

Medidas* Preliminares de Anisotropia na Condutividade Elétrica de Monocristais de Cloreto de Chumbo PbCl_2

J. F. JULIÃO** e CARL H. WEIS

Instituto de Física da UFC, Fortaleza CE

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, S. José dos Campos SP

Recebido em 28 de Agosto de 1972

In this work, the electrical conductivity between 150 and 450°C was measured for the three crystallographic axes in both undoped and doped PbCl_2 crystals ($\text{D}_{2h}^{16} - \text{P}_{nmm}$), confirming the existence of anisotropy in this property. The conductivities in the three directions at 300°C are in the ratio $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1.38 : 1 : 0.70$ for undoped crystals, while for crystals doped with 0.10 mol per cent TICI they are in the ratio $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1.15 : 1 : 0.52$. The subscripts *a*, *b* and *c* above, refer, respectively, to the medium, shortest and longest axis. Finally, a first attempt to explain this anisotropy in terms of the crystalline structure is suggested.

Neste trabalho, foram efetuadas medidas de condutividade elétrica entre 150 e 450°C, nas direções dos três eixos cristalográficos de monocristais de PbCl_2 ($\text{D}_{2h}^{16} - \text{P}$) dopado e não dopado, confirmando a existência de anisotropia nessa propriedade. Para os cristais não dopados, a razão entre as condutividades nas três direções axiais em torno de 300°C, é $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1,38 : 1 : 0,70$, enquanto que para os cristais dopados com 0,10 moles por cento de TICI, a essa mesma temperatura, aquela razão é $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1,15 : 1 : 0,52$. Os índices *a*, *b* e *c* acima referem-se, respectivamente, as direções dos eixos médio, menor e maior. Finalizando, sugere-se uma primeira tentativa de explicação dessa anisotropia em termos da estrutura cristalina.

1. Introdução

Vários autores investigaram a condutividade elétrica de PbCl_2 puro e dopado, concluindo que esse composto é um condutor aniônico^{1,2,3} e que os defeitos pontuais que prevalecem no PbCl_2 puro (defeitos pontuais intrínsecos) são associações, envolvendo uma vacância aniônica e uma vacância catiônica⁴.

De Vries⁵ investigou a condutividade elétrica de amostras monocristalinas de PbCl_2 puro e PbCl_2 dopado com impurezas monovalentes (PbO , TICI e KCI) e impurezas trivalentes (LaCl_3 e BiCl_3), concluindo que a

*Este trabalho constitui parte do assunto desenvolvido na tese de mestrado de J. F. Julião. Foi realizado com auxílio da FAPESP, do ITA e da UFC.

**Endereço atual: Instituto de Física UFC, Caixa Postal 1262, 60000 - Fortaleza CE.

condução eletrolítica no PbCl_2 é causada pela migração de vacâncias do íon Cl^- .

Nêste trabalho relatamos os resultados de nossas investigações no sentido de constatar a eventual existência de anisotropia na condutividade elétrica de PbCl_2 . Convém salientar que não encontramos, na literatura especializada desse composto, qualquer autor que se preocupasse especificamente com êste aspecto do problema

O resultado das medidas de condutividade, efetuadas em monocristais de PbCl_2 "puro" (Fig. 4), indicam que o PbCl_2 é, realmente, anisotrópico na sua condução elétrica. Entretanto, ensaios espectrográficos qualitativos mostraram a existência de diversas impurezas (Si, Cu, Ca e Al em maiores porções; Mg e Fe em menores porções) contidas no sal, tido como "puro", mesmo depois de submetê-lo ao processo de purificação por zona com 25 passagens. Assim sendo, essas impurezas poderiam alterar a condutividade em alguma das três direções cristalográficas em investigação, diminuindo ou aumentando o efeito de anisotropia. Isto ocorrendo, a afirmação de que o PbCl_2 é anisotrópico não é confiável. Para obter-se um resultado de maior confiabilidade foi necessário, então, examinar a condutividade em monocristais de PbCl_2 , dopado com cloreto de Tálcio, TlCl . A escolha do TlCl como dopante justifica-se porque já foi mostrado⁵, que para dopagens de PbCl_2 com porções acima de 0,04 moles por cento de TlCl a concentração de vacâncias do íon Cl^- é praticamente, igual a concentração de íons Tl^+ incorporados a rede cristalina do PbCl_2 .

Um exame das medidas de condutividade, efetuadas em monocristais de PbCl_2 , dopado com 0,10 moles por cento de TlCl (Fig. 5), revela ainda o efeito de anisotropia, o que vem confirmar o resultado obtido anteriormente.

2. Medidas de Condutividade Elétrica

Medimos a condutividade elétrica do PbCl_2 "puro" e dopado com 0,10 moles por cento de TlCl , entre 150 e 450°C, nas três direções cristalográficas. Para isto usamos paralelepípedos de monocristais, crescidos em nosso Laboratório, com dimensões da ordem de 9,0 x 7,5 x 7,0 mm. As faces dos paralelepípedos eram normais aos eixos cristalográficos. Os cristais de PbCl_2 "puro" foram crescidos pelo método de Bridgman e os cristais dopados, pelo método de Pfann. Detalhes sobre o crescimento são encontrados na referência 9. A pureza relativa dos cristais não dopados foi estimada por comparação de sua condutividade extrínseca com a

condutividade dos cristais dopados com TlCl , conforme Figs. 4 e 5. Dessa forma foi encontrada uma concentração de aproximadamente 0,02 moles por cento de "impurezas" para os cristais não dopados.

Na localização dos eixos cristalográficos em amostras monocristalinas de cloreto de chumbo, usamos luz polarizada e difração de Raios-X.

O cloreto de chumbo, PbCl_2 , cristaliza-se no grupo espacial ortorrôm-bico $D_{2h}^{16} - P_{nma}$ e sua cela unitária, contendo quatro "moléculas" de fórmula PbCl_2 , tem as seguintes dimensões a 20°C (Ref. 6):

$$a = 7,62040 \text{ \AA}, \quad b = 4,53420 \text{ \AA}, \quad c = 9,04520 \text{ \AA}.$$

Os cristais formados clivam somente em planos normais ao maior eixo cristalográfico, isto é, em planos paralelos a (001). Partindo desse conhecimento prévio, todas as amostras eram clivadas antes de serem examinadas. Assim procedendo, restava apenas localizar os eixos a e b nas respectivas amostras.

A localização dos eixos cristalográficos, perpendiculares entre si e planares ao plano de clivagem foi feita, de modo preliminar, para cada amostra, obedecendo os seguintes passos: Por clivagem obtinha-se uma lâmina transparente com duas faces paralelas. Essa lâmina era fixada, numa determinada orientação, sobre um suporte especial com uma escala circular, graduada em graus. Com o suporte entre dois polaróides cruzados, incidia-se um feixe de luz em direção normal as faces de clivagem do cristal. Girando o suporte, ora no sentido horário, ora no sentido anti-horário havia duas posições, perpendiculares entre si, onde ocorria uma quase completa extinção do feixe luminoso emergente do cristal. Essas duas posições indicam a localização dos eixos a e b.

Por falta de maiores recursos óticos não foi possível fazer a identificação de cada eixo, pelo método de luz polarizada, tornando-se necessário o uso da técnica de localização e identificação dos eixos cristalográficos descrita, sumariamente, a seguir. Sobre as amostras monocristalinas, já examinadas por luz polarizada, fazia-se uma difração de raios-X, pelo método de LAUE de retro-reflexão. O feixe de raios-X incidia numa direção normal as faces de clivagem do cristal. O difratograma de LAUE resultante (Fig. 1) era comparado com um esquema de possíveis reflexões, obtido por construção gráfica, (Fig. 2), considerando que o feixe de raios-X incidente era normal ao plano (001); isto é, normal ao plano de clivagem do cristal. Na construção desse esquema, tomou-se a razão axial dos parâmetros da rede cristalina do PbCl_2 com apenas duas casas decimais.

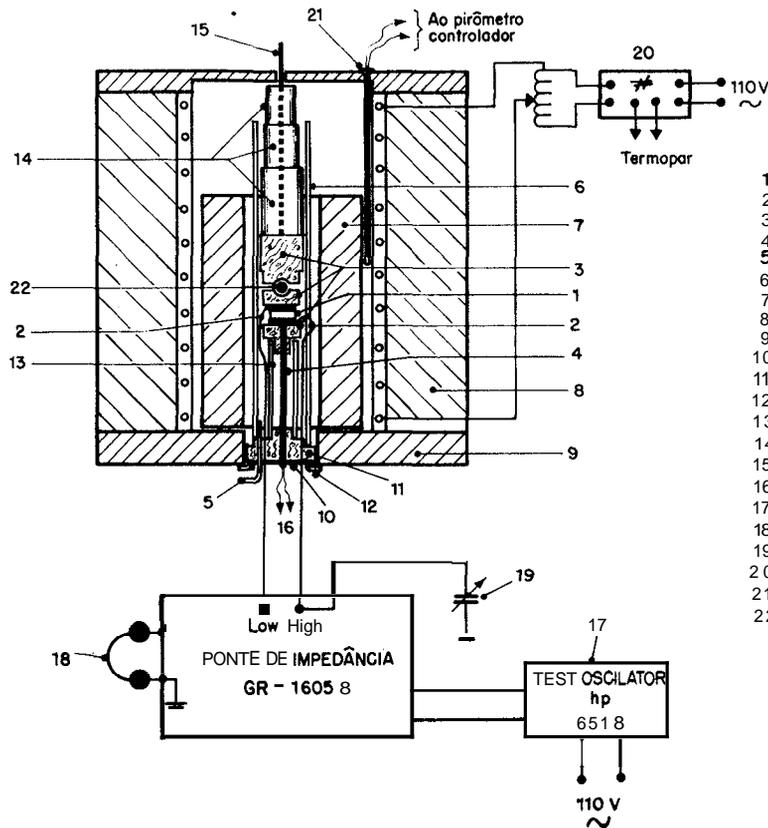


Fig. 1 - Fotografia de um difratograma de LAUE de retro-reflexão de um *monocristal* de PbCl_2 , para o feixe de Raios-X incidindo perpendicularmente ao plano de clivagem.

2.1. Equipamento para Medir Condutividade

A figura 3 mostra a aparelhagem usada para as medidas de *condutividade*. Media-se a condutância em função da temperatura, estando os cristais protegidos por um fluxo lento de Nitrogênio purificado.

Todas as medidas foram efetuadas duas vezes, com a temperatura decrescendo, numa razão da ordem de $-0,1^\circ\text{C}/\text{min}$, no intervalo de tempo em que se fazia as medidas. As duas medidas sempre apresentaram resultados idênticos.



- 1 - Cristal.
- 2 - Eletrodos de platina.
- 3 - Partes de pedra-sabão.
- 4 - Termopar de ferro-Constantan.
- 5 - Entrada $p\gamma$ Nitrogênio purificado.
- 6 - Tubo de Pyrex.
- 7 - Tuba de latão.
- 8 - Forno (alt. 270 mm; ϕ 220 mm.)
- 9 - Base de alumínio.
- 10 - Anel de alumínio.
- 11 - Base de pedra-sabão $p\gamma$ o suporte do cristal.
- 12 - Presilha.
- 13 - Tubo de Pyrex.
- 14 - Pêso faneando uma pressão ajustável entre 2 - 4 kg/cm^2 .
- 15 - Haste de latão.
- 16 - Ao potenciômetro Milivoltímetro, LEEDS & NORTHRUP.
- 17 - Oscilador $p\gamma$ aplicação de sinal externo.
- 18 - Par de fones.
- 19 - Década de resistores EICO mod. 1180.
- 20 - Pirômetro controlador.
- 21 - Termopar de Cromel-Alumel.
- 22 - Esfera de aço.

FIG. 3 - Aparelhagem para medidos de condutividade.

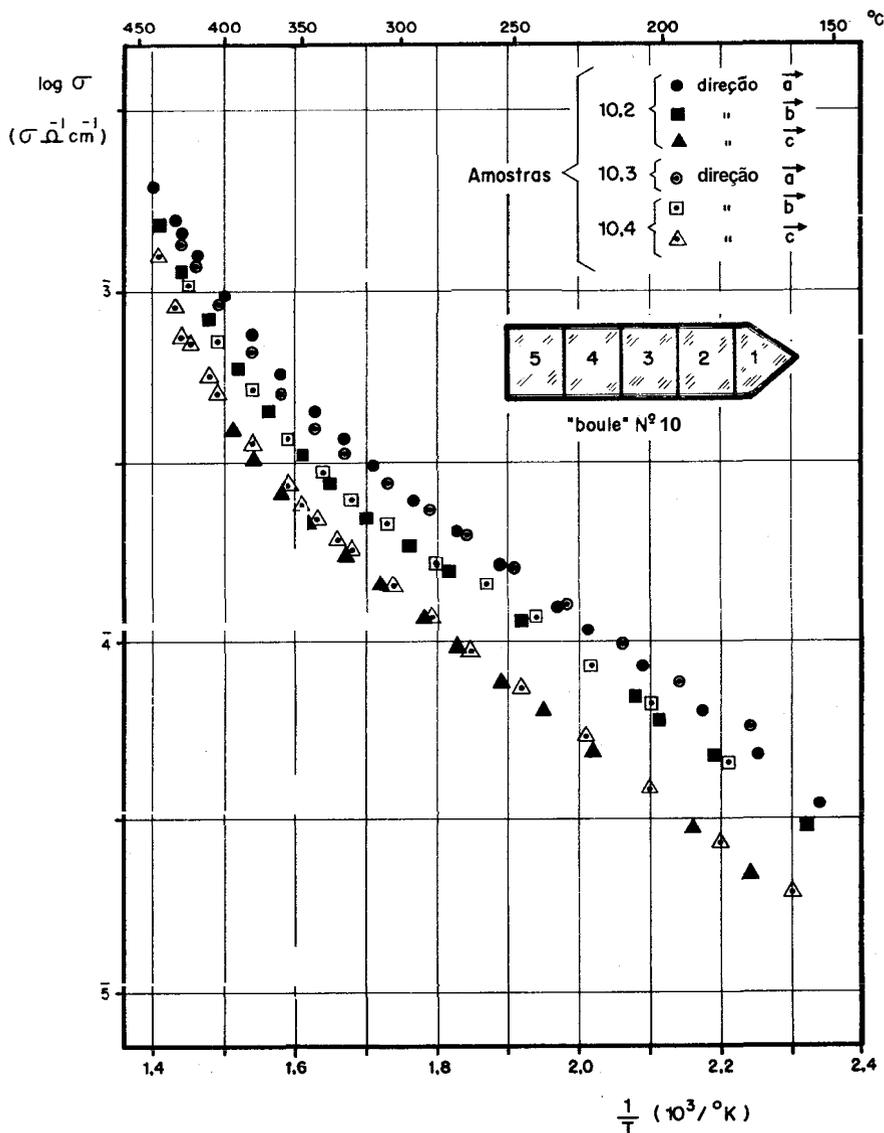


FIG. 4 - O logaritmo do condutividade do monocristais do PbCl_2 não dopado em função do inverso da temperatura absoluta.

() controle de temperatura na região entre o tubo de latão niquelado e o tubo de cerâmica, era feito por meio de um par termo-elétrico de cromel-alumel, ligado a um pirômetro controlador, que desligava e ligava com uma variação de temperatura igual a 20°C .

A grande inércia do tubo de latão fazia com que o cristal se mantivesse numa temperatura constante com um erro de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, durante 15 minutos.

Investigamos a influência da variação de tensão e frequência sobre a condutividade, usando um oscilador externo. Uma variação de tensão de 1 a 20 volts, para a frequência mantida em 1 kHz, não apresentou influência na condutividade. Essas variações de tensão foram efetuadas a temperatura ambiente e a 300°C . Variando a frequência entre 0,1 e 30 kHz com um sinal de 1,5 volts, a temperatura ambiente e a 300°C , resultou um decréscimo de condutividade abaixo de 0,8 kHz, em ambos os casos.

Usamos a frequência de 1 kHz em todas as medidas. As razões para essa escolha foram: (a) esse valor estava suficientemente distante da região de dispersão; (b) conveniência de operação, uma vez que a ponte de impedância usada já dispunha de um oscilador interno que fornecia essa frequência fixa.

A precisão da ponte de impedância usada era de $\pm 1\%$, entre 10^{-5} e $1\Omega^{-1}$.

2.2 Medidas de Temperatura

Para medir a temperatura do cristal usava-se um par termoeletrico de Ferro-Constantan, ligado a um potenciômetro milivoltmetro LEEDS & NOTHRUP, modelo 8686. A diferença de temperatura entre o cristal e o par termoeletrico era da ordem de 1°C no intervalo entre 250 e 300°C . Essa diferença foi detectada por comparação de um trecho da curva $\log \sigma$ vs $(1/T)$ (entre 250 e 300°C) para um cristal resfriando na razão de $-0,1^\circ\text{C}/\text{min}$, com igual trecho da curva $\log \sigma$ vs $(1/T)$ para o cristal em temperatura de regime.

3. Resultados

Na figura 4 são apresentadas as curvas experimentais $\log \sigma$ vs $(1/T)$, para as três direções cristalográficas de várias amostras monocristalinas de PbCl_2 "puro". O logaritmo usado é o decimal. Os resultados comprovam a nossa suspeita de existência de anisotropia na condutividade do PbCl_2 . Em torno de 300°C a relação entre as condutividades nas direções axiais é:

$$\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1,38 : 1 : 0,70. \quad (1)$$

Segundo De Vries⁵, a condutividade do PbCl_2 , numa certa direção, nas regiões intrínseca (maior inclinação) e extrínseca (menor inclinação), é dada, respectivamente, por

$$\sigma = \frac{2\nu A_1 B_1 N a^2 e^2}{kT} \exp(-U/kT) \exp(-E/3kT) \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{\nu y B_1 a^2 e^2}{kT} \exp(-U/kT), \quad (3)$$

onde

A_1 , é uma constante relacionada com a entropia vibracional dos íons que rodeiam um conjunto de vacâncias, geradas termicamente;

B_1 é uma constante que representa a contribuição da entropia vibracional para a probabilidade de uma vacância saltar para uma posição normal e vizinha da rede;

ν é aproximadamente igual a frequência de vibração da rede cristalina;

N é o número de fórmulas PbCl_2 ("moléculas"), por unidade de volume; a é a distância entre os íons Cl^- em duas posições normais e vizinhas da rede;

e é a carga elétrica do íon Cl^- ;

U é a energia de ativação para a migração de uma vacância do íon Cl^- para uma posição normal da rede;

E é o calor necessário para a geração térmica de um conjunto de vacâncias;

T é a temperatura absoluta;

y é a concentração de vacâncias do íon Cl^- , correspondente a concentração de impurezas incorporadas;

k é a constante de Boltzmann e o fator 2 provém do fato de que num conjunto de vacâncias, embora formado por uma vacância do íon chumbo e duas do íon cloreto, somente essas últimas contribuem para a corrente elétrica através do cristal.

Direção	' U (em eV)			$E/3$ (em eV)	
	Rao e Westphal*	De Vries ⁵	Presente trabalho	De Vries ⁵	Presente trabalho
a	0,28	0,26	0,30 ± 0,03	—	0,32 ± 0,09
b	0,30	0,28	0,28 ± 0,03	—	0,44 ± 0,09
c	0,42	0,30 ± 0,02	0,32 ± 0,03	0,52 ± 0,04	0,20 ± 0,08

*Determinado por De Vries a partir de medidas de perdas dielétricas em função da frequência.

Tabela 1 - Energias (E e U) necessárias para a formação de um par de vacâncias e para a migração de uma vacância V_{Cl} no cloreto de chumbo PbCl_2 .

Os valores presentes de U e $E/3$, dados na tabela 1 para efeito comparativo, foram determinados a partir das inclinações das curvas da figura 4 nas regiões de condutividade extrínseca e intrínseca, usando as fórmulas (3) e (2), respectivamente. O erro na determinação de U e de $(U + E/3)$ é da ordem de 10%. Na direção b (eixo menor) a curva de condutividade na região extrínseca não obedeceu uma lei linear como o fizeram as curvas para as outras direções. Fazemos a conjectura de que essa não linearidade seja devida a presença de um mecanismo de associação de defeitos, que opera, preferencialmente, naquela direção.

A grande diferença entre o valor presente de $E/3$ na direção c (eixo maior) e aquele encontrado por De Vries na mesma direção pode ser justificada pela dificuldade de definição da região de condutividade intrínseca das curvas da figura 4. Tal fato denota o nível, relativamente alto, de impurezas existentes no sal "puro" usado neste trabalho.

Quando consideramos, na figura 5, a condutividade em função da temperatura, nas direções axiais de uma amostra monocristalina de PbCl_2 , dopado com 0,10 moles por cento de TlCl , encontra-se novamente a existência de anisotropia. Em torno de 300°C a relação entre as condutividades nas direções axiais é, agora, a seguinte:

$$\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1,15 : 1 : 0,52. \quad (4)$$

Como esperávamos, essa relação difere daquela encontrada no PbCl_2 "puro" (veja expressão 1). Confirma-se assim a ocorrência de anisotropia na condutividade do PbCl_2 .

Os valores de U nas direções axiais desse cristal dopado concordam, dentro do erro experimental, com aqueles encontrados para os cristais "puros". A exemplo do que foi feito para o cristal não dopado, obtém-se essas energias de ativação U , das inclinações das curvas experimentais $\log \sigma$ vs $(1/T)$ na região de condutividade extrínseca, como mostra a equação 3. Na figura 5, o logaritmo usado é ainda o decimal.

4. Discussão

Procurando verificar se a anisotropia encontrada pode ser explicada apenas pelas diferentes energias de ativação para cada direção axial, calculamos a relação entre os σ a partir dos valores de U determinados presentemente. O resultado é o seguinte:

$$\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 0,65 : 1 : 0,43. \quad (5)$$

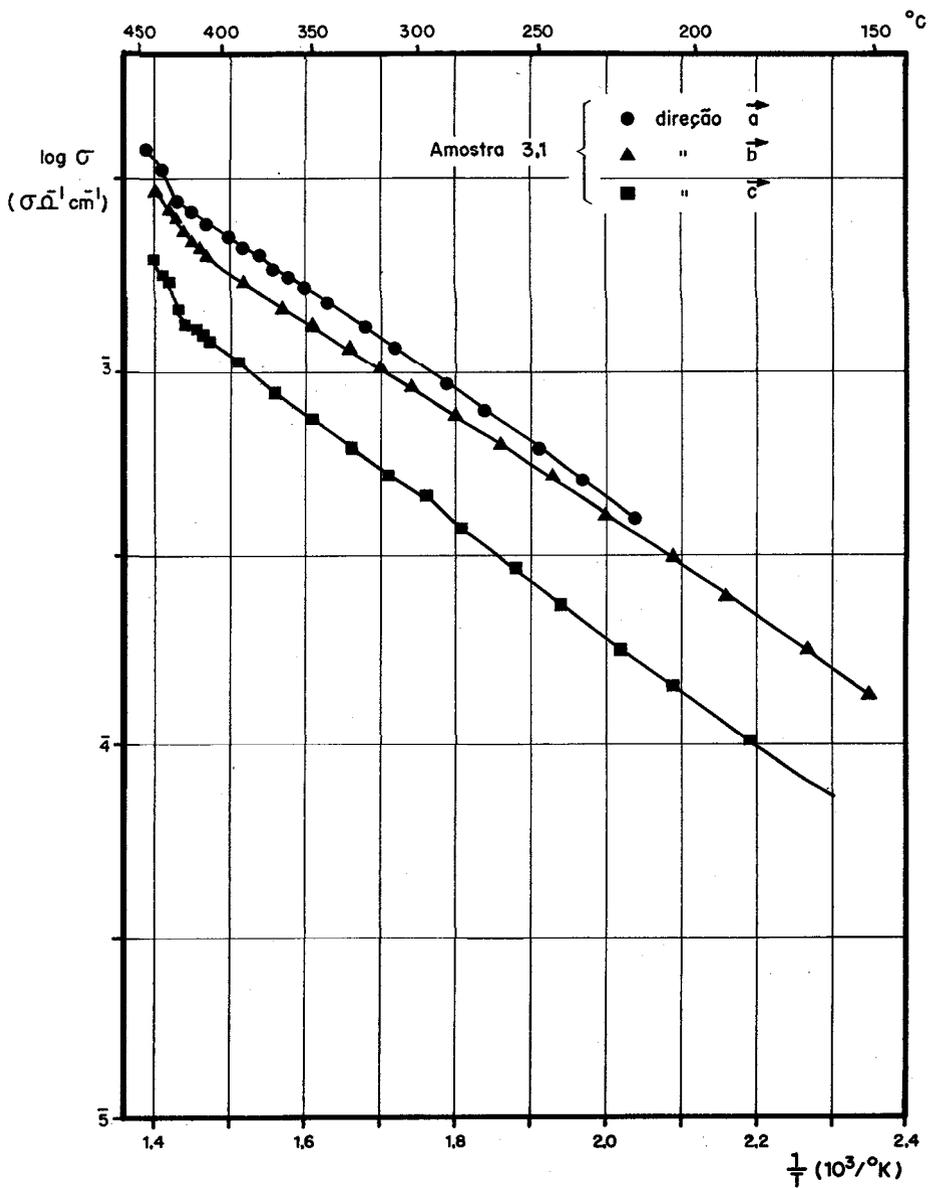


FIG. 5 - O logaritmo da condutividade de um cristal de PbCl_2 dopado com 10 moles por cento de TlCl em função do inverso da temperatura absoluta.

Como há discrepância entre as expressões (1) e (5), cremos que a simples diferença entre as energias de ativação U , nas três direções axiais, não é suficiente para explicar a anisotropia detetada.

A seguir, tentaremos dar uma interpretação da anisotropia, considerando apenas razões de natureza geométrica Tanto das medidas de Braeken⁷ e especialmente das medidas mais refinadas de Sass, Brackett e Brackett⁸, nota-se que cada átomo de chumbo tem entre os átomos de cloro, que são vizinhos, um que está a uma distância menor do que os outros. Considerando que a menor distância centro a centro entre esses átomos (2,80 Å) é menor do que a soma dos seus raios iônicos convencionais (segundo Pauling: $r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$ e $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,21 \text{ \AA}$), vamos admitir que esta ligação Pb-Cl tem um caráter mais covalente do que iônico e que este par de átomos praticamente nunca se separa Na figura 6, esse tipo de átomo de Cloro é representado por círculos cheios. O "segundo" átomo de Cloro de cada "molécula" PbCl_2 está um pouco mais afastado do átomo de chumbo, sendo que a distância $d_{\text{Pb-Cl}}$ deste átomo de cloro é de 2,91 Å (vide tabela 2). Em outras palavras, para simplificar, vamos admitir que

Interação	N.º de distâncias equivalentes	Distâncias em Angstroms
Pb-Cl (no mesmo plano)	1	$3,04 \pm 0,02$
	1	$3,09 \pm 0,02$
	1	$2,80 \pm 0,02$
Pb-Cl (fora do plano)	2	$2,91 \pm 0,02$
	2	$3,05 \pm 0,02$
	2	$3,70 \pm 0,02$
$\text{Cl}_1 - \text{Cl}_1$	2	$3,45 \pm 0,02$
$\text{Cl}_2 - \text{Cl}_2$	2	$3,59 \pm 0,02$
$\text{Cl}_1 - \text{Cl}_2$ (fora do plano)	2	$3,55 \pm 0,02$
	2	$3,50 \pm 0,02$
$\text{Cl}_1 - \text{Cl}_2$ (no mesmo plano)	1	$3,56 \pm 0,02$

Tabela 2 - Distâncias interatômicas no PbCl_2 . Os dados numéricos apresentados nesta tabela foram extraídos da referência 8.

dentro dos cristais de PbCl_2 temos algo do tipo $(\text{PbCl})^+ + \text{Cl}^-$, sendo muito pequeno o K de equilíbrio da dissociação



Portanto, admitimos dois tipos de átomos de Cloro na estrutura: os "fixos" e os "soltos", representados na figura 6 por círculos cheios e por círculos abertos, respectivamente. Vacâncias de íons Cl^- , de acordo com esse nosso modelo, só são admitidas nas posições correspondentes aos círculos abertos. Somente poderá vir a ocupar o lugar de uma dessas vacâncias possíveis um átomo de Cloro do tipo "solto" que seja vizinho próximo dessa vacância e que possa atingi-la sem enfrentar "obstáculos" apreciáveis de natureza geométrica. Dessa forma, admitimos saltos de vacâncias de posições tais como de **A** para **B** de **F** para **G**, etc., conforme a figura 6.

A condução elétrica na direção paralela ao eixo mais curto (eixo **b**) pode ser explicada por sequências de saltos **A-B-A-B** etc., já que a projeção de cada terceira camada coincide com a projeção da primeira.

A condução elétrica em direção paralela ao eixo médio (eixo **a**) pode ser explicada por sequências de saltos do tipo **A-F-A'-F'**, etc.

A condução elétrica na direção paralela ao eixo mais longo (eixo **c**) pode ser interpretada em termos de saltos do tipo **A-B-C-F''-A''**, etc.

Destas observações vê-se que a condução elétrica na direção cristalográfica **c** deve ser mais difícil do que nas direções cristalográficas **a** e **b** e que a condução na direção cristalográfica **a** deve ser mais fácil do que na direção cristalográfica **b**. É isto o que de fato se observa.

Bibliografia

1. C. Tudbanut and S. Eggert, *Z. Anorg. Allgm. Chem.* **110**, 196 (1920); cf. *Chem. Abstr.* **14**, 3352 (1920); C. Tudbandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **115**, 105 (1921); cf. *Chem. Abstr.* **15**, 1850 (1921), C. Tubandt and H. Reinhold, *Z. Elektrochem.* **29**, 313 (1923); cf. *Chem. Abstr.* **17**, 3440 (1923).
2. W. Seith, *Z. Phys.* **56**, 802 (1929); cf. *Chem. Abstr.* **24**, 1559 (1929).
3. Z. Gyulai, *Matematik és Termésutfud Értésíté* 47.770 (1930); cf. *Chem. Abstr.* **25**, 2902 (1931). Z. Gyulai, *Z. Phys.* **67**, 812 (1931); cf. *Chem. Abstr.* **25**, 4161 (1931).
4. G. Simkovich, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 213 (1963).
5. K. J. De Vries and J. H. Van Santen, *Physica* **39**, 482 (1963); K. J. De Vries. Thesis, Utrecht (1965).
6. M. Straumanis and J. Sauka, *J. Phys. Chem.* **B51**, 219 (1942); cf. *Chem. Abstr.* **36**, 5073 (1942).
7. H. I. Braekken, *Z. Krist.* **83**, 222 (1932).
8. R. L. Sass, E. B. Brackett and T. E. Brackett, *J. Phys. Chem.* **67**, 2863 (1963).
9. J. F. Julião, Tese de Mestrado, ITA, São Paulo (1971).

Electroreflectance of GaAs near the Fundamental Edge*

F. A. GERMANO and HARBANS L. ARORA

Instituto de Física, Universidade Federal do Ceará,³ Fortaleza CE

Recebido em 18 de Setembro de 1972

An approximate expression derived by Rowe and Aspnes is employed to interpret the transverse electroreflectance spectrum near the fundamental edge of GaAs. The transition involved is found to correspond to a three-dimensional critical point with large mass ratios. A comparison of the present results with those using one-electron theory shows the importance of electron-hole interaction in the calculation of modulated spectra.

Uma expressão deduzida por Rowe e Aspnes é usada para interpretar o espectro de eletroreflectância transversa nas proximidades do "edge" fundamental de GaAs. Determinou-se que a transição envolvida corresponde a um ponto crítico tridimensional em que as razões entre as massas são elevadas. Uma comparação dos presentes resultados com aqueles obtidos usando a teoria do elétron independente mostra a importância da interação elétron-buraco no cálculo de espectro de modulação.

1. Introduction

Investigation into the optical properties (dielectric constant, energy gap etc.) of solids has been a challenging task both for theorist and experimentalist. Study of optical absorption and reflection spectra of solids has yielded valuable information about these properties. However, the structure observed in these spectra is relatively broad and is, furthermore, superposed on a large structureless background. Consequently, detailed and precise theoretical information about the optical properties of solids can be obtained only for very carefully performed experiments and this information is not always unambiguous. In 1965, the development of the powerful electric *field-modulation* technique of electroreflectance by Seraphin and Hess¹ opened up a wide field of possibilities for studying with great precision the fine structure of optical spectra and energy band analysis of solids. They demonstrated that *fairly sharp* structures could be obtained by measuring, instead of the reflectivity R , the variation of the reflectivity with respect to the field. Experimentally, one measures $\Delta R/R$ where

*Work supported by CNPq, SUDENE and CNEN.

³Postal address: Caixa Postal 1262. 60000 - Fortaleza CE

$\Delta R = R(F) - R(0)$, F being the applied modulated *electric* field^{1,2}. This work inspired the development of modulation spectroscopy of solids by employing various external parameters such as wavelength, temperature, stress, magnetic field, etc., in addition to electric field, for measuring the variations of reflectivity as well as absorption².

The great merit of the modulation spectroscopy is that it gives rise to large effects only at the critical points (Van Hove singularities) i.e.: band edges or saddle points, so that the continuous spectra of absorption and reflection are transformed into a sort of line spectra. As a result, the theory and experiment can be compared with enhanced ease and reduced ambiguity, as far as transition energies are concerned.

The electroreflectance (ER) and electroabsorption (EA) techniques have been widely employed to obtain very fine spectra of classical semiconductors Ge², Si² and GaAs^{2,3,5} under a wide range of modulating fields at various temperatures. The theoretical groundwork for this type of modulation spectroscopy was laid independently by Franz⁶ and Keldysh⁷ (called the Franz-Keldysh (FK) effect) and later extended by many others⁸. In Refs. 6-8, the theories of the FK effect have been limited to the one-electron approximation which neglects the electron-hole Coulomb interaction. Furthermore, these theories neglect *thermal and field broadening* and consequently, quantitative fitting has not been satisfactory. Qualitative arguments based on the structure of ER line shapes predicted that they are strongly affected by the Coulomb interaction both at low and high fields⁹. The development of a general theory which takes into account the influence of Coulomb and uniform electric field on line shapes¹⁰ further substantiates this prediction. However, until recently, this theory had not been developed in an analytical form convenient for making comparison with experimental line shapes. Very recently, Aspnes and Rowe¹¹ have developed an analytical expression for comparison with field modulation spectra near the band edges and have applied it with remarkable success to obtain interband energy for the fundamental direct edge of Ge¹¹ under general experimental conditions.

The purpose of the present work is (a) to obtain the least squares fit of the Aspnes-Rowe expression to the ER spectra of GaAs taken at various fields⁵; (b) to determine the energy of the fundamental direct edge and line shape broadening parameter of GaAs as a function of the field; (c) to identify the nature of the transition involved and finally (d) to study the range and limitation of this expression.

2. Aspnes-Rowe Expression for Modulated Reflectivity Spectra

Aspnes and Rowe¹¹ have shown that in the limit of large broadening (see the following section) and for the range of photon energies in the vicinity of interband energies, the experimental line shapes describing the modulated reflectivity spectra $\Delta R/R$ can be approximated by the analytical expression

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}(Ae^{i\theta} \Delta\epsilon), \quad (1)$$

where A is an amplitude and θ , a phase while Re means real part. Here $\Delta\epsilon$ is the field-induced change in the dielectric function, which has the resonant form

$$\Delta\epsilon = (E - \hbar\omega - i\Gamma)^{-n}, \quad n \geq 2, \quad (2)$$

where E , is the energy gap, Γ is the line broadening and $\hbar\omega$ is the incident photon energy. The parameter n is related to the nature of the transition involved. For example, $n = 2$ corresponds to the modulation of discrete excitons due to the presence of the field; $n = 2.5$ and 3 correspond, respectively, to a general three-dimensional critical point and to a particular three-dimensional critical point with large mass ratios¹². The phase θ , the amplitude A , the broadening Γ and the energy gap E , are all functions of the applied field at a given temperature.

Expression (1) is obtained using a perturbation theoretic treatment of the electric field to third order, employing a standard time-dependent interaction formalism where field is turned on adiabatically and the wavefunction evolves with time. The influence of the electron-hole correlation is included approximately through the phase θ .

3. Least Squares Fit

In Figs. 1 and 2, the transverse electroreflectance spectra (TER) of the fundamental edge of GaAs are shown at fields $F = 1.2 \times 10^4 \text{ V/cm}$ and $F = 3.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ taken at low temperature (77°K) (Ref. 5). The least squares fit of Eq. (1) with n , θ , A , Γ and E , as adjustable parameters are also shown. The best fit occurs, for both low and high fields, for $n \cong 3.1$. The values of the best fit parameters are given in Table 1.

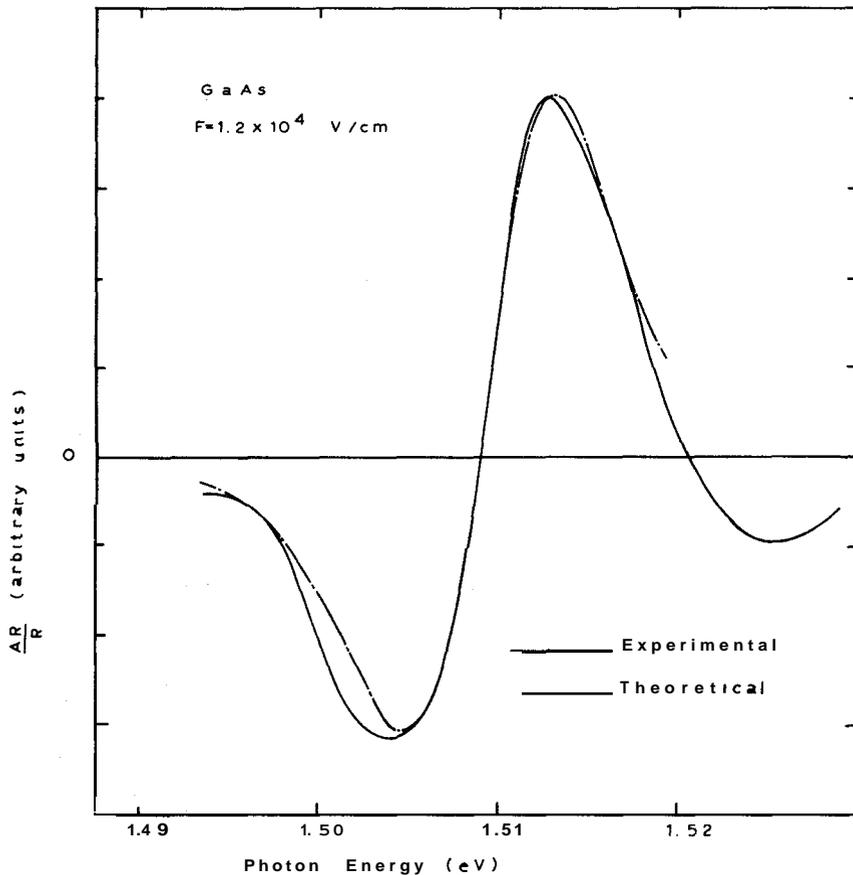


Fig. 1 - TER spectrum of GaAs at $F = 1.2 \times 10^4$ V/cm and $T = 77^\circ\text{K}$ (from Ref. 5), and the least squares fit to Eq. 1.

F (V/cm)	Arbitrary A units	θ (radians)	Γ (mev)	E_0 (ev)
1.2×10^4	1.5×10^4	.01	10.4	1.509
3.0×10^4	11.0×10^4	.39	15.3	1.513

Table 1 - Least squares fit parameters of Eq. 1 to the TER Spectra of GaAs at 77°K .

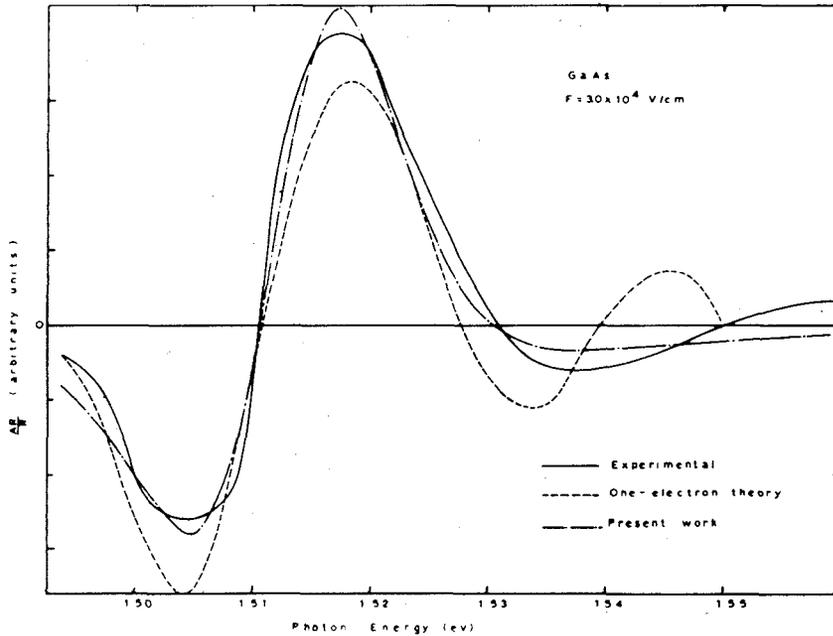


Fig. 2 - T-ER spectrum of GaAs at $F = 3.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ and $T = 77^\circ \text{K}$ (from Ref. 5), and the least squares fit to Eq. 1 and one-electron theory.

For comparison, a least squares fit of the data at $F = 3.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ with the one-electron theory was also computed, employing the broadened electro-optic function $G(x, \Gamma)$ derived by Aspnes⁸. Fig. 2 also shows this least squares fit. The adjusted parameters gave $\Gamma = 5.9 \text{ meV}$, $E_c = 1503 \text{ meV}$ and $\hbar\phi = 12.5 \text{ meV}$. Here $\hbar\phi$ is the energy scaling factor in the one-electron theory.

It should be remarked that the limit of large broadening assumed in the derivation of the perturbative expression (1) means $\Gamma \gg 2\hbar\phi$. However, as a working criterion, $\Gamma > \hbar\phi$ is expected to bring out the main features of the spectrum (see the last of Ref. 11). In our case, for the higher field, $\Gamma = 15.3 \text{ meV}$ and $\hbar\phi = 12.5 \text{ meV}$; a similar result is obtained for the lower field, thus satisfying the working criterion.

4. Discussion of Results

As can be seen from Figs. 1 and 2 the expression (1) fits both the line shapes reasonably well for the same value of n (3.1). Our results do not comply

with the statement of Forman *et al.*⁵, namely, "the exciton binding energy in GaAs is very small (13 meV) and, therefore, the shape of the curve will be primarily determined by the interband processes justifying the neglect of electron-hole interaction." On the contrary, our results support the conclusion drawn in Refs. 9 based on line shape arguments and in Refs. 10, 11, 13 on theoretical grounds, that electron-hole interaction plays a dominant role in determining the ER line shape even for the transitions to continuum states, both at low and high fields.

The variation of Γ with field is depicted in Table 1. For both fields, we find its value to be greater than the exciton binding energy ($\cong 3$ meV). Consequently, one expects the discrete exciton level below the energy gap to mix considerably with the continuum due to field and *thermal* broadening, and thus no longer behaves as a discrete level. Hence the transition responsible for the observed TER spectrum at the fundamental edge of GaAs (The E_c edge) is most *probably* associated with some critical point modified by the Coulomb interaction. This is indeed in accord with our results of least squares fit which occurs for $n \approx 3$ implying thereby that the critical point involved is a three-dimensional one with large mass ratios¹².

Of all the adjustable parameters, E_c remains almost unchanged: $E_c = 1511 \pm 2$ meV, though the other parameters, θ , \mathbf{A} and Γ , undergo large changes. The almost invariance of E_c in GaAs with field is in complete agreement with the similar conclusion drawn in Refs. 11 for the direct edge of Ge. Our value of E_c closely agrees with that assigned in Ref. 5. We remark that our value of Γ ($\cong 15.3$ meV) for $F = 3.0 \times 10^4$ V/cm differs from its value of 5.9 meV calculated using the one-electron approximation. This discrepancy is presumably due to the neglect of Coulomb interaction in the calculation of the TER spectrum of GaAs. We observe that Γ is about 50% larger at the higher field which, at constant temperature, is mostly due to an increased field inhomogeneity.

5. Conclusions

From the above discussion, we may draw the following conclusions:

1) The TER line shape of GaAs, in the neighborhood of fundamental edge (E_c), is very well described by the analytical expression of Aspnes and Rowe, which approximately takes into account the electron-hole interac-

tion. This interaction greatly **influences** the line shape even in the **continuum** states. However, due to the asymptotic nature of this expression, it is valid only for photon energies **near** the gap including the positive and **negative** extrema of the lineshape. This limitation of the expression is obvious from the graph of Fig. 2, which shows a discrepancy in the region of Franz-Keldysh oscillations. A general expression to describe the complete optical line shape including Franz-Keldysh oscillations is desirable. Work on these lines is in progress.

2) It should be emphasized, however, that as far as the determination of broadening Γ , energy gap E_g , and the nature of the **critical** point are concerned, the Aspnes-Rowe expression is quite **sufficient since** these parameters depend mainly on the heights of the two main peaks and their separation. These features of the line shape are very well **described** by this analytical expression. We find $E_g = 1511 \pm 2$ meV which remains almost unchanged when the field is varied. The value of Γ changes from 10.4 to **15.3** meV; these values are larger than the exciton binding energy. Further, the best **fit** occurs for $n \cong 3$ for both line shapes, which enables us to conclude that the nature of the transition involved is a three-dimensional **critical** point with **large** mass ratios. We **remark** that the computed values of A and θ are very sensitive to the experimental data for the same field. Consequently, one should not expect to draw precise quantitative information (**e.g.**, strength of the electron-hole interaction) **based** on these parameters.

3) The Aspnes-Rowe expression for ER can **also** be **extended** to **electroabsorption** in semiconductors and insulators for the **determination** of their optical **properties** as a function of **the** applied field. Such an approach is under study.

4) In the present work, the electron-hole interaction is included implicitly mainly through the phase θ . However, in order to determine the strength of the **electron-hole** interaction, one **needs** an expression which **could** explicitly account for the exciton effects at general **critical points** in **describing** ER and EA spectra. To this end, an approximate **procedure** has been employed in **Ref. 13** where the electron-hole interaction is **approximated** by a **short** range Slater-Kostler **type** interaction and **then treating** this as a perturbation of the electric field modulated spectra. However, the applicability of the Slater-Kostler interaction is limited to the **description** of transitions to the continuum states, which are characterised by broadening being much greater than exciton binding energies. Derivation of a general expression to describe the strength of the electron-hole **interaction** both for the bound and continuum states demands further study.

The authors are thankful to Professor Carlota C. Germano for her assistance in various

phases of this work and to the staff of the *Centro de Processamento de Dados* of the *Universidade Federal do Ceará*.

References

1. B. O. Seraphin and R. B. Hess, *Phys. Rev. Letters* **14**, 138 (1965).
2. M. Cardona, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, New York, 1969), Suppl. 11.
3. B. O. Seraphin, *J. Applied Physics*, **37**, 721 (1966).
4. M. Cardona, K. L. Shaklee and F. H. Pollak, *Phys. Rev.* **154**, 695 (1967).
5. R. A. Forman, D. E. Aspnes and M. Cardona, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 227 (1970).
6. W. Franz, *Z. Naturforsch.* **13a**, 484 (1959).
7. L. V. Keldysh, *Soviet Phys. JETP (English Transl.)* **7**, 788 (1958).
8. J. Callaway, *Phys. Rev.* **130**, 549 (1963); K. Tharmalingham, *Phys. Rev.* **130**, 2204 (1963); D. E. Aspnes, *Phys. Rev.* **153**, 972 (1967).
9. Y. Hamakawa, F. A. Germano and P. Handler, *Phys. Rev.* **167**, 703 (1968); *J. Phys. Soc. Japan Suppl.* **21**, 111 (1966); Y. Hamakawa, P. Handler and F. A. Germano, *Phys. Rev.* **167**, 709 (1968); T. Nishino and Y. Hamakawa, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 403 (1969).
10. C. B. Duke and M. E. Alfereiff, *Phys. Rev.* **145**, 583 (1966); H. I. Ralph, *J. Phys.* **C1**, 378 (1968); D. F. Blossy, *Bull. Am Phys. Soc.* **14**, 429 (1969); *Phys. Rev. B2*, 3976 (1970); J. D. Dow and D. Redfield, *Phys. Rev.* **B1**, 3358 (1970); D. E. Aspnes and A. Prova, *Phys. Rev. B2*, 1037 (1970); B. Y. Lao, J. D. Dow and F. C. Weinstein, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 499 (1971).
11. D. E. Aspnes and J. E. Rowe, *Solid State Comm.* **8**, 1145 (1970); *Phys. Rev. Letters*, **27**, 188 (1971); *Phys. Rev. B5*, 4022 (1972).
12. E. O. Kane, *Phys. Rev.* **180**, 852 (1969); C. W. Higginbotham, M. Cardona and F. H. Pollak, *Phys. Rev.* **184**, 821 (1969).
13. J. E. Rowe and D. E. Aspnes, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 165 (1970).