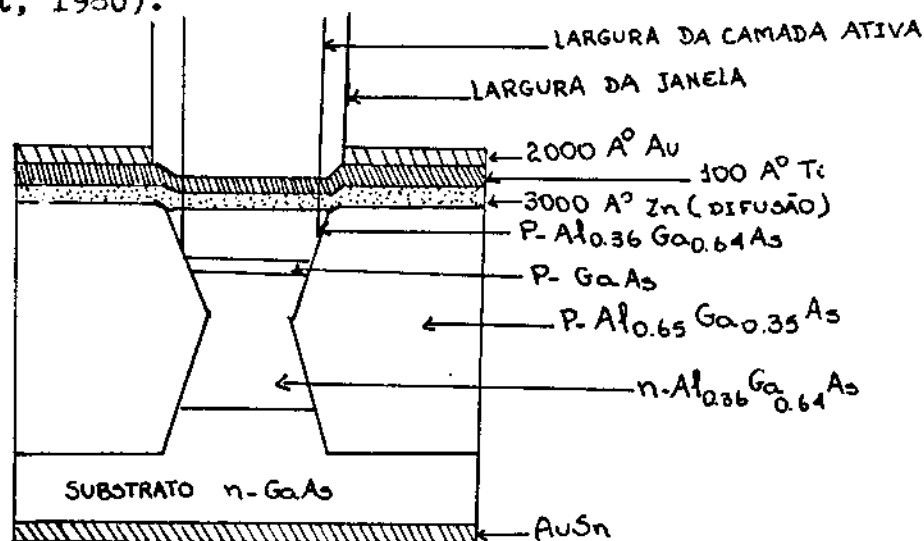


Fig 2.10: Diodo de GaAlAs luminescente com geometria stripe. As extremidades longitudinais foram cortadas segundo um ângulo de 45° de modo a não gerar Fabry-Perrot.

As camadas com $X_{Al} = 0,36$; $0,0$ e $0,65$ (percentu

al de troca de átomos de Ga por átomos de Al) foram crescidas, sucessivamente, sobre o substrato n-GaAs e dopadas, respectivamente a níveis de $n=3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $p=3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $p=3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ com Sn e Ge (Henry, Logan e Bertness, 1981).

Acima da região ativa temos uma camada de AlGaAs (ver fig 2.11) que é transparente à luz gerada na amostra. Devido às dificuldades de se fazer contatos metalizados de baixa resistência elétrica diretamente sobre o p-GaAlAs se coloca acima desta uma outra camada de p-GaAs altamente dopada por difusão de Zn. Tal camada absorve a luz que atravessa a $\text{Al}_{0,65}\text{GaAs}$ e a reemite praticamente sem distorção espacial (Henry, Logan e Merritt, 1980).



(Fig 2.11)

É na camada de p-GaAs que se aplicam os contatos metalizados de baixa resistência ôhmica.

A densidade de portadores envolvidos no processo de emissão de luz, que está limitada a região ativa, é proporcional a intensidade de corrente injetada na amostra, isto é, $q = \frac{tI}{V_{at}}$.

onde va = área do stripe, X espessura da região ativa, e é a carga elétrica elementar, t a vida média dos portadores no estado excitado e I a corrente elétrica.

O limiar de $q = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ é atingido para correntes de injeção I da ordem de 400 mA no InGaAsP e da ordem de 290 mA no GaAs.

CAPÍTULO III

TENTATIVA DE DETETAR ODC EM SEMICONDUTORES FORTEMENTE EXCITADOS

3.1 ODC EM SITUAÇÕES FORA DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Como já visto, a idéia de densidade de carga . . em que a densidade eletrônica e também a posição dos ions na rede po de exibir variação periódica foi primeiramente sugerida por Frohlich (1954) e Peierls (1955). Também já foi visto como na última década ODC tem sido observadas experimentalmente, em parti_ucular por Wilson (1975), mas sempre a baixa temperatura ($T < 200^{\circ}\text{K}$).

Nagy (1981) sugere que uma intensa excitação com luz laser pode gerar ondas de densidade de carga estacionárias em filmes amorfos de GeSe_2 .

Esse autor discute várias implicações da formação da estrutura ordenada. A teoria prediz, por exemplo, que a for-

mação de ODC afeta a transmitância ótica da película, que passa a ser uma função oscilante da intensidade e frequência do feixe incidente. Tal fenômeno pode ser explicado como devido a interferência entre o feixe inicial e a fração desse feixe espalhada nas ODC. Sob certas condições a transmissão é muito pequena, isto é, a luz não penetra na amostra, um comportamento que lembra um pouco a exclusão das linhas de campo magnético em um supercondutor, no efeito Meissner.

Certamente a origem dessas ODC não é a mesma que a dos fenômenos tratados no capítulo I desse trabalho.

Aquí, um sistema desordenado, como é o caso dos semicondutores amorfos, sob a ação de um agente externo (a luz do laser produz um fluxo de energia que se propaga através da amostra), se auto-organiza dando origem a um novo estado ordenado.

Esse fenômeno é um exemplo de um sistema físico sinérgico (Haken, 1975).

Sistemas químicos com essas características tem sido encontrados na termodinâmica dos processos irreversíveis. Nesses sistemas estruturas periódicas se formam espontaneamente sob condições de fluxo, estacionário ou não, de energia (Prigogine, 1971).

Foi previsto recentemente (Vasconcellos e Luzzi, 1984) que no GaAs sob condições estacionárias de forte excitação por luz laser devem aparecer ODC. O limiar de formação dessa superrede seria da ordem de 10^{18} foto-elétrons/cm³.

Contrariamente às situações descritas no capítulo I, a formação de ODC por foto-excitação do GaAs seria favorecida por altas temperaturas efetivas para os portadores, assemelhando-se portanto esse sistema aos sistemas sinérgicos anteriormente mencionados.

Na situação discutida por Luzzi e Vasconcellos, há um fluxo de energia na amostra. A energia é "injetada" no mar de elétrons de condução fazendo-os absorver a luz do laser e "rejeitada" sob forma de calor (vibrações da rede iônica) e luminescência (fotons).

3.2 MOTIVAÇÃO E DESCRIÇÃO DA IDÉIA EXPERIMENTAL

Descreve-se aqui uma tentativa de se observar ODC do tipo previsto por Vasconcellos e Luzzi, em junções semicondutoras de InGaAsP e GaAs estudando-se a variação espacial da intensidade de luminescência oriunda da recombinação de portadores.

Essa técnica alternativa é motivada pelas seguintes considerações; a geração de portadores foto excitados em GaAs por absorção de 2-fótons com $1.064\mu\text{m}$ foi estudada por Vasconcellos, Turtelli e Castro via espectroscopia Raman (Vasconcellos, Turtelli e Castro, 1976). A densidade máxima foto excitada em uma amostra isolante foi da ordem de 10^{17}cm^{-3} , sob condições de excitação pulsada. A potência incidente na amostra estava limitada por efeitos de deterioração da superfície. Esses efeitos

limitam portanto a densidade máxima de portadores foto-excitados a algo da ordem de dez vezes menor que o limiar previsto para o aparecimento de ODC.

Os pulsos incidentes tinham duração da ordem de $0.3 \mu\text{seg}$ e período de repetição de 1.0 mseg . Essa excitação é claramente indesejável para se investigar efeitos "estáticos" mas que só se estabelecem após um transiente de duração estimado entre 10^{-3} e 10^{-6} seg. Usando excitação com um feixe contínuo, por outro lado, é impossível realizar as altas intensidades (potência/área) necessárias para geração eficiente de portadores por absorção de dois fótons.

No entanto parece natural que o efeito procurado (ondas de densidade de carga) dependa apenas da densidade de portadores gerada e não da maneira pela qual essa densidade é obtida; assim a ODC poderia se manifestar em uma junção sob condições de injeção de portadores.

Procuramos evidenciar esse efeito em diodos de InP/InGaAsP e AlGaAs/GaAs/AlGaAs do tipo usado para lasers no programa de comunicação óticas, convênio Telebrás/Unicamp.

Para as experiências realizadas as amostras foram construídas com uma janela longitudinal sobre a junção. A figura 3.9 ilustra a geometria dessas amostras, já discutidas no capítulo II. Isso permitiu medir a luminescência emitida pela região ativa devido a recombinação radiativa dos portadores injetados. A recombinação se dá em uma região de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$ de

espessura (região ativa), e com largura e comprimento iguais aos do stripe ($\sim 3.0 \text{ mm} \times 10 \mu\text{m}$).

No caso de uma junção ideal, e sob correntes moderadas de excitação, espera-se que a intensidade de luminescência seja independente da posição ao longo do comprimento da janela. Sob altas correntes de injeção de portadores espera-se uma modulação na intensidade de luminescência, refletindo a variação espacial da densidade de carga e da recombinação radiativa por unidade de volume.

O período das ondas que poderiam ser detetadas experimentalmente está limitado no nosso caso de um lado pelo comprimento das amostras disponíveis ($\sim 4\text{mm}$) e de outro lado pela resolução espacial do sistema de medidas ($\sim 0.2\text{mm}$). Por razões geométricas óbvias espera-se que, se ODC se formarem na junção, seu vetor $\vec{Q}$ seja paralelo ao stripe.

3.3 DESCRIÇÃO E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS FEITAS

Foram utilizadas duas metodologias na tentativa de detetar ODC; a primeira consistiu em, usando um microscópio para o infravermelho, obter fotografias em filme Polaroid da janela da amostra. As fotos assim obtidas eram analisadas através de um densitômetro que permitiu fazer gráficos da densidade versus posição.

A segunda metodologia consistiu em se medir direta

tes de 0.5 A até 1.25 A não se observando nenhuma tendência nítida a formação de ODC. No entanto a repetição dessas medidas permitiu verificar uma mudança nas características de funcionamento tais como resistividade, corrente limiar, etc. Essa degradação da amostra é atribuível a gradientes de temperatura e migração de impurezas (Wannichi, 1984). Na verdade após a segunda série de medidas a curva $I \times V$ na amostra não evidência um diodo em boas condições.

A terceira amostra teve uma vida de 18 hs e forneceu o maior número de informações dentre as amostras de InGaAsP usadas. Nessa amostra usaram-se quatro fios para conexão com a parte metalizada, com o intuito de distribuir melhor a corrente de injeção. A figura 3.2 mostra uma dentre várias famílias de perfis obtidos.

A análise dos dados para $I = 500$ mA mostrou que os valores obtidos são reproduzíveis dentro de um erro de $\pm 5\%$ em média, se bem que o erro aumenta consideravelmente nas regiões de baixa intensidade de luminescência.

No estudo dessa amostra observou-se que nos pontos de luminescência forte a intensidade tende a se saturar a correntes menores que nos pontos de luminescência fraca. Esse efeito não linear causa graves incertezas na busca das pequenas flutuações que se espera que apareçam com as ODC a altas correntes.

A figura 3.3 mostra diferenças de perfis normalizados. Há oscilações na intensidade de luminescência em função

da posição, mas os efeitos de saturação mencionados acima sugerem que a causa dessas oscilações seja trivial e não associada ao aparecimento de ODC.

Como quer que seja, a amplitude p da modulação na intensidade de luminescência foi estimada, usando os dados da figura 3.7 em $p \leq 0.1$. Isso estabelece um limite superior, ainda que grosseiro, para a amplitude de modulação da ODC.

As amostras de AlGaAs forneceram uma maior quantidade de informação tendo sido estudadas exclusivamente pela segunda metodologia. A grande vantagem dessas amostras em relação as primeiras é ser o comprimento de onda λ_M nesse caso menor que no anterior ($\lambda_M = 1.3 \mu\text{m}$ para o InGaAsP e $0.8 \mu\text{m}$ para o AlGaAs), permitindo desse modo o uso de fotodetetores mais sensíveis e medidas menos demoradas.

As amostras de GaAlAs apresentaram um tempo de vida da ordem de 20 ns, sendo que a última teve uma vida maior.

A primeira amostra de GaAlAs apresentava, a qualquer corrente, um perfil de luminosidade irregular e pouco reprodutível. Desse modo os dados com ela obtidos não serão aqui discutidos.

Tanto a segunda como a terceira amostra de GaAlAs forneceram informações bem mais precisas que as anteriores. Nos dados mais interessantes, obtidos com essas duas amostras, são ilustrados nas figuras 3.4 a 3.8, as quais serão discutidas a seguir.

Na discussão dos perfis de luminescência e das diferenças entre perfis normalizados o ponto crucial é o seguinte: É claro que os perfis medidos não são nem poderiam ser "ideais" para amostras reais. Esperam-se variações em $\mathcal{J}(x)$, a intensidade de luminescência em função da posição x ao longo da janela, mesmo na ausência de ODC devido a imperfeições na amostra, gradientes térmicos, irregularidades na distribuição da corrente de injeção, etc. Entretanto, todos esses efeitos devem ser independentes da corrente de injeção. A diferença entre dois perfis normalizados à mesma corrente ou a correntes distintas na ausência de ODC, deveria flutuar em torno do zero. Por outro lado, se a corrente é suficientemente alta para chegar ao limiar de formação das ODC, aparecerá de repente uma modulação na diferença entre perfis normalizados acima e abaixo do limiar. Em nossa análise, então, comparamos perfis normalizados a correntes onde não se espera ODC, com perfis normalizados a correntes progressivamente mais altas, onde poderíamos esperar ODC. Para nossa segunda amostra de GaAlAs o ρ para formação de ODC seria $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ enquanto que para a terceira amostra seria de $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; naturalmente tal diferença deve-se ao fato de que eles possuem volume da região ativa diferentes, e $I = 0.3\text{A}$. Entretanto, o valor do próprio limiar teórico de 10^{18} cm^{-3} deve ser encarado como preliminar.

A figura 3.5 mostra diferenças de perfis normalizados da segunda amostra de GaAlAs. Não se observa nenhuma tendência nítida ao aparecimento de oscilações na intensidade de luminescência em função da posição. Os picos observados em toda a família de curvas desta figura devem-se principalmente a flutuações

na posição do pico de luminescência de cada curva $J(x)$.

A figura 3.4 mostra um conjunto de curvas de intensidade de luminescência que mais se aproxima do modelo por nós assumido e que foi obtida com a terceira amostra de GaAlAs. As diferenças entre as curvas não são "grosseiras" como as apresentadas na figura 3.2 por exemplo. A depressão que aparece em 1.7mm na figura 3.4 deve-se a um "ponto escuro", isto é, de uma região de baixa intensidade de luminescência se comparada com o restante da amostra e que pode ser observado diretamente com um visor de infravermelho.

Apesar do ponto escuro em $x = 1.7\text{mm}$ esta foi a melhor de todas as amostras disponíveis. A análise dos dados para $I = 300\text{mA}$ mostrou que os valores obtidos com esta amostra são reprodutíveis dentro de um erro inferior a $\pm 5\%$ em média (vide figura 3.7).

Para a terceira amostra $I = 300\text{mA}$ já corresponde a um valor acima da "densidade limite" para a formação de ODC ($\rho > 10^{18}\text{cm}^{-3}$) ao mesmo tempo em que $I = 50\text{mA}$ é um valor para o qual não deveria existir ODC ($\rho < 10^{18}\text{cm}^{-3}$).

A figura 3.6 apresenta uma sequência de medidas feitas a partir da suposição que 50mA é uma corrente para a qual não existe formação de ODC na amostra. Por outro lado se as ODC existirem elas aparecerão como modulações periódicas nos gráficos de diferenças ao se ultrapassar uma certa corrente limiar. Na figura 3.6 as diferenças de perfis normalizados ($I_{100} - I_{50}$) e

$(I_{200} - I_{50})$ não apresentam nenhuma tendência a modulação periódica, no entanto essa tendência surge para a diferença de perfis normalizados $(I_{300} - I_{50})$ o que é um resultado sugestivo por "corresponder" a hipótese acima formulada. Além disso a figura 3.7 mostra que essa tendência ao aparecimento de modulação periódica não surge para as diferenças de perfis normalizados $(I_{300} - I_{100})$ e $(I_{300} - I_{200})$.

Isso sugere talvez que para essas corrente de injeção intermediárias, o sistema poderia estar numa situação instável preparatória ao aparecimento de ODC.

Entretanto, a única coisa que se pode afirmar com certeza é que a amplitude p da modulação na intensidade de luminescência é, neste caso, $p \leq 0.1$.

A figura 3.8 vem acrescentar uma forte evidência de não homogeneidade da amostra número 3. Essa figura mostra que o pico de luminescência λ_M muda de valor para pontos distintos da amostra. Portanto há sítios na amostra onde λ_M é diferente da aquele dado nos espectros mostrados na figura 3.1, e que foram tirados em pontos de intensidade máxima de luminescência.

A falta de homogeneidade da amostra é um dos fatores de incerteza na detecção de ODC.

Medidas de efeito Hall feitas em várias amostras semelhantes às nossas fabricadas pelo convênio Telebrás/Unicamp, (Machado, 1984) mostram variações nas características dessas amostras, atribuídos a impurezas. Nós acreditamos que a não homoge-

neidade das amostras contribua também para essa dispersão.

3.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Até onde temos conhecimento através da pesquisa bibliográfica o presente trabalho é a primeira tentativa experimental de se detectar ODC em semicondutores fortemente excitados. Nesse contexto os trabalhos teóricos de Nagy visam a explicar os resultados de medidas que não tinham por objetivo detectar ODC.

As figuras 3.6 e 3.7 nos permitem afirmar que o limiar de formação de ondas de densidade de carga corresponde a uma densidade de carga da ordem de $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, em GaAs.

Supondo que os dados das figuras 3.6 e 3.7 de fato revelem uma ODC, um ajuste de erro quadrático mínimo com a função $p \cos(\vec{Q}x + \phi)$ levaria aos seguintes valores dos parâmetros $p, \vec{Q}, \phi$:

$$p \approx 0.1$$

$$Q = 2.15 \text{ nm}^{-1}$$

$$\phi = 102^\circ$$

O erro médio mínimo

$$\epsilon = \sqrt{\sum_i (\gamma_i - A \cos(kx_i + \phi))^2} = 408$$

Certamente nossos dados experimentais ainda não satisfazem plenamente os requisitos óbvios para caracterizar o aparecimento de uma ODC, ou seja; a) As variações não exibem um período bem definido.

b) As variações não aparecem bruscamente ao se cruzar um certo limiar de corrente.

No entanto, melhorias na homogeneidade e tempo de vida das amostras e uma maior precisão nas medidas permitiriam diminuir os "limites superiores" obtidos para a amplitude de modulações p da intensidade de luminescência, ou até caracterizar o aparecimento de ODC inequivocamente. Para melhorar a precisão das medidas em si, seria bom acoplar um microcomputador ao fotocountador e até trocar a operação manual do micrometro de posicionamento da amostra por um sistema controlada pelo mesmo microcomputador. Isso possibilitaria repetibilidade muito melhor que a possível em operação manual.

LEGENDAS DAS FIGURAS

FIG 3.1: (a) Diagrama de bloco do equipamento

(b) Espectros de luminescência de amostras de GaAlAs.

FIG 3.2: Perfís de intensidade de luminescência na amostra InGaAsP #3

FIG 3.3: Diferenças de perfís normalizados na amostra InGaAsP #3

FIG 3.4: Perfís de intensidade de luminescência na amostra GaAlAs #3

FIG 3.5: Diferenças de perfís normalizados na amostra GaAlAs #2, evidenciando picos atribuíveis a efeitos térmicos e pouco reprodutíveis.

FIG 3.6: Diferenças de perfís normalizados na amostra GaAlAs #3, tomando como referência o perfil a $I = 50\text{mA}$.

FIG 3.7: Diferenças de perfís normalizados na amostra GaAlAs #3, usando como referência o perfil a $I = 300\text{mA}$.

FIG 3.8: Perfís normalizados da intensidade de luminescência na amostra GaAlAs #3 a $I = 300\text{mA}$, a diferentes comprimentos de onda. A diferença entre os perfís evidência composição não homogênea na amostra.

FIG 3.9: Geometria das amostras de AlGaAs e InGaAsP, cada amostra é soldada com índio sobre uma lâmina de cobre que funciona como dissipador térmico e suporte mecânico. As extremidades são cortadas em ângulo $\psi = 45^\circ$ para evitar que as faces clivadas configurem uma cavidade ótica ressonante.

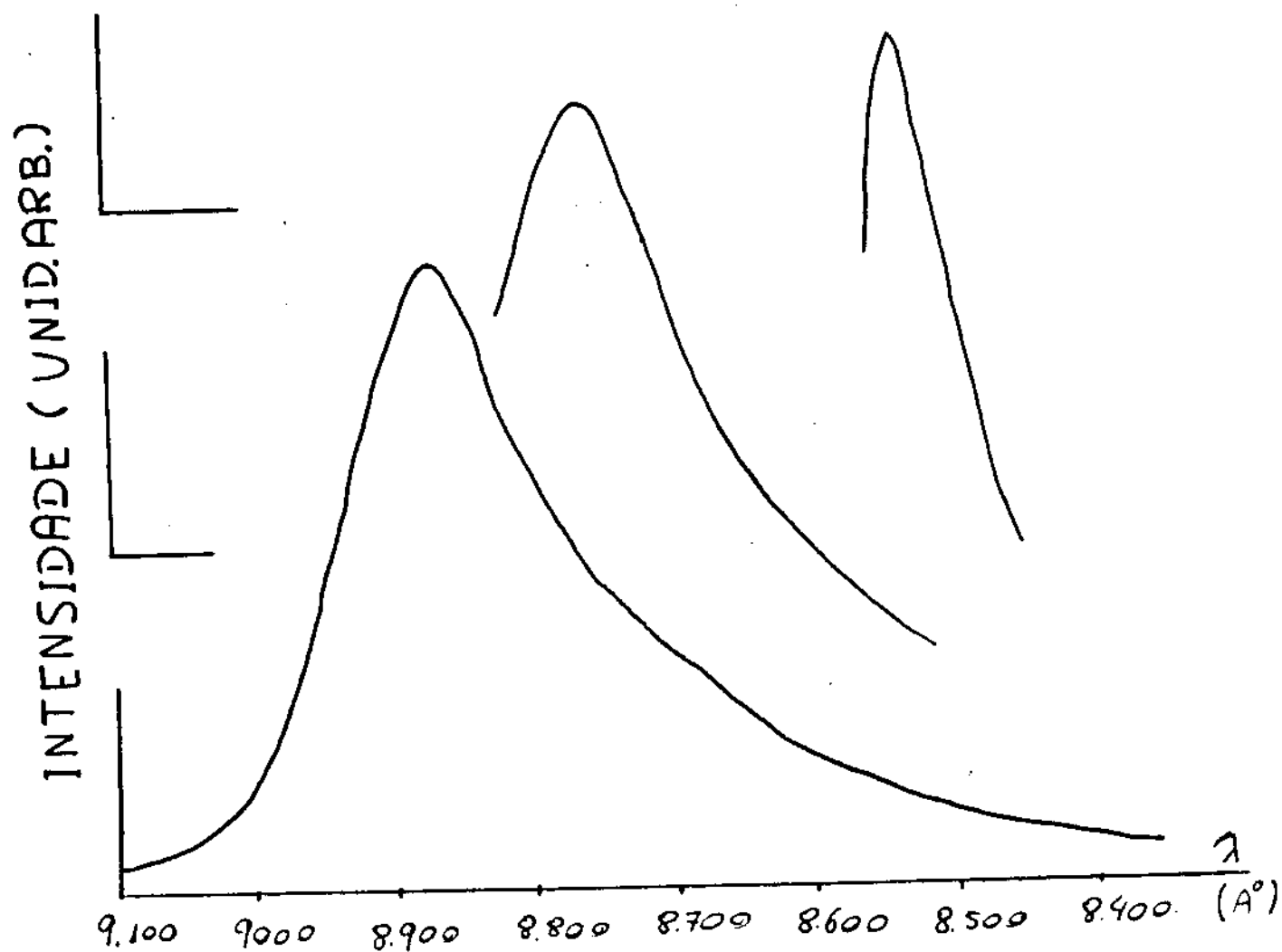
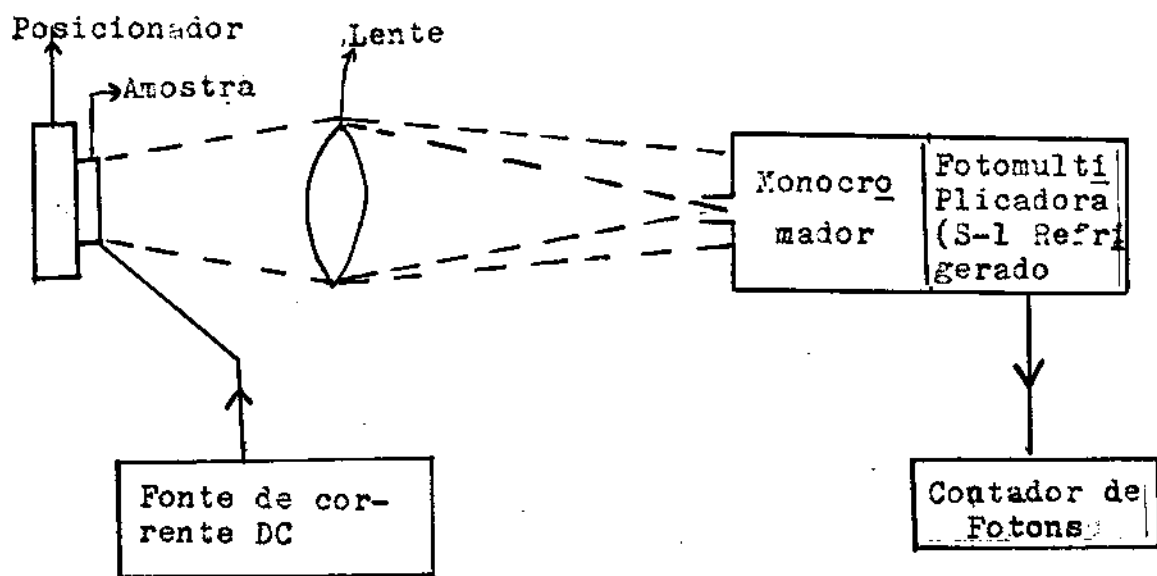


Fig. 3.1

INTENSIDADE (UNID. ARB.)

InGaAsP #3

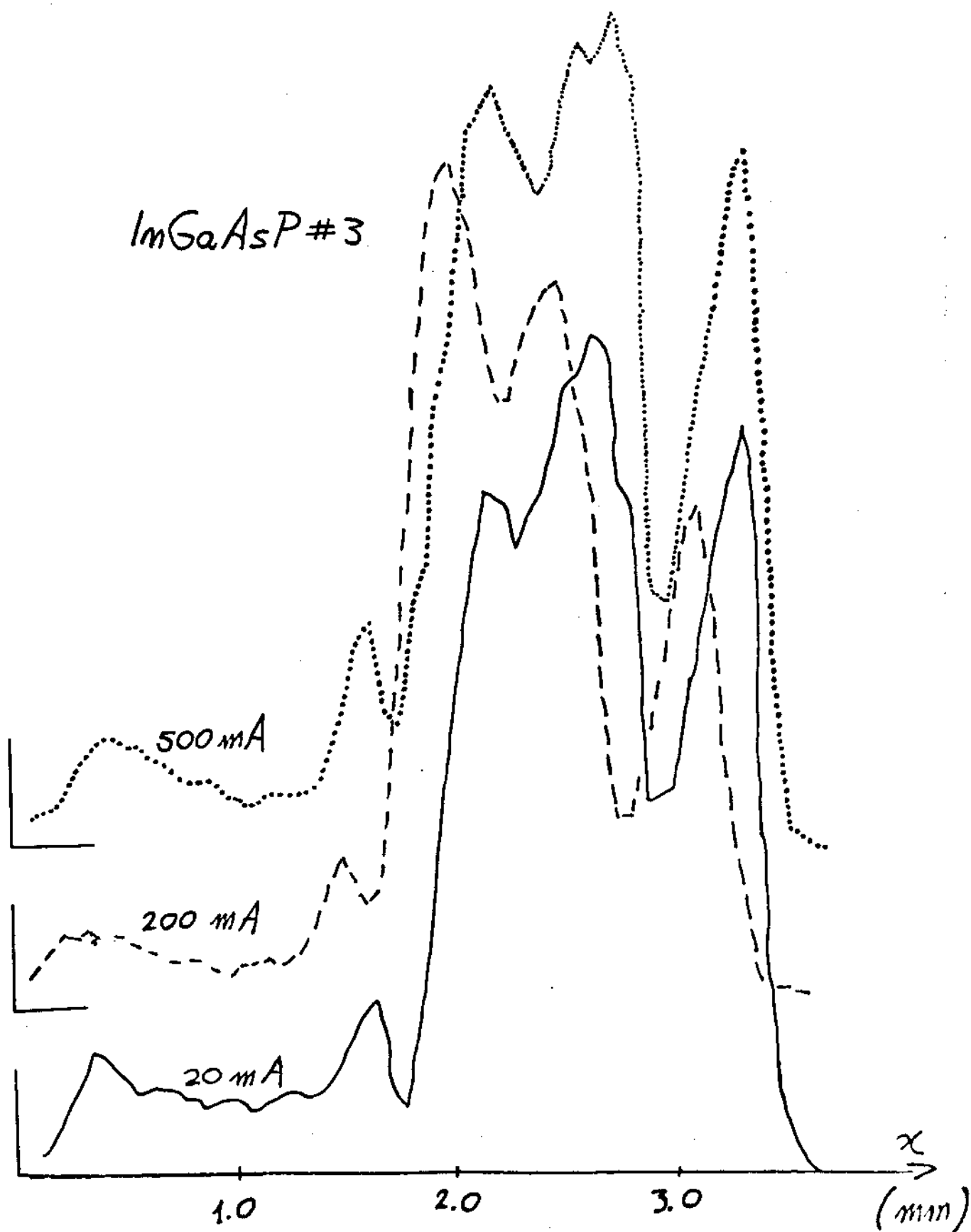


fig. 3.2

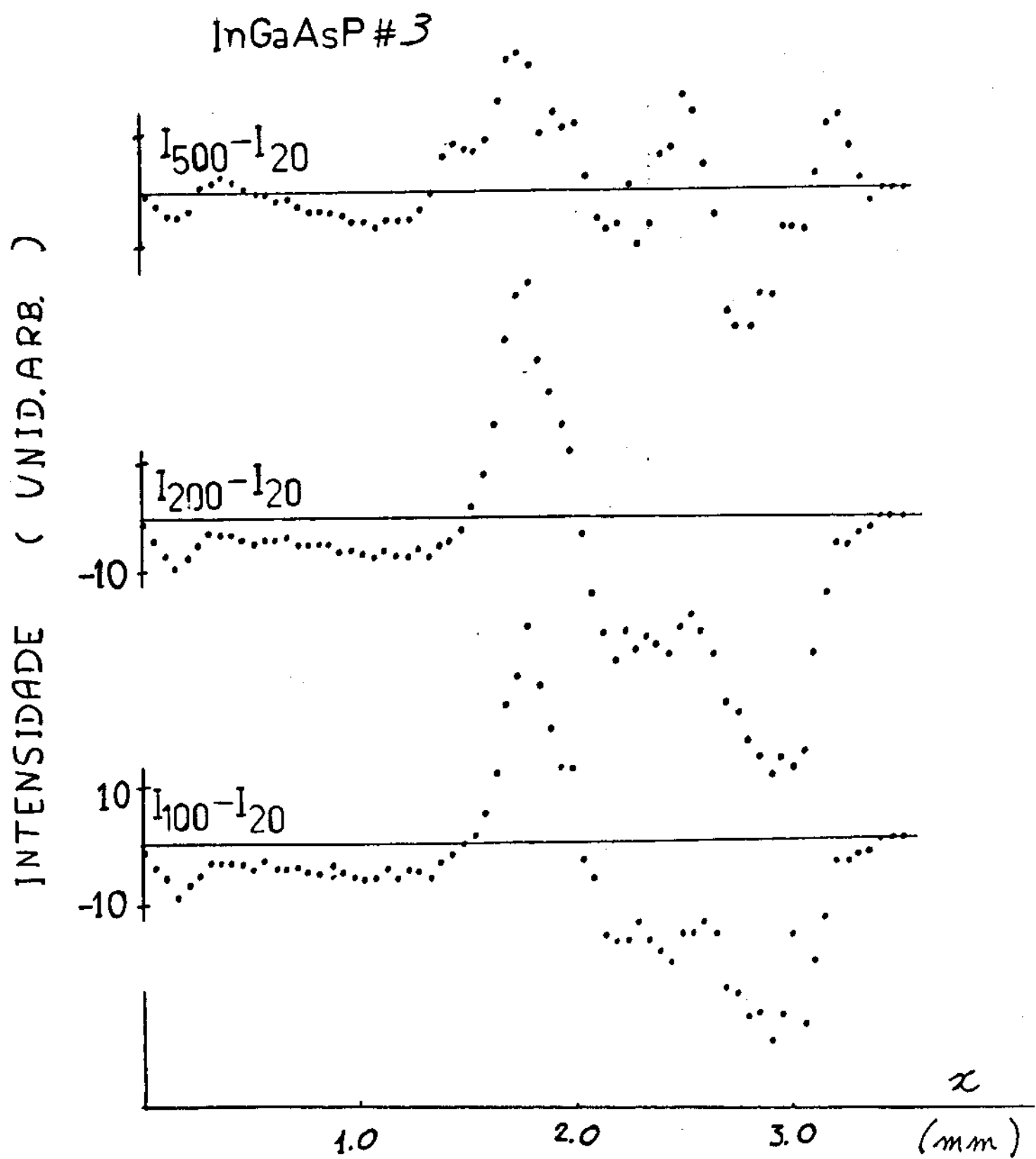


fig. 3.3

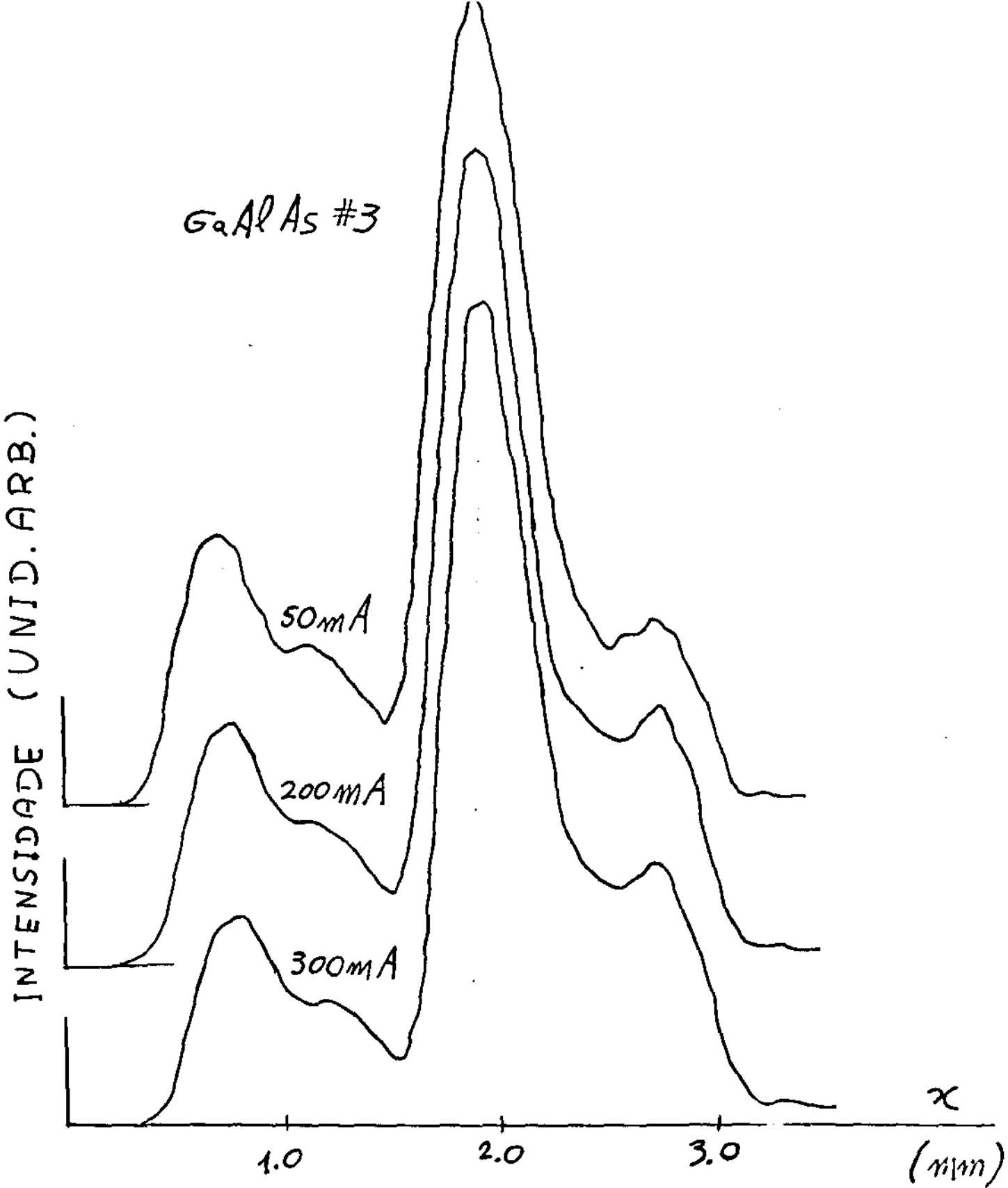


fig.3.4

GaAlAs # 2

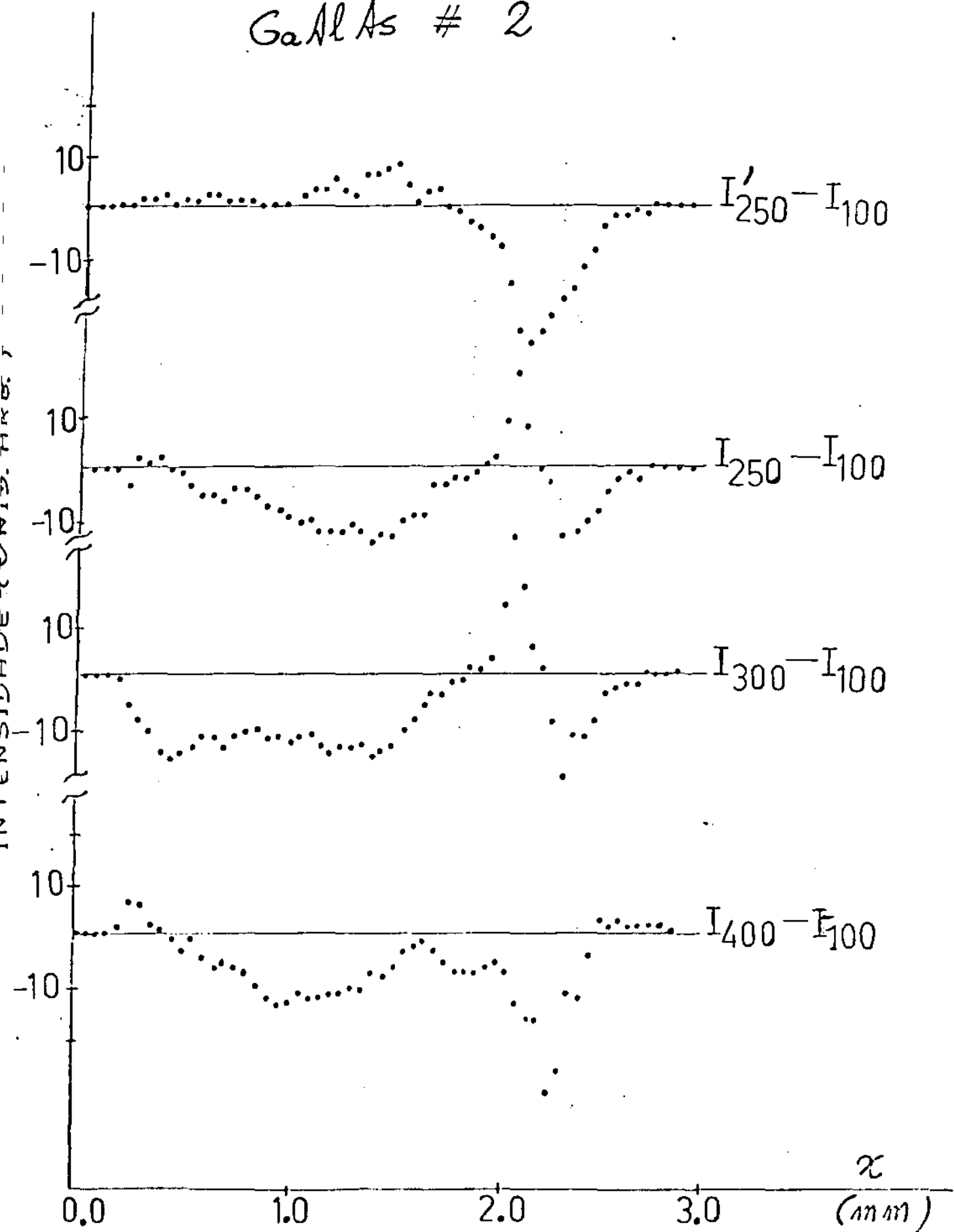


fig. 3.5

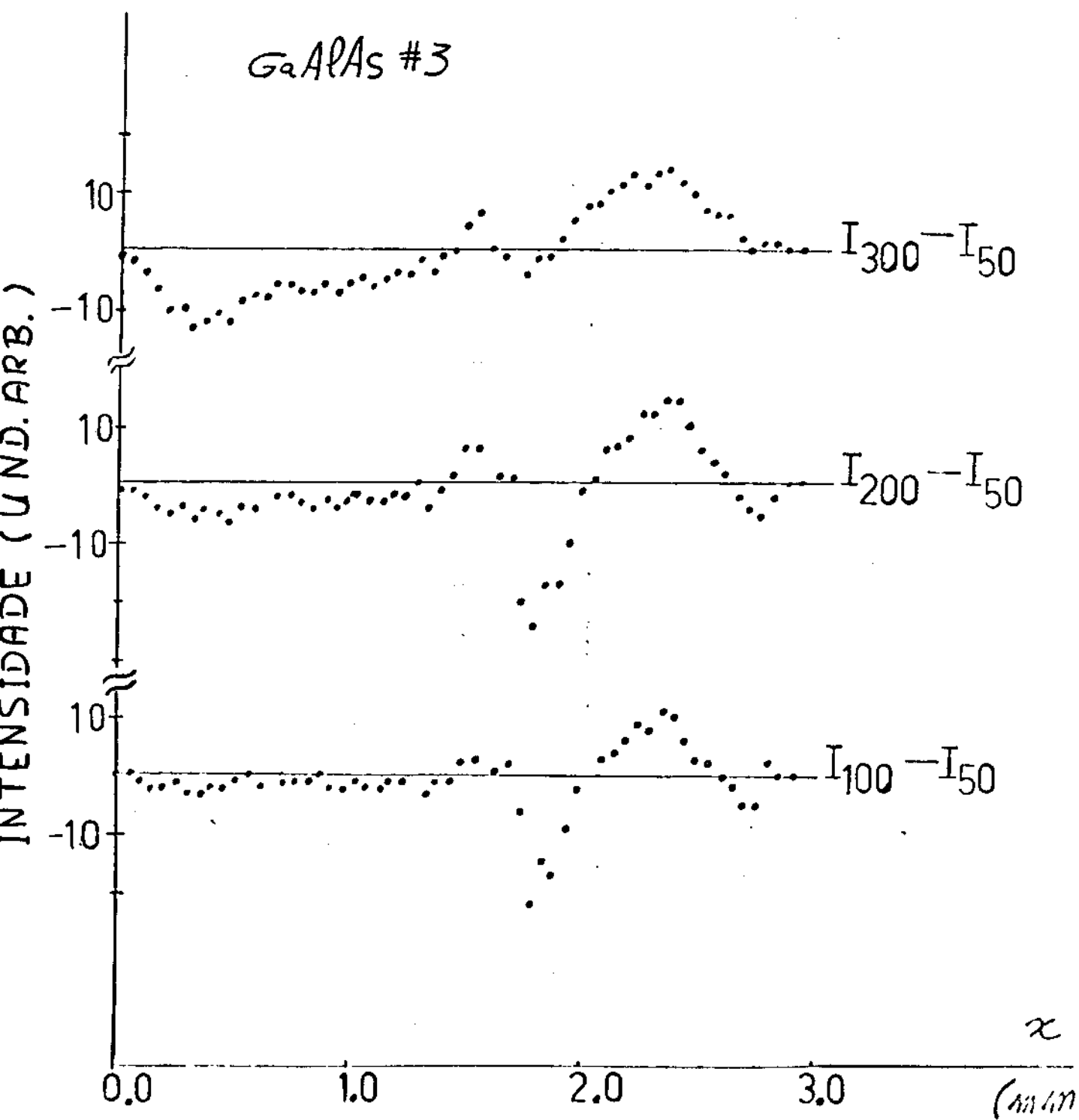


fig.3.6

GaAlAs #3

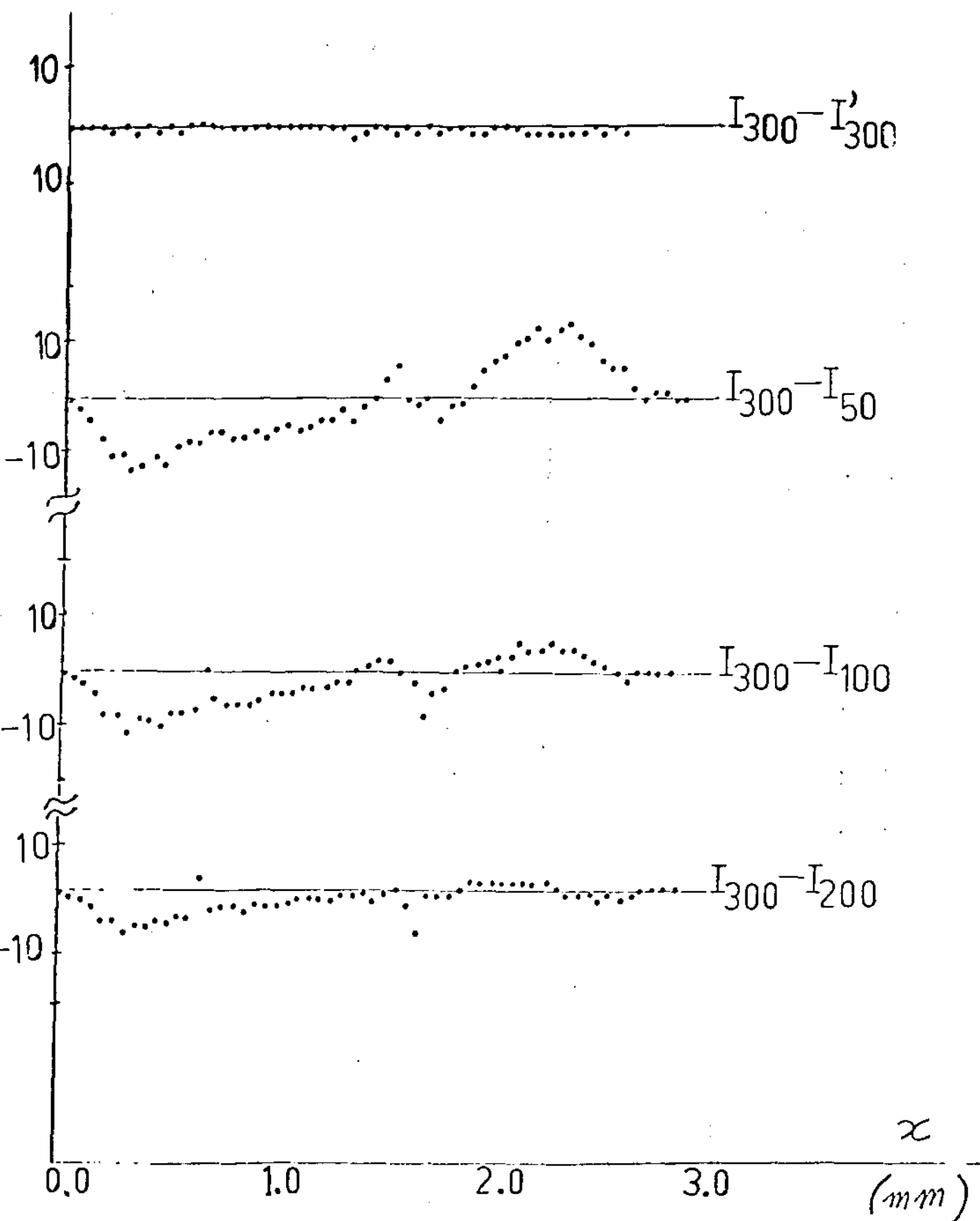


fig 3.7

INTENSIDADE (UNID. ARB.)

Ga AlAs #3

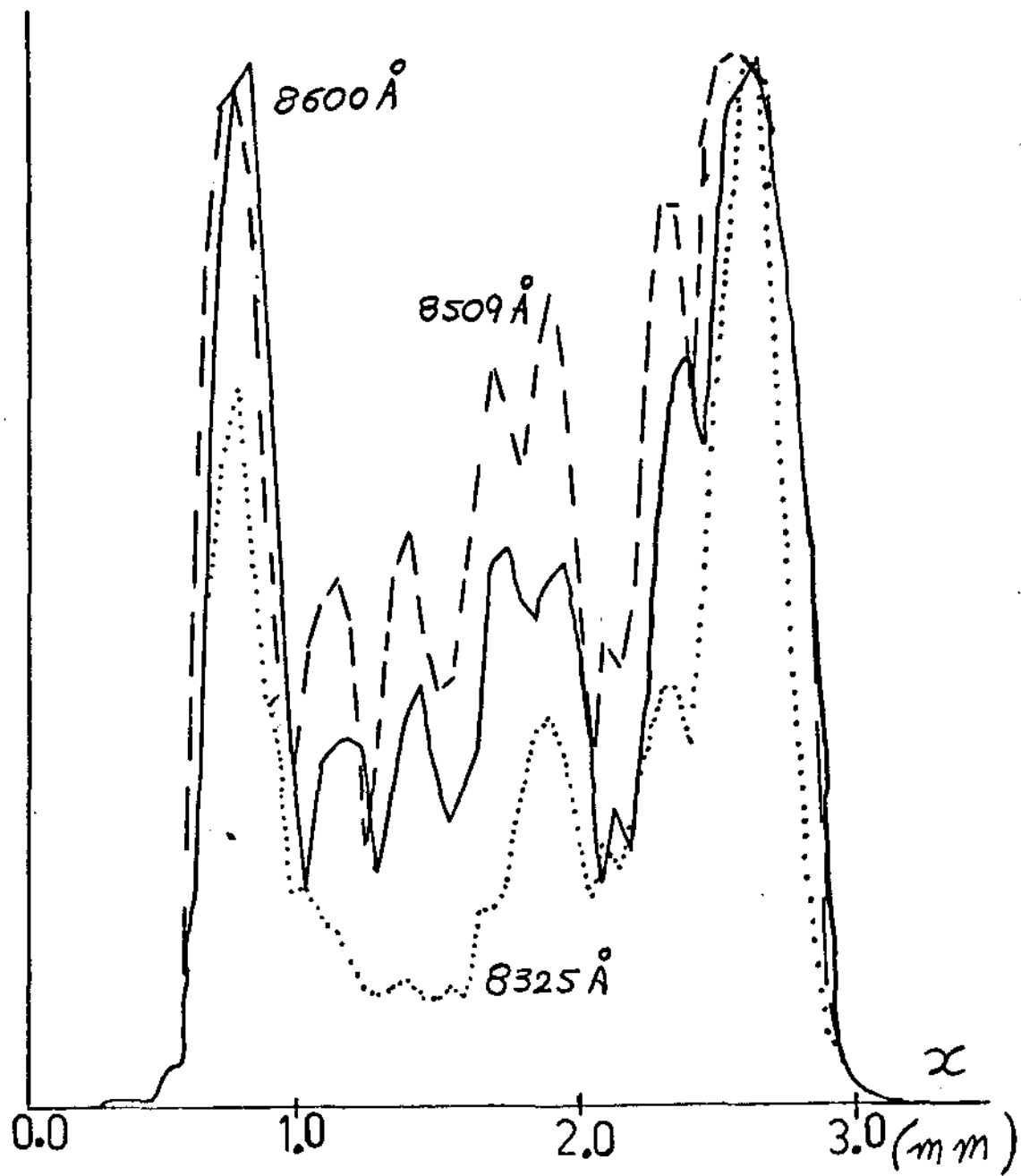


fig3.8

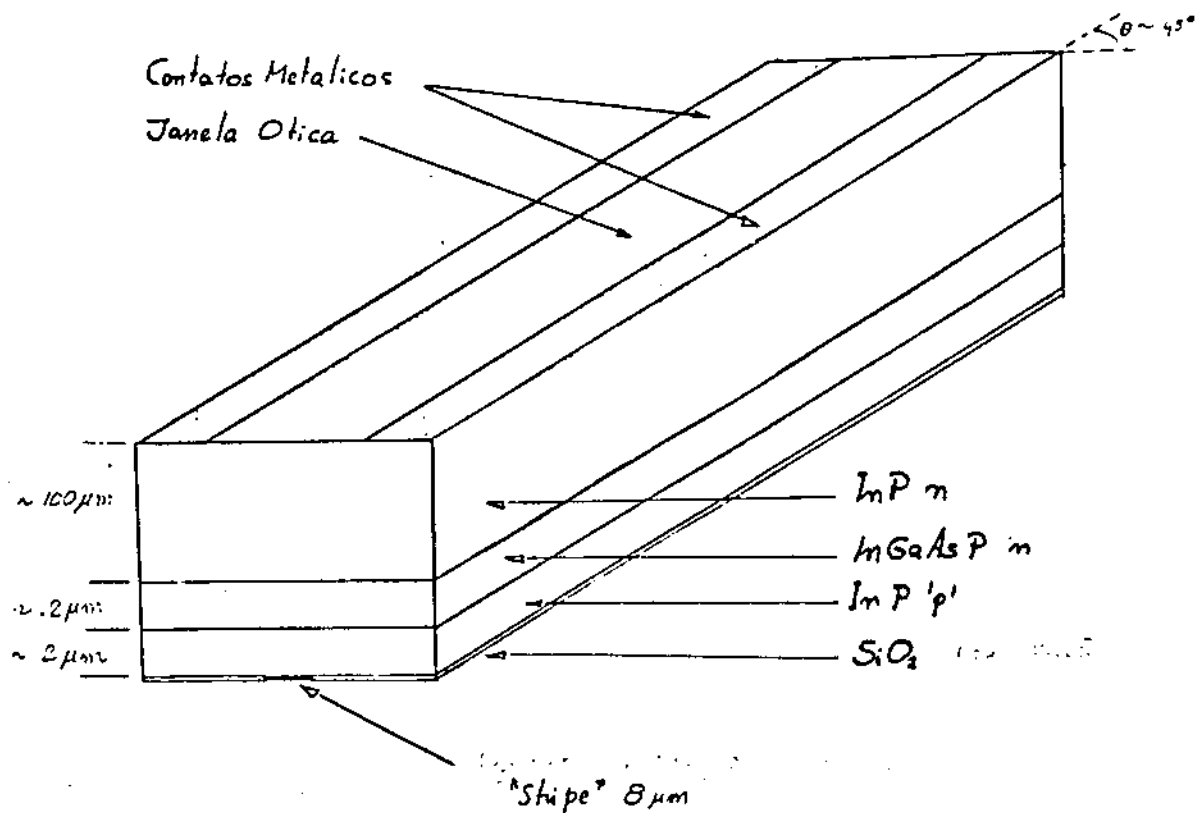
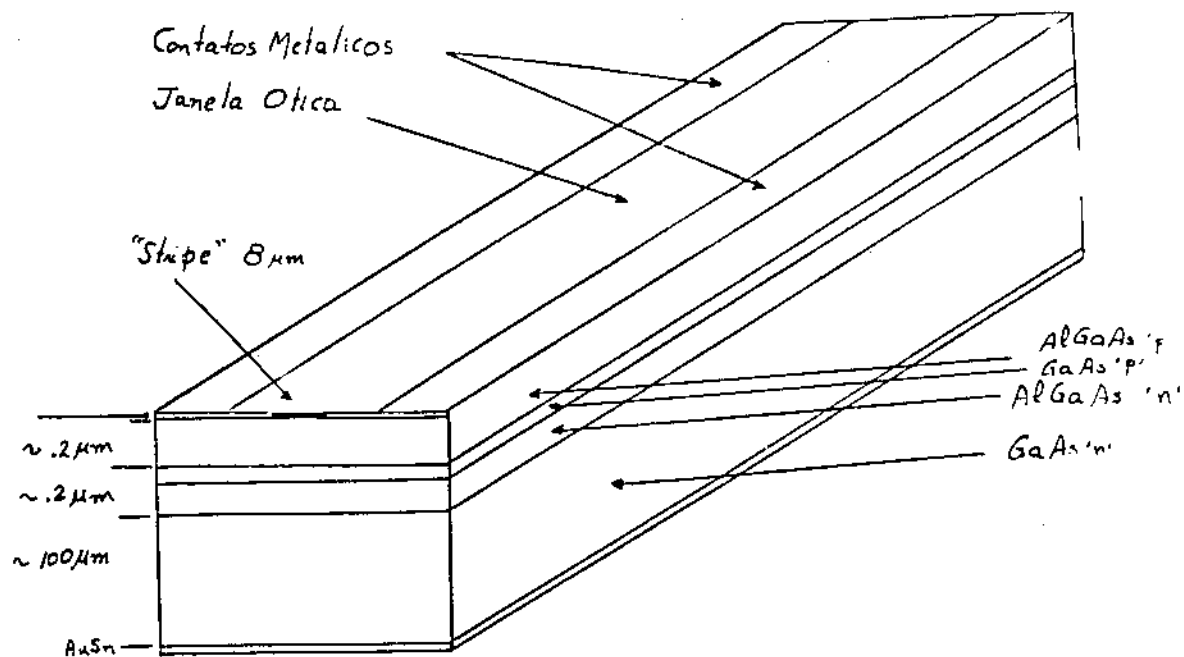


fig. 3.9

BIBLIOGRAFIA

1. BARMATZ, M. TESTARDI, L. R. e DI SALVO, F. J. Phys. Rev. B 12, 4367 , (1975).
2. BOGOMOLOV, V. N., KOLLA, E. V., YU, A. K., OKUNEVA, N. M. e PRIGODIN, V. N., Solids State Comm., 35, 363 (1980)
3. BULAEVSKI, L. N., Sov. Phys. Usp., 18, nº 2, 131, (1975)
- 4.
5. CHAPMAN, L. D., COLELLA, R., Phys. Rev. Lett, 52, 652 (1984)
6. COHEN, M. J., NEWMAN, P. R. e HEEGER, A. J., Phys. Rev. Lett 37, 1500 (1976)
7. EHRENREICH, H., Phys. Rev., 120, nº 3, 1951, (1960)
8. FLEMING, R. M. e GRIMES, C. C., Phys. Rev. Lett. 42, nº 21 (1979)
9. FOLLSTAEDT, D. e SLICHTER, C. P., Phys. Rev. B, 13, nº 3 1017 (1976)
10. FRANCIS, J. DI SALVO, JR e RICE, T. M., Phys. Today, (1979)
11. FROHLICH, H. R. S., Proc. R. Soc. A223, 296, (1954)
12. GIULIANI, G. F. e OVERHAUSER, A. W., Phys. Rev. Lett. 45, nº 16 1335, (1980)
13. GLANSDORFF, P. e PRIGOGINE, I., "Structure, Stability and Fluctuations" (N. York, Willey Interscience), (1971)
14. HAKEN, H., Rev. Mod. Phys. 47, 67 (1975)

15. HEEGER, A. J. e GARITO, A. F., Low Dimensional Cooperative Phenomena (New York: Plenum), 89-123, (1975)
16. HENRY, C. H., LOGAN, R. A. e BERTNESS, K. A., J. Appl. Phys, 52, nº 7, 4453, (1981)
17. HENRY, C. H., LOGAN, R. A. e Merritt, F. R., J. Appl. Phys, 51, nº 6 (1980)
18. HOLROYD, F. W., DATARS, W. R., Can. J. Phys, 53, 2517, (1975)
19. HSIEH, J. J., "Liquid Phase Epitaxy" - Course of Semiconductores, Campinas - SP (1984)
20. KUPPER, G. G., An Introduction to the Teory of Superconductivity (OXFORD, CLARENDON PRESS) (1968)
21. LITTLE, A. W., Phys. Rev. 134, A1416 (1964)
22. MAAREN, M. H. e SCHAFFER, G. M., Phys. Lett 20, 131, (1966)
23. MAYER, H., e NABY, M. H., Z. Phys. 174, 269 (1963)
24. MONCEAU, P. ONG, N. P., PORTIS, A. M., MEERECHAUT, A., e ROUXEL, J., Phys. Rev. Lett. 37, 602, (1976)
25. NAGY, M. e NOGA, M., Czech. J. Phys. B, 31, 1359, (1981)
26. ONG, N. P., Phys. Rev. B 17, 3242, (1978)
27. ONG, N. P., MONCEAV, P., Phys. Rev. B, 16, 3443 (1977)
28. OVERHAUSER, A. W., Advances in Phys. 27, nº 3, 343 - 363 (1978)
29. PANISH, M. B., J. Appl. Phys. 44, nº 6, 2659, (1973)
30. PANISH, M. B., J. Appl. Phys, 44, nº 6, 2667, (1973)
31. PATEL, NAVIN., Comunicações Óticas, Editor José Elias Ripper

32. PEIERLS, R. E., Quantum Theory of Solids (London: Oxford University Press), 108, (1955)
33. PFEIFER, L., KOVAES, T. e DI SALVO, F. J., Phys. Rev. Lett., 52, 687, (1984)
34. RASING, T., Phys. Rev. Lett., 53, nº 4, 388, (1984)
35. RICE, M. J., Phys. Bulletin, 495, (1975)
36. ROSZTOCZY, F. E., LONG, S. I., KINOSHITA, J., Journal of Crystal Growth, 27, 205, (1974)
37. SCHAEFER, J. A., MARCUS, J. A., Phys. Rev. Lett. 27, 935, (1971)
38. SOORYAKUMAR, R. e KLEIM, M. V., Phys. Rev. Lett. 45, nº 8(1980)
39. TSUTSUMI, K., TAKAGAKI, T., YAMAMOTO, M., SHIOZAKI, Y., IDO, M. e SAMBANGI, T. Phys. Rev. Lett. 39, nº 26 (1977)
40. VASCONCELLOS, A. R. e LUZZI, R. Phys. Rev. B, 29, nº 2, 1052 (1984)
41. VASCONCELLOS, TURTELL e CASTRO, Solid State Communications, 22, 97, (1977)
42. WILSON, J. A., SALVO, F. J. e MAHAJAN, S. Phys. Rev. Lett. 32, 16, 882, (1974)
43. XIACDONG, Z. e OVERHAUSER, A. W. Phys. Rev. B 30, nº 2 (1984)
44. ZELLER, H. R., Low Dimensional Cooperative Phenomena (New York: Phenom), 33,215 (1975)