

## About the Problem of Making a Smooth Protective Coating for Optical Fibers

ERIK BOCHOVE

*Instituto de Física "Gleb Wataghin" – Universidade Estadual de Campinas, 1310 Campinas, SP.*

and

JOSÉ MAURO LEAL COSTA

*Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, Telecomunicações Brasileiras S/A – Telebrás, Campinas, SP.*

Recebido em 10 de Junho de 1979

We study the stability of polymer coating against non-uniform hardening. Experimental results of fiber coating mixed with varying solvent concentration are compared to theoretical predictions. The result indicate bistability of the coating, which we explain by the existence of two molecular phases.

Estudamos a estabilidade de revestimentos poliméricos em relação a um endurecimento não uniforme. Os dados experimentais foram obtidos de revestimentos contendo inicialmente várias concentrações de solvente e comparados a previsões teóricas. Os resultados indicam duas regiões de estabilidade do revestimento, que explicamos baseados na existência de duas fases moleculares.

### 1. INTRODUCTION

Glass fibers which are used in optical communication are normally coated with a protective resinous substance which is hardened by passing the fiber through a furnace after coating. It is sometimes observed that small globules of the coating material are formed along the fi-

ber length, presumably under the action of surface tension. These small beads are equal in size, but quite irregularly spaced. We found that on mixing the resin with an increasing amount of solvent, such as alcohol or acetone, the size of the beads diminished. Photographs of typical coated fibers are shown in Figs.1.

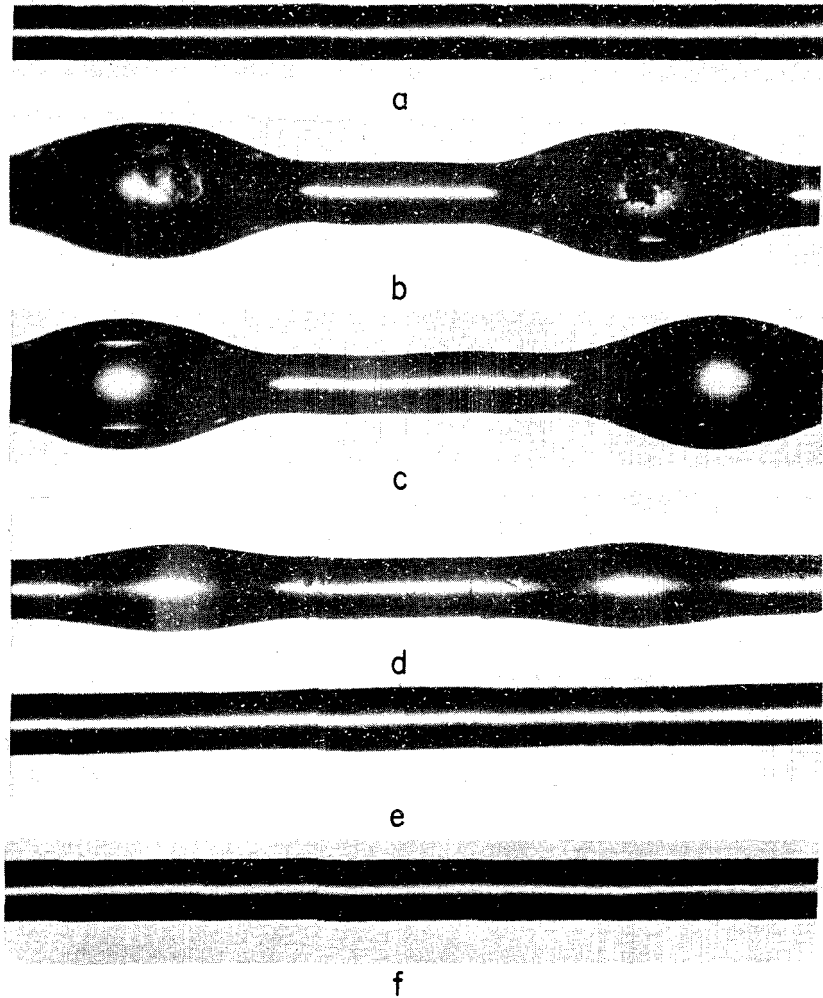


Fig.1 - Photographs of *uncoated* and coated fibers. In each case about 90 ml of resin was mixed with the given amount of solvent: a) Bare fiber; b) 0 ml of solvent; c) 10 ml of solvent; d) 50 ml of solvent; e) 90 ml of solvent; f) 100 ml of solvent.

The following additional features may be observed from these figures. The coating extends beyond each bead in a smooth cylinder to the adjacent bead. This characteristic is reminiscent of a two-phase system, such as saturated gas containing liquid droplets. Also, the thickness of the smooth portion appears to be virtually independent of the solvent concentration. Finally we observe, in some cases, a slight asymmetry of the beads and a periodic perturbation of the smooth segments.

It is the intention of this paper to present a model which is capable of explaining all of these observed features of the coating. A basic question which must be answered is whether the observed state represents an equilibrium state or a transient state. The latter is possible because it may become "frozen-in" during the hardening of the resin in the oven. The critical factors are the duration of the transient state, or relaxation time of the resin, and the time that the resin is allowed to exist as a coating in the liquid state. The latter is of the order of a few tenths of a second, while the former will be shown to be of the order of a few hundred microseconds. Theory thus strongly indicates in favor of the equilibrium state. This conclusion is also backed by the observations cited in the second paragraph. In a dynamic theory the different photographs in Figs. 1 must be taken to represent different stages in the evolution of the initial smoothly coated fiber into the final equilibrium state. From this point of view it is hard to accept that the diameter of the smooth segments should be independent of solvent concentration. On the other hand, an equilibrium theory based on known physical principles is not difficult to formulate.

A simple model begins by assigning a certain free energy to the two interfaces of resin-air and resin-fiber. This free energy is related to the surface tension. The equilibrium state is then that which has the least free energy. In practice "metastable" states may easily occur in which the minimum is only relative. If the sum of these two energies, taken per unit surface area, is negative, we say that the liquid "wets" the surface, otherwise it is non-wetting. In the former case a drop of the liquid lowers its energy by spreading over an as large as possible area. Given unlimited freedom to expand, it may be seen that only a finite surface area becomes wetted, instead of the infinite area which one expects. The reason is that the thickness of the deposited film

can not be less than some characteristic molecular dimension. When this thickness is approached, energy must enter the system in order to align the molecules, to break them up, or separate them. Circumstances of this nature therefore limit the thickness of the film.

A necessary conclusion from photographs is that the surface tension of the resin on the smooth segments is lower than on the globules, without this no equilibrium is possible. To explain this, it is sufficient to assume that the free surface energy is an increasing function of film thickness when the latter is small. We can imagine such a dependence to occur through an alignment of the very long polymer molecules in a direction orthogonal to the two surfaces. Such an alignment may be favored by forces of adhesion to the glass substrate as well as by the slightly greater freedom of movement possessed by atoms located near the surface as compared to the interior. The free surface energy can not decrease indefinitely with decreasing film thickness. For the reasons given in the previous paragraph, we expect it to rise sharply when the film is thinner than a certain value. The resulting function looks therefore somewhat like the potential energy of interacting molecules (Fig.2).

Consider now the problem of how the resin is deposited on the fiber surface. For sufficiently high surface tension, i.e., low solvent concentration, the thickness of the layer of deposited resin is expected to be an increasing function of surface tension. If the latter is reduced by mixing the resin with alcohol, the amount of resin deposited, at given

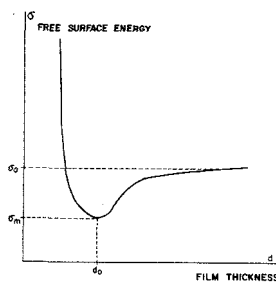


Fig.2 - Schematic illustration of the free-energy per unit surface area as a function of film thickness  $d$ .

fiber pulling speed, is also reduced, until finally a thickness is reached near that of minimum free energy. As this thickness should not in any significant way depend on the solvent concentration, further dilution of the resin will produce no change<sup>2</sup>. If the layer thickness exceeds the minimum it is unstable. The excess resin collects into droplets in order to minimize the surface energy. It is long known<sup>3</sup> that a liquid cylinder is unstable under an infinitesimal disturbance if its height exceeds the circumference.

We have in this introduction presented a model which is qualitatively capable of explaining all observed features of the fiber-coating system. In the following sections a mathematical analysis is shown to provide further agreement. The analysis is divided into two parts. The first part deals with the dynamical aspects of the problem, namely the modes of oscillation of a liquid deposited on a solid cylinder, the growth of instability, and the approach to final state. The second part deals with the equilibrium state.

## 2. THEORY OF MOTION OF LIQUID ON A SOLID CYLINDER

In order to test the ideas expressed in the Introduction we study in this section the motion of the resin on the fiber surface. If the model illustrated by Fig.2 is applicable, then no coating thickness thinner than  $d_0$ , at which the surface free-energy is a minimum, may occur. This conclusion is verified by the photographs of fig.1. A coating of exactly the thickness  $d_0$  is stable, and should therefore be smooth. An interesting case is that of coating thickness  $d$  somewhat greater than  $d_0$ . The uniform deposition is clearly unstable from the point of view of Fig. 2 and also from the analysis which follows below. The film tries to break up, but cannot go beyond the minimum  $d_0$ . The result is a rather unruly behavior of the coating, which neither results in the formation of droplets, nor in the maintenance of a uniform layer (Figs.1). It is the object of the present section to characterize this motion. For simplicity, the free-energy  $\alpha$  will be treated as a constant, so that a linear theory may be obtained. This model is sufficiently accurate to determine which are the most unstable modes, and hence characterize at least roughly the motion.

We consider a solid infinite cylinder of radius  $b$  which is enveloped by a uniform layer of a liquid of outer radius  $a$ . The force of gravity is considered negligible compared to that of surface tension. A periodic disturbance on the surface of the film is defined by

$$R(\phi, z) = a_0 + a_n \cos n\phi \cos kz, \quad (1)$$

giving the equation of the surface of the liquid. In (1)  $a_0$  and  $k$  are constants,  $n$  is any integer, and  $a_n$  is a function of time whose equation of motion is to be determined. In the following derivation we follow that of Lord Rayleigh<sup>3</sup> for the more restricted problem of the uniform water jet.

Imposing periodic boundary conditions on the  $z$ -dependence, the volume of a unit length must be constant. To second order in  $a_n$  this volume is given by

$$V = \pi a_0^2 + \frac{1}{4} \pi a_n^2 \epsilon_n \quad (2)$$

$$= a^2 \pi \quad (3)$$

where  $\epsilon_n = 2$  if  $n = 0$  and  $\epsilon_n = 1$  if  $n > 0$ . Equating the righthand sides of equations (2) and (3) and solving for  $a_0$  yields

$$a_0 = \left[ a - \frac{1}{8} \frac{\epsilon_n a_n^2}{a} \right] \quad (4)$$

Likewise the surface area is given by

$$S = 2 \pi a_0 + \frac{1}{4} \pi k^2 a_n^2 \epsilon_n a_0 + \frac{1}{4} \pi n^2 a_n^2 / a_0 \quad (5)$$

Eliminating  $a_0$  by Eq. (4):

$$S = 2\pi \left[ a + \frac{1}{8a} (k^2 a^2 - 1 + n^2) \epsilon_n a_n^2 \right] \quad (6)$$

The product of  $S$  with the free energy per unit surface area  $\sigma$  represents the potential energy of the system as a function of the deformation  $a_n$ . In this simple model  $\sigma$  is assumed constant.

It remains to express the kinetic energy in terms of the time derivative  $\dot{a}_n$  of  $a$ . The irrotational motion of an incompressible fluid is described in terms of a velocity potential  $\Psi$  by the equations

$$\nabla^2 \Psi = 0, \quad (7a)$$

$$\mathbf{v} = \text{grad } \Psi, \quad (7b)$$

and in the present case the boundary condition

$$\mathbf{v}_r(r=b) = 0 \quad (7c)$$

The solution in cylindrical coordinates of Eqs. (7) is

$$\Psi = \beta_n \left[ I_n(kr) + \xi_n K_n(kr) \right] \cos n \phi \cos kz \quad (8)$$

where  $\beta_n$  and  $\xi_n$  are arbitrary constants. The constant  $\xi_n$  is eliminated by application of the boundary condition (7c).

$$\xi_n = - I'_n(kb)/K'_n(kb) \quad (9)$$

The kinetic energy is given by the integral over the volume of the liquid:

$$K = \frac{1}{2} \rho \int | \text{grad } \Psi |^2 dV \quad (10)$$

Integration by parts and application of (8) reduces Eq.(10) to a surface integral

$$K = \frac{1}{2} \rho a \int \left( \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \Big|_{r=a} d\phi dz \quad (11)$$

Substitute Eqs. (9) into (11) and perform the integration. The result is

$$K = \frac{1}{4} \pi \rho a k \beta_n^2 \epsilon_n \left[ I_n(ka) + \xi_n K_n(ka) \right] \times \left[ I'_n(ka) + \xi_n K'_n(ka) \right] \quad (12)$$

The constant  $\beta_n$  is related to the time derivative of  $a_n$  by recognizing that  $\mathbf{v}_r$  at the surface is equal to  $\dot{a}_n$  to first order. Differentiating Eq.(1) with respect to time and (9) with respect to  $r$  yields by (7)

$$k \beta_n = \frac{\alpha_n}{I_n'(ka) + \xi_n K_n'(ka)} \quad (13)$$

Combining (12) and (13) yields the final expression of the kinetic energy

$$K = \frac{\rho \pi a^2 \epsilon_n}{4ka} \frac{\dot{\alpha}_n^2}{(I_n(ka) + \xi_n k_n(ka))^2} \quad (14)$$

The method of Lagrange applied to the expressions (6) and (14) yields the equation of motion of  $a_n$

$$\frac{d^2 \alpha_n}{dt^2} + \omega_n^2 \alpha_n = 0 \quad (15)$$

where the angular frequency  $\omega_n$  satisfies

$$\omega_n^2 = \frac{\sigma}{\rho a^3} k a \frac{I_n'(ka) + \xi_n k_n'(ka)}{I_n(ka) + \xi_n k_n(ka)} [n^2 + k^2 a^2 - 1] \quad (16)$$

and  $\xi_n$  is given by Eq.(9). Equation (16) reduces to the result of Ref. 4 in the limit  $b=0$ .

From Eq. (16) it is seen that  $\omega_n^2$  is positive when

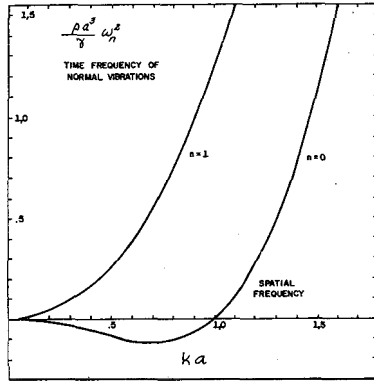
$$n^2 + k^2 a^2 - 1 > 0 . \quad (17)$$

If this inequality is not true, then  $\omega_n$  is imaginary, describing a disturbance which grows exponentially. Such a disturbance would cause the breakup of the liquid film unless factors present in the nonlinear regime, until now ignored, will restore the equilibrium. Such a factor is represented by the possible increase of free surface energy per unit area when the film thickness decreases beyond some limiting value, as discussed above. Setting  $k = 2\pi/\ell$  where  $\ell$  denotes the length of the cylindrical shell, we obtain the stability condition by taking  $n=0$  in (17):

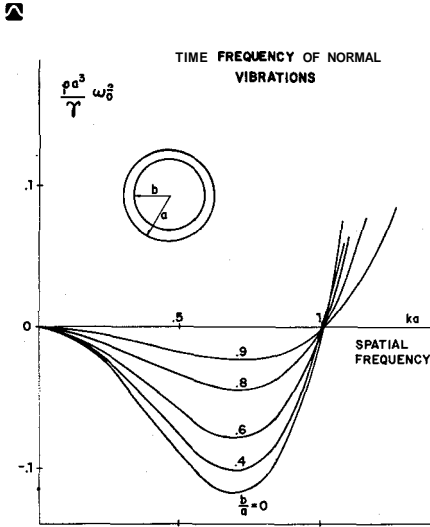
$$\ell < 2 \pi a \quad (18)$$



The angular frequency  $\omega_n$  is plotted in Fig.(3.a) for  $n = 0,1$  with  $b = 0$ . In Fig.(3b) it is given for  $n = 0$  only, but various values of  $b/a$ . In every case the function  $\omega_0^2$  has a minimum at approximately the same  $ka$  value. The disturbance at this point has the maximum growth rate. This rate of growth is a decreasing function of the ratio  $b/a$ , as Fig. (3b) shows.



[a]



[b]

Fig.3 - The normalised frequency as a function of wave number. as given in Eq. (16). a) The two lowest modes, shwn only for  $b/a = 0$ . b) The lowest mode only, shwn for various values of  $b/a$ .

Asymptotic formulas may be found in the limit  $b/a \rightarrow 1$ . Making a Taylor series expansion of the righthand side of Eq.(16) in powers of  $1 - b/a$ , and applying tabulated properties of Bessel functions, we obtain

$$w_n^2 \approx \frac{\sigma}{\rho a^3} (ka)^2 \left(1 - \frac{b}{a}\right) \left[1 + \frac{n(n+1)}{k^2 a^2}\right] \left[n^2 - 1 + k^2 a^2\right], \quad (19)$$

according to which  $w_0^2$  has a minimum at  $ka = 1/\sqrt{2}$ . The minimum value of  $w_0^2$  is

$$\min w_0^2 \approx \frac{\sigma}{\rho a^3} \left(1 - \frac{b}{a}\right) / 4 \quad (20)$$

If we look at the photograph of the coated fiber having 90 ml of solvent mixed into the resin, we note a very slight periodic variation of the coating thickness at  $ka \approx 0.47$ . This number is somewhat smaller than the value 0.71 at maximum instability, but it falls well within the limit of the unstable region.

The onset of instability is extremely rapid. If we take for  $\sigma$ ,  $\rho$  and  $a$  the values 100 dynes/cm, 1 gram/cm<sup>3</sup> and 75 microns respectively, then the time for a small disturbance to multiply a factor  $e$  is about 500 microseconds.

When the disturbance is well past the linear regime, the approach to equilibrium depends on viscosity as well as surface tension. We estimate the time constant associated with this motion in the following very rough way. Neglecting the effect of fiber curvature, consider a thin layer of resin spread over a rectangular area of length  $\ell$  and width  $w$ . Suppose an excess force  $F = \sigma' w$  is applied to the surface along the dimension representing the width. The constant  $\sigma'$  is some representative fraction of the surface tension, say of the order of one tenth. This force must equal the opposing viscous force which is found to be  $F_v = \mu v \omega \ell$ , where  $\mu$  is the viscosity and  $v$  is the velocity at the surface. The volume of resin displaced per second is  $dV/dt = -\frac{1}{2} v \omega h$ , where  $h$  is the thickness of the resin layer. Substituting  $V = \frac{1}{2} \omega \ell$ , found by equating the viscous and surface tension forces, we obtain  $dV/dt = -(\sigma'/2\mu \ell^2) V$ . This shows that the relaxation is exponential with time constant

$$\tau_R \approx \frac{2\mu\ell^2}{\sigma'} \quad (21)$$

Taking  $\mu = 800$  centipoises,  $\ell = 500$  microns and  $\sigma' = 10$  dynes/cm, Eq.(21) yields  $\tau_R = 300$  microseconds. This time is again much smaller than the time of approx. 0.1 second for the resin to harden. There seems to be little doubt, therefore, that the resin went into the equilibrium state before hardening.

### 3. EQUILIBRIUM THEORY OF A LIQUID ON A SOLID CYLINDER

The preceding analysis applied to fibers coated with resin to a thickness slightly exceeding the minimum  $d_0$ . It applied also to greater thickness during the initial stages of the onset of instability. We now consider the case of the "over-coated" fiber in the final state, where an excess resin has collected into droplets.

The equilibrium state is determined by minimization of the free surface energy under the condition of constant volume. If  $U$  is the free energy,  $V$  the resin volume and  $\lambda$  a Lagrange multiplier, the function which is to be an extremum is

$$\Phi = U - \lambda V. \quad (22)$$

Let each element of area of the surface be displaced a small distance  $\epsilon$  in the direction of the normal, where  $\epsilon$  is any arbitrary, small, function of the surface coordinates. It is assumed that the surface has no singular points or lines. Writing the element of area  $dS$  as the product  $R_1 R_2 d\omega$ , where  $R_1$  and  $R_2$  are the principal radii of curvature of the surface, and  $d\omega$  is an element of solid angle, we obtain for the variation of  $dS$  due to the above defined displacement

$$\delta(dS) = 2 \kappa_m \epsilon dS, \quad (23)$$

where

$$\kappa_m = \frac{1}{2} (1/R_1 + 1/R_2) \quad (24)$$

is the mean curvature. Also,  $\sigma$  increases an amount  $\epsilon(\partial\sigma/\partial\eta)$  and the volume by  $\epsilon dS$ . The increment of  $\phi$  is therefore

$$\delta\phi = 2 \int (\kappa_m \gamma - \lambda) \epsilon dS = 0 \quad (25)$$

where

$$\gamma = \sigma + \frac{1}{2\kappa_m} \frac{\partial\sigma}{\partial\eta} \quad (26)$$

is the surface tension. Because  $\epsilon$  is arbitrary, Eq.(26) yields

$$2\kappa_m = \lambda / \gamma \quad (27)$$

Equation (27) is the fundamental equation. By expressing  $\kappa_m$  in terms of partial derivatives of the position vector with respect to the curvilinear surface coordinates we turn this equation into a partial differential equation for the surface. Here the surface is a surface of revolution, so that Eq.(27) reduces then to an ordinary non-linear differential equation. Let  $y=y(x)$  define the surface,  $y$  being the distance from the axis. The two principal radii of curvature are

$$R_1 = y (1 + y'^2)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

$$R_2 = -\frac{2}{y''} (1 + y'^2)^{\frac{3}{2}} \quad (29)$$

which yield on substitution into Eq.(26)

$$yy'' - (1 + y'^2) = -\frac{\lambda}{\gamma} y (1 + y'^2)^{\frac{3}{2}} \quad (30)$$

The solution of this differential equation yields the shape of the surface.

For positive values of the ratio  $\lambda/\gamma$  Eq. (30) has periodic solutions. Letting  $y = r_2$  and  $y = r_1$  denote the maximum and the minimum values of  $y$  respectively, then  $y''(r_2) < 0$  and  $y''(r_1) > 0$ , yielding from (30)

$$r_2 \geq \frac{\lambda}{\gamma} \geq r_1 \quad (31)$$

The solution of Eq.(30) is thus determined by any pair of the quadruplet  $r_1, r_2, \lambda$  and  $V$ .

A convenient way of determining whether the observed coating shape is indeed a solution of Eq.(30) consists of solving Eq.(30) for  $\lambda/\gamma$ :

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \frac{(1 + y'^2) - y y''}{y(1 + y'^2)^{3/2}} \quad (32)$$

The right-hand side of (32) may be evaluated from the coated fiber shape this is traced on graph paper. Its value should then be a constant provided that the surface tension  $\gamma$  is also constant.

In fig.(4) are indicate the values of the ratio  $\gamma/\lambda$  at various points over the surface. On the globule itself there is little variation, the scatter of points shown is mainly due to the scale of the graph paper on which the photograph was copied. The average of  $\gamma/\lambda$  is about 2.2 in arbitrary units. On straight portions of the fiber  $\gamma/\lambda$  jumps to the value 1.2, indicating a smaller surface tension. These measurements are consistent with the phenomenological model of fig.2.

The solvent concentration in the coating pictured in fig. 4 is zero. Using the photographs of figs.1 similar plots were obtained, which showed a decrease in the degree of discontinuity as the solvent concentra-

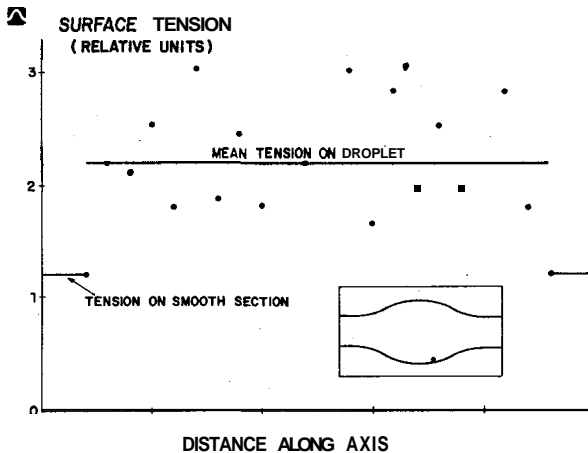


Fig.4 - Plot of the surface tension along fiber axis. The units are arbitrary.

tion increases. To explain this we assume a linear dependence of surface free energy on concentration:

$$\sigma(d) = n_s \sigma_s + n_p \sigma_p(d) \quad (33)$$

where  $n_s$  and  $n_p$  are the volume fractions of solvent and polymer materials,  $\sigma_s$  and  $\sigma_p$  the respective free energies. The quantity  $\sigma(d)$  was measured as a function of  $n_s = 1 - n_p$  from bulk samples (corresponding to  $d \rightarrow \infty$ ), which showed that eq. (33) appears to be satisfied. Some discrepancy found may in the first place be due to solvent evaporation. If we thus identify  $\sigma_0$  with the bulk surface tension at  $n=0$ , we found  $\sigma_0 = 35.5$  dynes/cm, and therefore  $\sigma_m \approx 18$  dynes/cm. The surface tension of acetone, 24 dynes/cm, falls between these coating smoothness with acetone concentration.

#### 4. SUMMARY

We have shown the importance of surface tension in determining the smoothness of protective polymer coatings for optical fibers. It was found experimentally that highly diluted polymer resin yield fiber coating of thickness independent of solvent concentration. Upon reduction of the amount of solvent, excess resin collects into uniformly distributed droplets. Measurements of curvature show a discontinuity which we have related to the surface tension. This discontinuity in surface tension as a function of layer thickness could be associated with a phase transition in the molecular order of the polymer.

We are grateful to Dr. Willy Meyer for calling our attention to an error which occurred in the original manuscript.

#### REFERENCES

1. Frenkel, *The Theory of Liquids* (Dover Publ., New York).
2. We ignore here the possible effects of solvent evaporation.
3. J.W.S. Rayleigh, *The Theory of Sound*, vol.2 (Dover Publ., New York, 1945).

## **Efeito de Portadores em Não-Equilíbrio nas Propriedades Óticas de Semicondutores**

**O. TESCHKE**

*Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.*

Recebido em 12 de Julho de 1979

The time-resolved reflectivity of picosecond pulses from optically excited carrier distributions can provide important information about the energy relaxation rates of hot electrons and holes in semiconductors. The basic optical properties of non-equilibrium carrier distributions of GaAs are discussed. A semi-empirical analysis of the reflectivity spectrum is presented and the contributions of different effects are estimated. The results are in qualitative agreement with recent experiments employing dye lasers.

O estudo da mudança da refletividade produzida por pulsos ultrarrápidos pode fornecer informações importantes sobre os mecanismos de relaxação de energia de portadores quentes em semicondutores. Discutimos, especificamente no caso do GaAs, as propriedades óticas induzidas por portadores em não-equilíbrio. Uma análise semi-empírica do espectro da refletividade é apresentada e a contribuição de possíveis efeitos é discutida. Os resultados estão em concordância qualitativa com os experimentos realizados recentemente usando "lasers de corante".

### **INTRODUÇÃO**

A mudança da refletividade, resolvida no tempo produzido por uma distribuição de portadores excitados óticamente por pulsos com uma largura de subpicosegundos, pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de relaxação de portadores quentes.

São apresentadas neste artigo as propriedades óticas básicas de uma distribuição de portadores em não-equilíbrio. No caso específico para o GaAs será analisado o espectro de refletividade, que pode ser descrito pelas contribuições dos pontos críticos principais da estrutura de banda. Usando o fator de Boltzman para aproximar a distribuição de portadores quentes, pode-se mostrar que o espectro de refletividade é uma função da temperatura dos portadores. Esses resultados estão em concordância quantitativa com os recentes experimentos usando-se "mode-locked CW dye lasers" <sup>1</sup>.

Pulsos Óticos, com uma largura menor do que 1 picosegundo, oferecem uma oportunidade única de se estudar a dinâmica de portadores em não-equilíbrio, em semicondutores. Medidas indiretas do tempo de relaxação da energia podem ser feitas; são, entretanto, desejáveis medidas diretas para elucidar vários fenômenos. Neste artigo iremos discutir o método Ótico, enfatizando a interpretação do espectro de refletividade no tempo.

O experimento consiste em usar-se um pulso ótico que irá gerar portadores livres (transição banda a banda) e outro pulso para medir a mudança de refletividade induzida na superfície<sup>2</sup>. Um atraso variável no tempo introduzido entre a excitação e o segundo pulso permite a medida da dinâmica da refletividade com uma precisão comparável à duração do pulso ótico (tipicamente  $10^{-12}$  seg.). (Para maiores detalhes veja R.B.F., Janeiro, 1979). Se a energia do foton do pulso excitador é muito maior do que o "band gap", os portadores estarão inicialmente muito quentes, i.e., sua energia cinética média é muito maior do que a energia térmica da rede. Eles relaxarão para os extremos da banda por vários mecanismos, (por exemplo, emissão de fonons óticos e acústicos), até que estejam em equilíbrio térmico com a rede; algum tempo depois, recombinar-se-ão. Como as propriedades óticas dependem da natureza detalhada da distribuição de portadores, a evolução, no tempo, da refletividade fornece informações sobre os mecanismos de relaxação.



## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Exemplo de um resultado típico experimental está demonstrado na Figura 1. A figura mostra a evolução, no tempo, da mudança incremental da refletividade de um cristal de "GaAs" seguindo-se à excitação com um pulso ótico, cuja energia de foton  $\hbar\omega_{\text{pump}} = 4\text{eV}$ . A energia do pulso "probing"  $\hbar\omega_p = 2.0\text{eV}$ . Os pulsos foram produzidos por um "mode-locked CW dye laser" e sua segunda harmônica e tem duração aproximada de 1.0 picosegundo<sup>3</sup>. Como é mostrado na figura, a refletividade primeiro decresce durante aproximadamente 2.0 picosegundos; depois cresce para, posteriormente, nivelar-se em um valor aproximado  $\Delta R/R \approx 10^{-3}$ , para uma densidade de energia de excitação de aproximadamente  $10^{-4} \text{ J/cm}^2$ . Para interpretar esses resultados, é necessário considerar as variações nas propriedades Óticas produzidas pelos pulsos Óticos dos semicondutores para depois analisar a influência dos portadores em não equilíbrio.

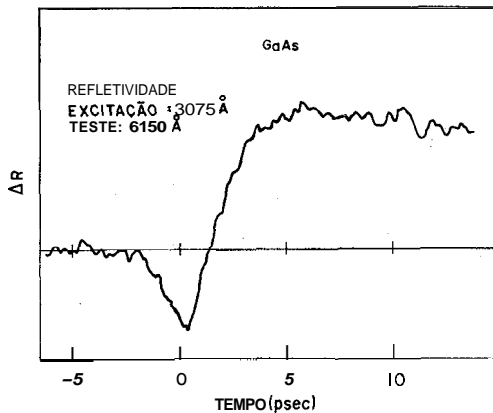


Fig.1 - Refletividade resolvida no tempo gerado por uma distribuição de portadores em não-equilíbrio no Arseneto de Gálio. A energia do pulso de bombeamento é 4 eV e a do pulso de teste é 2 eV.

A curva medida pode ser produzida por um ou vários dos seguintes efeitos:

### 1. Efeito térmico

O aumento da temperatura produzido por um pulso luminoso é dado por

$$\Delta T = N \frac{(\hbar\omega - E_g)}{C_v}$$

onde  $\hbar\omega$  é a energia do photon incidente,  $E_g$  é a energia do "band-gap",  $N$  é o número total de photon do pulso luminoso e  $C_v$  é o calor específico. Na expressão acima foi desprezado o efeito da difusão de calor já que o tempo de observação é de picosegundps. Para o caso do GaAs  $C_v = 1.68 \text{ J/cm}^3$  e  $E_g = 1.47 \text{ eV}$ . Este aumento de temperatura irá produzir uma variação na energia do band-gap<sup>4</sup>

$$\frac{\Delta E_g}{\Delta T} = -5.0 \times 10^{-4} \text{ eV } ^\circ\text{K}^{-1}$$

A mudança induzida no índice de refração é  $\Delta n / \Delta E_g = 0.49$  para o GaAs, resultando então

$$\Delta n = \frac{\Delta n}{\Delta E_g} \frac{\Delta E_g}{\Delta T} \Delta T = 6.1 \times 10^{-23}$$

o valor acima é a mudança induzida por portadores.

## 2. Efeito do plasma devido a eletrsn-buracos

Devido ao efeito do plasma de eletron-buracos haverá uma mudança da constante dielétrica dada por:

$$\epsilon = \epsilon^\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)$$

onde

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / \epsilon_\infty m^*$$

e  $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$   $m_h$  e  $m_e$  são as massas efetivas dos buracos e eletrons respectivamente. O valor da variação do índice de refração é dadc por

$$\Delta n = \frac{4\pi N e^2}{n m^* \omega^2}$$

Para o GaAs a variação do Índice de refração é  $-8.3 \times 10^{-22}$  por par electron-buraco.

### 3. Efeito do bombeamento óptico no índice de refração

A mudança do Índice de refração devido ao bombeamento Óptico pode ser calculado facilmente para um tempo  $t$ , tal que

$$T_{\text{banda}} \ll t \ll T_{\text{recombinação}}$$

onde  $T_{\text{banda}}$  é o tempo de relaxação na banda de valência ou condução e  $T_{\text{recombinação}}$  é o tempo de relaxação dos portadores. Os portadores gerados pelo pulso luminoso preenchem a banda de condução (ou valência) até a energia de Fermi, que é facilmente calculada sabendo-se a energia do pulso luminoso (número de fons incidentes, a área e a profundidade de penetração).

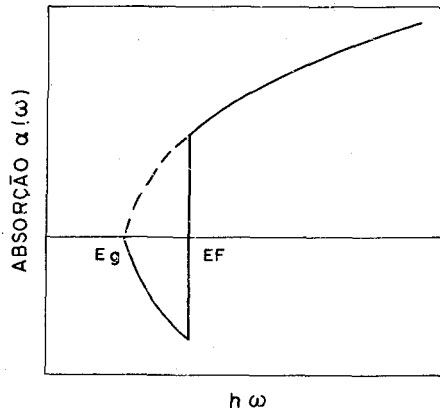


Fig.2 - Curva de absorção para um semiconductor de gap direto, com inversão devido ao bombeamento.

A mudança do índice de refração é calculada assumindo-se uma função como a indicada na fig, 2 para a parte imaginária do índice de refração. A figura 2 mostra a absorção de um semiconductor de batida direita onde existe uma inversão de população devido ao bombeamento Óptico para energias entre  $E_G$  e  $E_G + E_F$ . Assume-se então

$$\alpha(\omega) = \begin{cases} -\beta(\omega - \omega_G)^{1/2} & \omega_G < \omega < \omega_F \\ +\beta(\omega - \omega_G)^{1/2} & \omega_F < \omega \end{cases}$$

A energia de Fermi é dada por

$$\hbar\omega_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3}$$

para o GaAs  $m_e^* = .053$  e  $m_h^* = .44$

e para  $N = 10^{18}$  portadores/cm<sup>3</sup>, obtem-se  $\omega_{Fe} = 4.86 \times 10^{14}$

$$\omega_{Fh} = 5.85 \times 10^{13}$$

$$\omega_F - \omega_G = \omega_{Fe} + \omega_{Fh} = 5.45 \times 10^{14}$$

Usando-se a relação de Kranners-Kroning é possível obter-se o Índice de refração

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{4\pi\lambda} \int_0^\omega \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \alpha(\omega') d\omega'$$

Para luz incidente com o comprimento de onda  $\lambda = 6150 \text{ \AA}$ ,  $\frac{\delta n}{N} = 3.6 \times 10^{-21}$  por par eletrôn-buraco por centímetro cúbico.

Observe que a contribuição para  $\Delta n$  é da ordem de  $10^{-3}$  para uma densidade de  $10^{18}$  portadores/cm<sup>3</sup>.

#### 4. Efeito de "Gas Pressure"

A mudança de energia de uma banda devido à pressão dos portadores gerados, é dada por<sup>5</sup>

$$\delta E = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}$$

onde o acréscimo de energia elástica  $\delta E$  é medido a partir de um cristal

sem tensão.  $\Xi$  são as constantes do Potencial de Deformação e  $\underline{\Xi}$  e a tensão.

Para cristais cúbicos

$$\underline{\Xi} = \Xi d \underline{\hat{l}} + \Xi_{\mu} \hat{a} \hat{a}$$

onde  $\underline{\Xi} = \underline{\hat{l}} \frac{\delta c}{c}$ ,  $\frac{\delta c}{c}$  é mudança na constante da rede,  $\underline{\hat{l}}$  e  $\hat{a}$  são vetores unitários. A presença dos portadores gerados provocam uma mudança da constante da rede dada por

$$\frac{\delta c}{c} = -N(3 \Xi d + \Xi_{\mu})/9B$$

$$\delta E = (3 \Xi d + \Xi_{\mu})^2 \frac{N}{9B}$$

para cristais cúbicos, e as pressões dos eletrons e buracos se somam. Para o GaAs  $3 \Xi d + \Xi_{\mu} = -6.0 \text{ eV}$

$$\frac{\partial n}{\partial E_g} = .49 \text{ eV}^{-1} \text{ para } \hbar\omega = 2.01 \text{ eV}$$

obtem-se então

$$\frac{\delta n}{N} = 8.49 \times 10^{-24} \text{ ou } \frac{\partial E_g \partial n}{N \partial E_g} = 8.32 \times 10^{-24} \text{ por portador}$$

Observa-se que o efeito predominante para o arseneto de gálio é a mudança do índice de refração devido ao bombeamento Ótico. Devemos então calcular a variação do índice de refração à medida que os portadores relaxam na banda. Para isto vamos utilizar a função dielétrica e assumir uma distribuição de portadores na banda.

## FUNÇÃO DIELETRICA ÓTICA

Calcularemos a seguir a função dielétrica Ótica de um semicondutor. Da teoria de perturbação de primeira ordem, a expressão da parte real da contribuição eletrônica da função dielétrica linear de um semicondutor é <sup>6</sup>

$$\operatorname{Re}\{\epsilon_{ij}(\omega)\} = 1 - \frac{4\pi e^2}{\omega^2} \left[ \frac{d^3k}{4\pi^3} \sum_{n,n'} f|\epsilon_n(k)| \left[ \delta_{ij} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{m} \left\{ \frac{M_{nn'}^{(i)}(k) M_{n'n}^{(j)}(k)}{\hbar\omega + \epsilon_n(k) - \epsilon_{n'}(k)} + \frac{M_{nn'}^{(j)} M_{n'n}^{(i)}}{-\hbar\omega + \epsilon_n(k) - \epsilon_{n'}(k)} \right\} \right] \right] \quad (1)$$

onde

$$M_{nm}^{(i)}(k) = \langle nk | p_i | n'k \rangle,$$

$\hat{e}_i$  é a componente  $i$  do elemento de matriz da transição dipolo elétrico, e  $f|\epsilon_n$  é a função de distribuição dos portadores na  $n$ -ésima banda. Se a frequência  $\omega$  é muito menor do que a frequência de transição da interbanda  $\epsilon_n - \epsilon_{n'}$ , podemos negligenciar o denominador da expressão 1, então a expressão na chave é igual ao recíproco do tensor massa efetiva, e a função dielétrica se reduz à clássica expressão de Drude.

$$\lim_{\hbar\omega \ll |\epsilon_n - \epsilon_{n'}|} \epsilon_{ij}(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\omega^2} \sum_n \frac{N_n}{(m_{ij}^*)}_n$$

onde  $N_n$  é igual ao número de elétrons (buracos) na  $n$ -ésima banda.

Se, contudo, como no caso em que estamos interessados, a frequência Ótica é comparável a uma ou mais frequências de transição interbanda, a expressão de Drude não é válida e a expressão (1) precisa ser usada para avaliar  $\epsilon$ , prestando-se atenção para a contribuição das transições ressonantes de interbanda. Em geral isso é um procedimento que requer o conhecimento detalhado da estrutura de banda que, em alguns casos, não é reconhecida.

Para fins didáticos, vamos considerar o caso em que a contribuição de uma banda simples de valência e condução é predominante.

Se assumimos, ainda, que os portadores estão em quase-equilíbrio no fundo da banda e não exatamente em ressonância obtém-se

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \int \frac{d^3k}{4\pi^2} (f(\epsilon_V(k)) - f(\epsilon_C(k))) -$$

$$- \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \int \frac{d^3k}{4\pi^2} f(\epsilon_V(k)) - f(\epsilon_C(k)) \frac{2\epsilon_g |M_{Vc}|^2}{(\hbar\omega)^2 - (\epsilon_C - \epsilon_V)^2}$$

A primeira integral na expressão acima é proporcional ao número total de elétrons e permanece inalterada através do bombeamento ótico. Se os portadores estão localizados no extremo da banda em quase-equilíbrio, podemos aproximar a mudança de  $\epsilon_2(\omega)$  por

$$\Delta\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^*\omega^2} (n+p) 2\epsilon_g \frac{|M_{Vc}(k)|^2}{(\hbar\omega)^2 - \epsilon_{\text{gap}}^2}$$

usando-se a teoria de perturbação  $\bar{k}, \bar{p}$  estima-se

$$|M_{cu}|^2 \cong \frac{1}{4} \frac{\hbar}{g} \frac{m^2}{m^*} \text{ e onde } \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_V} + \frac{1}{m}$$

mais uma vez para  $\hbar\omega \ll \epsilon_g$  obtém-se a expressão de Drude e produz uma contribuição negativa a  $\Delta\epsilon(\omega)$ . Se, contudo  $\hbar\omega > \epsilon_g$ , o sinal de  $\Delta\epsilon(\omega)$  se torna positivo.

Quando  $\hbar\omega = \pm \epsilon_n(k) - \epsilon_n(k)$  ocorre uma forte transição interbanda. Isto produz uma componente imaginária de  $\epsilon(\omega)$ .  $\text{Im}\{\epsilon(\omega)\}$  é calculada usando a expressão de  $\text{Im}\{1/(X+i\eta)\}$  (veja Aschrof e Mermin) e, no limite  $\text{Im}\{1/(X+i\eta)\} \cong \pi\delta(X)$ , obtém-se

$$\text{Im}\{\epsilon(\omega)\} = \epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{n^2\omega^2} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \sum_{\substack{n, n' \\ n' \neq n}} |M_{nn'}(k)|^2 \{f(\epsilon_n(k)) -$$

$$- f(\epsilon_{n'}(k))\} \cdot \delta(\hbar\omega - \epsilon_n(k) - \epsilon_{n'}(k))$$

Esta expressão é idêntica à expressão derivada usando-se teoria de perturbação de primeira ordem e a Fermi Golden Rule (veja Bassani *et al.*, *Optical Transitions in Semiconductors*, Cap.5).

Do mesmo modo como  $\epsilon_1(\omega)$ , um cálculo exato da integral acima é extremamente difícil. Uma aproximação apropriada pode ser feita usando-

-se o método dos pontos críticos, em que a contribuição dominante para a integral é atribuída a pontos específicos da zona de Brillouin onde a densidade de estados conjuntos tem singularidades, isto é

$$\nabla_k |\varepsilon_n(k_j) - \varepsilon_{n'}(k_j)| = 0$$

Se a frequência ótica não é ressonante com nenhum ponto crítico, podemos aproximar  $\varepsilon_2(\omega)$  por uma expansão da forma

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \sum_j \varepsilon_{2j}(\omega) \{f_v |\varepsilon_v(k_j)| - f_c |\varepsilon_c(k_j)|\}$$

onde  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  são as contribuições ao espectro de equilíbrio nos  $j$ ésimos pontos críticos. Foram consideradas apenas transições através do "gap" e foram negligenciadas transições menos importantes na banda de condução e na banda de valência. As energias da banda de valência e da banda de condução nos pontos críticos podem ser determinados pelo cálculo da estrutura de banda, feito por cálculos, tal como os de Chelikosky e Cohen<sup>7</sup>

Se, além disso, o domínio de frequência é dividido em regiões específicas onde  $\varepsilon_2(\omega)$  pode ser unicamente atribuído a um ponto crítico particular, podemos aproximar  $\varepsilon_2$  por

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \varepsilon_{20}(\omega) \{f_v |\varepsilon_v(\omega)| - f_c |\varepsilon_c(\omega)|\}$$

onde  $\varepsilon_v(\omega)$  e  $\varepsilon_c(\omega)$  são "piece-wise linear function" de  $\omega$ , na qual sua forma é determinada pela energia específica dos pontos críticos, e  $\varepsilon_{20}(\omega)$  é o espectro não perturbado de  $\varepsilon_2$ . A distribuição de equilíbrio é  $f_v = 1$  e  $f_c = 0$ ; podemos escrever a mudança em  $\varepsilon_2$  como

$$\Delta\varepsilon_2(\omega) \approx \varepsilon_{20}(\omega) \{1 - f_v |\varepsilon_v(\omega)| - f_c |\varepsilon_c(\omega)|\}$$

## FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DOS PORTADORES

Como as densidades de portadores presentes neste experimento são tipicamente  $10^{19}$  a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , a razão do espalhamento portador-portador é estimada como sendo muito maior do que o espalhamento eletron-fonon.



Portanto, podemos aproximar a função distribuição dos portadores por uma função Boltzman com uma temperatura característica  $T_j$ , i.e. durante o período de interesse os portadores estão em equilíbrio entre eles, mas não com a rede,

$$f_c(\epsilon_c(\omega)) = \frac{n}{\langle N_c \rangle} e^{-\epsilon_c(\omega)/kT} \quad \text{para eletrons}$$

$$1 - f_v(\epsilon_v(\omega)) = \frac{p}{\langle N_v \rangle} e^{-\epsilon_v(\omega)/kT} \quad \text{para buracos}$$

Os fatores de normalização  $\langle N_c \rangle$  e  $\langle N_v \rangle$  são determinados pelas condições

$$n = \int \rho_c(\epsilon_c) f_c(\epsilon_c) d\epsilon_c = \text{número total de eletrons de condução}$$

$$p = \int \rho_v(\epsilon_v) \{1 - f_v(\epsilon_v)\} d\epsilon_v = \text{número total de buracos na banda de valência.}$$

onde  $\rho_v$  e  $\rho_c$  são funções densidade de estado. A temperatura inicial da função de distribuição dos portadores é estimada a partir da energia do pulso de excitação.

Usou-se dados experimentais obtidos por Phillip e Ehrenreich<sup>8</sup> para o espectro de equilíbrio de  $\epsilon_2(\omega)$ , e a função densidade de estados e a energia dos pontos críticos foram obtidos do cálculo de banda de Chelikowsky e Cohen<sup>7</sup>.

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

O espectro perturbado  $\Delta\epsilon_1(\omega)$  foi calculado usando-se a integral de Kramers-Krönig de  $\Delta\epsilon_2(\omega)$ . Então,  $\Delta\epsilon_1$  e  $\Delta\epsilon_2$ , são usados para calcular a mudança incremental da refletividade. O resultado para o arseneto de gálio está demonstrado na figura 3, onde a mudança de refletividade, devido ao bombeamento ótico é "plotada" em função da temperatura dos portadores.

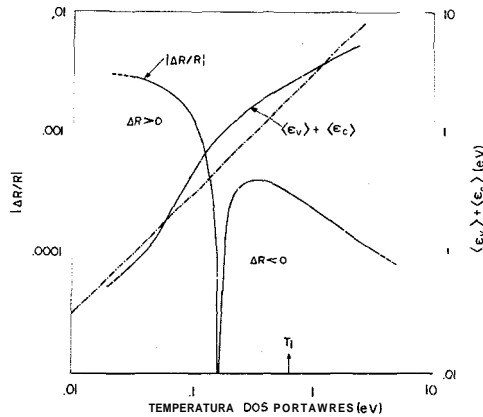


Fig. 2 - Mudança da refletividade calculada devido a uma distribuição de portadores em não-equilíbrio.

A inversão de sinal da mudança de refletividade ocorre em uma temperatura baixa dos portadores, aproximadamente 0,17 eV. A soma da energia cinética e potencial médias dos elétrons e buracos é 1,0 eV. A energia inicial dos elétrons e buracos no experimento eram iguais a  $\omega_{ex} - \omega_{gy} = 2,56$  eV, o que sugere que a distribuição de portadores quentes perde aproximadamente 1,5 eV nos dois primeiros picosegundos, seguindo-se a excitação. A razão da perda de energia é consistente com as estimativas da razão de emissão de fonons óticos e acústicos.

Esses resultados demonstram que a tecnologia dos pulsos de picosegundos está pronta a prestar importantes contribuições para o avanço da espectroscopia dependente do tempo.

## REFERÊNCIAS

1. D.H.Auston, S.Mcfee, C.V.Shank, E.P.Ippen e O.Teschke, Sol.State Elect. 21, 147 (1978).
2. S.Shapiro (ed.), *Ultrashort Optical Pulses*, Springer (1977).
3. C.V.Shank, E.P.Ippen e O.Teschke, Chem.Phys.Lett. 45, 291 (1977).
4. K.Seeger, *Semiconductor Physics*; Springer (1973).
5. R.W. Keyes, IBM Journal act. 266 (1961).

6. Aschcroft, Mermin, *Solid State Physics*, Holt Rinehart e Winston N. Y. (1976).
7. J.R.Chelikowsky e M.L.Cohen, *Phys. Rev. B14*, 55 (1976).
8. H.R.Phillip e H. Ehrenreich, *Phys. Rev. 129*, 1550 (1963).