

DISTRIBUIÇÕES NÃO EQUILIBRADAS DE FONONS ÓTICOS  
EM SEMICONDUTORES

JOSÉ CARLOS VALLADÃO DE MATTOS

ORIENTADOR

PROF. ROGÉRIO CÉZAR DE CERQUEIRA LEITE

*Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.*

MARÇO, 1973

## AGRADECIMENTOS

Ao Magnífico Reitor, Prof. Zeferino Vaz pela oportunidade oferecida de realizar este trabalho na Universidade Estadual de Campinas.

Ao Prof. Rogério Cêzar Cerqueira Leite, pela sugestão do problema, pelo entusiasmo que soube transmitir durante o decorrer deste trabalho e pelas inúmeras discussões e sugestões, sem as quais esse projeto provavelmente não seria realizado.

Ao Prof. Sérgio Pereira da Silva Porto, pelo apoio, amizade e incentivo ao guiar meus primeiros passos como aluno pós-graduado seu, na University of Southern California.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas, pelo apoio financeiro através de uma bolsa de estudos no exterior, durante os anos de 1968 a 1971.

Ao Ministério do Planejamento e Coordenação Geral por um suporte financeiro parcial durante 1971 - 1972.

Ao Sr. Geraldo Mendes, pela sua colaboração indispensável num laboratório de espalhamento de luz.

Ao Sr. Juvenal Xavier de Oliveira, pela pronta e hábil colaboração nos vários projetos desenvolvidos na Oficina Mecânica - deste Instituto, durante a montagem do Laboratório de Raman II e no desenvolvimento desta tese.

Aos professores, aos meus colegas de pós-graduação e funcionários deste Instituto, pelo clima de colaboração e simpatia com que fui acolhido.

À Senhorita Sandra Ferreira, pelo eficiente trabalho de datilografia desta tese.

E, finalmente, à Theresinha, minha esposa, companheira e constante incentivadora.

José Carlos

## ÍNDICE

CAPÍTULO I	- Introdução .....	1
CAPÍTULO II	- Considerações sobre geração de fonons quentes e técnica de detecção .....	5
CAPÍTULO III	- Modelo Teórico .....	9
CAPÍTULO IV	- Parte experimental	
4.1	- Equipamento .....	16
4.2	- Medidas .....	18
4.2.1	- Medidas de distribuições não equilibradas de fonons .....	20
4.2.2	- Fonons quentes e tempo de vida de fonons em GaAs .....	30
4.2.3	- Efeitos de temperatura da rede sobre distri buições de fonons .....	41
CAPÍTULO V	- Conclusões .....	51

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Distribuições de fonons acústicos não equilibradas termicamente (fonons quentes) são bem conhecidas dentro do contexto da teoria de transportes em semicondutores. Um esforço considerável foi desenvolvido no estudo do comportamento de portadores, em semicondutores, quando sujeitos a campos elétricos intensos e no estudo das interações desses portadores com os mecanismos de relaxação. Uma revisão geral desses trabalhos é dada por E. Conwell<sup>(1)</sup>.

Posteriormente, Vella-Coleiro<sup>(2)</sup> mostrou que é possível induzir-se distribuições não equilibradas de fonons óticos longitudinais em CdS, por intermédio da geração de portadores energéticos criados por foto-absorção. Em tais experimentos a aplicação do campo magnético a amostra era essencial para a observação de distribuições não equilibradas. Quando o campo magnético aplicado era tal que a diferença entre dois níveis de Landau se igualava à energia do fonon ( $\hbar\omega_{LO}$ ), observava-se a criação de distribuição de fonons não equilibrada termicamente com a rede cristalina.

Posteriormente, R.C.C. Leite e colaboradores<sup>(3)</sup> verificaram que a aplicação de campo magnético a amostra não era necessário para a observação de fonons quentes em GaAs. Talvez devido a grande eficiência alcançada nessa experiência, na foto-geração dos portadores, estimada ser da ordem de  $10^7$  vezes maior que aquela obtida por Vella-Coleiro.

Esse fato sugeria possibilidades de estender-se a observação de fonons quentes para outros tipos de semicondutores. Além de nos parecer interessante a generalização do trabalho em GaAs, havia ainda a possibilidade de poder-se verificar os tipos de in-

teração elétron-fonon, responsável pelo fenômeno. Além do mais, o trabalho inicial sobre fonons quentes foi executado com resolução muito pobre o que impediu a obtenção de informações sobre a forma espectral da luz espalhada.

Nos trabalhos anteriores havia indicação de que o mecanismo de relaxação da energia dos portadores foto-excitados se dava tão somente através dos fonons longitudinais óticos, sendo que as distribuições de fonons transversais aparentemente ficavam excluídas do processo, permanecendo em equilíbrio térmico com a rede cristalina. Para fonons longitudinais o acoplamento dos elétrons com a rede cristalina se dá através de dois mecanismos competitivos - a) através do potencial de deformação, que se origina das deformações mecânicas na rede cristalina pela passagem do fonon, e, b) através do campo elétrico macroscópico associado às vibrações longitudinais (interação de Fröhlich<sup>(4)</sup>). Os fonons transversais por sua vez acoplam-se unicamente através do potencial de deformação, portanto, menos eficientes para o processo de relaxação dos portadores energéticos.

Com uma seleção adequada de tipos de cristais, tínhamos a esperança de poder separar os dois tipos de interação e verificar, em cada caso, qual deles era dominante na interação elétron-fonon, responsável pela criação de fonons quentes.

Uma motivação adicional para esse tipo de estudo era a possibilidade de, através de fonons quentes, resolver uma velha controvérsia encontrada na literatura sobre o InSb - isto é, se seria o acoplamento dos elétrons com a rede cristalina através de fonons longitudinais (LO), ou de fonons transversais (TO), ou através de ambos (ver Capítulo IV).

Durante a evolução dos trabalhos nos pareceu relevante, também, analisar os efeitos de superfície sobre o espalhamento Raman observado. Como será descrito em Capítulo posterior referente

a parte experimental, a observação dos fonons foi feita analisando-se o efeito Raman na superfície dos cristais. Isto porque é fundamental que a energia dos fons incidentes seja maior que a energia do "gap" do material, resultando numa penetração da luz no cristal da ordem de alguns microns ou menos. Com respeito a este aspecto fizemos um estudo do tempo de vida dos fonons, determinado pelas condições da superfície, usando análise da forma espectral Raman e distribuição não equilibrada de fonons. Tal investigação restringiu-se ao caso do GaAs. Os resultados indicam que as larguras de linha dos fonons devido a processos de espalhamento de primeira ordem, são determinadas pelo tempo de vida dos fonons e que esse tempo de vida por sua vez é determinado pelas condições da superfície do cristal. Esses resultados trazem forte suporte para o mecanismo e teoria utilizados no Capítulo IV para a análise dos dados experimentais.

Os materiais estudados nesta tese foram selecionados tendo em vista o tipo de interação elétron-fonon provável, como já dissemos. A relativa eficiência dos dois processos possíveis pode ser inferida pela separação entre as posições das bandas LO e TO. Sabe-se que essa separação é devido ao campo elétrico macroscópico associado ao LO. Desse modo foi incluído análise sobre o GaAs, como confirmação dos resultados anteriores e para comparação com os outros cristais. O InSb por ter a separação LO-TO menor que a do GaAs, e por ser por si só interessante quanto a discussão sobre o acoplamento elétron-rede; o Silício, em que não há desdobramento LO-TO, por ser um cristal não polar e, portanto, onde o único mecanismo existente é devido ao potencial de deformação; e o GaSe no qual medidas de transporte evidenciaram um forte acoplamento elétron-rede, o que foi amplamente verificado por nossas medidas. Observe-se que além das características desejadas por nós quanto aos

tipos de acoplamentos, a série de cristais tem ainda um interesse adicional por incluir semicondutores de classes diferentes e tecnologicamente importantes - GaAs e InSb são compostos do grupo III-V, diferindo entre si pelo caráter menos polar do InSb ; o Si é um composto do grupo IV, não polar; e o GaSe um composto do grupo III-VI.

Era nosso desejo incluir compostos do grupo II-VI, onde se de se esperar, também, forte interação eletron-fonon, além de que nos permitiria uma generalização quase completa do efeito de geração de fonons quentes para as classes de semicondutores usualmente disponíveis. Medidas em CdTe e CdSe, que têm "gaps" na região de interesse, resultaram em completa frustração. Não nos foi possível observar espectro Raman de fonons usando técnica de espalhamento de superfície, provavelmente devido a pequena seção de choque desses materiais para espalhamento de luz<sup>(5)</sup>, agravado ainda pelo pequeno volume de espalhamento. Tentativas de se conseguir ver os fonons aumentando excessivamente a potência do laser e melhorando a focalização do feixe sobre a amostra, resultaram em danificação total da superfície do semicondutor.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES SOBRE GERAÇÃO DE FONONS QUENTES E TÉCNICA DE DETECÇÃO

A geração de distribuições de fonons não equilibradas com a rede cristalina, ou abreviando-se, fonons quentes, foi obtida por foto-absorção e, conseqüente, de geração de portadores energéticos. Utilizamos um laser de Argônio que, na linha  $5145\text{\AA}$ , fornece uma potência máxima da ordem de 1,4 watts. Os fotons incidentes têm nessa frequência, um excesso de 1 a 2 eletrôn-volts (dependendo do material) acima do "gap" dos cristais usados ( $E_{\text{foton}} = 2,5$  eletrôn-volts). O feixe do laser foi focalizado a um ponto na superfície do cristal para aumentar a densidade de portadores gerados. Como isso resulta em aquecimento do local excitado, foi necessário soprar hélio gasoso, constantemente, sobre a região de focalização para melhor remover calor do cristal e evitar a queima da superfície. Isto é um ponto importante porque fundamentalmente quer-se mostrar que os efeitos observados não são devidos ao aquecimento da rede cristalina, mais sim devido a um excesso de fonons gerados na região de excitação. No Capítulo IV será mostrada a técnica de medição da temperatura da rede cristalina e comparação da mesma com a temperaturas dos fonons óticos medidos.

A hipótese básica do modelo de geração de fonons é que o portador energético, nas bandas permitidas, decai cedendo energia para a criação de fonons óticos (ver esquema da Fig. 2.1). Cálculos de Ehrenreich<sup>(6)</sup> para o GaAs, indicam que esse processo se dá preferencialmente através emissão de fonons óticos longitudinais, pelo menos no intervalo de temperatura de 200 a 500°K da rede cristalina. Esse mecanismo nos fornece uma fonte intensa de fonons se a geração de portadores excitados for eficiente. Se, ainda, o tem-

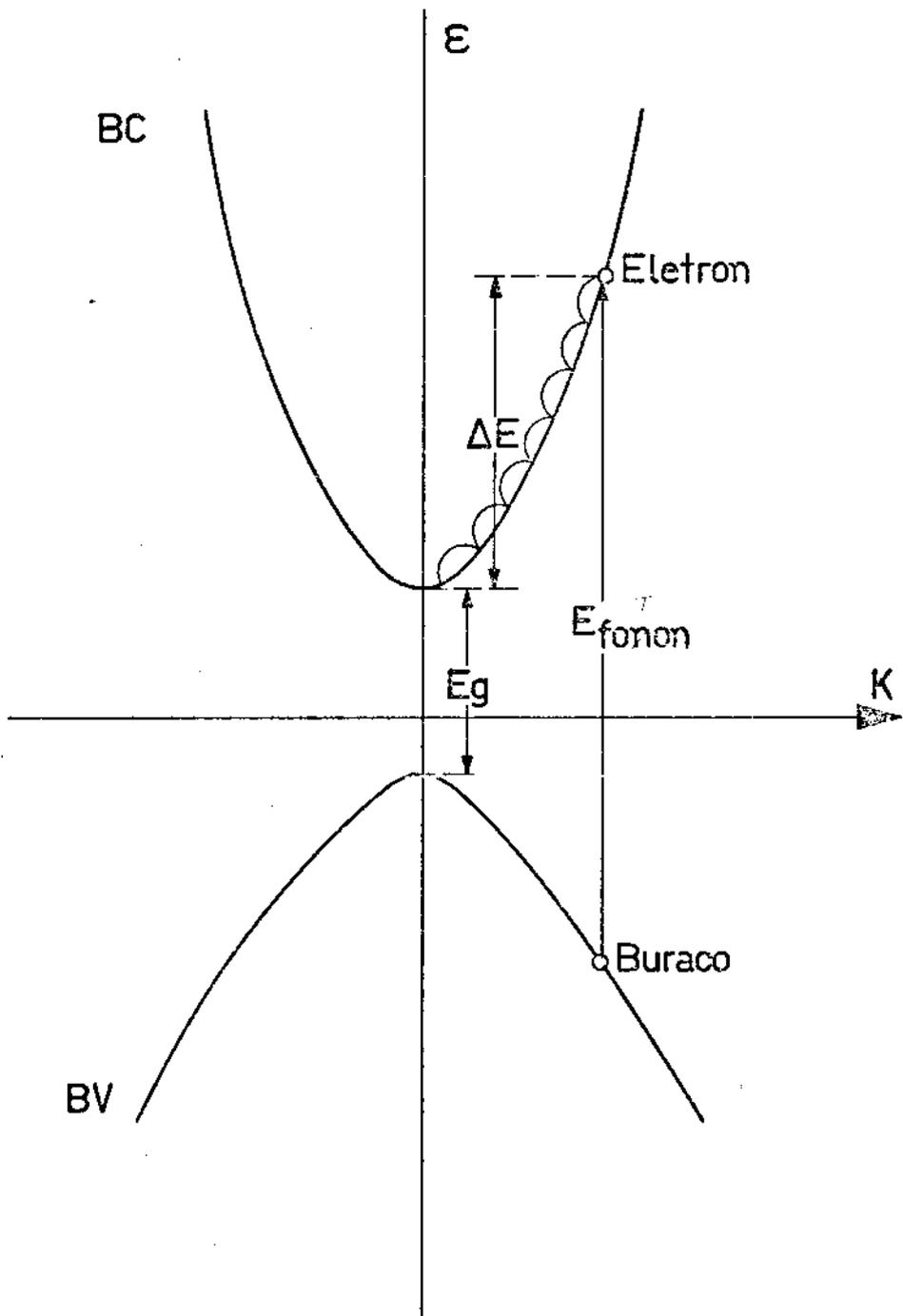


Fig:2.1

po de vida dos fonons for suficientemente longo, esse processo pode resultar em grande desvio na população dos fonons óticos, com respeito aos demais fonons. O que de fato foi observado por nós, em todos os cristais examinados.

Convém aqui salientarmos que os fonons óticos gerados por emissões sucessivas devido ao decaimento dos portadores são restritos a um volume bastante reduzido do espaço dos  $\vec{k}$ . Uma parcela desse sub-volume é acessível ao espalhamento Raman, e uma vez que se admite que não há relaxamento entre fonons do mesmo ramo (ou que pelo menos tal relaxamento é da mesma ordem de rapidez que o decaimento dos fonons óticos em acústicos) deverá o espalhamento Raman detectar as distribuições de fonons no sub-volume dos espaços dos  $\vec{k}$  em que estão sendo gerados os fonons óticos.

Usamos o efeito Raman de superfície como meio de detecção dos fonons quentes. Assim, existem três processos interconectados - na detecção - geração de portadores excitados por absorção de luz ; relaxação desses portadores criando fonons quentes e, finalmente, o espalhamento de luz por esses fonons.

O efeito Raman é muito conveniente para esse tipo de medida. Sabe-se que a razão das intensidades de luz espalhada na componente Stokes e na anti-Stokes, determina a distribuição de fonons responsável pelo espalhamento. Em outras palavras, a razão S/A é um excelente termômetro para medir as temperaturas dos fonons. Acompanhar a variação de S/A para cada tipo de fonon é a forma ideal de se medir como evolui a respectiva distribuição, em relação àquelas em equilíbrio térmico com a rede cristalina. Para distribuições que mostram desequilíbrio térmico com a rede cristalina, obtém-se marcante desvio de S/A, como será mostrado. É importante de nota que o mesmo laser argônio usado para excitar portadores era simultaneamente utilizado no espalhamento Raman.

Concomitantemente foram feitas medidas de temperatura da rede cristalina a fim de separar-se efeitos devidos a fonons quentes e simples aumento da temperatura da rede. Em todos os cristais estudados a temperatura da rede cristalina, para a maior potência do laser utilizada, foi da ordem de  $100^{\circ}\text{C}$ , enquanto fonons óticos atingiram temperaturas de várias centenas de graus. Esses efeitos de temperatura e suas medidas serão examinados em detalhe no que se segue.

Como será visto usamos o efeito Raman de uma forma um tanto não convencional, ou seja, como um termômetro para fonons e para a rede cristalina.

MODELO TEÓRICO

Como foi apontado no capítulo anterior, o modelo utilizado, para a análise dos dados experimentais, baseia-se na hipótese de que o portador foto-excitado perde praticamente todo o seu excesso de energia na geração de fonons óticos, contribuindo, dessa forma, para aumentar o número de fonons presentes numa dada distribuição.

Um modelo teórico será apresentado para relaxação dos portadores em fonons longitudinais<sup>(3)</sup> e no final serão apontadas modificações que se espera para fonons transversais.

Se  $G(K)$  é a razão de geração de fonons, isto é, o número de fonons criados por unidade de tempo e  $\tau$  o tempo de vida dos fonons, o excesso de fonons, em relação à distribuição em equilíbrio térmico com a rede cristalina, deve satisfazer a equação

$$G(K)\tau = n(K) - n_0(K) \quad (3.1)$$

onde  $n(K)$  é o número de fonons gerados por relaxação dos portadores e  $n_0(K)$  é o número de fonons em equilíbrio térmico com a rede cristalina.

Pode-se estimar o valor de  $G(K)$ , o número de fonons gerados por segundo com vetor de onda  $K$ , usando a hipótese formulada acima, uma vez conhecida a razão de geração de portadores excitados,  $G_e$ . Supondo uma eficiência total de geração de portadores (o que na realidade é em torno de 60-70%), a densidade de portadores gerados por segundo é dada por

$$G_e = \frac{P}{\hbar\omega_g} \frac{1}{dA} \quad (3.2)$$

onde  $P$  é a potência do laser utilizada na medida, "d" a penetração-

da luz no cristal e "A" a área na qual se focaliza o feixe incidente, de modo que "Ad" é o volume ativo de espalhamento e  $\hbar\omega_\ell$  a energia dos fons incidentes.

Para simplicidade futura é preferível escrever-se a geração de eletrons em termos de  $P/P_0$ , em que  $P_0$  é a potência máxima utilizada nas medidas (1 watt).

$$G_e = \left( \frac{P_0}{\hbar\omega_\ell} \frac{1}{dA} \right) \frac{P}{P_0} \quad (3.2')$$

Portanto, a razão de geração de fons com vetor de onda arbitrário será

$$G_{\text{fonons}} = G_e \frac{\Delta E}{\hbar\omega_0} \quad (3.3)$$

onde  $\hbar\omega_0$  e  $\Delta E$  são a energia do fonon criado no processo de relaxação dos portadores e o excesso de energia do portador na banda de energia permitida, respectivamente (ver Fig. 2.1).

O efeito Raman de superfície nos dá informações somente sobre populações de fons de vetor de onda  $K \approx 2K_{\text{foton}}$ , isto porque na geometria de espalhamento ("backscattering") o fonon, com o qual a luz incidente interage, leva a diferença de vetor de onda do foton incidente e do espalhado (ver Fig. 3.1), por haver conservação de vetor de onda no processo.

Pode-se obter a razão de geração total de fons integrando-se  $G(K)$  para todos os possíveis valores de  $K$

$$G_{\text{fonon}} = \int_0^{K_{\text{max}}} G(K) 4\pi K^2 dK \quad (3.4)$$

onde  $K_{\text{max}}$  é da ordem de  $2K_e$ , o vetor de onda do eletron, o que é mostrado na Fig.(3.2) na transição tipo (2). Assumindo-se banda parabólica, temos

$$K_{\max} \equiv 2K_e = 2(2m_e^* \Delta E / \hbar^2)^{1/2} \quad (3.5)$$

Se a interação elétron-fonon se dá através do termo de Fröhlich (e aqui entra a particularização para fonons longitudinais) a razão de geração de fonons de vetor de onda  $K$  é da forma

$$G(K) = \alpha / K^2 \quad (3.6)$$

Introduzindo-se essa expressão de  $G(K)$  na integral (3.4), tira-se o valor da constante  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{G_{\text{fonon}}}{4\pi K_{\max}} \quad (3.7)$$

onde  $G_{\text{fonon}}$  é dada pela equação (3.3).

Finalmente, a razão de geração de fonons com vetor de onda entre  $K$  e  $K + dK$  é

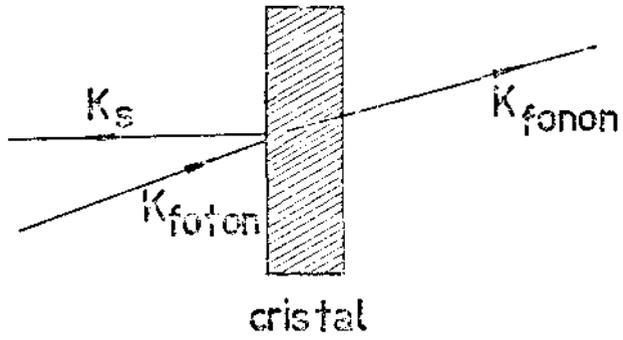
$$G(K)dK = \frac{G_{\text{fonon}}}{4\pi K_{\max}} \frac{dK}{K^2} \quad (3.8)$$

Sabe-se que a densidade de fonons em equilíbrio térmico com a rede cristalina, com vetor de onda entre  $K$  e  $K + dK$  é dada pela distribuição de Planck

$$n_o(K)4\pi K^2 dK = \frac{1}{8\pi^3} 4\pi K^2 dK (\exp \frac{\hbar\omega_o}{k_B T_o} - 1)^{-1} \quad (3.9)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $T_o$  é a temperatura da rede cristalina, e a dependência de  $\omega$  com  $K$  é desprezada (dispersão).

Pode-se escrever expressão semelhante para  $n(K)$ , relativo à distribuição não em equilíbrio com a rede, mas para a qual os fo



$$K_{\text{fonon}} \cong 2K_{\text{foton}}$$

Fig: 3.1

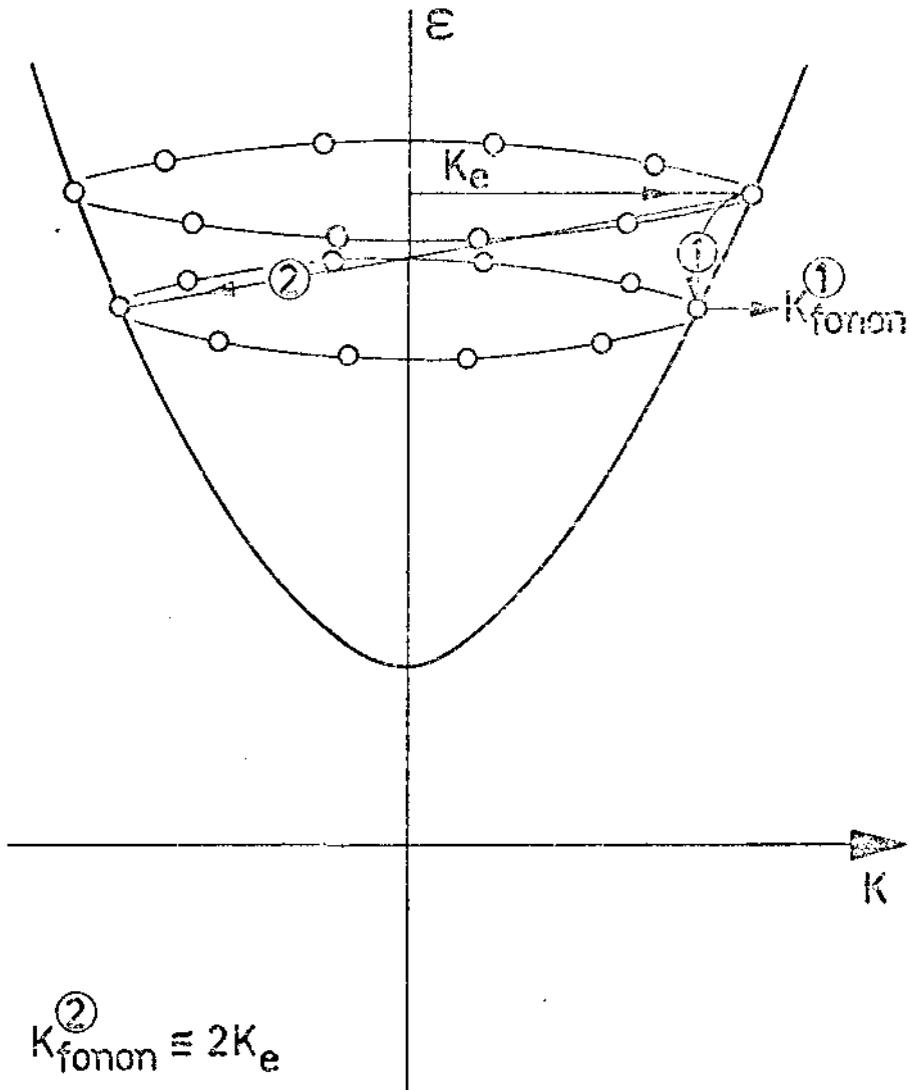


Fig: 3.2

nons estão em equilíbrio entre si, de modo a obedecer a estatística de Bose-Einstein, sendo portanto possível de se definir uma temperatura para a distribuição.

Como o efeito Raman sô nos fornece informações sobre fonons tais que  $K_{\text{fonon}} = 2K_{\text{foton}}$ , então para este valor de  $K$  pode-se determinar a temperatura  $T$  da distribuição, medindo-se a razão  $S/A$  (o que será mostrado em seguida).

Usando-se as equações (3.1), (3.8) e (3.9) obtêm-se

$$G(K)\tau = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_0} \left( \frac{P_0}{\hbar\omega_\ell} \frac{1}{dA} \right) \frac{P}{P_0} \frac{1}{4\pi K_{\text{max}} (2K_{\text{foton}})^2} =$$

$$= \frac{1}{8\pi^3} \left( \frac{1}{S/A - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \right) \quad (3.10)$$

Assumindo que  $\Delta E$  seja da ordem de 1 ev e que a energia dos fonons - da ordem de 30 mev, o que é comumente encontrado, tem-se a equação final, que descreve a variação de  $S/A$ , em termos da razão  $P/P_0$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\beta}{\tau} \left( \frac{1}{S/A - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T_0} - 1} \right) \quad (3.11)$$

onde

$$\beta = \frac{2\hbar\omega_\ell Ad K_{\text{max}} K_{\text{foton}}^2}{25\pi^2 P_0}$$

Foi verificado experimentalmente<sup>(7)</sup> que  $\beta$  e  $\tau$  não dependem de  $P/P_0$ , pelo menos no intervalo de potência examinado (100mw - a 1watt); assim, se variações no segundo termo do parêntesis da equação (3.11) forem pequenas comparadas com aquelas do primeiro

termo, então  $(S/A - 1)^{-1}$  deve variar linearmente com  $P/P_0$ , com uma inclinação dada por  $\tau/\beta$ . Consegue-se evidenciar variações no primeiro termo, desde que se mantenha aproximadamente constante a temperatura do cristal.

Da teoria de espalhamento Raman por fonons, sabe-se que a intensidade da luz espalhada nas frequências Stokes e anti-Stokes são proporcionais a  $n + 1$  e  $n$ , respectivamente, sendo  $n$  o número de fonons presentes em equilíbrio térmico entre si<sup>(8)</sup>. Nessas circunstâncias,  $n$  é o número de ocupação para fonons, dado pelo fator de Bose-Einstein e temos para a razão Stokes/anti-Stokes

$$\frac{S}{A} = \frac{n+1}{n} = \exp(\hbar\omega_0/k_B T)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência do fonon e  $T$  a temperatura da distribuição.

A extensão da teoria para modos transversais, onde somente a componente de potencial de deformação contribui para o acoplamento eletrón-fonon, é imediata. A única modificação relevante é na expressão de  $G(K)$ , o que afeta tão somente o fator  $\beta$  da equação (3.11); isto é, a estrutura da nova equação para modos TO será basicamente a mesma, não sendo afetada, em particular, e o que é mais importante, a dependência linear entre  $(S/A - 1)^{-1}$  com  $P/P_0$ .

PARTE EXPERIMENTAL

4.1) EQUIPAMENTO

Medidas foram feitas usando o tipo de equipamento hoje convencional, encontrado em laboratórios de espalhamento Raman. Um laser de Argônio (Coherent Radiation Lab., modelo 52) serviu simultaneamente de fonte excitadora para os eletrons e para o espalhamento Raman correspondente as distribuições de fonons. Para análise espectral da luz espalhada foi usado um espectrômetro duplo (Spex, modelo 1401). A luz espalhada pelo cristal é coletada e focalizada na fenda de entrada do espectrômetro e, após analisada espectralmente, é focalizada numa fotomultiplicadora, com fotocatodo S-20, e refrigerada termo-eletricamente, a fim de aumentar a relação sinal ruído. A corrente gerada na fotomultiplicadora pelo sinal Raman é lida num eletrômetro (Keithley, modelo 610C) e, finalmente, o espectro é registrado (registrador Hewlett Packard, modelo 7100 BM). O diagrama de bloco da Fig. 4.1 dá uma idéia da montagem utilizada nos experimentos. Uma parte do feixe do laser é desviada por uma lâmina de microscópio, sendo assim possível a monitorização da potência incidente por registro simultâneo com o espectro emitido pela amostra.

Para as medidas à temperatura ambiente a amostra foi montada sobre um pequeno bloco de cobre para assegurar um bom contato térmico, e um jato de hélio gasoso era constantemente soprado sobre a região de incidência do laser.

O feixe de luz incidente era focalizado sobre o cristal, abrangendo uma área de aproximadamente 100 microns de diâmetro, para se obter densidade de energia a mais alta possível. A geometria de espalhamento foi próxima à de "backscattering", com um ângulo -

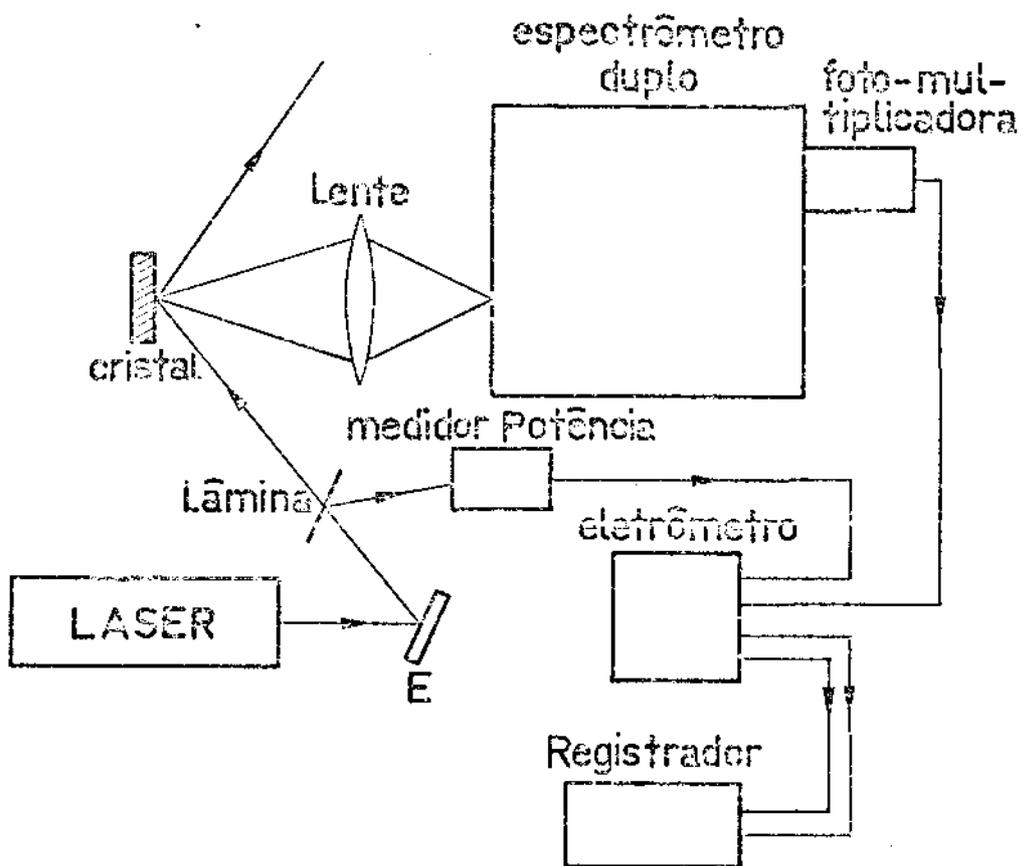


Fig. 4.1

de incidência menor de  $30^\circ$ , conseguindo-se assim melhorar a focalização e ao mesmo tempo reduzir a quantidade de luz direta do laser dentro do espectrômetro.

#### 4.2) MEDIDAS

Nossas medidas no laboratório foram orientadas para três objetivos - medida de temperatura dos fonons quentes; medida de tempo de vida de fonons gerados próximos à superfície, para o GaAs; e efeitos de temperatura da rede cristalina sobre a distribuição de fonons.

A sistemática experimental consiste em se medir a razão entre as intensidades da luz espalhada nas componentes Stokes e anti-Stokes. Esse tipo de medida requer cuidados muito especiais, por se tratar de intensidades de espalhamento, ainda que relativas. O mais evidente deles é o controle da potência incidente. Lasers comerciais requerem estabilização da temperatura ambiente, da voltagem da linha de alimentação, da temperatura e fluxo da água de refrigeração do tubo, para se obter a estabilidade nominal do instrumento. Felizmente, essas condições são razoavelmente oferecidas pela infra-estrutura instalada em nosso departamento.

Cuidado excepcionalmente grande é necessário durante a varredura de um espectro; primeiro quanto à constante de tempo do eletrômetro e do registrador. Se a velocidade de varredura ("scanning") não for adequada (se for muito grande) o sistema eletrônico não terá tempo de responder corretamente ao sinal, havendo portanto distorções na linha registrada e o mais importante, a intensidade registrada não corresponderá à verdadeira. O segundo ponto importante está relacionado com o fato de estarmos utilizando um espectrômetro duplo. Isto implica que para se obter um espectro correto é necessário que as duas redes de difração se movam rigorosamente em sincronia. Para

isto, a sistemática de se procurar uma determinada linha, girando manualmente a rede de difração (o espectrômetro permite esse tipo de operação) conduz a erros de medida. Esse processo manual de se localizar as linhas Stokes e anti-Stokes foi tentado, por ser mais rápido, resultando em absurdos completos, como por exemplo, temperaturas dos fonons abaixo da do ambiente e com o agravante de uma falta de reprodutibilidade completa.

A rotina de obtenção dos espectros que, pelas razões acima, fomos obrigados a seguir foi : após o alinhamento ótico ter sido considerado otimizado e a parte eletrônica ajustada para uma leitura sem distorções das intensidades das linhas espalhadas, a varredura do espectro era iniciada a uma frequência, em geral ,  $300\text{cm}^{-1}$  superior àquela correspondente à linha anti-Stokes, para assegurar uma leitura acurada da posição do pico em frequência . Isto é exigido porque ao se girar as redes manualmente numa certa direção (frequências crescentes, por exemplo) e fazê-las voltar para tirar um espectro, há uma diferença nominal na leitura das frequências da ordem de  $2$  a  $3\text{cm}^{-1}$  . Uma vez iniciada a varredura as redes de difração eram movidas eletricamente e o espectro registrado. Nessa modalidade de operação a velocidade de varredura do espectro era fixada em  $25\text{cm}^{-1}/\text{min}$  , o que requeria cerca de  $40\text{min}$  para cada espectro completo. Para se ter certeza da reprodutibilidade, cada medida de S/A era repetida de duas a três vezes, o que tornou o tempo de medida bastante elevado.

#### 4.2.1) MEDIDA DE DISTRIBUIÇÕES NÃO EQUILIBRADAS DE FONONS

Nesta seção apresentaremos nossos dados sobre medida de fonons quentes nos quatro cristais examinados<sup>(9)</sup>. Usando a sistemática descrita na seção anterior, fizemos medidas de  $S/A$  para diversas potências do laser, no intervalo 100mw a 1 watt.

Os dados experimentais serão apresentados para cada semicondutor e deixaremos as discussões para o próximo capítulo. As medidas de fonons quentes são apresentadas nos gráficos de  $(S/A-1)^{-1} \times P/P_0$ ; cada ponto nesses gráficos representa uma média de  $S/A$  para a correspondente potência do laser usada. Os espectros obtidos à potência máxima e mínima são incluídos a fim de se dar uma idéia da forma e modificações dos espectros emitidos. Note que a razão Stokes/anti-Stokes decresce à medida que se aumenta a potência de luz incidente, indicando um maior número de fonons presentes na respectiva distribuição.

Medidas de deslocamento de frequência e largura de linha dos fonons foram feitas nos espectros tirados nesta série para comparação futura com os mesmos efeitos ao se esquentar o cristal num forno. Resultados são apresentados na tabela 4.1 .

Chamamos a atenção para o significado físico, implícito na teoria do fator  $(S/A-1)^{-1}$ , a equação 3.1 nos mostra que ele indica o número de fonons em excesso na distribuição, desde que  $\beta$  e  $\tau$  não variam com o nível de excitação dos portadores (ver seção 4.2.2).

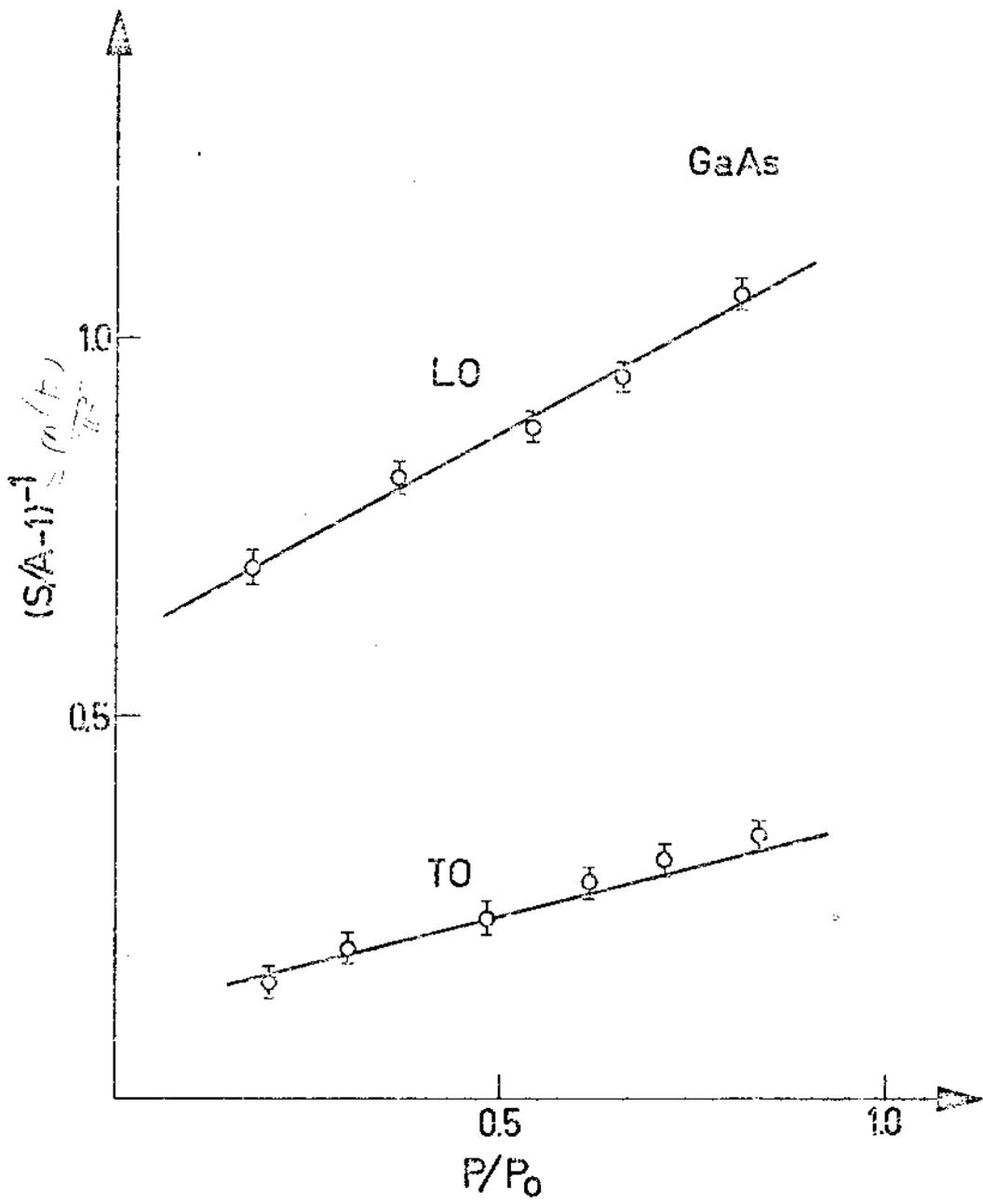


Fig:4.2

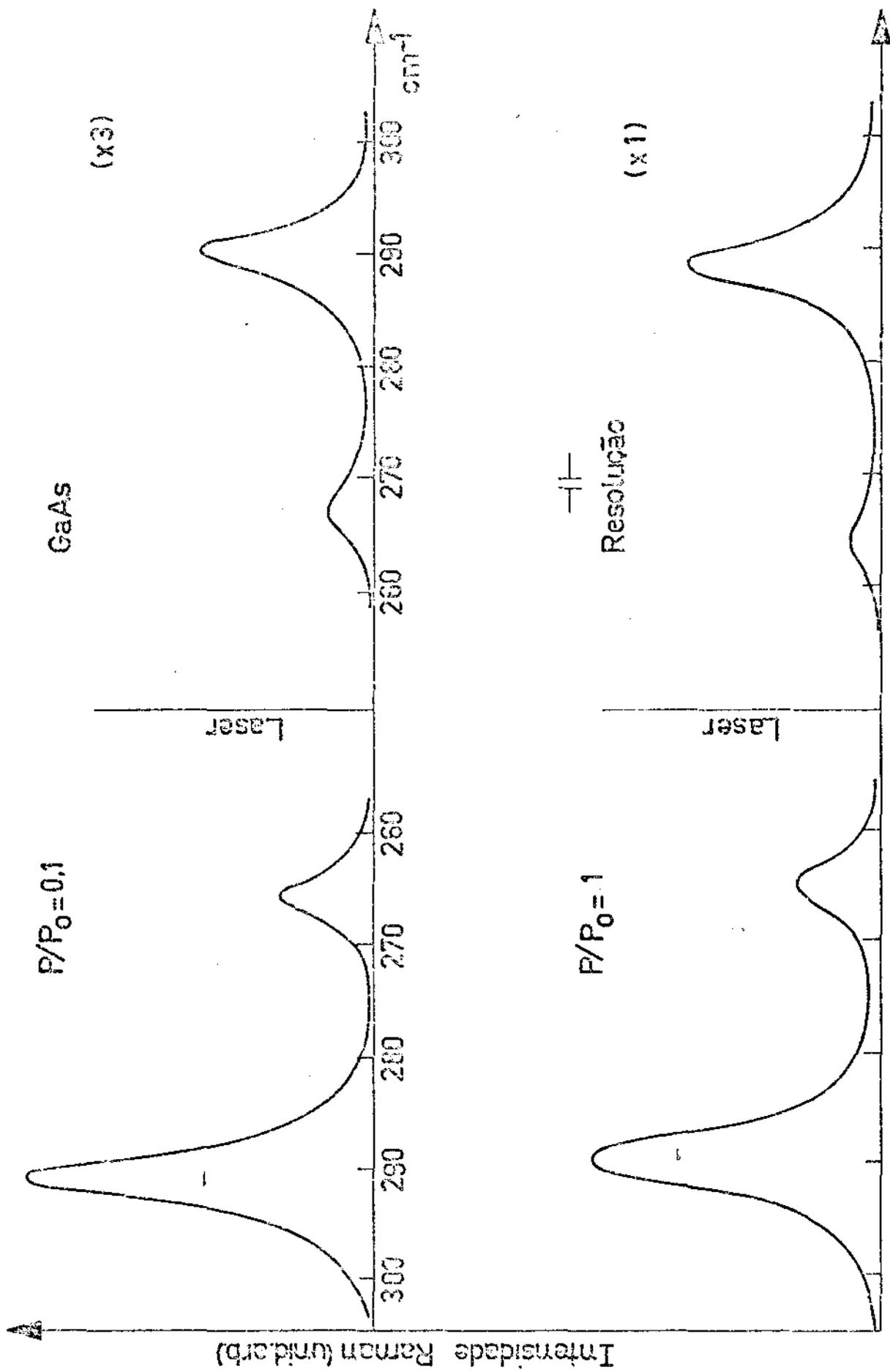


Fig:4.3

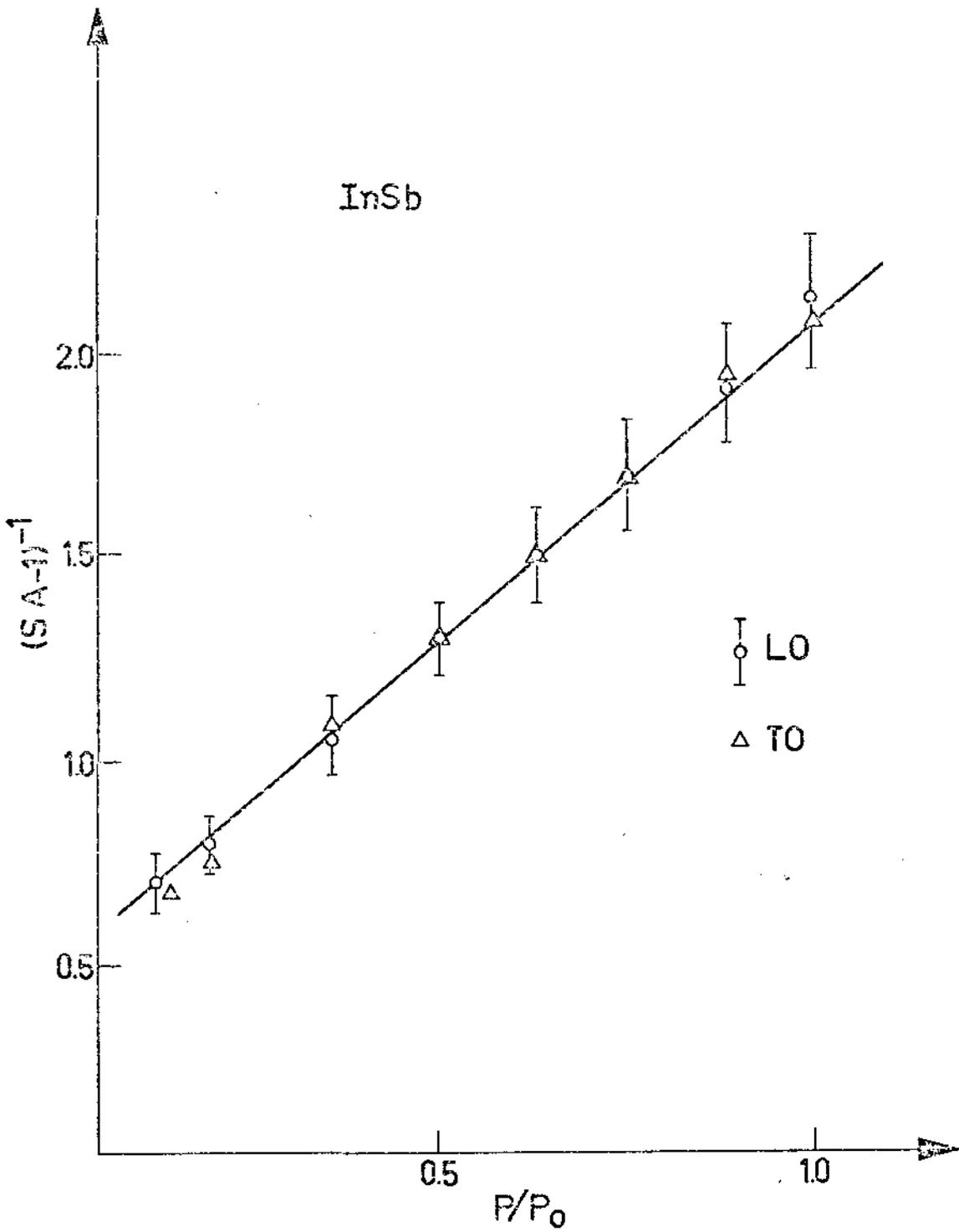


Fig:4.4

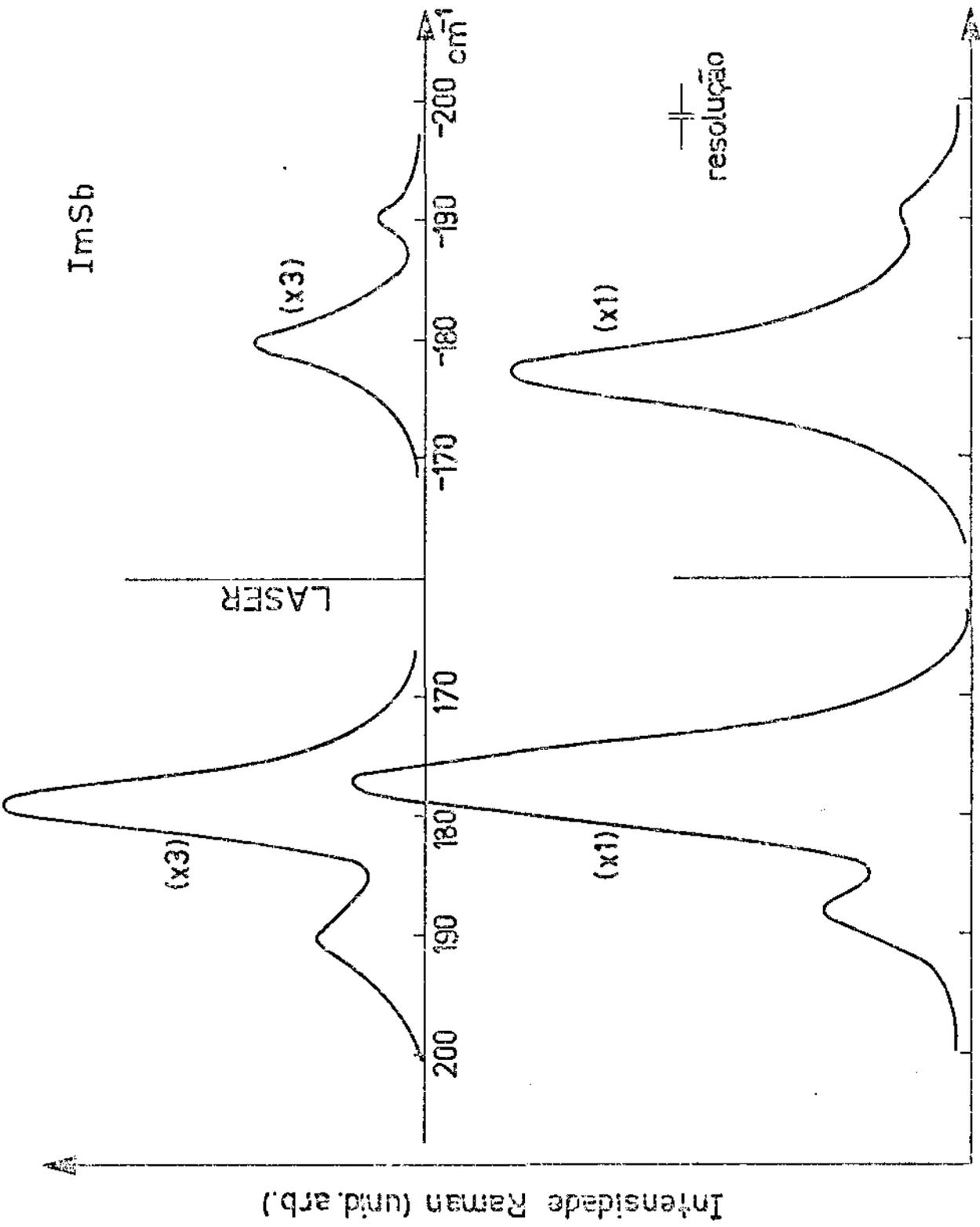


Fig:4.5

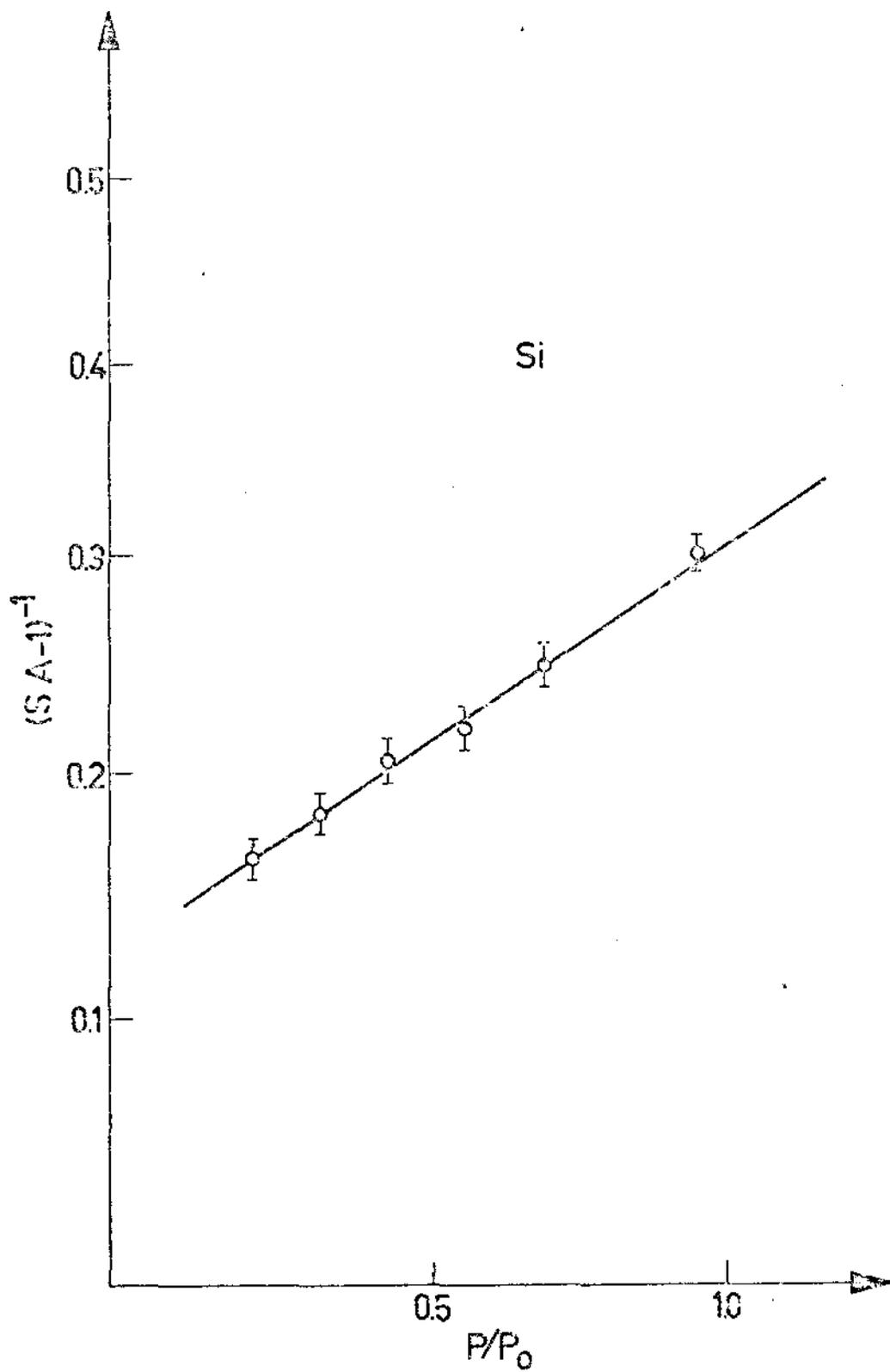


Fig: 4.6

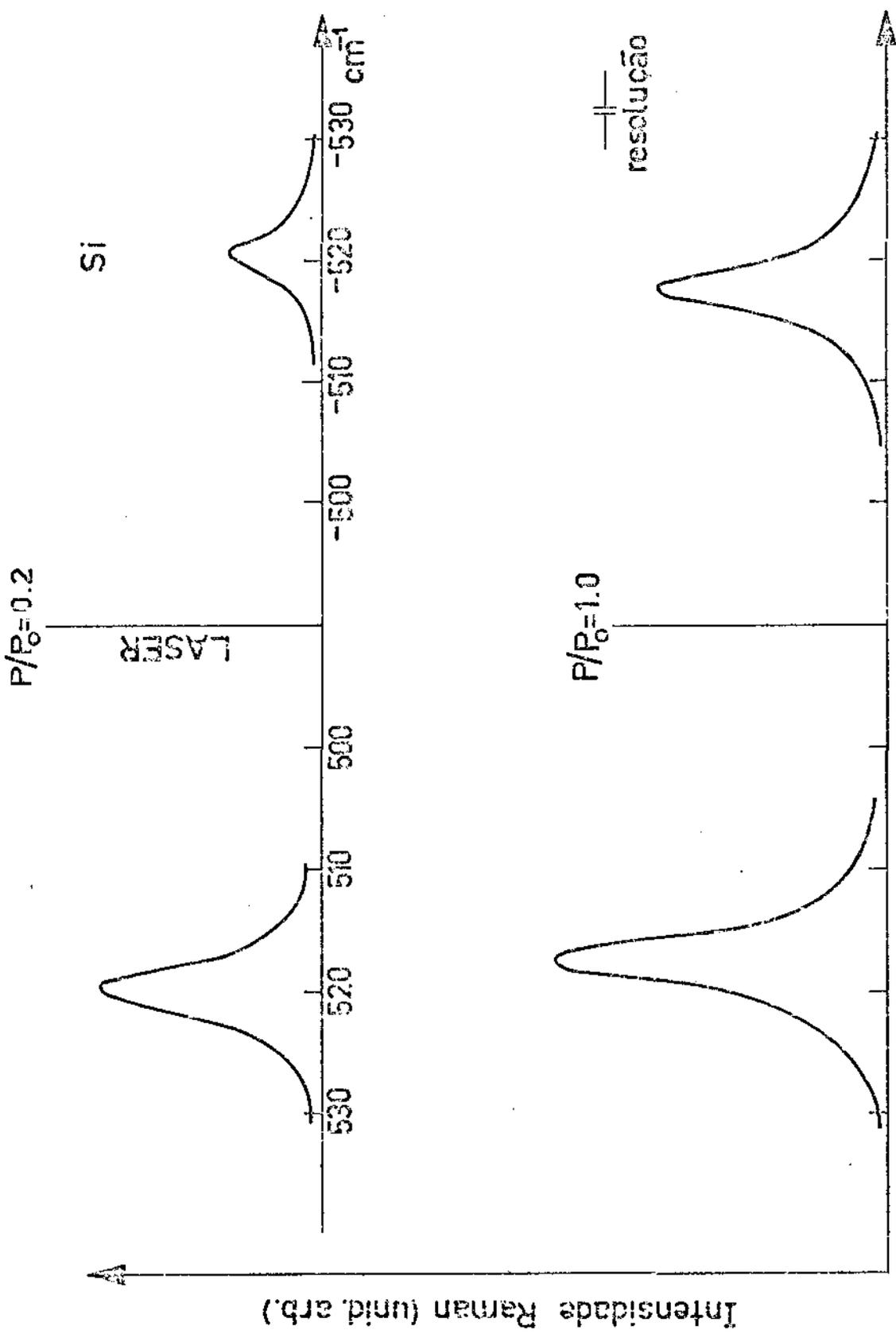


fig.: 4.7

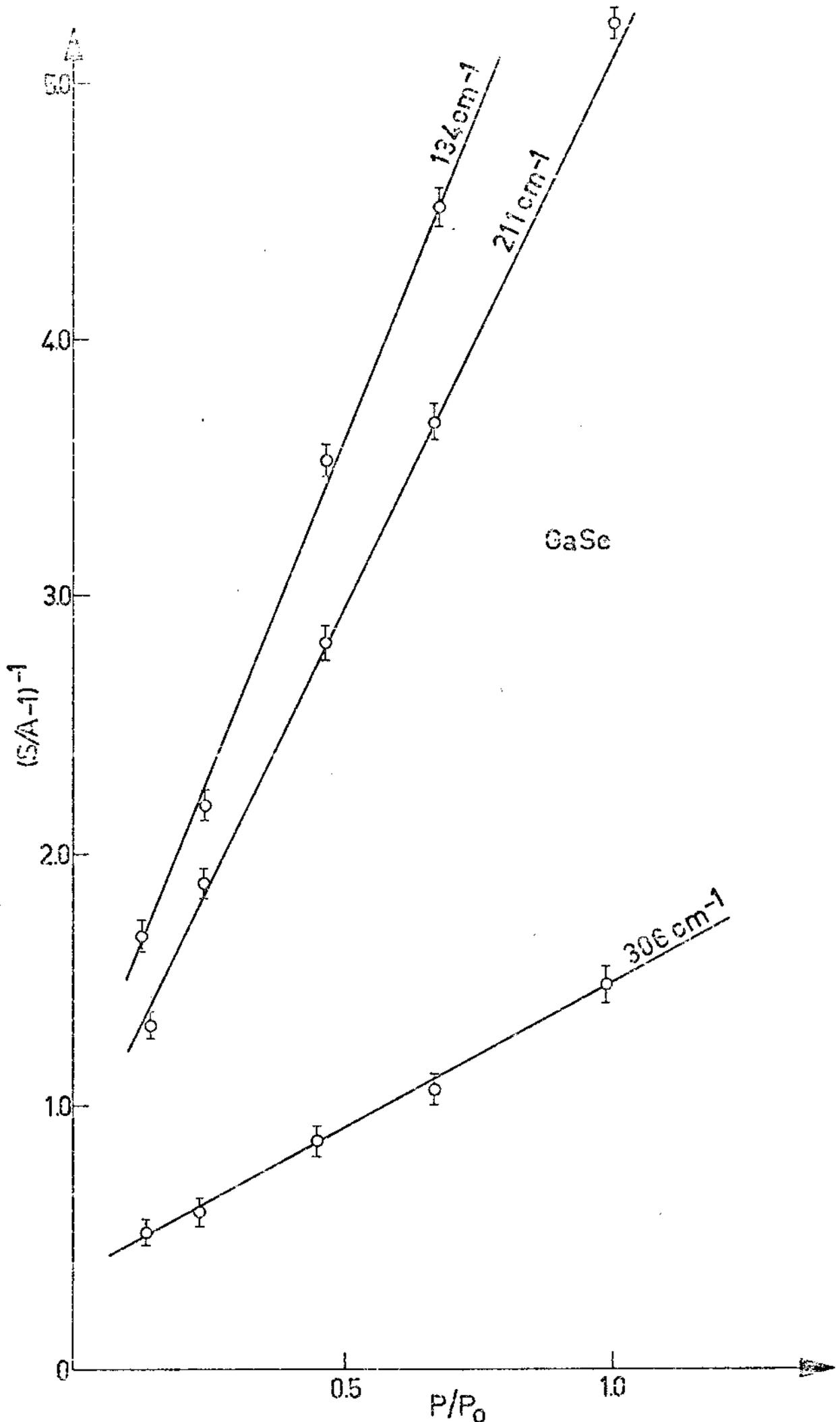


Fig:4.8

resolução

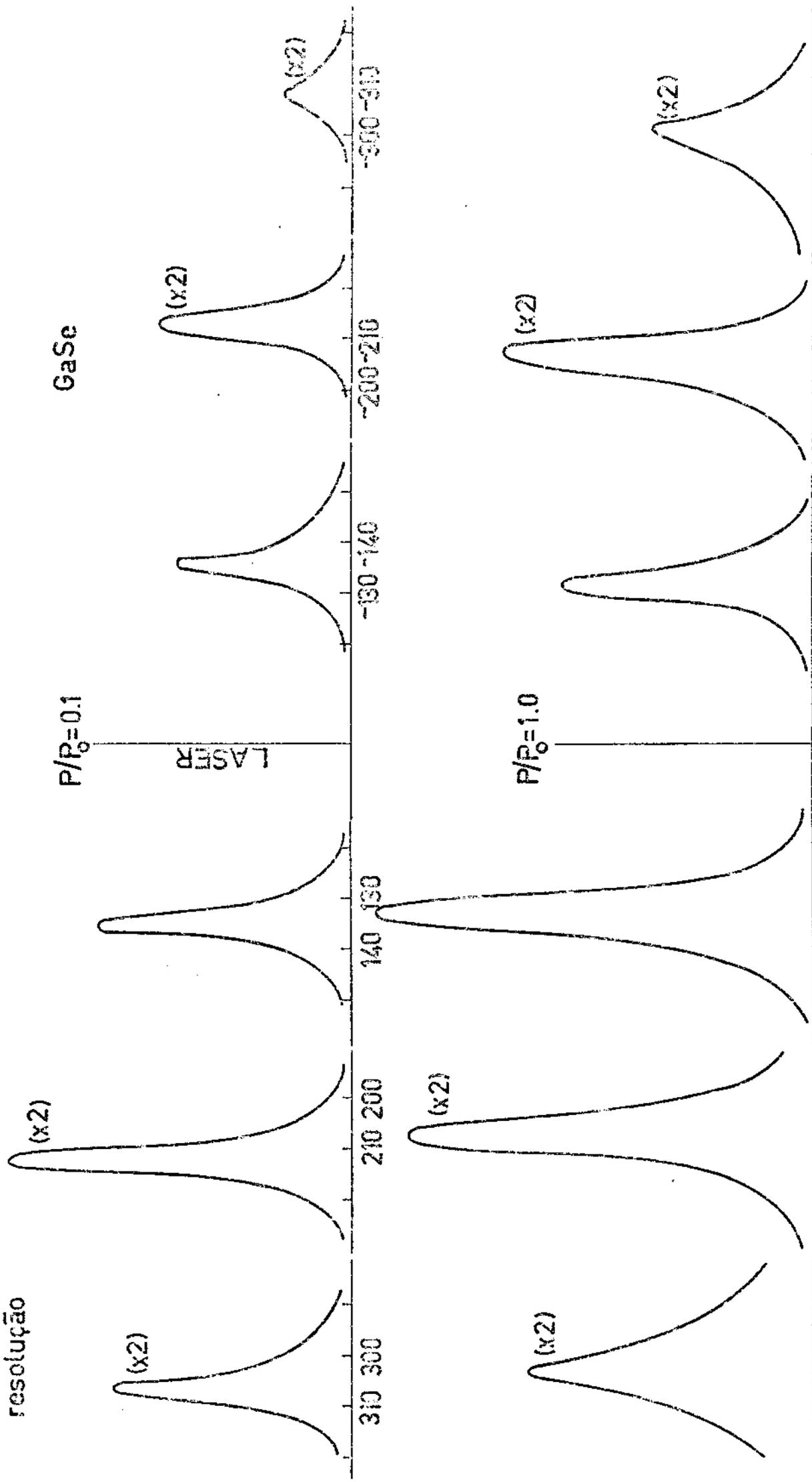


Fig: 4.9

Cristal	Max.Temp. fonon( $^{\circ}$ K)	Max.fonon shift( $\text{cm}^{-1}$ )	Freq.dos fonons( $\text{cm}^{-1}$ )	Largura linha fonon ( $\text{cm}^{-1}$ )	
				Pot.min.	Pot.max.
GaAs	580	2.0	290(L0)	6.0	7.0
	410	2.5	267(T0)	3.5	4.0
Si	480	1.3	520	4.3	4.7
InSb	630	2.0	179(T0)	7.0	8.0
	630	3.0	190(L0)	7.5	8.5
GaSe	1.350	1.0	134	6.0	8.0
	1.570	5.0	211	7.0	10.0
	880	5.0	306	7.0	12.0

TABELA 4.1

#### 4.2.2) FONONS QUENTES E TEMPO DE VIDA DE FONONS EM GaAs

Nessa seção apresentaremos essencialmente nossos resultados de estudo de tempo de vida de fonons, em superfícies de GaAs<sup>(7)</sup>, usando a técnica de distribuições não equilibradas de fonons óticos.

Resultados obtidos para diferentes amostras de CdS<sup>(10)</sup> mostraram que, quando a energia dos fotons incidentes,  $\hbar\omega_i$ , é maior que a energia do "gap" do material,  $\hbar\omega_g$ , e, portanto a penetração da luz no cristal é muito reduzida, condições da superfície se tornam bastante críticas para espalhamento de luz. Isto levanta uma questão muito importante de ser respondida, principalmente em nosso caso, em que os espectros analisados foram obtidos com penetração da luz da ordem de microns na amostra. Ou seja, as larguras de linha Raman continuam a ser determinadas pelo tempo de vida dos fonons em espalhamento na superfície? Essa técnica tem se tornado cada vez mais importante no estudo de semicondutores de "gaps" pequenos, metais e outros materiais opacos à luz visível.

Para responder a essa questão nós fizemos uma análise detalhada do tempo de vida de fonons quentes foto-excitados para quatro amostras diferentes de GaAs.

Medidas preliminares feitas para a seleção das amostras indicaram que as linhas Raman não eram perfeitamente Lorentzianas, mas mostravam assimetrias, para mostras submetidas a polimento mecânico ou químico da superfície. Enquanto que amostras epitaxiais ou superfícies clivadas exibiam linhas Raman perfeitamente Lorentzianas. Um exemplo é mostrado para a linha LO na Fig. 4.10.

Dessa forma, os resultados apresentados aqui foram obtidos usando cristais que exibiam boas Lorentzianas.

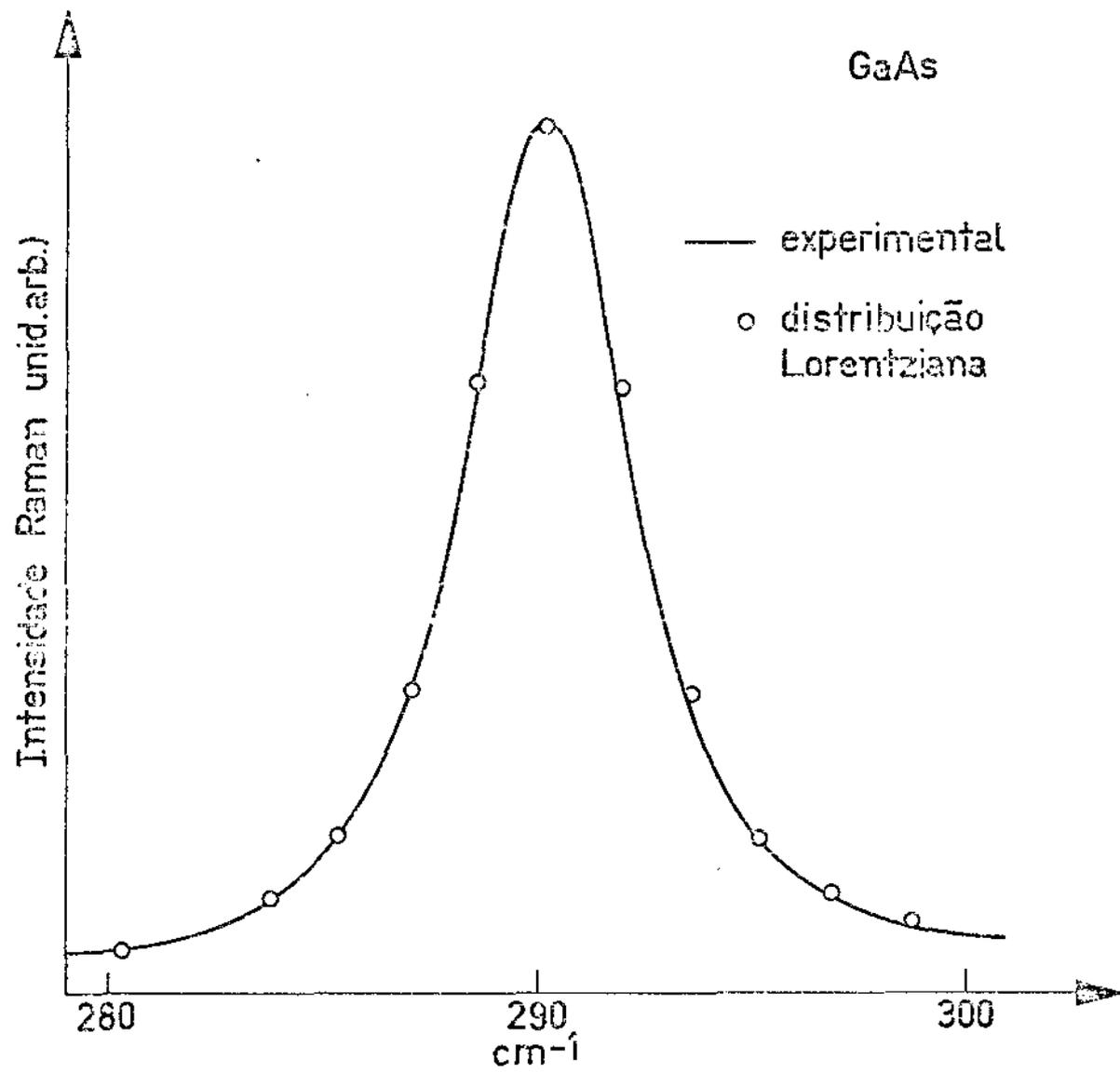


Fig:4.10

A teoria apresentada no Capítulo III, indica um meio simples de se obter  $\tau$ , o tempo de vida dos fonons através da criação de distribuições não equilibradas, medindo-se a inclinação da reta, que é dada por  $\tau/\beta$  (eq.3.11). Se o mecanismo de acoplamento eletron-fonon e os cálculos feitos naquele capítulo são corretos, um único valor de  $\beta$  deve ser obtido para diferentes amostras do mesmo material, admitindo-se que o volume ativo de espalhamento "Ad" permaneça constante.

As figuras a seguir são resultados de medidas para as quatro amostras de GaAs selecionadas. Para maior clareza os dados experimentais serão analisados e discutidos na parte final.

A tabela 4.2 resume os dados globais para esses cristais.

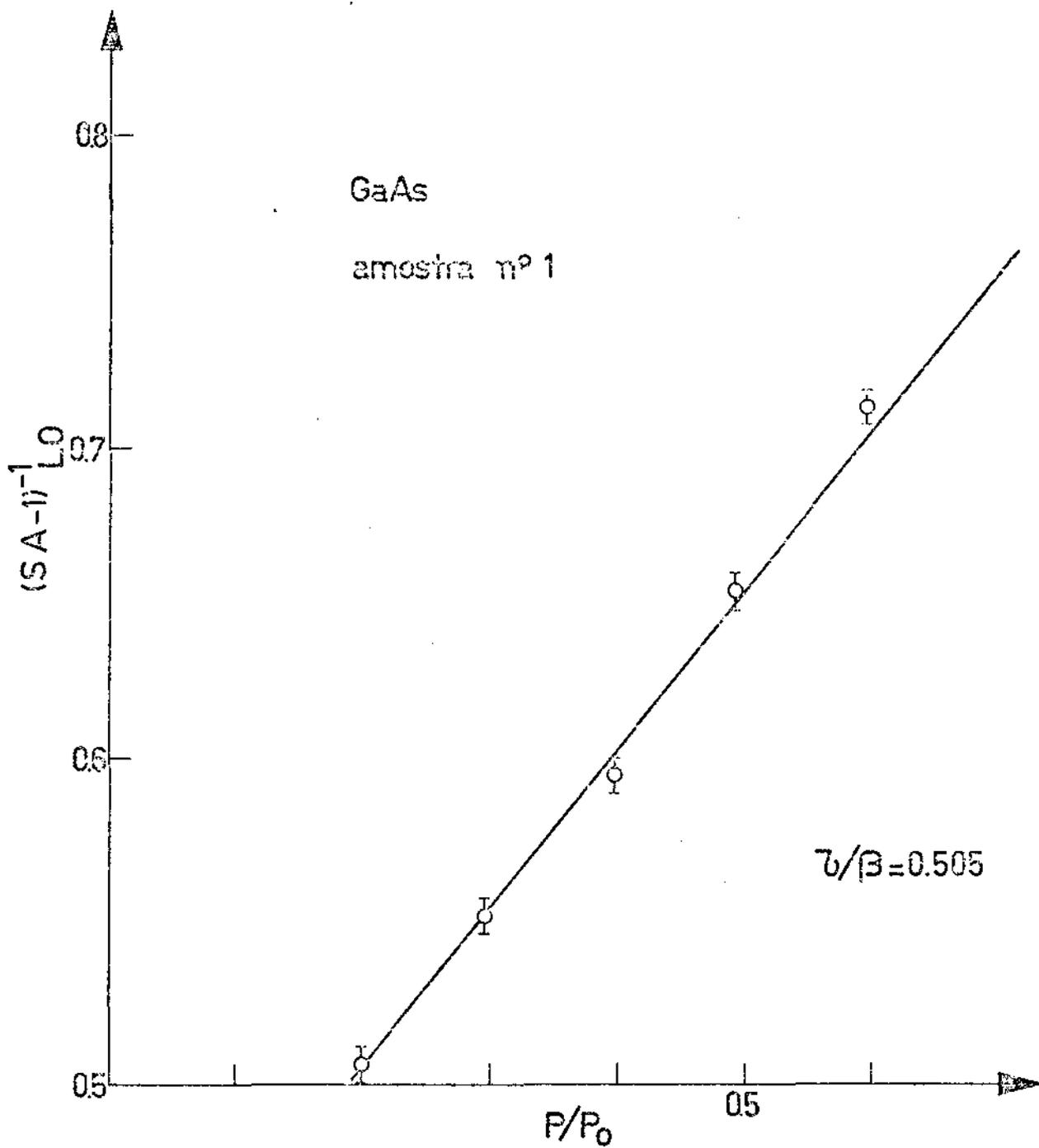


Fig:4.11

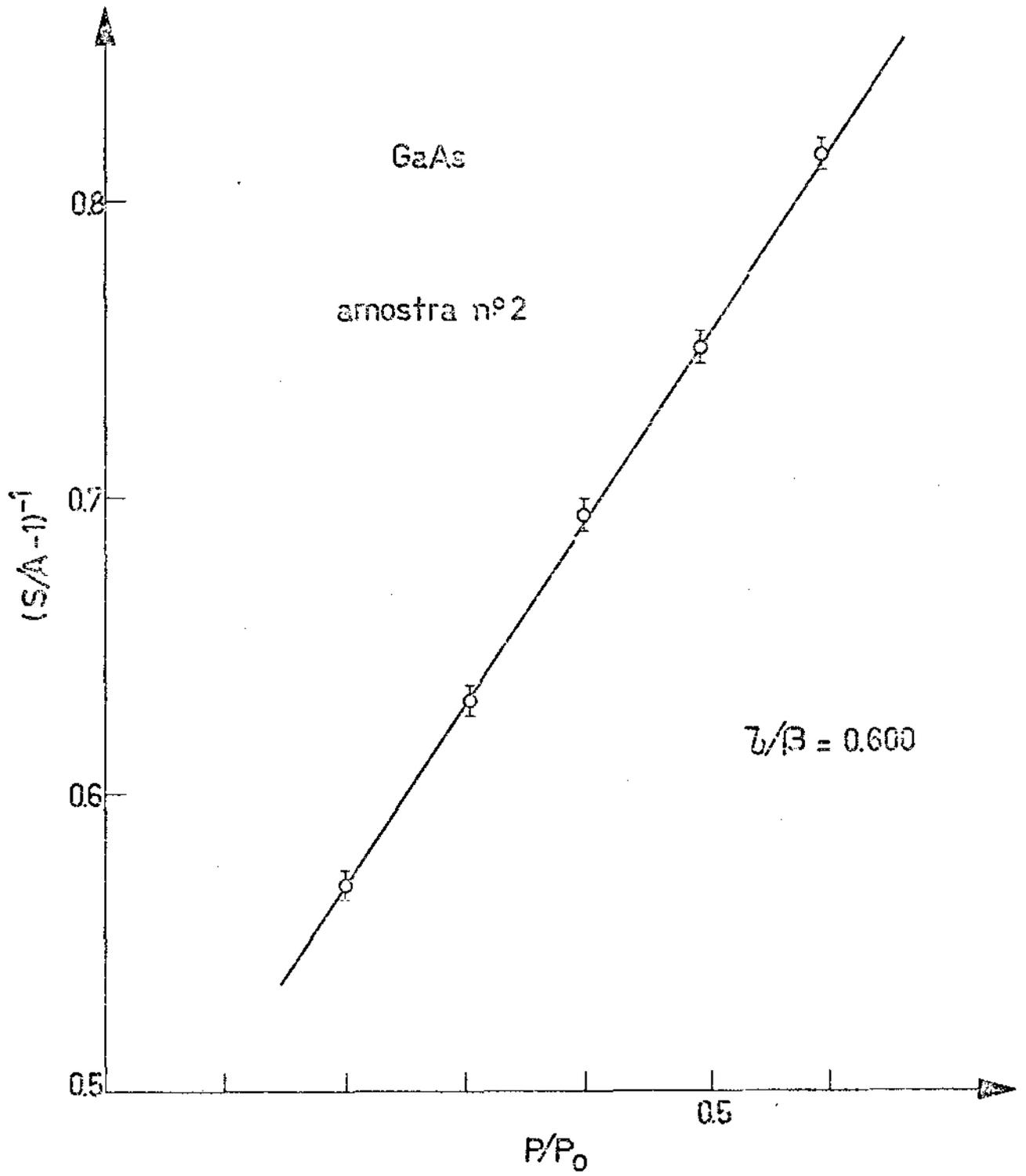


Fig: 4.12

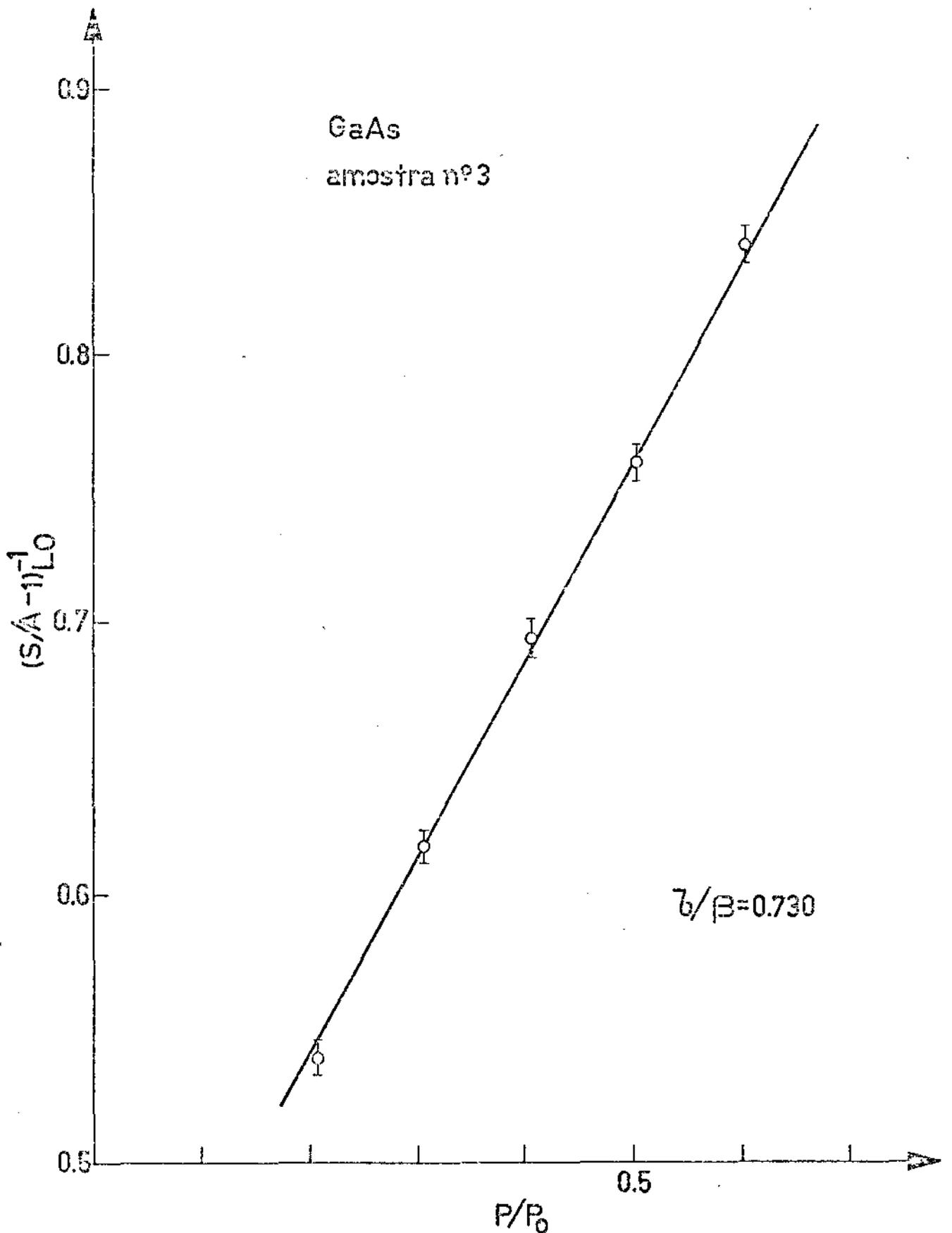


Fig:4.13

GaAs  
amostra nº 4

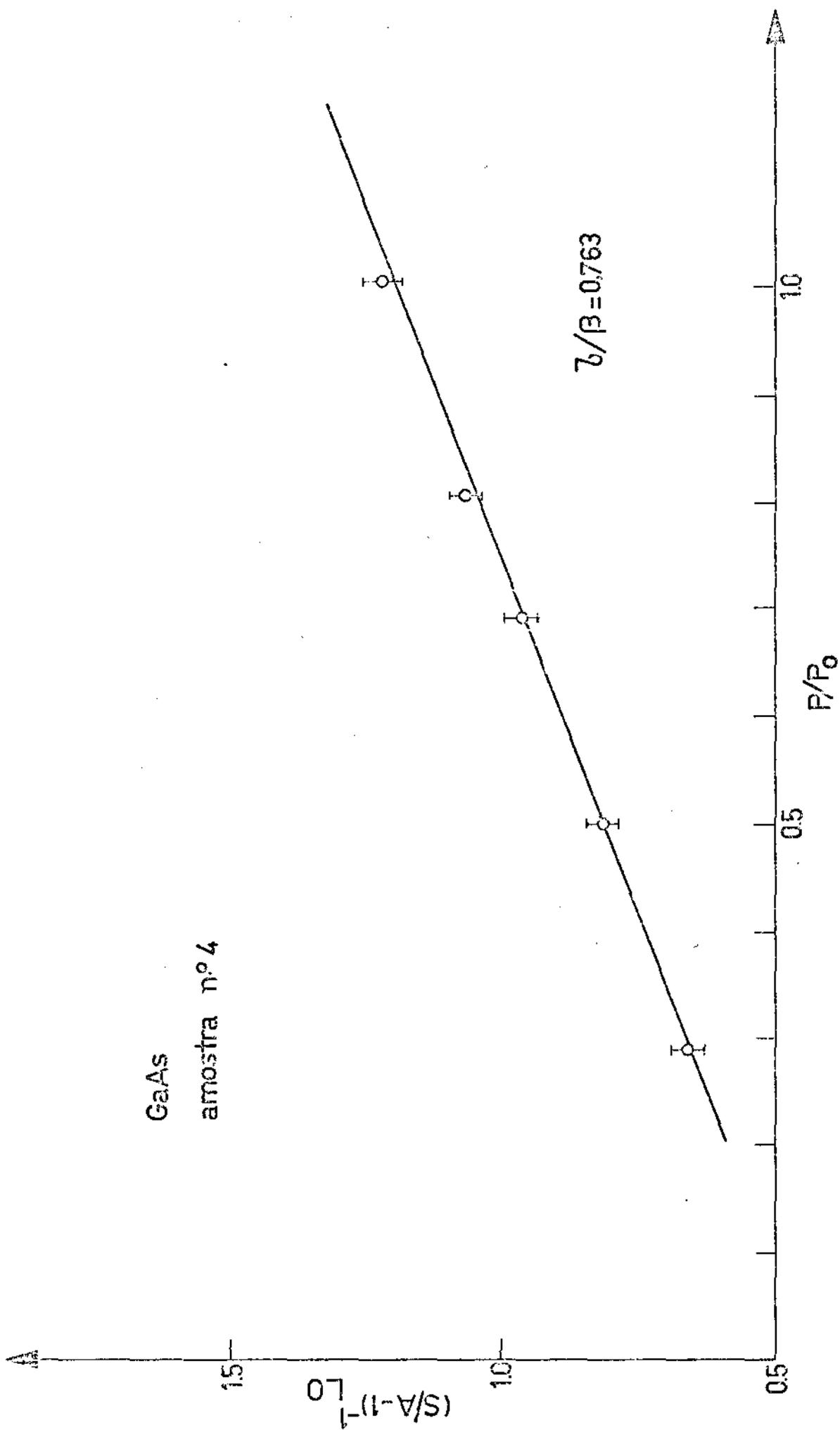


Fig:4.14

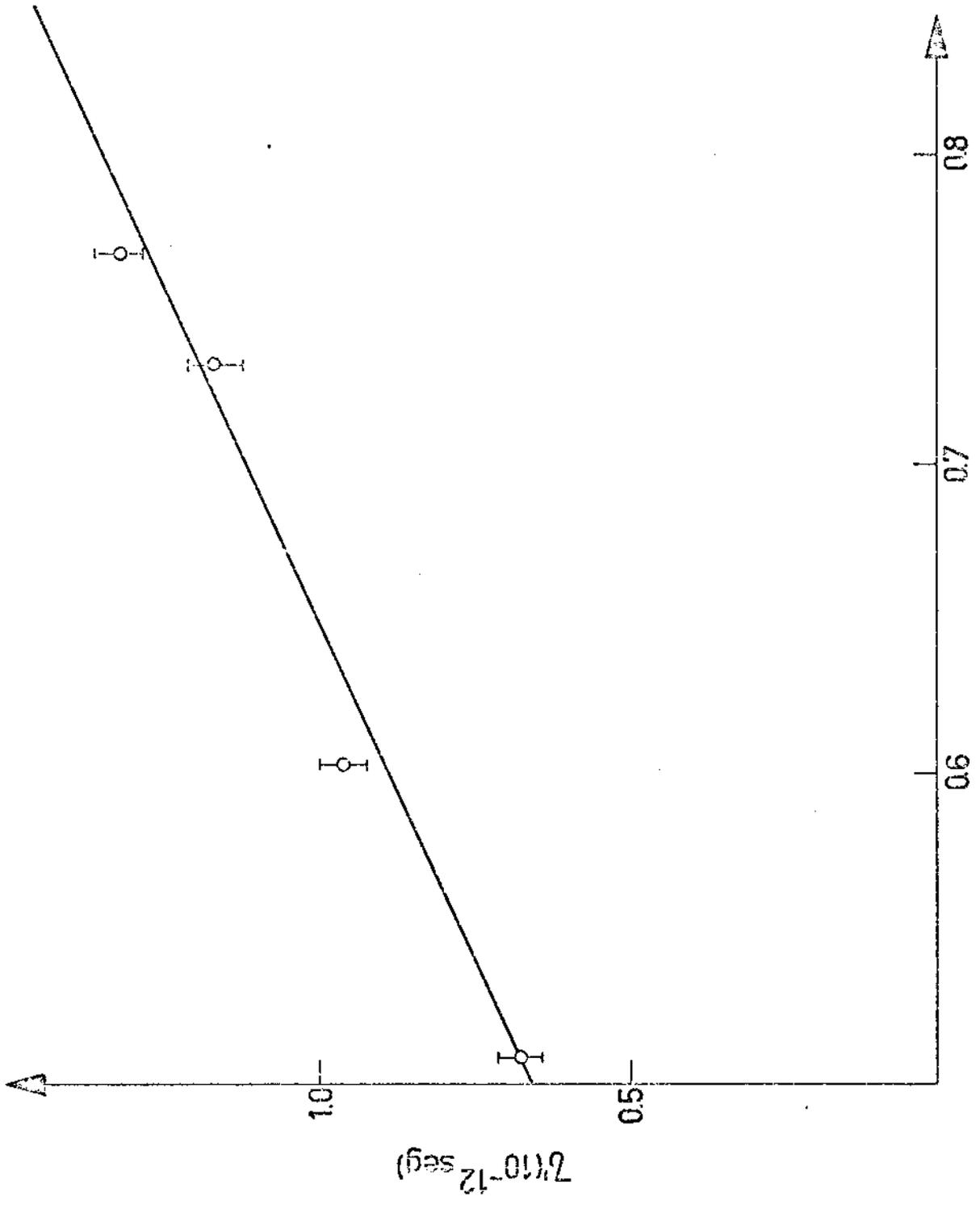


Fig:4.15

Amostra de GaAs	( $\tau/\beta$ )	largura de linha ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau' \times 10^{12}$ seg
1	0.505	8.0	0.665
2	0.600	5.5	0.965
3	0.730	4.5	1.18
4	0.763	4.0	1.33

TABELA 4.2

Voltando à questão formulada no início dessa seção, isto é, se a largura de linha dos fonons excitados na superfície é determinada pelo tempo de vida dos fonons ou não, observamos que o simples fato de a largura de linha mudar de uma amostra para outra, exclui casos triviais de largura de linha determinada por anisotropia ou dispersão. Restam apenas dois mecanismos básicos que determinam a largura de linha. Um alargamento não homogêneo ("inhomogeneous broadening") pode ocorrer devido ao fato da área finita da superfície do semiconductor, onde se focaliza o feixe do laser, poder incluir pequenas regiões onde, devido a tensões superficiais e outros defeitos, podem determinar fonons de frequências ligeiramente diferentes. Neste caso, o perfil da linha Raman é o resultado da convolução de todas essas linhas de frequências próximas, que pode ser caracterizado por tempo de vida diferente daquele de um único fonon. O que provavelmente ocorre para superfícies polidas ou atacadas quimicamente. A única possibilidade que resta é que as condições de superfície sejam tais que determinarão um único fonon, e portanto um único tempo de vida. Nesse caso seu perfil de linha Raman será uma Lorentziana.

A Fig. 4.10, que é um exemplo de Lorentzianas obtidas em nossas medidas, confirma a última especulação. Assim, podemos afirmar que, para linhas Raman de primeira ordem observadas, as larguras de linha são determinadas pelo tempo de vida dos fonons e que este, por sua vez, é limitado pelas condições da superfície; com as devidas ressalvas quanto a obtenção dessas superfícies (clivadas e epitaxiais), o que concorda com os resultados mencionados para o CdS.

Os valores de  $\tau'$ , o tempo de vida de fonons determinados

através da largura da linha Raman (ver tabela 4.2) são comparados com os valores de  $\tau/\beta$  obtidos através das inclinações das retas - das figuras 4.11 a 4.14, no gráfico 4.15, mostrando claramente - que um único valor de  $\beta$  existe para as quatro amostras usadas de GaAs. O que suporta fortemente as hipóteses usadas no modelo teórico. O valor de  $\beta$  calculado é  $3 \times 10^{-12}$  seg, o que está em perfeito acordo com o estimado na referência<sup>(3)</sup>. Com este valor de  $\beta$  determina-se o volume ativo do cristal que é de  $3,3 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>, o que também está em concordância com o valor previamente estimado.

Note-se que o fato de  $\tau$  e  $\tau'$  serem proporcionais (com fator de proporcionalidade  $\beta$ ) confirma a hipótese de o tempo de vida dos fonons não ser alterado pela presença da distribuição de fonons não equilibrada termicamente com a rede cristalina.

#### 4.2.3) EFEITOS DE TEMPERATURA DA REDE SOBRE AS DISTRIBUIÇÕES DE FONONS

Como confirmação final de que as temperaturas de fonons óticos medidas na seção (4.2.1) são realmente distintas da temperatura da rede, isto é, que aquelas temperaturas são relativas às correspondentes distribuições de fonons examinadas, fizemos medidas de largura de linha e variação da posição das linhas Raman com a temperatura do cristal.

Para essa série de medidas, projetamos e construímos um pequeno forno, com acessos óticos, de paredes metálicas duplas, com uma espessa camada de amianto em po entre elas para se conseguir estabilização da temperatura. A amostra era montada em um pequeno-bloco de cobre, juntamente com um termo-par para as leituras de temperatura. Usando um pequeno variac, a temperatura desejada era conseguida aumentando-se a voltagem de alimentação do forno. Dessa maneira o erro na medida da temperatura da amostra pode ser avaliada como sendo de 2<sup>o</sup>K.

Uma vez fixada a temperatura do forno, fazíamos várias medidas (3 a 4) da posição da linha Raman, sempre com as precauções-comentadas na seção (4.2), quanto a tomada de espectros. A potência incidente foi reduzida para cerca de 100mw, a fim de se evitar aquecimento dos fonons e do local onde se focalizava o laser deixando, desse modo, com a rede cristalina toda a responsabilidade dos efeitos que se queria observar.

A medida da largura de linha, juntamente com o deslocamento do pico Raman, exigiu o uso de aberturas de fenda inferiores a 100 microns, para uma boa resolução do espectro. Isto aliado a baixa potência incidente usada e espalhamento nas janelas do forno, tornaram as medidas não muito triviais. Para temperaturas superiores

a 300<sup>o</sup>C essas condições tornaram-se tão críticas, que dados nessa região não foram incluídos nos gráficos, por serem afetados por erros demasiadamente grandes.

O arranjo experimental foi exatamente o mesmo mostrado no diagrama de bloco da Fig. 4.1 . Um multímetro digital (Keithley , modelo 160) foi usado na leitura das temperaturas do forno, e consequentemente do cristal.

As figuras que se seguem são os resultados de nossas medidas utilizando o forno para aumentar a temperatura da rede cristalina.

A tabela 4.3 mostra uma comparação das temperaturas alcançadas pelos fonons óticos com as respectivas temperaturas da rede cristalina, para a potência máxima de excitação.

As temperaturas da rede cristalina obtidas durante os experimentos a altas excitações do laser incidente são agora obtidas - por comparação com resultados das experiências com as amostras no forno. Isto é, as larguras e mudanças de frequência ("shift") dos fonons são elas mesmas o termômetro para determinar-se a temperatura da rede cristalina, enquanto, a razão Stokes/anti-Stokes, determina unicamente as distribuições dos fonons óticos.

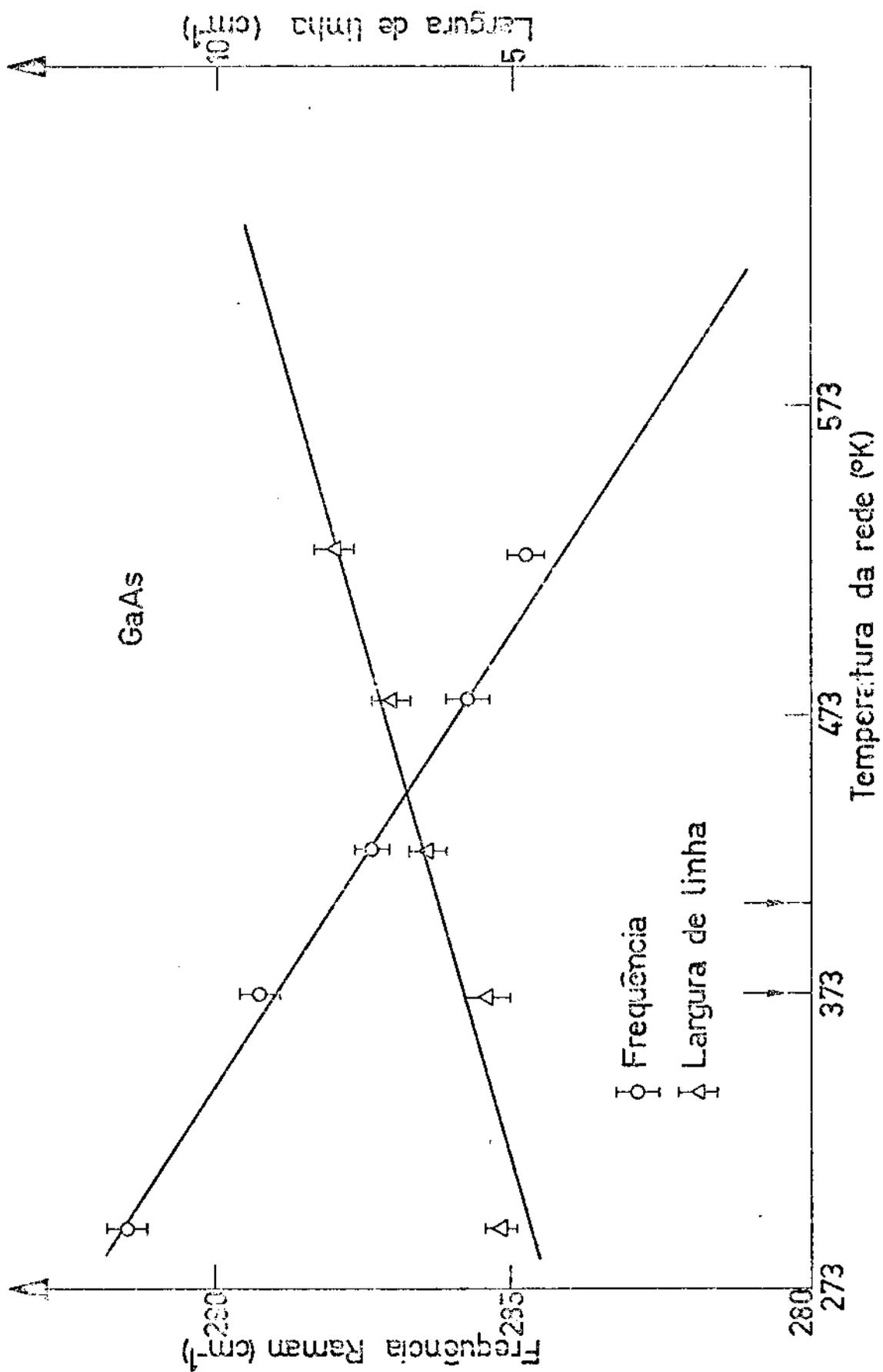


Fig:4.16

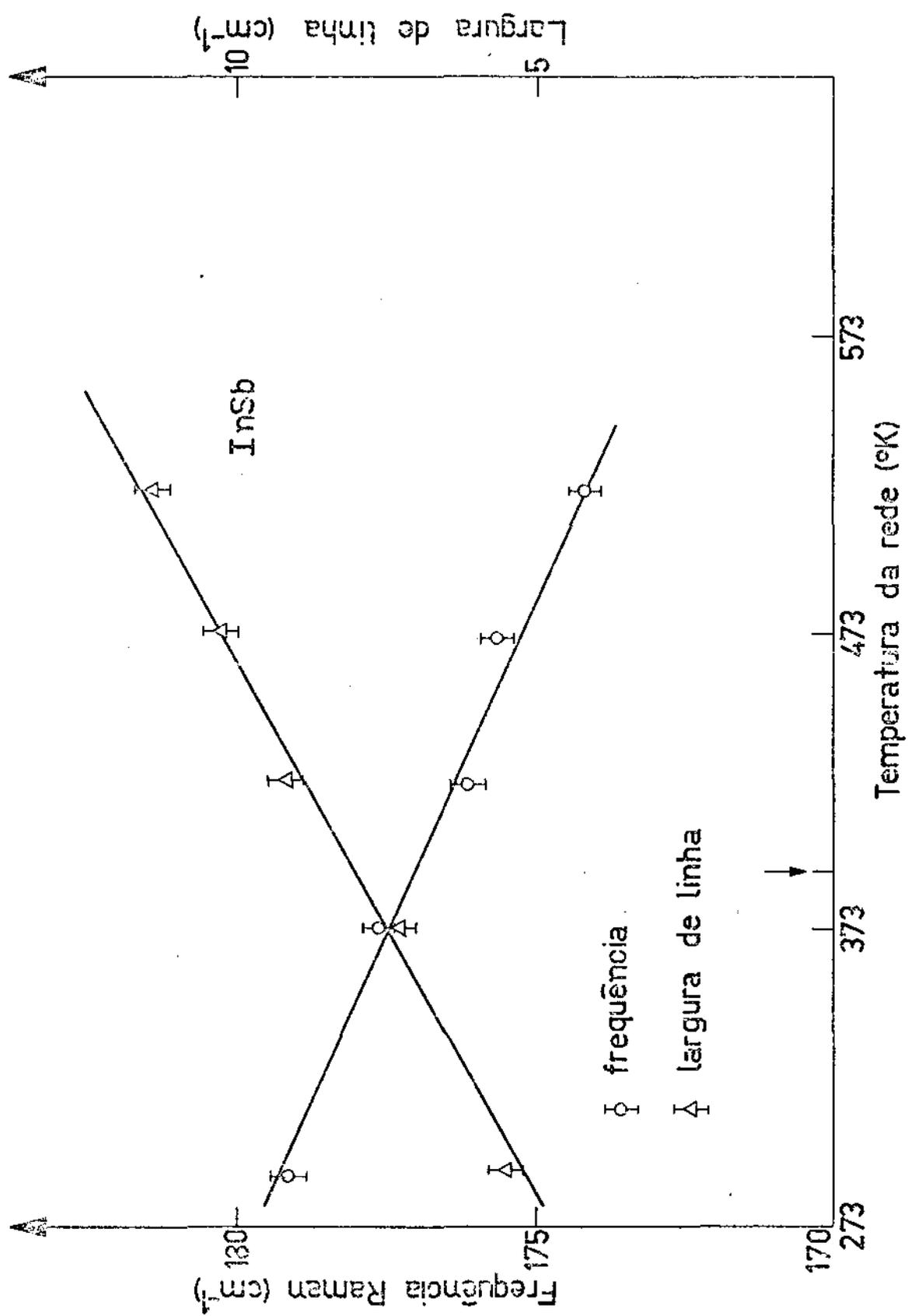


Fig. 4.17

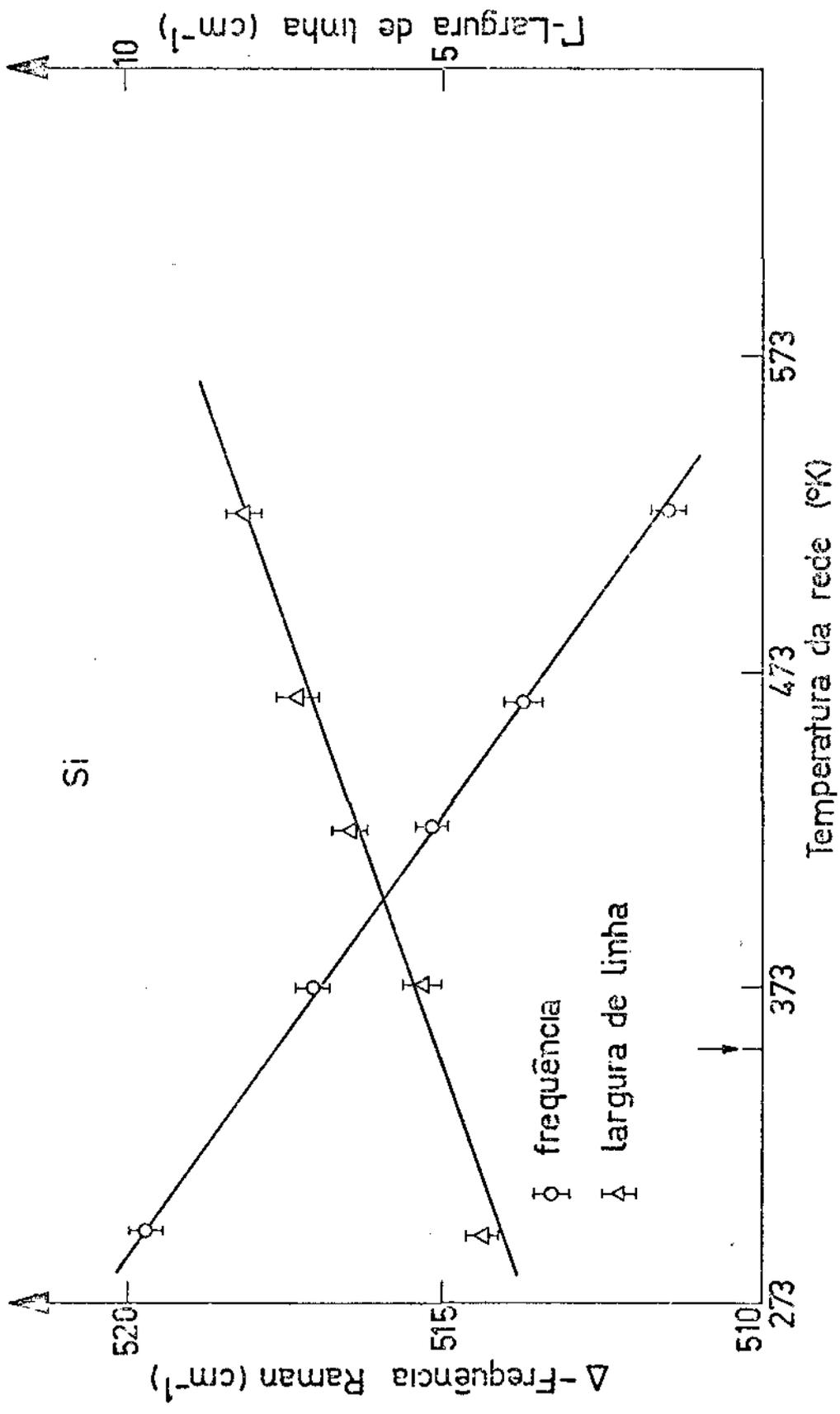


Fig:4.18

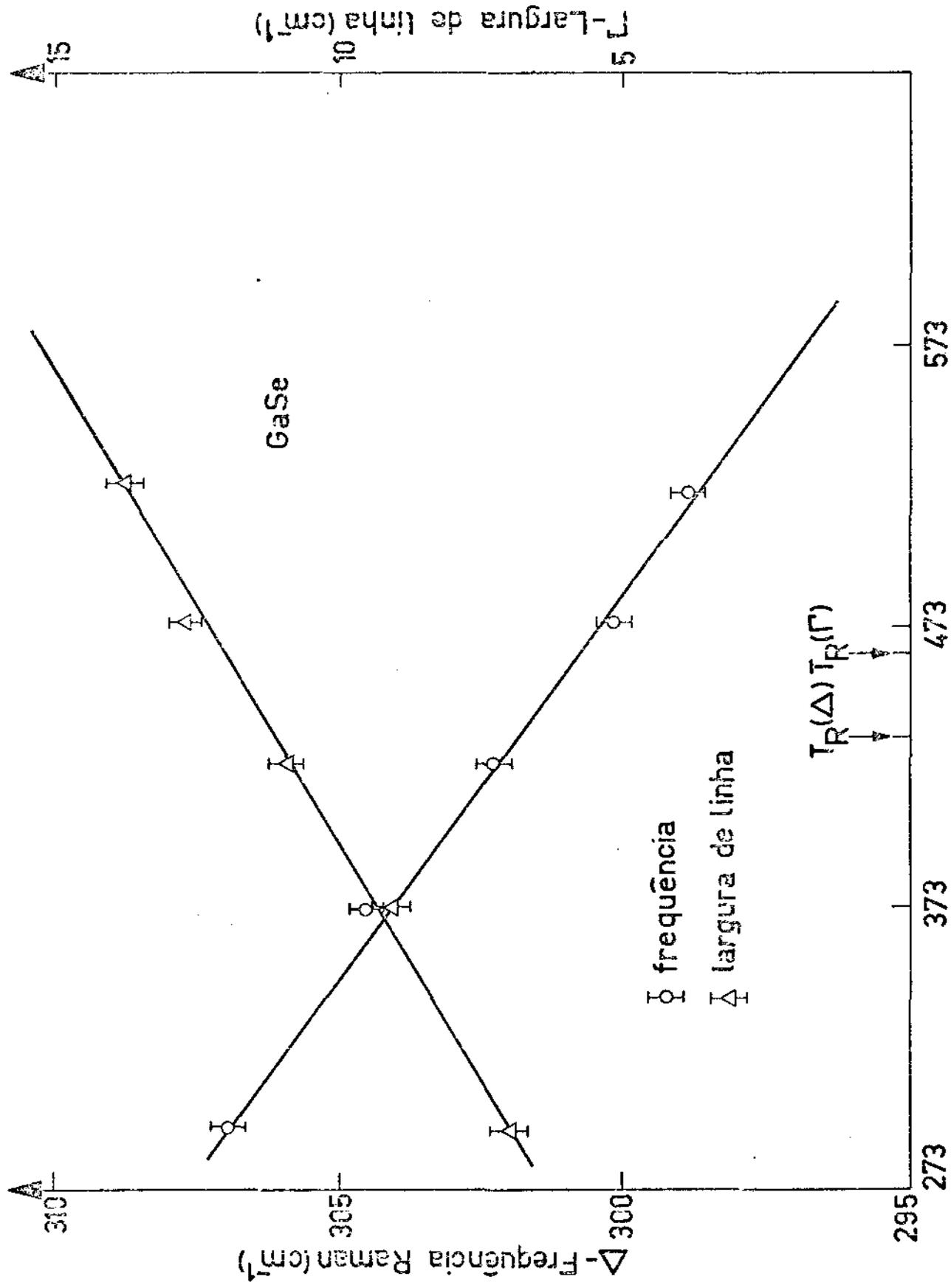


Fig. 4.19

Temperatura da rede (°K)

Δ-Freqüência Raman (cm⁻¹)

Γ-Largura de linha (cm⁻¹)

GaSe

○ frequência

△ largura de linha

$T_R(\Delta) T_R(\Gamma)$

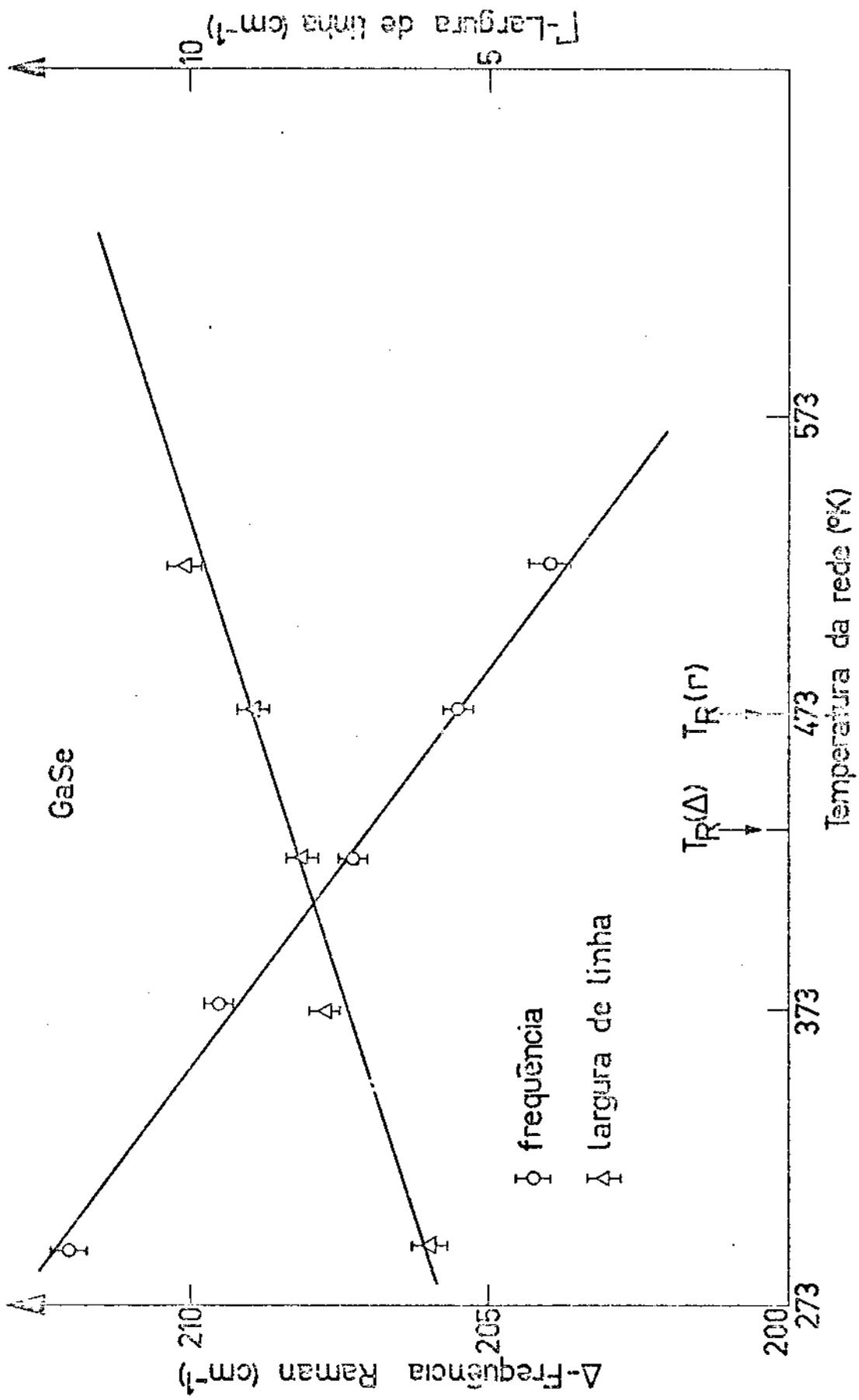


FIG.4.20

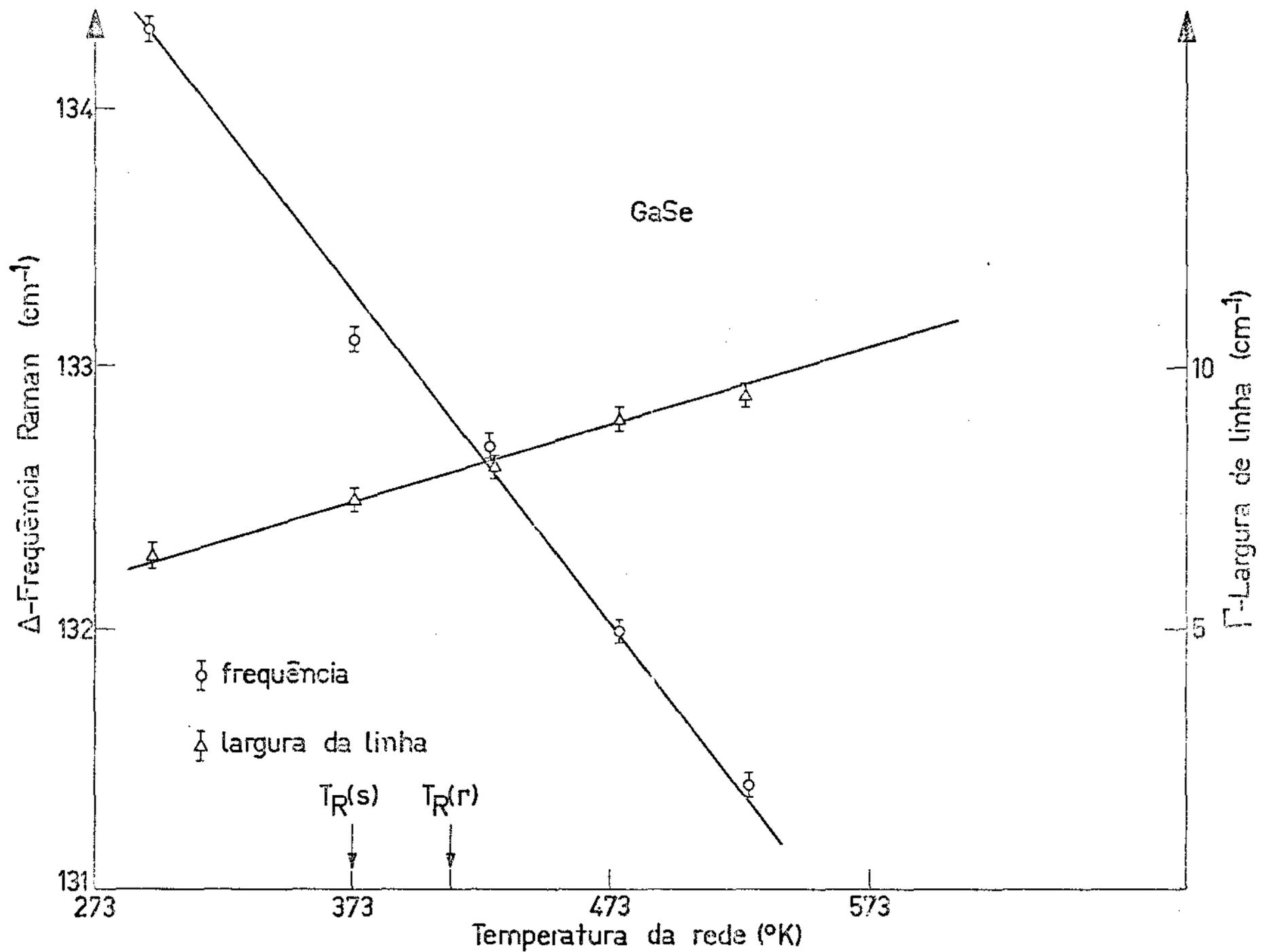


Fig.4.21

Cristal	frequência fonon ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max. Temperatura dos fonons ( $^{\circ}\text{K}$ )	Max. Temperatura da rede ( $^{\circ}\text{K}$ )
GaAs	267(TO)	410	400
	290(LO)	580	400
InSb	179(TO)	630	400
	190(LO)	630	400
Si	520	480	350
GaSe	134	1 350	420
	211	1 570	470
	306	880	470

TABELA 4.3

Chamamos a atenção para o comportamento linear da largura de linha e do deslocamento de frequência com a temperatura. K. - Park<sup>(11)</sup>, introduzindo termos não harmônicos em K no potencial - que descreve a rede cristalina, mostrou que um fonon ótico pode - interagir com outros modos na rede, principalmente através de - termos não harmônicos cúbicos em K , decaindo em dois fonons acús - ticos de vetor de onda opostos. Dessa forma contribuindo para que a largura de linha e o deslocamento em frequência sejam lineares - com a temperatura. Nossos resultados confirmaram os dados de Chang e co-autores<sup>(12)</sup>, obtidos para GaAs, em experimentos onde o espal - hamento Raman se dava no interior do semiconductor e não na superfí - cie , como em nosso caso.

A seta nos gráficos dessa seção indica a temperatura da re - de cristalina, determinada usando-se os deslocamentos de frequên - cia e larguras de linha medidas para a maior potência incidente , quando das medidas de fonons quentes nos mesmos cristais (ver tabe - la 4.1). Dessa forma, utilizamos esses gráficos para monitorar a - temperatura da rede cristalina.

O pequeno desvio entre temperaturas medidas pela largura e deslocamento de frequência observado para os casos do GaSe e GaAs - é possivelmente devido a imprecisão nas leituras de frequência e largura da linha.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Discutiremos nesse capítulo os dados experimentais apresentados nas seções do capítulo anterior. Para maior clareza discutiremos cada semiconductor separadamente.

#### GaAs

A Fig. 4.2 mostra efeitos de fonons quentes bastante acentuados para vibrações longitudinais e um pequeno aquecimento dos fonons transversais, que pode ser explicado por aquecimento local da rede. Cálculos de temperatura para o fonon TO indicam a mesma ordem de grandeza que a temperatura da rede, isto é,  $400^{\circ}\text{K}$  (ver Fig. 4.16), para a potência máxima do laser. Enquanto que para fonons LO a temperatura dos fonons atinge  $580^{\circ}\text{K}$  e a da rede  $400^{\circ}\text{K}$ , nas mesmas condições de potência que para o fonon transversal. Isto mostra, claramente, que há indução de distribuição não equilibrada de fonons LO.

A tabela 4.1 dá as larguras de linha Raman dos fonons LO e TO para as potências máxima e mínima de excitação. O fato de as larguras de linha para os dois fonons serem aproximadamente constantes com a intensidade de excitação, indica que os tempos de vida dos fonons não variam com a indução de populações não equilibradas. Isto era implícito nas hipóteses do modelo teórico que apresentamos no Capítulo III, e também verificado experimentalmente na seção (4.2.2). No caso do GaAs vê-se que a largura de linha do fonon LO é aproximadamente o dobro da do fonon TO. Como foi confirmado na seção (4.2.2) essas larguras de linha são determinadas pelo-

tempo de vida dos fonons. Portanto, o tempo de vida do fonon TO deve ser aproximadamente o dobro daquele do fonon LO. Já sabemos que a população não equilibrada de fonons é proporcional ao tempo de vida dos fonons e à razão de geração de fonons, num dado volume do espaço dos Ks (equação 3.1). Desse modo podemos concluir que a razão de geração de fonons TO é desprezível, comparada com a mesma razão de geração para o fonon LO. Esse resultado é bastante interessante porque fonons LO e TO têm o mesmo mecanismo básico de acoplamento com os eletrons através do potencial de deformação da rede cristalina. Um mecanismo adicional, a interação de Fröhlich, existe somente para os fonons LO.

Assim, podemos afirmar que, para o GaAs, o termo de Fröhlich é tão dominante, em relação ao potencial de deformação, que todos os portadores energéticos nas bandas permitidas se relaxam somente através da emissão de fonons LO. A população de fonons TO permanece em equilíbrio térmico com a rede.

Nossos resultados confirmam completamente os obtidos por Leite e Colaboradores<sup>(3)</sup>; incluímos o GaAs em nossas medidas para comparação com os outros semicondutores estudados.

## SILÍCIO

Os resultados para o GaAs poderiam nos levar a conclusão de que o acoplamento eletron-fonon devido ao mecanismo de potencial de deformação é bastante ineficiente para a relaxação de portadores energéticos. Com isto em mente, examinamos o Si, que é um semicondutor não polar, e portanto, não apresenta desdobramento dos fonons em TO e LO. Mas sabemos que é exatamente o termo de Fröhlich o responsável por este desdobramento de frequência em transversais e longitudinais. Assim, o Si não apresenta o termo de acoplamento devido ao campo elétrico macroscópico associado ao fonon LO, sendo, portanto, ideal para se verificar se realmente o termo devido ao potencial de deformação é ou não eficiente para a relaxação de portadores energéticos.

A Fig. 4.6, que representa medidas de população de fonons em Si, mostra claramente que há aquecimento dos fonons. A tabela 4.3 nos dá a máxima temperatura dos fonons como sendo  $480^{\circ}\text{K}$ , em contraste com a da rede cristalina, de  $350^{\circ}\text{K}$ , medida através do deslocamento de frequência e largura de linha Raman (ver Fig. 4.18) para a potência máxima usada na medida de fonons quentes.

Esses dados nos indicam que o termo de acoplamento eletron-fonon devido ao potencial de deformação, ao contrário do encontrado para o GaAs, é bastante eficiente, no caso do Si, para a relaxação dos portadores energéticos.

Somente quando o termo de Fröhlich for fortemente dominante é que os portadores energéticos se relaxam preferencialmente através da emissão de fonons longitudinais. Esse provavelmente é o estado de coisas encontrado no GaAs, o que é evidenciado pela grande separação LO-TO (ver Fig. 4.3).

## InSb

Os cristais anteriores representavam casos extremos, relativos à interação de Fröhlich. Examinamos o InSb por apresentar um desdobramento de frequência dos fonons em LO-TO, porém bem menor que aquele do GaAs (ver Fig. 4.5). Desse modo, o InSb deve representar um caso intermediário, para o qual a interação de Fröhlich não deve ser tão dominante em relação ao termo do potencial de deformação, como no caso do GaAs, sendo talvez possível de se ver aquecimento simultâneo dos fonons longitudinais e transversais.

Os resultados da Fig. 4.4 confirmam completamente nossas suposições, os eletrons não se acoplam simultaneamente com os fonons LO e TO mas ainda o fazem na mesma proporção. Devido à pequena separação dos fonons LO e TO, e a um inevitável aquecimento da rede para potências mais altas, não foi possível resolver completamente o fonon LO em relação ao fonon TO, muito mais intenso. Isto é mostrado na referida figura com o aumento das barras indicativas dos erros.

Os dados da tabela 4.1 mostram que as larguras de linha Raman são aproximadamente iguais para os fonons TO e LO (e consequentemente seus tempos de vida), e que ambos atingem a mesma temperatura de  $630^{\circ}\text{K}$ , para a excitação máxima. Assim, podemos concluir que as razões de geração de fonons LO e TO são aproximadamente iguais, resultando na mesma ordem de grandeza para os componentes de acoplamentos eletrón-fonon dos dois fonons, indicando assim que a contribuição da interação Fröhlich é pequena em comparação a contribuição devida ao potencial de deformação.

A temperatura da rede para a potência máxima mostrada no aquecimento dos fonons foi de  $400^{\circ}\text{K}$  (tabela 4.3). Medidas através

dos máximos deslocamentos de frequência e largura de linha, obtidos para os fonons quentes, usando as curvas de calibração da temperatura da rede (ver Fig. 4.17).

Esses resultados parecem também resolver uma velha controvérsia encontrada na literatura; Dickey e Larsen<sup>(12)</sup> concluíram de suas medidas que os fonons LO e TO se acoplam igualmente com os elétrons, no InSb. McCombe e Kaplan<sup>(13)</sup>, interpretando experimentos similares, concluíram que os elétrons se acoplam mais fortemente com os fonons LO. Posteriormente, McCombe, Wagner e Prinz<sup>(14)</sup> confirmaram essa conclusão. Nossos resultados suportam a interpretação de Dickey e Larsen, de que os elétrons em InSb se acoplam igualmente com os fonons LO e TO.

## GaSe

Examinamos o caso do GaSe porque medidas de dependência da condutividade com a temperatura<sup>(15)</sup> indicaram um forte acoplamento elétron-fonon. Além disso, nos parecia interessante incluir o GaSe para a completicidade e generalização da geração de fonons quentes para os diversos grupo de compostos semicondutores usualmente estudados; GaSe é um composto do grupo III-VI.

Nossas medidas confirmaram um acoplamento elétron-fonon realmente surpreendente. A tabela 4.3 indica temperaturas de 1570, 1350 e 880<sup>o</sup>K para as distribuições de fonons. Pela primeira vez se obtêm temperaturas de fonons óticos bem superiores a da fusão do cristal ( $\approx 1000^{\circ}\text{K}$ ). Usando a mesma técnica de monitorar a temperatura da rede para a potência máxima usada na obtenção dos fonons quentes encontramos a temperatura de 470<sup>o</sup>K para a rede (ver Fig. 4.19-4.21). Uma medida adicional de temperatura da rede através dos deslocamentos de frequência Raman medidos, foi feita, examinando dados sobre fotoluminescência intrínseca desse material, que é extremamente sensível à temperatura<sup>(16)</sup>, confirmando nossas medidas.

Infelizmente não pudemos identificar os fonons medidos, devido à pequena amostra disponível; medidas de fonons foram possíveis graças às grandes seções de choque para espalhamento Raman, talvez devido ao mesmo efeito de forte acoplamento elétron-fonon observado.

Dos resultados descritos para os quatro semicondutores examinados, podemos concluir que o processo de relaxação para portadores energéticos (energia da ordem de elétron-volts) se dá principalmente pela criação de fonons óticos. Isto é, o elétron decai de seu estado excitado emitindo uma cascata de fonons LO e TO (depen-

dendo do material), até se encontrar no fundo da banda de condução, onde processos de recombinação radiativa dominam o cenário.

A eficiência do mecanismo de acoplamento elétron-fonon via potencial de deformação foi demonstrada amplamente, para o caso do InSb e Silício, preenchendo nossas expectativas de estender a geração de fonons quentes através desse mecanismo de interação, e de compará-lo com aquele devido ao termo de Fröhlich.

Comprovada, também, foi a possibilidade de geração de fonons quentes através da foto-excitação dos portadores para diversas classes de compostos semicondutores, uma das idéias iniciais deste trabalho, mostrando a generalidade do fenômeno.

A foto-excitação dos portadores, aliada ao espalhamento Raman, mostrou-se uma técnica simples mas eficiente para o estudo de distribuições não equilibradas de fonons. Como já foi apontado, anteriormente, o termo  $(S/A-1)^{-1}$ , é proporcional à razão de geração de fonons e portanto, é uma medida do número de fonons numa dada distribuição não equilibrada termicamente com a rede. Isso pode ser tomado como base para uma formulação teórica mais detalhada, do que a apresentada neste trabalho. Nosso modelo não envolve parâmetros específicos para cada material examinado, sendo de caráter geral e quase que fenomenológico. Uma teoria mais completa deve ser formulada em termos do Hamiltoniano de interação elétron-fonon, o que nos daria informações mais completas sobre as constantes de acoplamento envolvidas no processo.

Chamamos, finalmente, a atenção quanto a completicidade das medidas feitas e aqui apresentadas. Os efeitos observados foram feitos examinando luz espalhada na superfície dos cristais, estudamos, então, os efeitos dessas superfícies, buscando também suporte experimental para o modelo teórico assumido. Medimos temperaturas de

distribuições de fonons não equilibradas—mostramos que essas temperaturas realmente correspondiam aos fonons óticos e não ao aquecimento do cristal pelo feixe de laser incidente; para tanto levantamos o comportamento térmico dos fonons, usando um forno para aquecer as amostras, e construímos curvas de calibração da temperatura da rede cristalina, em termos de deslocamentos de frequência e largura de linha dos fonons examinados na parte anterior. Demonstramos assim, de maneira irrefutável, que as temperaturas que assinalamos para as distribuições de fonons realmente são bem distintas da temperatura de equilíbrio térmico da rede.

Creemos que o presente trabalho responde às questões que nos propusemos inicialmente e preenche totalmente nossas primeiras expectativas e esperanças.

FIG.2.1 - Esquema do eletrôn excitado na banda de condução .....	6
FIG.3.1 - Conservação de vetor de onda no espalhamento Raman de superfície .....	11
FIG.3.2 - Possíveis decaimentos do eletrôn excitado na B.C., mostrando $K_{max}$ do fonon .....	12
FIG.4.1 - Diagrama de bloco da montagem experimental .....	17
FIG.4.2 - Medida de população de fonons quentes em GaAs .....	21
FIG.4.3 - Espectros Raman de GaAs tomados a potência mínima e máxima de excitação .....	22
FIG.4.4 - Medida de populações de fonons quentes em InSb .....	23
FIG.4.5 - Espectros Raman de InSb tomados a potência mínima e máxima de excitação .....	24
FIG.4.6 - Medida de populações de fonons quentes em Silício .....	25
FIG.4.7 - Espectros Raman de Si tomados a potência mínima e máxima de excitação .....	26
FIG.4.8 - Medida de populações de fonons quentes em GaSe .....	27
FIG.4.9 - Espectros Raman de GaSe tomados a potência mínima e máxima de excitação .....	28
FIG.4.10- Forma de linha para fonons LO em GaAs em espalhamento Raman na superfície .....	31
FIG.4.11- Fonons quentes em GaAs, amostra número 1 .....	33

FIG.4.12- Fonons quentes em GaAs, amostra número 2 .....	34
FIG.4.13- Fonons quentes em GaAs, amostra número 3 .....	35
FIG.4.14- Fonons quentes em GaAs, amostra número 4 .....	36
FIG.4.15- Comparação de $\tau$ , tempo de vida dos fonons calculado usando fonons quentes, com $\tau'$ , a tempo de vida calculado usando largura de linha Raman .....	37
FIG.4.16- Dependência com a temperatura do deslocamento de frequência e largura de linha em GaAs .....	43
FIG.4.17- Dependência com a temperatura do deslocamento de frequência e largura de linha em InSb .....	44
FIG.4.18- Dependência com a temperatura do deslocamento de frequência e largura de linha em Si .....	45
FIG.4.19- Dependência com a temperatura do deslocamento de frequência e largura de linha em GaSe, fonon em $306\text{cm}^{-1}$ .....	46
FIG.4.20- Dependência com a temperatura do deslocamento de frequência e largura de linha em GaSe, fonon em $211\text{cm}^{-1}$ .....	47
FIG.4.21- Dependência com a temperatura do deslocamento de frequência e largura de linha em GaSe, fonon em $134\text{cm}^{-1}$ .....	48

ÍNDICE DAS TABELAS

pag.

TABELA 4.1 - Dados sobre medidas de temperatura máxima dos fonons, deslocamento máximo de frequência dos fonons e largura de linha máxima e mínima .....	29
TABELA 4.2 - Dados sobre tempos de vida dos fonons em superfícies de GaAs .....	38
TABELA 4.3 - Dados sobre medida da temperatura da rede e comparação com temperatura dos fonons quentes em GaAs, InSb, Si, - GaSe .....	49

## REFERÊNCIAS

1. E.M. CONWELL, High Field Transport in Semiconductors, Solid State Physics Suppl. 9 (editado por F. SEITZ e D. TURNBULL).
2. G.P. VELLA-COLEIRO, Phys. Rev. Lett. 23, 697 (1967).
3. JAGDEEP SHAH, R.C.C. LEITE, J.F. SCOTT, Solid State Communications, 8, 1089 (1970).
4. H. POULET, Ann. Acad. Phys., Paris 10, 908 (1965).
5. MORADIAN, notas de curso atendido em Evanston, Illinois 1970, "Light Scattering School". Seções de choque para espalhamento Raman são da ordem de  $10^{-10}$  cm<sup>-1</sup>/esfero-radiano para o CdTe e CdSe, e  $10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>/esfero-radiano para o GaAs.
6. H. EHRENREICH, J. Phys. Chem. Solids, 2, 131 (1957).
7. J.C.V. MATTOS, W.O.N. GUIMARÃES e R.C.C. LEITE, Optics Communications, enviado para publicação, em jan. 1973.
8. R. LOUDON, Adv. in Phys. 13, 423 (1964).
9. J.C.V. MATTOS e R.C.C. LEITE, Solid State Comm., fev. 1973.
10. T.C. DAMEN, R.C.C. LEITE, JAGDEEP SHAH - Proc. of X<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors.
11. R.K. CHANG, J.H. RALSTON e D.E. KEATING - Light Scattering Spectra of Solids, N.Y., 1968, artigo E-3.
12. K. PARK, Phys. Rev. Lett. 22, 139 (1966).
13. D.H. DICKEY and D.M. LARSEN, Phys. Rev. Lett. 20, 65 (1968).
14. B.D. Mc COMBE and R. KAPLAN, Phys. Rev. Lett. 21, 756 (1968)
15. B.D. Mc COMBE, R.J. WAGNER and G.A. PRINZ, Sol. St. Comm. 7 1381 (1969).

16. C. TATSYAMA, C. HAMAGUCHI, H. TOMITA and J. NAKAI, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 10, n.12, 1698 (1971).
17. R.C.C. LEITE, E.A. MENESES, N. JANNUZZI, J.G.P. RAMOS (comunicação pessoal), a ser publicado em Sol. State Comm.