

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA FOTOCONDUTIVIDADE DO
GERMÂNIO À BAIXAS TEMPERATURAS

ANTONIO AMBROSIO

ORIENTADOR

PROF. DR. DALTRO GARCIA PINATTI

TESE APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM CIÊNCIAS.

SETEMBRO DE 1975.

A G R A D E C I M E N T O S

-Ao Prof. Dr. Daltro G. Pinatti pela orientação recebida

-Ao Prof. Dr. K. Shaklee pela sugestão e valiosas discussões sobre o trabalho

-À: Carlos P. Pinelli, Carlos R. Dainesi, Pedro Clenio -- Casarim, Geraldo Mendes. Antonio L.P. Pinelli, Eugenio F. Dainese, João R. Mascher, Gilberto Feriani, Daniel A. Custódio, Cícero A.S. Alves, Dino P. Martinez, pelos serviços técnicos.

-Ao Sergio Bilac pela ajuda na preparação das amostras

-À Natasha, Célia e Cané

-À Doca, Paulo, Zé Roberto e Sônia

-À FAPESP pelo apoio financeiro

-E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

INDICE

SÍMBOLOS	1
INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO I - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	
1.1 - Equações fundamentais da condutividade e fotocondutividade	6
1.2 - Descrição da fotocondutividade em termos de um mo- delo matemático simples	10
1.3 - Mecanismo de recombinação	15
1.4 - Recombinação através dos centros de imperfeição ..	17
1.5 - Aspectos fenomenológicos da fotocondutividade	19
1.6 - Alguns comentários sobre a transição Gás-Líquido de um sistema de excitons	24
CAPÍTULO II - ARRANJO EXPERIMENTAL	
2.1 - Sistema de medidas	28
2.2 - Controlador de temperatura	31
2.3 - Amostra	31
2.4 - Fonte de luz	33
2.5 - Sistemática de medida	33
CAPÍTULO III - APRESENTAÇÃO E COMENTÁRIOS DOS RESULTADOS	
3.1 - Introdução	35
3.2 - Análise dos máximos em 60 K e 13 K	35
3.3 - Análise da transição metálica	37

3.4 - Comentários	
CONCLUSÃO	50
BIBLIOGRAFIA	51

SÍMBOLOS E DEFINIÇÕES:

- \vec{E} - Vetor campo elétrico
 \vec{J} - Vetor densidade de corrente
 σ_{ik} - Elemento do tensor condutividade
 $n_0(p_0)$ - densidade de equilíbrio térmico de elétron -buracos respectivamente
 $\mu_{ik}^{(n)}$ - elemento do tensor mobilidade elétrica dos elétrons
 $\mu_{ik}^{(p)}$ - elemento do tensor mobilidade elétrica dos buracos
 $\tau_n, (\tau_p)$ - tempo de vida dos elétrons (buracos) foto-excitados
 f - razão de produção dos pares elétron-buracos por radiação
 $F(\epsilon)$ - Estatística de Fermi-Dirac
 $g_c(\epsilon) - (g_p(\epsilon))$ - número de estados na banda de condução (valência) no intervalo de energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$
 ϵ_c - valor mínimo na banda de condução
 ϵ_v - valor máximo da energia na banda de valência
 N_c - densidade efetiva de estados na banda de condução
 N_p - densidade efetiva de estados na banda de valência
 ϵ - energia dos níveis
 ϕ - nível de Fermi
 K - constante de Boltzmann
 T - temperatura absoluta
 $\phi_n, (\phi_p)$ - quasi nível de Fermi dos elétrons (buracos)
 N_d - densidade de doadores
 ϵ_d - energia dos níveis doadores
 ϵ_a - energia dos níveis aceitadores
 ϵ_g - largura da faixa proibida

- N_a - densidade de impurezas aceitadoras
- N_t - densidade de centros de recombinação
- ϵ_t - energia dos centros de recombinação
- e - valor absoluto da carga eletrônica
- γ_n (γ_p) - "bulk recombination coefficient"
- ϵ^* - constante dielétrica
- \bar{v} - velocidade térmica média dos portadores livres
- S_p (S_n) - secção transversal de captura para buracos (elétrons)
- D_n (D_p) - coeficiente de difusão dos elétrons (buracos)
- C - probabilidade total de captura
- Ω - volume da célula unitária
- α - constante do potencial de deformação de Bardeen-Shokley
- \tilde{M} - massa de um átomo
- b - velocidade do som
- a - raio de Bohr
- t_o - constante de propagação do fonon com energia igual a ϵ_t
- γ - índice de refração
- ϵ^* - constante dielétrica
- m_o - massa do portador livre
- m^* - massa efetiva do portador
- n_t - densidade de centros de recombinação ocupados por elétrons
- U - valor absoluto da razão de captura
- m' - "impurity spin degeneracy"
- V - voltagem
- I - corrente
- R - resitência

INTRODUÇÃO

Fotocondutividade é o aumento da condutividade de um material devido a absorção de radiação eletromagnética. Foi primeiramente observada em Selênio por Willoughby Smith (1) no ano de 1873. Desde então as implicações tecnológicas e científicas foram enormes. Em 1876 produziu-se a primeira célula de Selênio. No fim da década de 30 já se encontrava estabelecido que a fotocondutividade é um efeito que está profundamente relacionado com as propriedades de volume do material, enquanto que os outros efeitos, já naquela época conhecidos (efeito fotovoltaico, efeito fotodielétrico, etc) estavam associados principalmente com as propriedades da superfície do material (2).

Em 1920 Gudden e Pohl (3) trabalhando com um sulfeto de zinco, diamante e haletos alcalinos fizeram o primeiro estudo sistemático do assunto e mostraram que a absorção da luz, a excitação da luminescência pela luz e a excitação da fotocondutividade pela luz apresentavam dependências similares com o comprimento da onda da luz incidente para um mesmo material. Desta forma, mostraram que a fotocondutividade e luminescência eram processos concorrentes nos sólidos.

Atualmente, sabe-se que materiais bastante luminescentes não precisam ser bons fotocondutores enquanto que bons fotocondutores não são necessariamente luminescentes.

De modo geral, a fotocondutividade será maior em materiais luminescentes que apresentam fosforescência do que nos que não a apresentam. Desta forma, medidas de luminescência e fotocondutividade feitas simultaneamente devem ser úteis para a compreen

são de ambos os processos.

Em 1937, Wannier ⁽⁴⁾ propôs a existência de excitons, um par de elétron-buraco foto-excitado ligado através da interação Coulumbiana. Em 1958, ⁽⁵⁾ Keldysh previu a ocorrência, nos semicondutores intrínsecos, de uma fase líquida metálica correspondente à condensação dos excitons livres.

Estudos da fotocondutividade realizados em cristais de Germânio puro ⁽¹³⁾, a temperaturas menores ou iguais a 4,2°K, mostraram que quando a intensidade da luz atinge um certo valor, ocorre um brusco salto na fotocondutividade; este fato foi atribuído à condensação dos excitons livres.

Todavia, pelo que sabemos, nenhum resultado experimental mostra o comportamento da fotocondutividade do Germânio a temperaturas próxima da temperatura de transição. Isto nos levou a realizar este trabalho.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A condutividade elétrica dos sólidos é o resultado do espalhamento dos portadores livres pela rede e defeitos do material. A absorção ótica adiciona à condutividade uma substancial complexidade. Se quiséssemos descrever a condutividade em termos de um único modelo matemático, que respondesse a todos os diferentes comportamentos que ela apresenta, fatalmente cairíamos num sistema de equações diferenciais tão complicado, que a obtenção das informações desejadas se tornaria extremamente difícil.

Atualmente, dois modos diferentes de tratar este problema são desenvolvidos. No primeiro, aplica-se análise matemática a diagramas de energia simples que descrevem o material em estudo. O segundo desenvolve conceitos fenomenológicos acompanhados de cálculos matemáticos semi-quantitativos descrevendo como resultado o comportamento de uma ampla classe de fotocondutores.

O objetivo deste capítulo é exemplificar os dois tipos de tratamento que, de uma forma ou de outra, serão necessários à análise de nossa experiência. Também abordaremos o problema relacionado com a formação de excitons, e a possível transição do sistema de excitons para a fase líquida, visto que são dois aspectos indispensáveis à compreensão de resultados obtidos a baixas temperaturas.

1.1 - Equações fundamentais da condutividade e fotocondutividade

Para um número bastante grande de materiais a relação entre o campo elétrico externo aplicado (\vec{E}), e a densidade de corrente (\vec{J}), pode ser escrita na forma (1.1) (5).

$$\vec{J}_1 = \sum_{k=1}^3 \sigma_{1k} E_k \quad \text{com } i, k = 1, 2, 3 \quad (1.1)$$

(Obs: os símbolos estão definidos na pág. 1)

Nos materiais que apresentam uma estrutura cristalina o tensor condutividade apresenta três direções principais, sendo comum encontrar valores iguais para duas destas direções e um valor diferente para a terceira. No entanto, a situação mais simples que existe é a dos cristais que apresentam simetria cúbica, onde o tensor condutividade se reduz a um escalar, sendo que os cristais de Germânio também podem ser enquadrados neste caso.

Nos semicondutores, o transporte de cargas elétricas é efetuado por elétrons, com energia na banda de condução, e buracos na banda de valência. A condutividade pode ser escrita pela relação (1.2)

$$\sigma_{ik} = e \left(n_o \mu_{ik}^{(n)} + p_o \mu_{ik}^{(p)} \right) \quad (1.2)$$

Desta forma as variações na condutividade de um material devem ser descritas em termos de variação na concentração dos portadores (n_o e p_o) e da mobilidade (μ). Quando esta variação é provocada por ftons de energia suficiente para ionizar centros de impurezas, ou provocar uma transição eletrônica banda

a banda, a maior contribuição na variação da condutividade vem da mudança na concentração dos portadores, isto é:

$$\Delta \sigma = e(\Delta n \mu_{nik} + \Delta p \mu_{pik}) \quad (1.3)$$

Sendo que Δn está relacionado com a razão de produção dos pares elétron-buraco (f) pela equação (1.4) (7).

$$\Delta n = \tau_n f \quad (1.4)$$

$$\Delta p = \tau_p f$$

onde:

τ_n (τ_p) representa o tempo que o elétron (buraco) fica na banda de condução (valência) antes de se recombinar. (Existem quatro outras definições para tempo de vida (8)). No ítem 1.2 mostraremos em que condições a equação (1.4) é válida.

No caso do equilíbrio térmico a densidade de buracos (p_0) e elétrons (n_0) são determinadas pelas integrais (1.5):

$$n_0 = \int_{\epsilon_c}^{\infty} F(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon = N_c \int_{1/2}^{\infty} \left(\frac{\phi - \epsilon_c}{kT} \right) \quad (1.5)$$

$$p_0 = \int_{-\infty}^{\epsilon_c - \epsilon_g} (1 - F(\epsilon)) g_p(\epsilon) d\epsilon = N_p \int_{1/2}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon_g - \phi}{kT} \right)$$

Nestas condições as densidades de elétrons e buracos livres são caracterizadas por um único parâmetro denominado Nível de Fermi (ϕ). Porém, quando existe a ação de um estímulo externo, há variação na densidade dos portadores n_0 e p_0 , e em-

bora os novos valores (n, p) devam ser obtidos por integrais do tipo (1.5). uma nova distribuição $P(\epsilon)$ deve ser usada no lugar de $F(\epsilon)$. $P(\epsilon)$ deve tender à $F(\epsilon)$ quando as condições de equilíbrio térmico são restauradas.

Para que o tratamento estatístico do problema, envolvendo as densidades n e p , fique semelhante ao n_0 e p_0 , é sugerido que se introduzamos parâmetros ϕ_n, ϕ_p (9), conhecidos por quasi níveis de Fermi para elétrons e buracos respectivamente.

Desta forma:

$$n = \int_{\epsilon_c}^{\infty} p_e(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon = N_c \mathcal{F}_{1/2} \left(\frac{\phi_n - \epsilon_c}{kT} \right) \quad (1.6)$$

$$p = \int_{-\infty}^{\epsilon_c - \epsilon_g} p_h(\epsilon) g_v(\epsilon) d\epsilon = N_v \mathcal{F}_{1/2} \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon_g - \phi_p}{kT} \right)$$

A fig. 1.1 representa um diagrama de energia para níveis de excitação intermediários. Os níveis de energia na região do gap do cristal representam conjuntos de imperfeições.

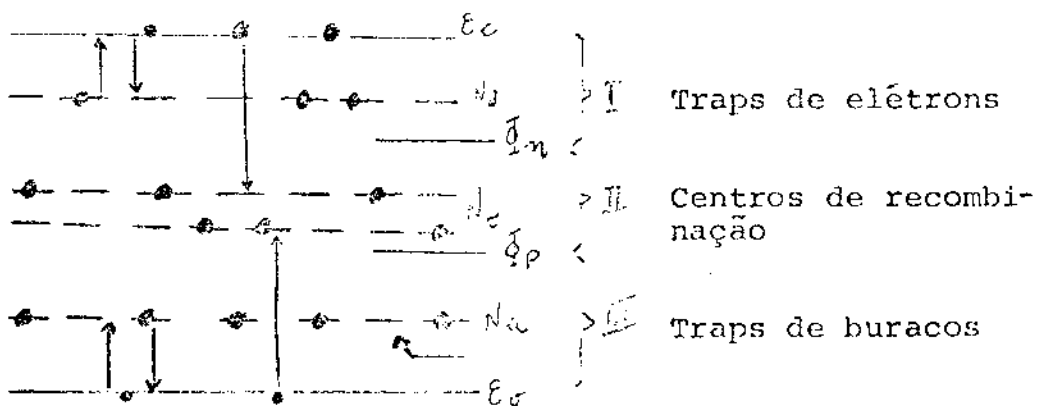


Fig. 1.1

Utilizando-se o conceito estatístico dos quasi níveis de Fermi é possível classificar os níveis de imperfeições em três categorias diferentes, de acordo com suas localizações em relação a ϕ_n e ϕ_p . Os localizados na região I estão entre o quasi nível de Fermi dos elétrons e a banda de condução, cujo grau de ocupação deve ser ditado pela interação térmica destes com a banda de condução. Em outras palavras, elétrons capturados neste nível possuem uma probabilidade maior de serem termicamente excitados para a banda de condução do que de se recombinarem com um buraco. Imperfeições com estas características são denominadas de traps de elétrons. Por raciocínio análogo, concluímos que os localizados na região III devem atuar como traps de buraco.

Os níveis classificados por II, apresentam energia aproximadamente igual à da metade do Gap. Desta forma, seu grau de ocupação deve ser essencialmente regido pela cinemática de recombinação do cristal, isto é, um centro ocupado por um elétron (buraco) apresenta maior probabilidade para capturar um buraco (elétron) do que a de liberar termicamente o elétron (buraco) que o ocupa. Centros com esta propriedade são chamados de centros de recombinação.

É oportuno observar que os centros de recombinação governam o tempo de vida dos portadores foto-excitados, enquanto que os traps determinam o tempo de resposta do material.

Mais abaixo, mostraremos um critério mais detalhado para a classificação dos níveis de imperfeição em traps e centros de recombinação.

1.2 - Descrição da fotocondutividade em termos de um modelo matemático simples (10)

A figura 1.2, mostra um diagrama de energia que representa um material parcialmente compensado, com um certo tipo de impurezas doadoras, cuja densidade é N_d e a energia E_d , um certo tipo de impurezas aceitadoras de energia E_a e densidade N_a , e um certo tipo de centros de recombinação de energia E e densidade N_t .

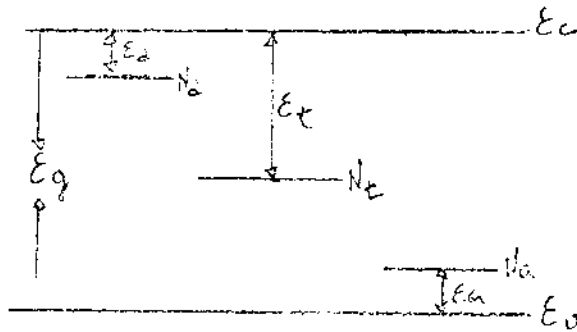


Fig. 1.2

Como foi argumentado anteriormente, os doadores e aceitadores não devem participar do mecanismo de recombinação dos portadores foto-excitados. Portanto, o tempo de vida dos mesmos é ditado pelas propriedades dos centros de recombinação N_t .

Para equacionarmos este problema são necessárias as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - (p - p_0) \gamma_p + G_{vt} - R_{tv} + f - \frac{\text{div } \vec{J}_p}{e} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - (n - n_0) \gamma_n + G_{tc} - R_{ct} + f - \frac{\text{div } \vec{J}_n}{\sigma} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = R_{ct} - G_{tc} + G_{vt} - R_{tv} \quad (1.9)$$

$$\text{div } \vec{E} = \frac{4 \pi q}{\epsilon^v} \quad (1.10)$$

As equações (1.7) e (1.8) descrevem as variações nas densidades dos portadores livres na banda de valência e condução respectivamente. A equação (1.9) descreve a continuidade na densidade dos elétrons nos níveis de imperfeição de energia E_t . A equação (1.10) descreve densidades de cargas espaciais.

Os termos que aparecem no lado direito das equações acima têm os seguintes significados:

$(p - p_0) \gamma_p$ - representa a razão de recombinação dos buracos com os elétrons, sendo que γ_p ("Razão de recombinação interna") é igual ao inverso do tempo de vida dos buracos. Similar justificativa é feita ao termo $(n - n_0) \gamma_n$

G_{vt} (G_{tc}) - Representa a razão com que os buracos (elétrons) capturados nos níveis de energia E_t são termicamente excitados à banda de valência (condução).

R_{tv} (R_{ct}) - denota a razão de captura dos buracos (elétrons) nos centros de imperfeição.

f - Representa o Nº de pares elétron-buraco que são foto-excitados por unidade de tempo e volume.

$\frac{\text{div } \vec{J}_p}{e}$, $\frac{\text{div } \vec{J}_n}{e}$ - descreve variação na densidade espacial provocadas pelo fluxo de buracos (elétrons) devido à presença de um campo elétrico externo e (ou) gradiente na densidade das mesmas.

Desta forma os termos G_{vt} , G_{tc} , R_{tv} e R_{ct} podem ser explicitados pelas seguintes equações:

$$G_{vt} = (N_t - n_t) N_p \bar{v} S_p \exp\left(-\frac{E_g - E_t}{KT}\right) \quad (1.11)$$

$$G_{tc} = n_t N_c \bar{v} S_p \exp\left(-\frac{E_t}{KT}\right) \quad (1.12)$$

onde n_t é a densidade dos elétrons nos centros de imperfeições cuja densidade é N_t

Os produtos $N_p \bar{v} S_p$ e $N_c \bar{v} S_n$ que aparecem nas equações (1.11) e (1.12) dão a frequência com que um buraco ou elétron preso nestes centros tenta escapar do mesmo. Assim os produtos acima são proporcionais ao número de vezes que um buraco ou elétron recebe energia da rede cristalina por unidade de tempo. A expressão $\exp\left(\frac{E_g - E_t}{KT}\right)$ é o fator de Boltzman que mede a probabilidade destes centros serem termicamente ionizados.

$$R_{vt} = p n_t \bar{v} S_p \quad (1.13)$$

$$R_{ct} = n (N_t - n_t) \bar{v} S_n \quad (1.14)$$

Justificamos estas duas equações da seguinte forma: admita que os portadores livres estejam parados e que os centros de recombinação se movam em relação a estes com uma velocidade \bar{v} . O volume efetivo para a captura de elétrons, varrido por unidade de tempo por estes centros, é $(N_t - n_t) \bar{v} S n$; portanto o produto deste volume pela densidade dos elétrons dá a razão com que estes são capturados. Raciocínio análogo é usado para a razão de captura dos buracos livres.

Com relação aos termos $\frac{\text{div } \vec{J}_n}{e}$ e $\frac{\text{div } \vec{J}_p}{e}$ devemos

lembrar que:

$$\vec{J}_n = -e \mu_n n \vec{E} + e D_n \text{grad } n \quad (1.15)$$

onde D_n (coeficiente de difusão dos elétrons) é dado pela relação de Einstein:

$$D_n = \frac{kT}{e} \mu_n$$

$$\vec{J}_p = e \mu_p p \vec{E} - e D_p \text{grad } p \quad (1.16)$$

com $D_p = \frac{kT}{e} \mu_p$

Para descrever a fotocondutividade apresentada por um material cujo diagrama de energia é semelhante ao da fig. 1.2, temos que resolver um sistema de quatro equações diferenciais a quatro incógnitas. Para diminuir a complexidade matemática que este sistema apresenta é comum introduzir as seguintes simplificações:

a) Admitir que os efeitos das densidades de cargas espaciais sejam desprezíveis, e que o tempo de vida dos elétrons (τ_n) e buracos (τ_p) sejam iguais. Por manipulações algébricas das equações (1.7), (1.8), (1.9) e (1.10) encontramos:

$$\frac{\partial \Delta P}{\partial t} = - \frac{\Delta P}{\tau} + \beta \frac{\Delta n_t}{\tau} + G_{vt} - R_{vt} + f + D \operatorname{div} \operatorname{grad} \Delta P +$$

$$- \beta D_n \operatorname{div} \operatorname{grad} \Delta n_t + \mu^* \vec{E} \cdot \operatorname{grad} \Delta P - \beta \mu_n \vec{E} \cdot \operatorname{grad} \Delta n_t \quad (1.17)$$

onde

$$\beta = \frac{1}{1 + \mu_n n / \mu_p p} \quad \mu^* = \frac{p - n}{n/\mu_p + p/\mu_n}$$

$$D = \frac{n + p}{n/D_p + p/D_n} \quad \Delta P = p - p_0$$

b) Se os efeitos de "trapping" nos centros de imperfeição são desprezíveis a equação (1.17) fica:

$$\frac{\partial \Delta P}{\partial t} = - \frac{\Delta P}{\tau} + f + D \operatorname{div} \operatorname{grad} \Delta P + \mu^* \vec{E} \cdot \operatorname{grad} \Delta P \quad (1.18)$$

c) Se ainda supuzermos que os efeitos de difusão são desprezíveis, a equação se reduz a

$$\frac{d \Delta P}{dt} = - \frac{\Delta P}{\tau} + f \quad (1.19)$$

cuja solução para regime estacionário é:

$$\Delta p = f\tau \quad (1.20)$$

Estas considerações são importantes porque nos mostram em que condições a equação (1.4), considerada como a fundamental da fotocondutividade, é válida.

1.3 - Mecanismo de recombinação

A descrição da fotocondutividade, mesmo nas condições mais simples em que a equação (1.20) é válida, pode ser ainda bastante elaborada. O tempo de vida dos portadores foto-excitados está intimamente relacionado com os processos de dissipação da energia armazenada no par recombinante.

Os principais processos de dissipação de energia são:

- a) recombinação do par elétron-buraco com emissão de foton.
- b) recombinação do par elétron buraco com emissão de fonons
- c) recombinação do par elétron-buraco com doação de energia aos outros portadores (recombinação por impacto ou Auger).

A tabela 1.1 mostra as probabilidades de captura para cada um dos tipos de dissipação de energia descritos acima. Os resultados destas tabelas são baseados em cálculos feitos para centros de impurezas tipo hidrogênio (11).

TABELA 1.1

	GERMÂNIO		SILÍCIO	
	tipo n	tipo p	tipo n	tipo p
C _{foton}	3,5 x 10 ⁻⁹	7,3 x 10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	1,9 x 10 ⁻⁸
C _{fonon}	1,3 x 10 ⁻¹²	1,3 x 10 ⁻¹²	7,9 x 10 ⁻¹³	5,2 x 10 ⁻¹³
nC _{Auger}	3,5 x 10 ⁻¹⁸ _n	3,5 x 10 ⁻¹⁸ _n	2,9 x 10 ⁻¹⁹ _n	1,2 x 10 ⁻¹⁹ _n

$$C_{\text{fonon}} = \frac{256 \pi \Omega \alpha}{M \epsilon_t} \frac{1}{a b (t_0 a)^4} \left(\frac{h}{2m^* a^2 K T} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^3/\text{seg}$$

$$C_{\text{foton}} = \frac{\pi^3}{\epsilon} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^{\frac{5}{2}} \times 1.21 \times 10^{-12} \frac{\epsilon_t (\text{ev})}{T^{\frac{1}{2}}} \text{ cm}^3/\text{seg}$$

$$C_{\text{Auger}} = \frac{2.44 \times 10^{-19}}{T^2 \epsilon_t (\text{ev})} \frac{m_0^2}{m^*} \times \frac{1 + 0.522 \log \epsilon}{\epsilon} \text{ cm}^3/\text{seg}$$

Admite-se que os tempos de vida dos portadores é dado por:

$$\tau_n = \frac{1}{C_t N_t} \tag{1.21}$$

$$C_t = C_{\text{foton}} + C_{\text{fonon}} + nC_{\text{Auger}} \tag{1.22}$$

1.4 - Recombinação Através dos Centros de Imperfeição (12)

A recombinação direta, depende somente das densidades dos portadores livres. Enquanto que, a recombinação elétron-buraco através de centros de recombinação depende do grau de ocupação destes centros, que por sua vez depende da densidade dos portadores livres.

Considere o diagrama de energia representado pela fig. 1.2; como foi dito anteriormente o nº de elétrons capturados por unidade de tempo pelos centros de energia E_t é:

$$R_{ct} = n (N_t - n_t) \bar{v} S n \quad (1.23)$$

A razão dos elétrons excitados destes centros para a banda de condução é:

$$G_{tc} = N_t N_c \bar{v} S n \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (1.24)$$

Portanto, o valor absoluto da razão de captura destes portadores é:

$$U_{ct} = n (N_t - n_t) \bar{v} S n - n_t N_c \bar{v} S n \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (1.25)$$

Por outro lado, a população de equilíbrio dos elétrons é determinada pela posição relativa dos quasi níveis de Fermi destes portadores, podendo ser expressa por:

$$n_t \cong N_t \left(1 + m^1 \exp\left(\frac{\phi_n - E_t}{kT}\right) \right)^{-1} = N_t f_r \quad (1.26)$$

onde m representa "The impurity spin degeneracy". Quando o nível de Fermi ϕ_n coincide com o de energia E_t , a densidade de elétrons livres (n') na banda de condução (13) é dada pela equação 1.27

$$n' = N_c \exp\left(\frac{-E_t}{KT}\right) \quad (1.27)$$

Em situações onde os tempos de vida dos elétrons - buracos foto excitados são iguais, e a intensidade é suficientemente alta para produzir uma densidade de portadores bem maior que a do equilíbrio térmico, temos a relação (1.32).

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta n \end{aligned} \quad (1.32)$$

com $\Delta n \gg n_0$ e $\Delta p \gg p_0$

Substituindo (1.32), (1.31) e (1.20) obtemos a seguinte expressão para os tempos de vida:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{1 + a \Delta P}{1 + c \Delta P} \right) \quad (1.33)$$

onde,

$$\tau_0 = \tau_{po} \left(\frac{n_0 + n'}{n_0 + p_0} \right) + \tau_{no} \left(\frac{p_0 + p'}{n_0 + p_0} \right)$$

com

$$\tau_{po} = 1/c_p$$

e

$$\tau_{no} = 1/c_n$$

$$e \quad a = \frac{\tau_{po} + \tau_{no}}{\tau_{po}(n_o + n') + \tau_{no}(p_o + p')}$$

$$c = \frac{1}{n_o + p_o}$$

Substituindo este resultado em (1.20) obtemos:

$$\Delta P = \frac{1 - f \tau_o a}{2c} + \left\{ \frac{(1 - f \tau_o a)^2}{4 c^2} + \frac{f \tau_o}{c} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Esta equação apresenta três possíveis variações de fotocorrente em relação a f , dependendo dos valores relativos de a e c

- 1) Se $a = c$, ΔP varia linearmente com f
- 2) Se $a > c$, ΔP varia com uma potência em f maior que a unidade
- 3) se $a < c$, ΔP varia numa potência menor que a unidade

1.5 - Aspectos fenomenológicos da fotocondutividade (13)

Apresentamos agora uma classificação dos centros de imperfeição mais precisa do que a apresentada em capítulo 1.1.

Para tal se imagina um nível de energia D_n , que quando ocupado por um elétron tem a probabilidade de que o elétron a ele ligado seja termicamente excitado à banda de condução. Em linguagem matemática essa condição é traduzida pela equação:

$$N_c \bar{v} S_n \exp \left(- \frac{D_n - \epsilon_c}{KT} \right) = p \bar{v} S_p \quad (1.34)$$

de onde obtemos:

$$D_n - \epsilon_c = KT \ln \left(\frac{N_c S_n}{p S_p} \right) \quad (1.34')$$

Para os isolantes onde as condições $\Delta n \approx n$ e $\Delta p \approx p$ são satisfeitas, a seguinte relação entre n e p é obtida, usando a equação 1.20.

$$\frac{p}{n} = \frac{S_n}{S_p} \left(\frac{N_t - n_t}{n_t} \right) \quad (1.35)$$

Substituindo este resultado em (1.34') encontramos:

$$|D_n - \epsilon_c| = KT \ln \frac{N_c n_t}{N(N_t - N_t)} \quad (1.36)$$

Finalmente usando a relação entre:

ϕ_n e n a equação (1.36) pode ser reescrita:

$$|D_n - E_c| = |\phi_n - E_c| + KT \ln \frac{N_t}{N_t - n_t} \quad (1.36')$$

desta equação notamos que o nível D_n , que daqui para a frente chamaremos de nível de demarcação dos elétrons, coincide, em 1ª aproximação com o quasi nível de Fermi ϕ_n , e numa 2ª aproximação

mação é deslocado do mesmo pelo fator $KT \ln \frac{N_t}{N_t + n_t}$

De maneira idêntica podemos definir o nível de demarcação dos buracos, que em termos da energia da banda de valência e ϕ_p pode ser escrito:

$$|D_p - E_v| = |\phi_p - E_v| - KT \ln \frac{n_t}{N_t - n_t}$$

A fig. 1.3, mostra as posições relativas destes níveis, para um isolante, cuja densidade dos portadores foto excitados é muito maior do que a do equilíbrio térmico.

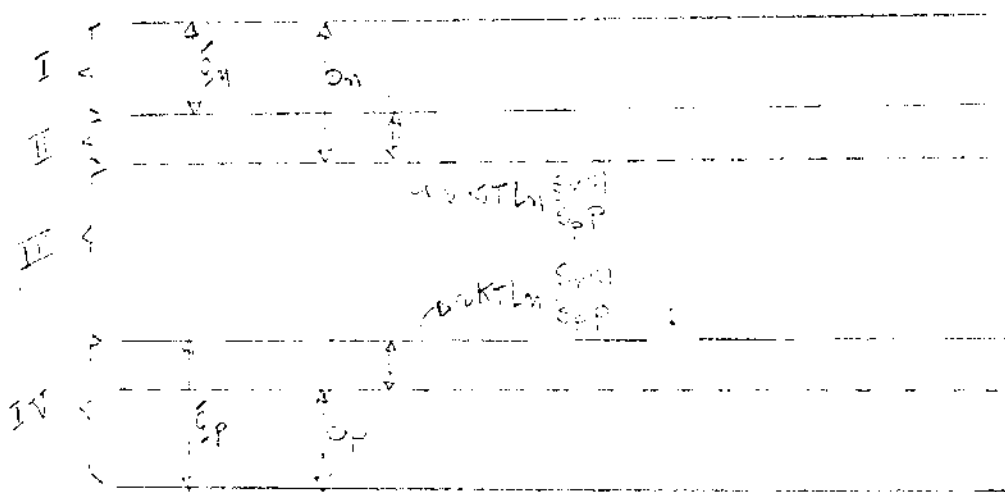


Fig. 1.3 - Quasi Níveis de Fermi e de Demarcação para um isolante

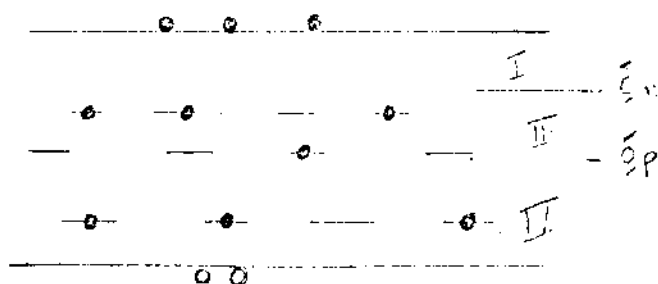


Fig. 1.4

Conforme indicado na Fig. 1.3, os níveis de energia dentro do Gap de isolante podem ser classificados em quatro categorias:

- 1 - Os que pertencem a região I, IV que agem essencialmente como traps de elétrons e buracos respectivamente;
- 2 - Os da região III que se comportam como centros de recombinação;
- 3 - Os localizados na região II, e que portanto estão acima do nível de demarcação para elétrons e abaixo do quasi nível de Fermi dos mesmos. Ainda que considerados em equilíbrio térmico com a banda de condução, a sua densidade de ocupação é alta, e desta forma tomarão parte nos processos de recombinação. De um modo geral, é suficiente considerar como níveis de recombinação todos os níveis de energia da região II e III

É do comportamento dinâmico dos níveis de demarcação que surge o conceito de dopagem eletrônica, um dos mais importantes para se explicar, do ponto de vista fenomenológico, os diferentes comportamentos que a fotocondutividade apresenta.

Para ilustrarmos este conceito, considere o diagrama de energia representado pela fig.1.4. Nela encontra-se representado os quasi níveis de Fermi, para condições de excitação relativamente baixas. Estamos supondo que os níveis de demarcação coincidam com os quasi níveis de Fermi, o que é verdade somente em 1ª aproximação. Nestas condições os níveis de energia pertencentes à região II, comportam-se como centros de recombinação, e portanto, ditam o tempo de vida dos portadores foto excitados. Os da região I e IV agem essencialmente como traps de buracos e elétrons respectivamente, e desta forma respondem pe-

lo tempo de resposta do material.

Quando aumentamos a intensidade de excitação ou diminuimos a temperatura os quasi níveis de Fermi deslocam-se em direção das respectivas bandas, fazendo com que os níveis que outrora se encontravam na região IV passem para a região II, e desta forma atuam como centros de recombinação, implicando numa variação do tempo de vida dos portadores. Quando isso ocorre, dizemos que o material foi dopado eletronicamente.

Do exposto acima, intuitivamente concluímos que se um cristal é dopado eletronicamente então o tempo de vida dos portadores deverá diminuir, fazendo com que a fotocorrente (Δn e Δp) apresente uma dependência diferente (de expoente menor) em relação à intensidade de excitação (f). Algumas vezes isto é contraditório ao que é observado experimentalmente. Em vários fotocondutores é comum encontrarmos três regiões diferentes na curva da fotocondutividade contra intensidade luminosa. Em uma delas, a fotocorrente varia com um expoente na intensidade de excitação maior que a unidade (região supralinear) e nas outras o expoente é próximo (linear) ou menor do que a unidade (sublinear).

Para se explicar o fenômeno da supralinearidade é preciso empregarmos o conceito de sensitização do fotocondutor. Considerando ainda a fig.(1.4) notamos que quando os centros de imperfeição IV estão sendo transformados de traps para centros de recombinação é necessário que haja a redistribuição dos elétrons nestes centros. O efeito desta redistribuição, às vezes, é a de diminuir o tempo de vida de um portador e aumentar a do outro fazendo com que o processo total seja o aparecimento de uma região supralinear na curva da fotocorrente em função da Intensidade luminosa. Quando todos os centros foram transformados

em centros de recombinação, a dependência da fotocorrente será menor ou igual à unidade.

Os conceitos de dopagem eletrônica e sensitização têm sido empregados amplamente para explicar várias propriedades da fotocondutividade, salientando entre elas a diminuição da fotocorrente "Infrared Quenching" ou "Thermal Quenching".

1.6 Alguns comentários sobre a transição Gás-Líquido de um sistema de excitons

Nos parágrafos anteriores só consideramos elétrons e buracos livres, localizados em traps ou centros de recombinação. Atualmente é um fato bem estabelecido que, à baixa temperaturas, elétrons e buracos foto-excitados podem se ligar, através da interação Coulumbiana, para produzir estados de excitons. As energias destes estados são menores do que a energia destes portadores quando livres.

Num caso limite, tratado por Mott e Wannier onde a distância entre as partículas é grande, quando comparada com a constante da rede, o problema é bastante parecido com o do átomo de hidrogênio, quando as superfícies de energia do elétron e buraco são esféricas. Todavia, o problema se torna complicado para uma superfície de energia qualquer.

Para baixas densidades de excitons a superposição das funções de ondas dos mesmos é relativamente pequena e podemos considerá-los como excitons livres. Mas quando a densidade destes aumenta, a superposição das funções de onda se torna mais efetiva, e é possível que este sistema, dependendo de certas condições, sofra uma transição para o estado líquido.

A densidade para a qual se espera tal transição é de terminada pela relação $a_0 n^3 > 0,25^{(12)}$, onde a_0 é o raio de Bohr para o exciton livre (para $a_0 \approx 5DA^\circ$ teríamos $n > 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Desta forma, quando esta condição é satisfeita, o exciton livre não pode existir, sendo que o sistema deve ser considerado como um plasma de dois componentes, cuja descrição pode ser feita na aproximação de Hartree-Fock⁽¹³⁾ quando a temperatura for igual a zero.

O tratamento teórico do Estado Líquido do elétron-buraco foi tratado por um significativo número de autores⁽¹⁵⁾ a⁽¹⁸⁾. Entre eles salienta-se o trabalho de Brinkman e Rui, que calcularam o estado de energia fundamental usando o método aproximado de Hubbard para um gás de elétron. Neste cálculo listam-se os seguintes pontos:

a) Devido ao gap indireto do germânio o tempo de recombinação é da ordem de 5×10^{-6} seg., enquanto que o tempo para se alcançar o equilíbrio térmico é da ordem de 10^{-9} seg.. Portanto, o sistema elétron-buraco pode existir em equilíbrio térmico.

b) A degenerescência da estrutura de banda é levada em consideração, enquanto que a anisotropia não é considerada. A influência de ambas é reduzida no estado metálico, estabilizando portanto esta fase.

c) Conclui-se que a transição para o estado metálico seja de primeira ordem.

d) O Hamiltoniano usado para descrever o sistema é dado por :

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{-1}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2m_n} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{e^2}{K|r_i^e - r_j^e|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{K(r_i^h - r_j^h)} \\
 & - \sum \frac{e^2}{K(r_i^e - r_j^h)}
 \end{aligned}$$

onde os dois primeiros termos são a energia cinética dos elétrons-buracos constituindo o termo dominante com valores para o estado fundamental da ordem de $2.21/r_s$ Ry. Os dois termos seguintes são chamados de energia de "exchange" e são correções de primeira ordem correspondente a energia potencial dos elétron-buraco não interativos, é da ordem de $1.832/r_s$ Ry. O último termo é chamado de energia de correlação e é calculado pela aproximação de Hubbard.

e) Finalmente cumpre-se notar que o esquema de cálculo é idêntico ao do hidrogênio metálico⁽¹⁹⁾ que recentemente tem sido objeto de vários estudos.

A fig. 1.5 mostra a energia do estado fundamental versus densidade de um sistema de excitons em cristais de Ge puro, quando se leva em consideração a energia de interação entre eles. Nota-se que a partir de um certo valor da densidade, é menor do que a do exciton livre, também indicada na fig. 1.5.

A fig. 1.6 mostra o diagrama de fase do fluido elétron-buraco para um cristal de Ge puro⁽²⁰⁾. Três regiões são mostradas, uma de baixa densidade onde se admite existir um gás-plasma de elétron-buraco; outra de alta densidade onde se supõe que o sistema de excitons se encontra na fase líquida, e finalmente uma terceira região de densidade intermediária onde se supõe a coexistência de gotas de líquido com o plasma.

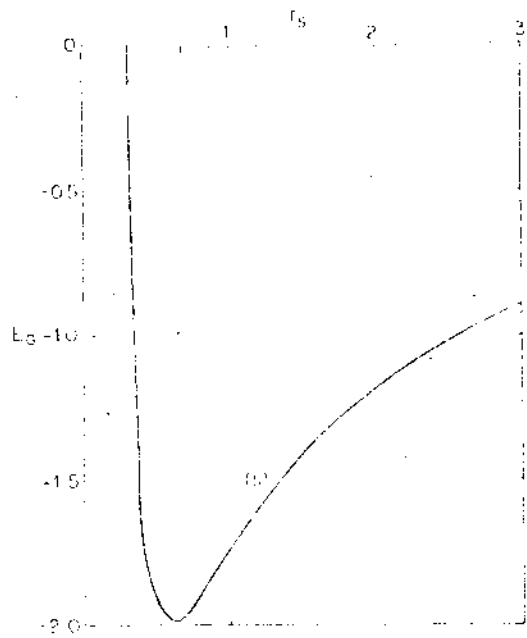


Fig.1.5-Energia do estado fundamental do fluido elétron-buraco em função da distância entre os elétrons r_s . Para um cristal de Ge. puro

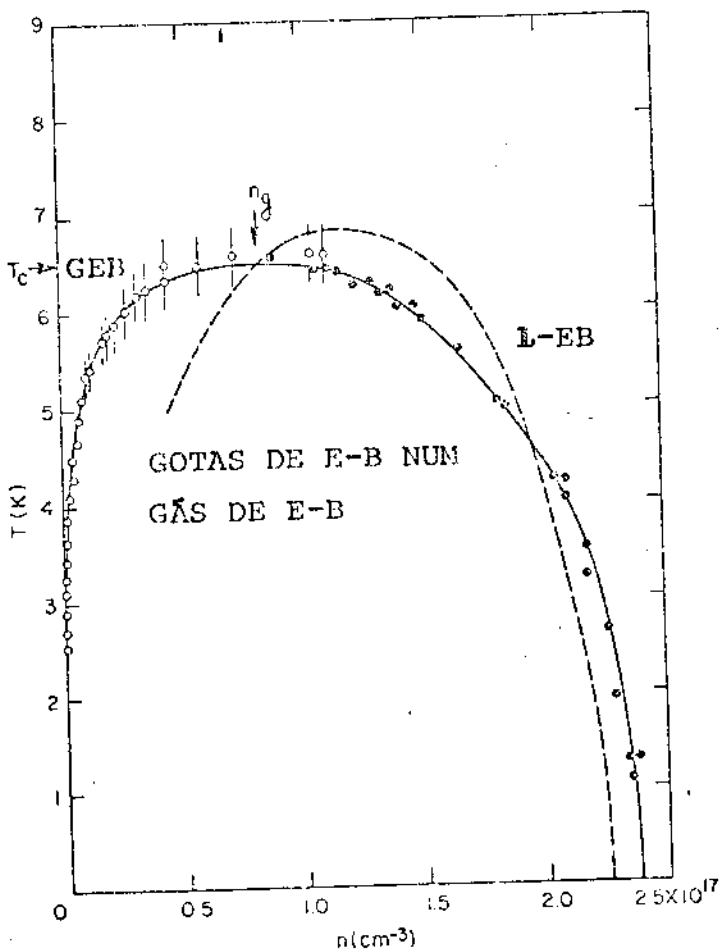


Fig.1.6-Diagrama de fase do fluido elétron-buraco no Ge

CAPÍTULO II

ARRANJO EXPERIMENTAL2.1 - Sistema de Medida

Quando se deseja medir pequenas variações na condutividade, torna-se necessário empregar uma técnica que seja suficientemente sensível, e apresente uma ótima relação sinal-ruído.

Atualmente, dois tipos de detecção de sinais AC, que empregam a técnica de medida por sincronismo, são amplamente utilizadas. Numa delas, a amostra é submetida a uma tensão (corrente) constante e excitada com pulsos de luz⁽²¹⁾. Na outra, a situação é invertida; a amostra é submetida a uma iluminação constante e tensão (corrente) alternada⁽²²⁾. Em ambos os casos existem pontos altamente desfavoráveis⁽²³⁾. Como exemplo, no caso em que a iluminação é constante, a sensibilidade da medida fica limitada pela eficiência de um supressor de zero, que deve ser introduzido no circuito a fim de que se possa medir as variações do sinal. Por outro lado, quando a iluminação é pulsada, deve-se tomar precauções para que não se meça junto com a fotocondutividade efeitos colaterais (fotovoltaico, fotocapacitivo, etc...) produzidos pela luz.

Frente a isto, pareceu-nos conveniente acoplar as duas técnicas de medida acima mencionadas eliminando os problemas específicos de cada uma. Assim o nosso cristal foi excitado por pulsos de luz de frequência f_2 , e submetido a uma

tensão (corrente) alternada de frequência f_1 . Medimos então a componente da fotocondutividade na frequência $(f_1 + f_2)$ ou $(f_1 - f_2)$, que é isenta dos problemas acima mencionados. A fig.2.1 mostra esquematicamente o circuito elétrico utilizado em nossas medidas.

Da amplitude A_2 se obtém uma tensão com frequência f_1 , igual a da voltagem (corrente) aplicada na amostra. Este sinal entra no modulador M fig.2.2, onde é multiplicado por um sinal obtido num foto-diodo, que é iluminado por uma pequena fração do feixe de luz, que ilumina a amostra. A voltagem de saída do modulador é introduzida no lock-in 1 onde é amplificada e filtrada. Desta forma obtemos uma referência para o lock in 2 onde a componente $(f_1 + f_2)$ ou $(f_1 - f_2)$ da fotocondutividade é medida. Na saída deste amplificador (lock in 2) se obtém um sinal proporcional ao valor eficaz do que está se medindo, que é introduzido num registrador (R) de dois canais. O outro canal deste registrador é utilizado para se monitorar a temperatura na amostra. O amplificador A_2 serve para desacoplar o circuito de medida do de excitação. O reostato R_1 , é utilizado para determinar as condições de corrente ou voltagem constante na amostra. R_2 é uma resistência pequena, comparada com a da amostra iluminada, e serve para medir a corrente que flui no circuito.

A fotocondutividade foi medida nos pontos (C-D) quando $R_1=0$ e nos pontos (A-B) quando $R_1 \gg R$ amostra. É fácil demonstrar que a fotocondutância do cristal é diretamente proporcional ao sinal lido no lock-in 2, com as seguintes constantes de proporcionalidade (B):

$$\text{para } R_1 = 0 \quad B = \frac{1,4 \pi}{V_0 e R_2} \quad \text{onde } V_0 \text{ é amplitude de voltagem}$$

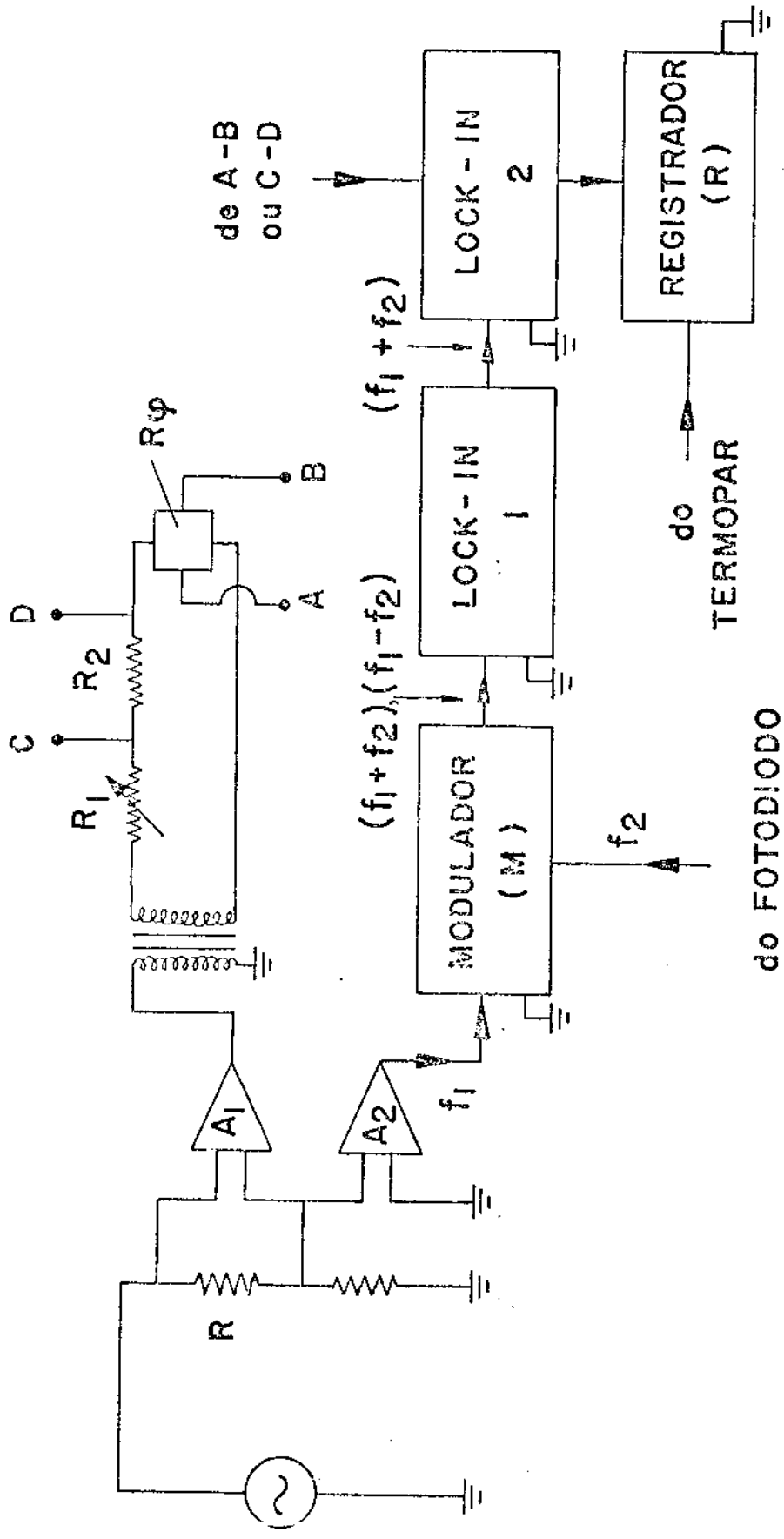


Fig. 2.1 - Arranjo esquemático do circuito eletrônico.

para $R_1 \gg R_A$

$$B = \frac{1,4}{\pi} I_0$$

onde I_0 = amplitude da corrente no circuito.

2.2 - Controlador de Temperatura

A fig. 2.3, mostra o sistema criogênico que possibilitou variar a temperatura da amostra no intervalo de 4,2 K a 300 K. O princípio de funcionamento deste controlador é o da condutividade térmica em gases. Desta forma, a estabilidade da temperatura está vinculada com as condições em que se encontram as regiões A, B, C (câmara da amostra de hélio e de vácuo de isolamento, respectivamente). A câmara da amostra aloja o suporte de amostra que contém um aquecedor controlado por um sistema eletrônico que opera em função de uma referência. A temperatura é medida por um termo-par de níquel-cromo que se encontra em contato térmico com o aquecedor referido ao hélio líquido (4.2 K). Com este sistema, é possível estabilizar a temperatura dentro de 1 K.

2.3 - Amostra

A amostra estudada foi um cristal de germânio puro com as seguintes dimensões: 5 X 7 X 1 mm. Para reduzir a velocidade de recombinação na superfície do cristal, o mesmo foi submetido a um tratamento químico numa mistura de uma parte de ácido hidrofúorídrico e três de ácido nítrico. Os contatos ôhmicos foram obtidos soldando um fio de ouro de 1μ de diâmetro, por descargas de um capacitor eletrolítico de 750 μF,

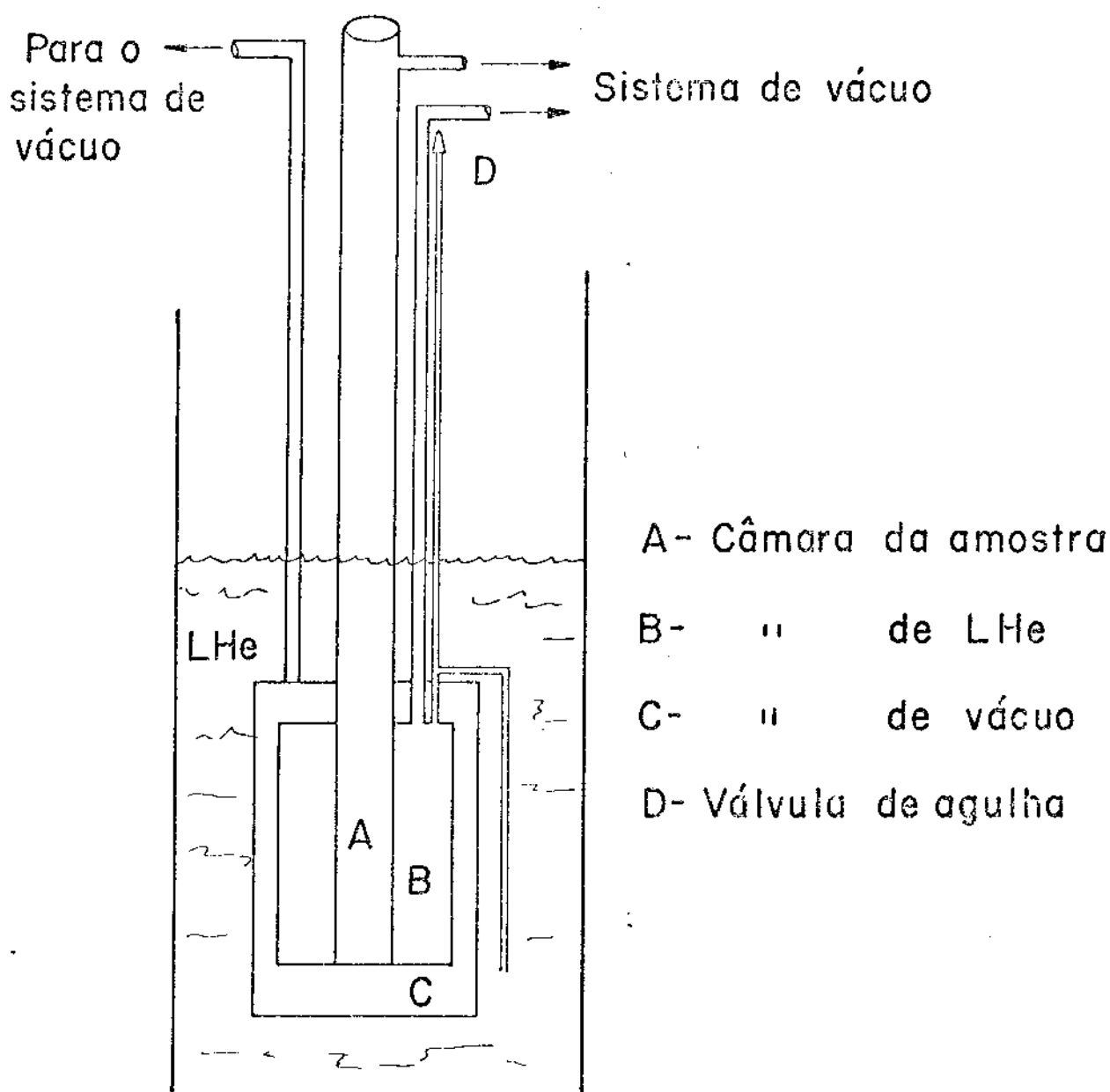


Fig: 2.3 Arranjo esquemático do sistema criogênico, para variar a temperatura de 4,2 K a 300 K.

carregado com aproximadamente 20V. Para se evitar efeitos foto voltaicos, devido a junção metal-semicondutor, a região do contato de corrente foi protegida por um anteparo opaco.

2.4 - Fonte de Luz

A fonte de luz que excitou a amostra foi um laser de argônio CRL modelo 52-B com potência de luz emitida estabilizada. A linha usada nesta experiência foi a verde de comprimento de onda $5145 \overset{\circ}{\text{Å}}$, que é a mais intensa deste laser, podendo oferecer uma potência de excitação de 1,4W

2.5 - Sistemática de Medida

Inicialmente criostato-amostra eram esfriados até a temperatura do hélio líquido, evacuando-se em seguida a câmara de amostra, a câmara de hélio secundário e a câmara de isolamento. Através do aquecedor varia-se a temperatura da amostra, monitorada no registrador R da fig. 1.1, até a temperatura desejada. Em seguida o vácuo da câmara de amostra era interrompido fazendo com que a mesma se esfriasse enquanto as medidas eram efetuadas. Nestas condições tínhamos certeza de que a temperatura acusada pelo termo-par era também a da amostra. Por outro lado, trabalhando desta forma estávamos evitando problemas relacionados com liberação térmica de portadores foto-excitados⁽²⁴⁾ que se encontram congelados nos traps. Este último é um fato importante quando se efetuam as medidas aquecendo-se a amostra a partir de baixa temperatura.

A razão de esfriamento do sistema era determinada pela pressão na câmara da amostra e o vácuo nas outras regiões do criostato, podendo-se obter um esfriamento rápido ou lento. Todavia os resultados se mostraram independentes da razão de esfriamento. Em média demorávamos uma hora para esfriar o sistema de 100 K a 4,2 K, possibilitando o uso de uma constante de tempo relativamente alta no lock-in melhorando desta forma a relação sinal-ruído.

A fim de diminuir problemas relacionados com a difusão dos portadores foto-excitados, provocada por gradientes na concentração dos mesmos, trabalhamos com toda a superfície da amostra iluminada. Salientamos que esta sistemática de medida em conjunção com a técnica de detecção do sinal nos possibilitou obter, em todos seus detalhes, as curvas da fotocondutividade versus temperatura de forma prática e relativamente rápida.

CAPÍTULO III

APRESENTAÇÃO E COMENTÁRIO DOS RESULTADOS

3.1 - Introdução

Os primeiros dados de nossa experiência foram obtidos aplicando-se uma voltagem de amplitude constante na amostra e medindo-se a fotocorrente num resistor em série com a mesma. A Fig. 3.1 mostra um conjunto de curvas obtidas nestas condições. A intensidade de pico do feixe de luz, pulsado na frequência de 650 cps, foi de 80, 60, 40, 20 e 2 mw/cm^2 . A amplitude da voltagem alternada (200 cps), constante em todas as curvas, foi de 1 V.

Nota-se nestas curvas a existência de três máximos a serem analisados. Um em torno de 50 K, outro em torno de 13 K e por último um em torno de 6,5 K. Os dois primeiros têm características de pico e serão analisados em termos de dopagem eletrônica e sensitização. O último apresenta uma forma de transição para um valor constante da fotocorrente (caráter metálico).

3.2 - Análise dos Máximos em 60 K e 13 K.

Como foi comentado no Capítulo I, para descrevermos corretamente o comportamento da fotocondutividade temos que levar em conta variações tanto na mobilidade como no tempo de vida dos portadores foto-excitados. Parece-nos difícil explicar os resultados obtidos em termos somente de variação na mobilidade, pois tanto em teoria como experimentalmente se verifica que a sua derivada não muda de sinal em pequenos intervalos da temperatura. Isto nos faz pensar que o comportamento apresentado por nossas curvas é di-

tado essencialmente pelo tempo de vida dos portadores foto-excitados.

O gráfico da figura 3.2 mostra a variação da corrente elétrica (escuro) em função da temperatura para várias voltagens. Notamos que próximo de 13K existe uma variação na inclinação desta curva, o que evidencia a existência de um nível de impurezas cuja energia está bem próxima de uma das bandas. Este fato faz com que associemos todo o comportamento da foto-condutividade, próximo desta temperatura, com estes níveis de imperfeição. O mecanismo que propomos para explicar qualitativamente a ocorrência dos máximos em torno de 13 K e 50 K é análogo ao do proposto para se explicar as regiões de supralinearidade observadas nas curvas da fotocondutividade versus intensidade luminosa.

Suponha que perto da banda de valência (condução) exista um conjunto de centros de imperfeição cujas energias são distribuídas simetricamente em torno de um valor máximo ϵ_t , no intervalo $\epsilon_t + \Delta\epsilon$ e $\epsilon_t - \Delta\epsilon$. Para altas temperaturas e intensidades de luz relativamente baixas, estes centros de impurezas se comportam essencialmente como traps de buracos (elétrons). Todavia quando se diminui a temperatura os quasi-níveis de Fermi \bar{q}_n e \bar{q}_p se deslocam em direção às bandas de condução e valência respectivamente. A uma determinada temperatura os níveis de energia no intervalo $\epsilon_t + \Delta\epsilon$ e $\epsilon_t - \Delta\epsilon$ começam a se transformar de traps em centros de recombinação. Porém no início deste processo, estes centros se encontram quase que totalmente ocupados por elétrons (buracos), os quais deverão ser redistribuídos nos centros de recombinação. Esta redistribuição faz com que o tempo de vida dos elétrons (buracos) aumente e a dos buracos (elétrons) diminua. O resultado final é um aumento na fotocorrente do material. Quando todos os centros no intervalo acima já se encontram efetivamente transformados em centros de recomb

nação, a fotocorrente deve apresentar um valor menor ou igual ao do início do processo. Desta forma, a amplitude do pico deve estar relacionada com a densidade dos níveis de energia ϵ_t .

3.3 - Análise da Transição Metálica

Uma observação minuciosa do gráfico da fig. 3.1 indica que o aumento da condutividade em torno de $6,5$ K acontece num estreito intervalo de temperatura, ficando aproximadamente constante para temperaturas inferiores a $6,5$ K.

Antes de apontarmos os fatos experimentais que nos levaram a interpretar este aumento como resultado de uma condensação do gás de excitons para a fase líquida metálica, citaremos os fatos mais importantes na literatura, que nos mostram a existência de tal transição em cristais de germânio.

a) O espectro de luminescência a temperaturas inferiores a 7 K apresenta uma linha em torno de $0,93$ eV, extremamente intensa. Esta linha é associada com a aniquilação das gotas de elétron-buracos (25) (26).

b) Nas temperaturas inferiores a 7 K o efeito foto-voltaico produzido por uma junção p-n em cristais de Ge, apresenta oscilações extremamente grandes que são atribuídas à dissociação das gotas elétron-buraco pelo campo elétrico da junção. (27)

c) Descontinuidade a baixas temperaturas, na dependência da fotocondutividade com a intensidade de excitação (28)

d) Estudos realizados em cristais de Ge dopados com

níveis de impurezas localizadas bem próximas de uma das bandas, revelam a existência das gotas elétron-buraco nestes cristais. (29) (30)

Os principais fatos observados em nossa experiência que se tornaram os fatores indicativos da existência de efeitos relacionados com uma transição de fase são os seguintes:

1) A fotocorrente a temperaturas inferiores a 6.5 K. apresenta um ruído que é substancialmente superior ao observado nas outras regiões. Este fato nos sugere a existência de um mecanismo de ionização por impacto. Todavia a voltagem aplicada na amostra é bem menor do que a mínima necessária, encontrada na literatura, para ionização dos "shallow impurity levels" (5V/cm)⁽³¹⁾ ou excitons ($3,5\text{ V/cm}$)⁽³²⁾.

2) Para baixas intensidades de luz a variação da fotocorrente em relação à temperatura ($T < 7$) é relativamente suave, mesmo quando se aumenta a tensão na amostra (ver fig. 3.2) porém quando se aumenta a intensidade a fotocorrente, neste intervalo de temperatura, cresce rapidamente.

Embora não se possa suspeitar de que o aumento e picos observados na fotocorrente possam provir do comportamento dos contatos metal-semicondutor, foi alterada a sistemática de medida, passando-se a trabalhar em condições de fonte de corrente em vez de fonte de tensão. Desta forma medimos diretamente na amostra, uma "foto-tensão" para o intervalo de temperatura 4,2 K a 33 K. Estes resultados são mostrados nas figuras 3.4.

a 3.40. Notamos que em ambos os casos o comportamento das curvas é bastante parecido, existindo somente uma discrepância em relação a temperatura em que se inicia a transição, pois no caso de corrente constante esta ocorre em torno de 3 K.

Acreditamos que tal diferença é uma consequência direta da

sistemática de medidas utilizadas. Num dos casos (voltagem constante) estamos obtendo informações que representam o comportamento coletivo de um sistema de elétron-buraco que apresenta duas fases (gás-liquido). No outro (corrente constante) as variações na foto-tensão, medidas diretamente na amostra, fornecem informações das propriedades locais do cristal.

A esta altura é conveniente formular a seguinte pergunta: Que comportamento devemos esperar da fotocondutividade quando a intensidade de excitação é suficiente para produzir somente gotas de elétron-buracos, coexistindo com o gás dielétrico, cujos componentes são os mesmos? . Diríamos que nenhum efeito apreciável deveria ser observado na fotocondutividade, pois as gotas de elétron-buracos (33) apresentam mobilidade ($300 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$) e carga elétrica ($10^2 e$) relativamente pequenas. A contribuição à condutividade advinda da própria região limitada pelas gotas, também deve ser desprezível, visto que estas se encontram mergulhadas num gás dielétrico. Todavia tal comportamento não é observado em nossos resultados, pois mesmo para intensidades de excitação intermediárias (20 mW/cm^2), onde supomos a coexistência das gotas com o gás dielétrico, existe um aumento razoável na fotocorrente.

Como dissemos anteriormente, em nossos resultados existe a evidência de um mecanismo de ionização por impacto, e como conclusão final diríamos que o efeito por nós observado não está relacionado com a transição de fase em si, mas sim com a ionização das gotas por impacto com portadores livres de energia cinética média maior ou igual a energia de ligação das gotas ($\geq 1,4 \text{ mev}$). Portadores livres com este valor de energia cinética são obtidos aplicando-se voltagens relativamente baixas à amostra (menor do que 1V). Desta forma, se considerarmos o diagrama de transição de fase de um sistema de excitons no Ge,

nenhum efeito deve ser observado na fotocorrente para baixas intensidades de luz (1 mw/cm), tal como ocorre na fig.3.2; mas se aumentarmos a intensidade de excitação, a partir de uma densidade crítica ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) de elétron-buracos começa a se criar as gotas, que coexistem com o gás de excitons. É nesta região que a ionização por impacto se inicia, devendo-se observar uma variação rápida na fotocorrente (fig. 3.1). Para voltagens relativamente altas, a maioria das gotas devem se encontrar ionizadas e uma região de saturação deve ser observada na curva da fotocorrente(foto-tensão) versus voltagem (corrente), tal comportamento é observado na fig. 3.9 . Desta forma todos os resultados obtidos são explicados pela suposição da ionização das gotas por impacto.

COMENTÁRIOS

A condensação do gás de excitons tem sido nos últimos anos objeto de intensos estudos, todavia o número de dúvidas que existem, principalmente na temperatura de transição T_c , são grandes.

A maior dificuldade experimental existente neste problema está relacionada com o fato de termos que empregar técnicas experimentais, que possibilitem a identificação das propriedades de cada uma das fases do sistema elétron-buracos. Esta dificuldade aumenta na proporção em que se aproxima da temperatura de transição. Por exemplo, no caso do espectro de luminescência, para temperaturas inferiores a 7 K, as linhas atribuídas a excitons livres e gotas são bem definidas, porém isto não ocorre na temperatura T_c . Isto nos leva a supor (Conf.sug. pelo prof. K. Shaklee) um erro para menos no valor de T_c , determinado por esta técnica. Tal fato fica evidente numa das sistemáticas de medidas por nós utilizadas, onde encontramos $T_c = 8$ K.

Por outro lado as técnicas que utilizam o espalhamento da radiação eletromagnética pelas gotas se mostram infrutíferas próximo da temperatura de transição, pois nesta temperatura se verifica que o estado líquido e gasoso do plasma de elétron-buracos apresentam índices de refração que diferenciam muito pouco, e isto faz com que os resultados obtidos sejam carentes de precisão.

Os resultados de nossa experiência, ainda que ausentes de valores quantitativos, nos mostram a possibilidade de se estudar as propriedades de cada uma das regiões do diagrama de fase, principalmente próximo da temperatura de transição. Porém é necessário que se tenha conhecimento exato do mecanismo envolvido no aumento da fotocondutividade, ou seja, se é por impacto ou não. Para tal sugerimos que uma nova experiência seja realizada. Acre-

ditamos que as melhores condições para esta nova experiência são as seguintes:

- a) Medir a fotocorrente alguns instantes após que o cristal foi excitado, obtendo-se desta forma informações sobre o tempo de vida dos portadores foto-excitados.
- b) Para se evitar que as gotas sejam ionizadas por impacto, utilizar pulsos de corrente cuja a duração seja extremamente pequena ($\approx 5 \mu$ seg), evitando que portadores livres adquiram a energia cinética (31) necessária para a ionização das gotas.

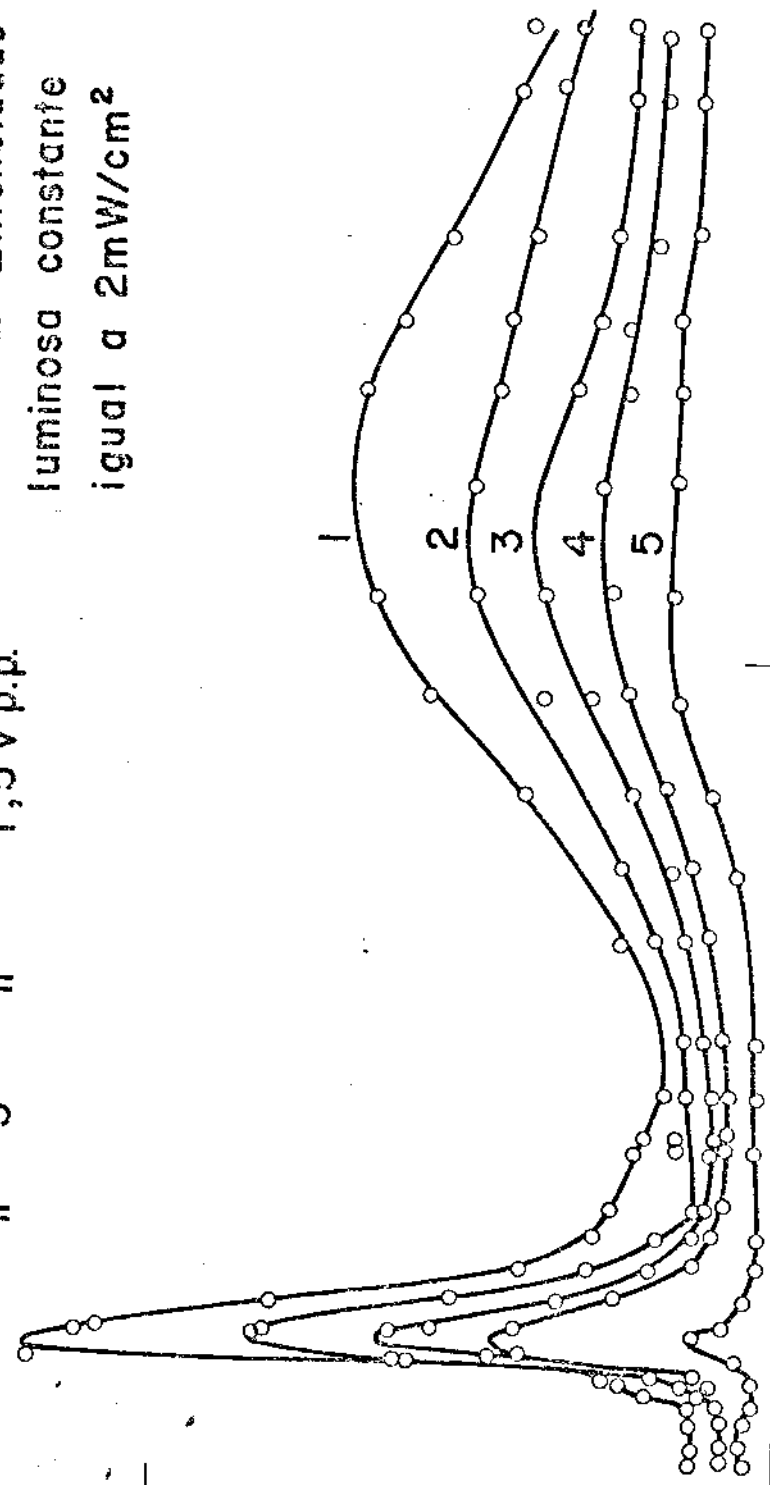
Uma experiência assim realizada seria extremamente útil para se dizimar as dúvidas existentes quanto ao valor da temperatura de transição, e conseqüentemente repleta de informações sobre as propriedades do plasma elétron-buracos nesta temperatura.

FOTOCORRENTE (mA)

5

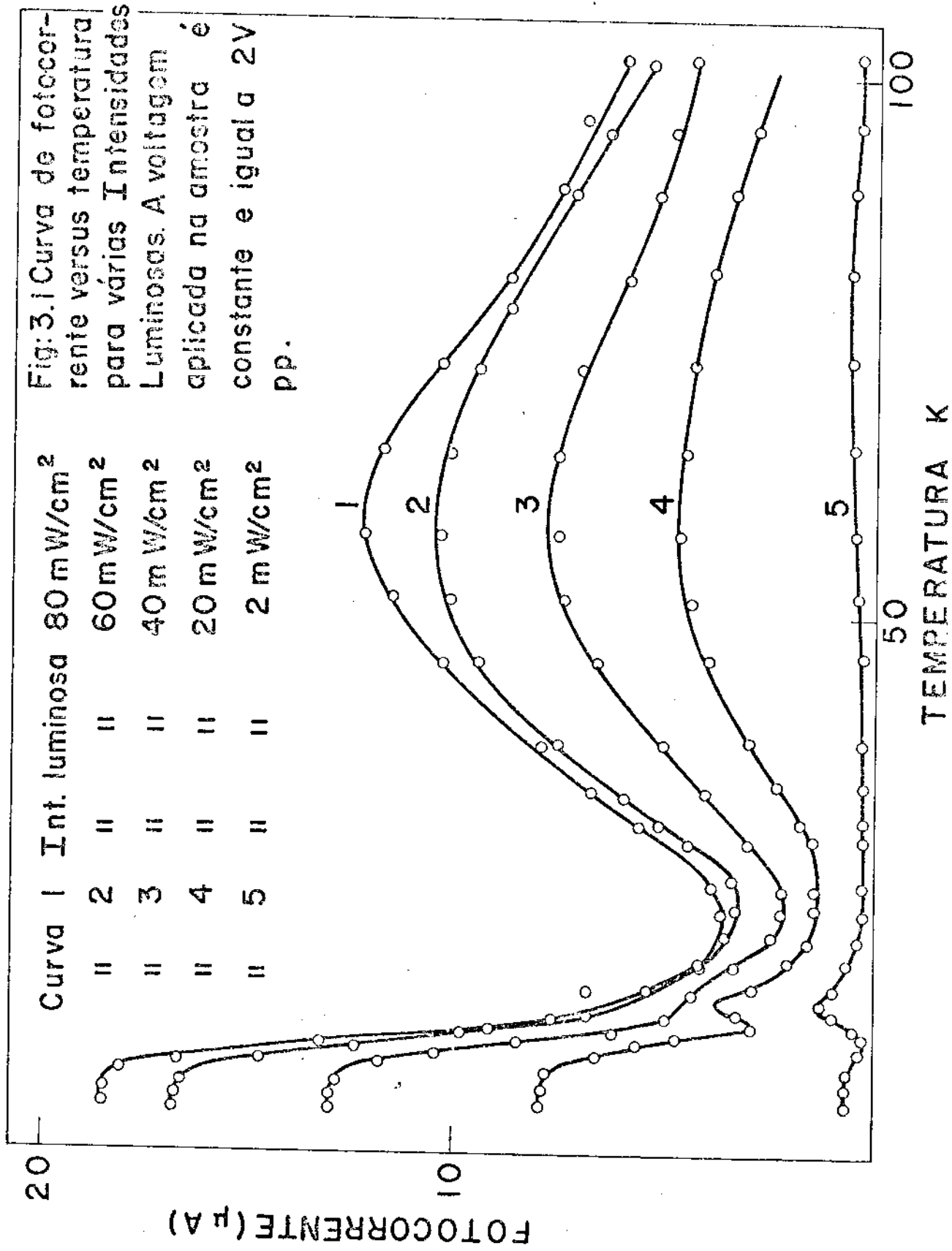
Curva	Voltagem	3,5 V p.p.
1	3,5 V p.p.	
2	3,0 V p.p.	
3	2,5 V p.p.	
4	2,0 V p.p.	
5	1,5 V p.p.	

Fig:3.2 Curvas de fotocorrente versus temperatura, para vários valores da voltagem aplicada na amostra. Intensidade luminosa constante igual a $2\text{mW}/\text{cm}^2$



50

TEMPERATURA K



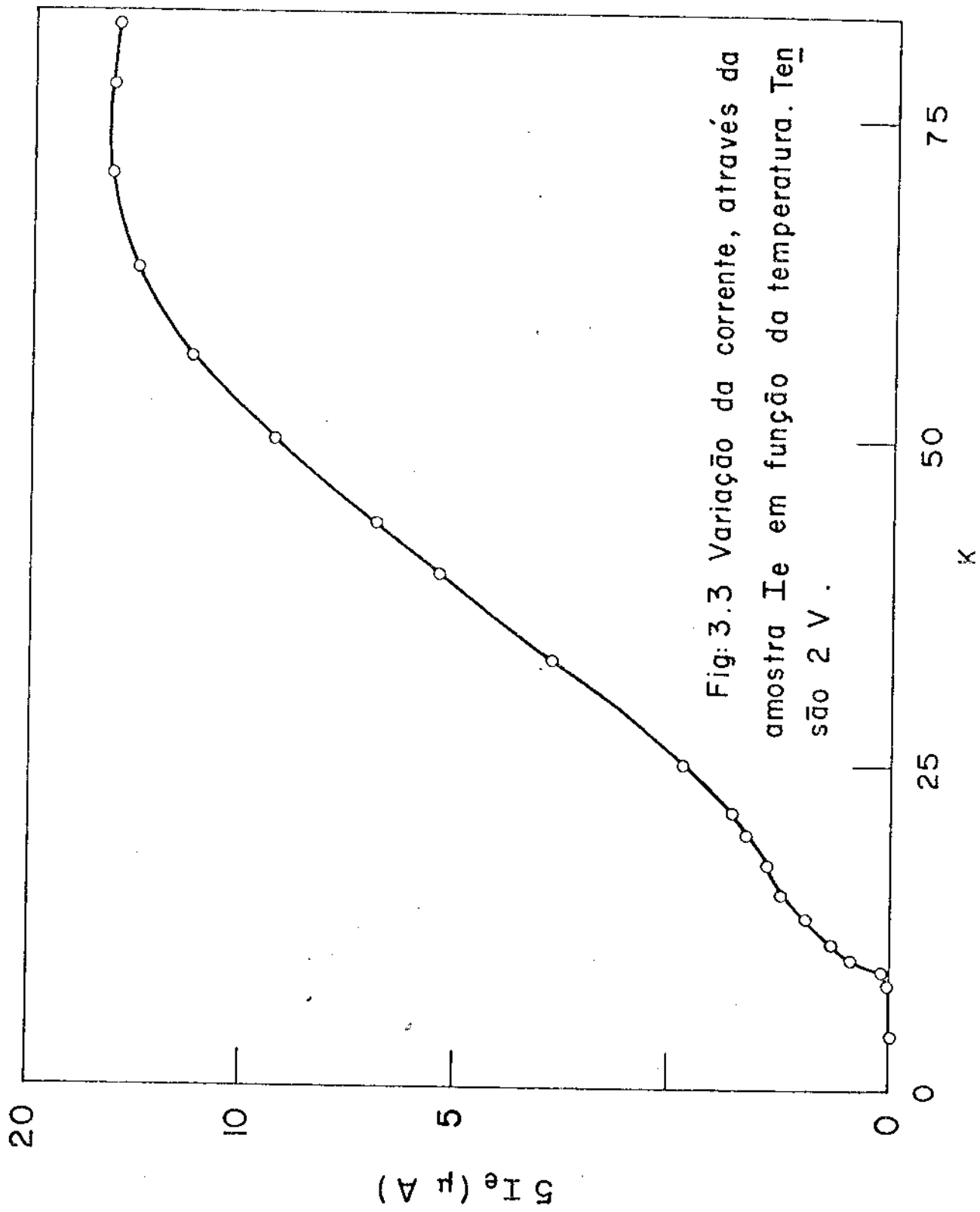


Fig: 3.3 Variação da corrente, através da amostra I_e em função da temperatura. Tensões são 2 V .

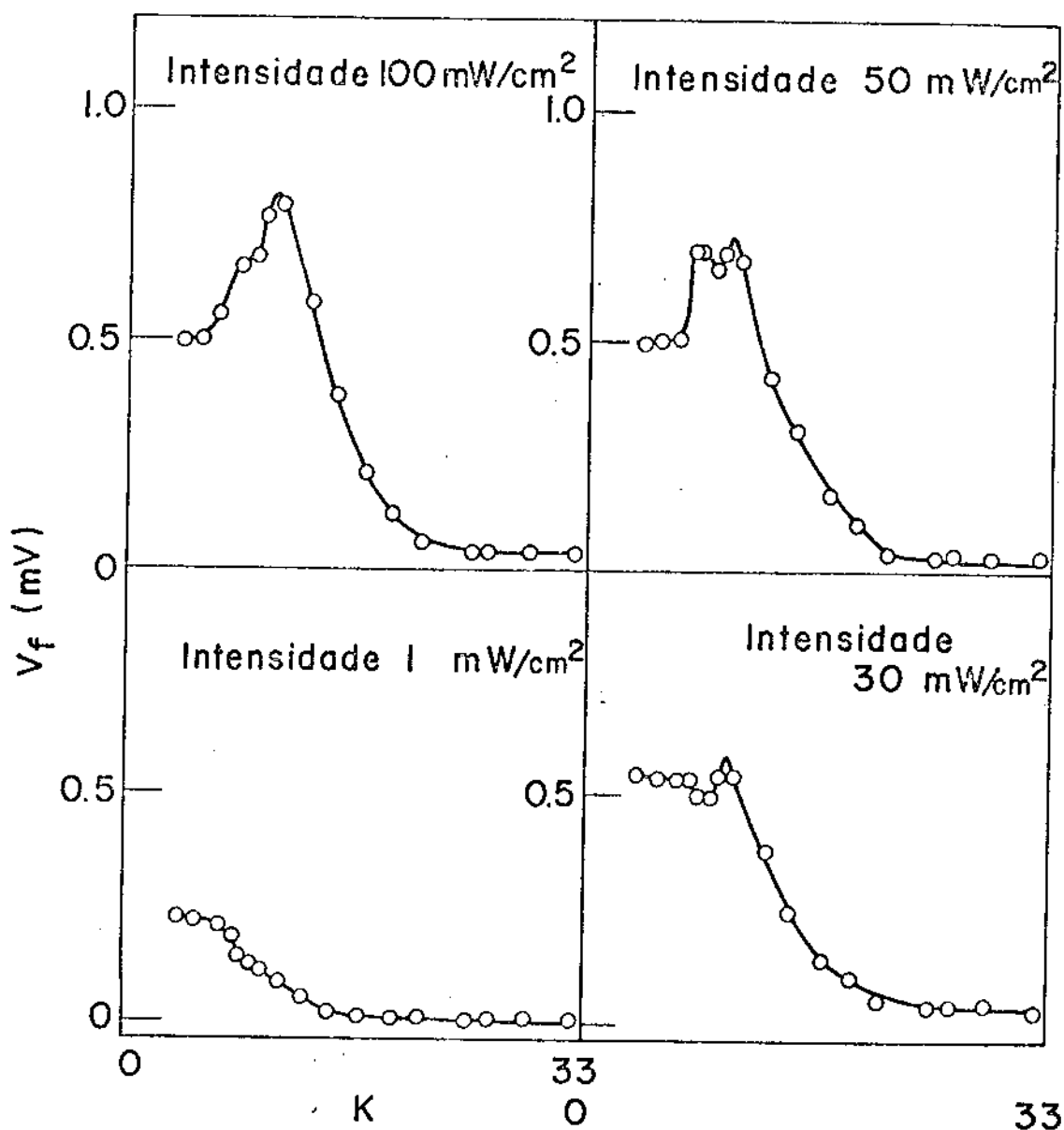


Fig.3.4 - Variação da "fototensão V_f " (medida entre os pontos A-B - fig.3.1) no intervalo de temperatura 4,2 K - 33 K, para várias intensidades luminosas I_L , e corrente constante ($20 \mu\text{A}$).

Fig:3.5-Variação da "fototensão V_f ", intervalo de temperatura 4,2 K — 33 K, para várias intensidades luminosas I_L , corrente constante ($30 \mu A$).

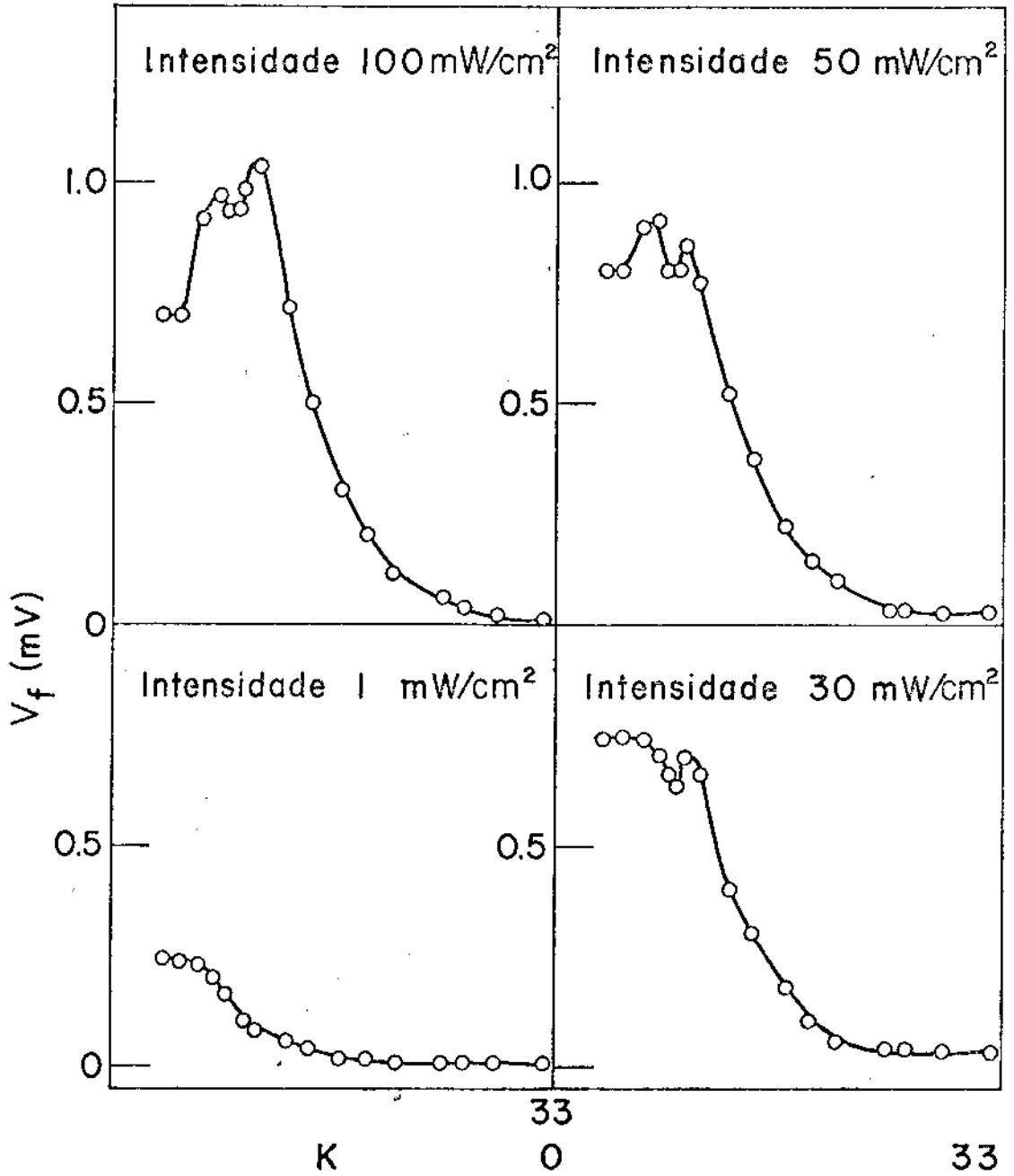


Fig:3.6 - Variação da "fototensão V_f ", intervalo de temperatura 4,2 K - 33 K, para várias intensidades luminosas I_L , corrente constante ($40 \mu A$).

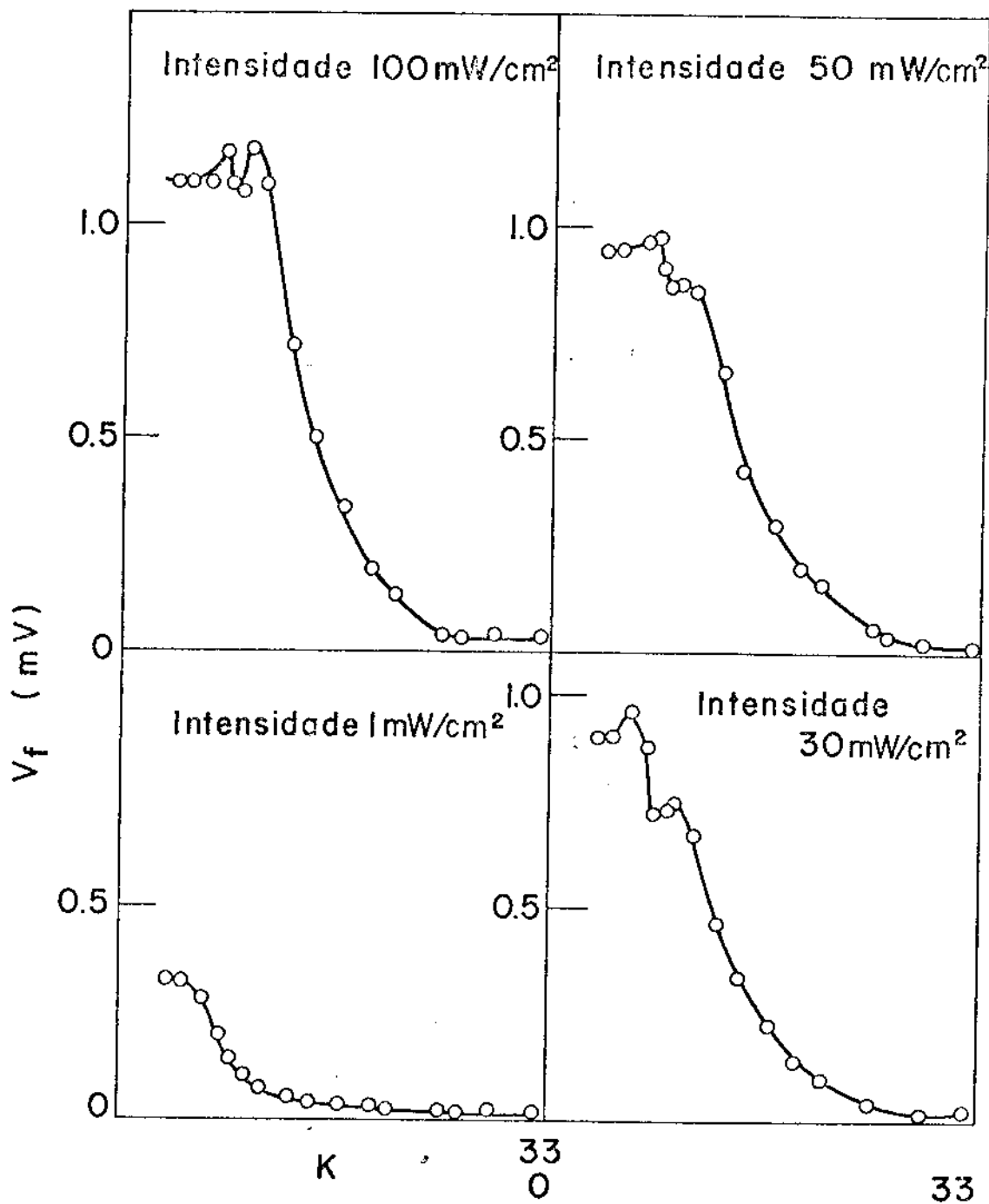


Fig: 3.7 Variação da "fototensão V_f ", intervalo de temperatura 4,2 K – 33 K, para várias intensidades luminosas I_L , corrente constante ($50 \mu A$).

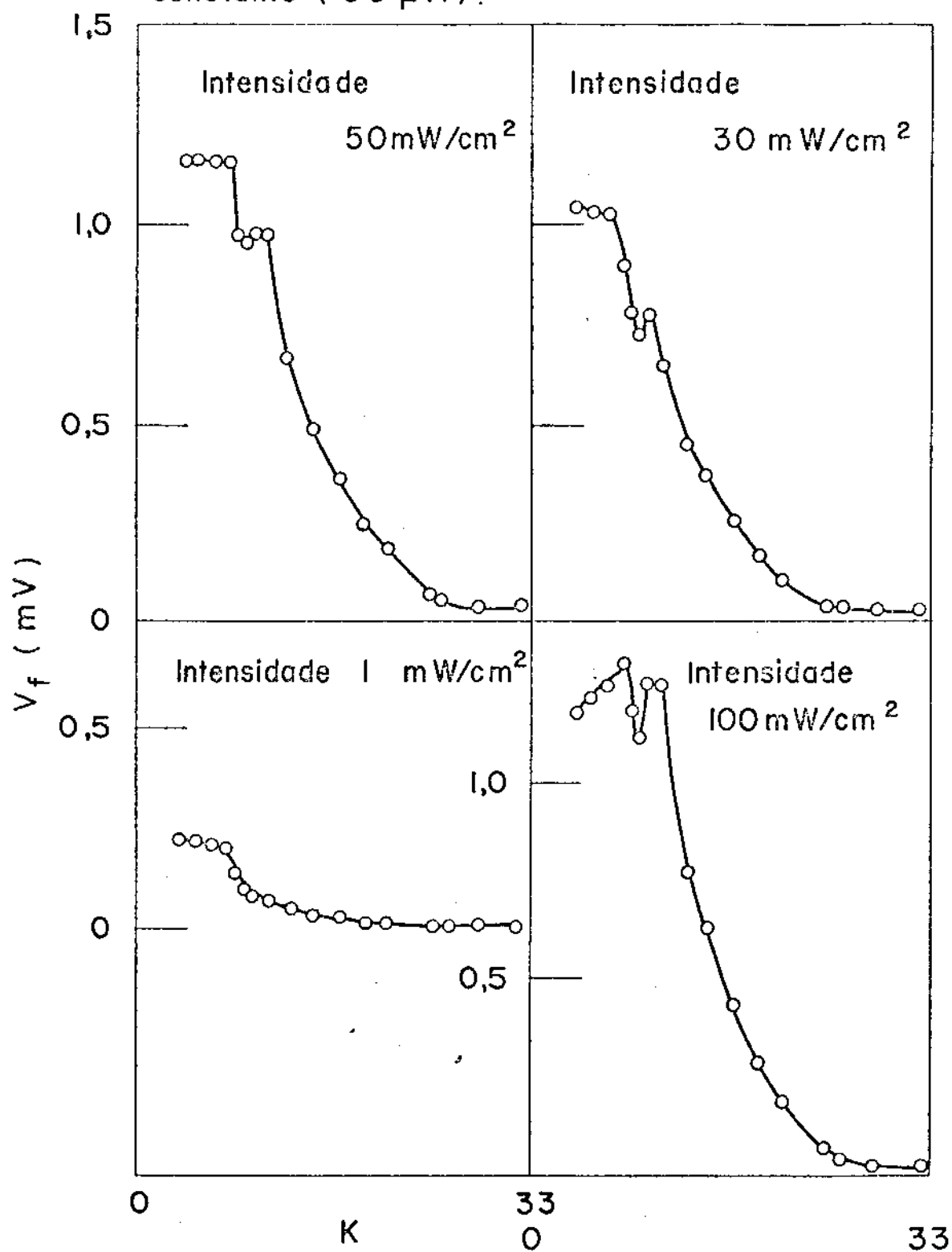
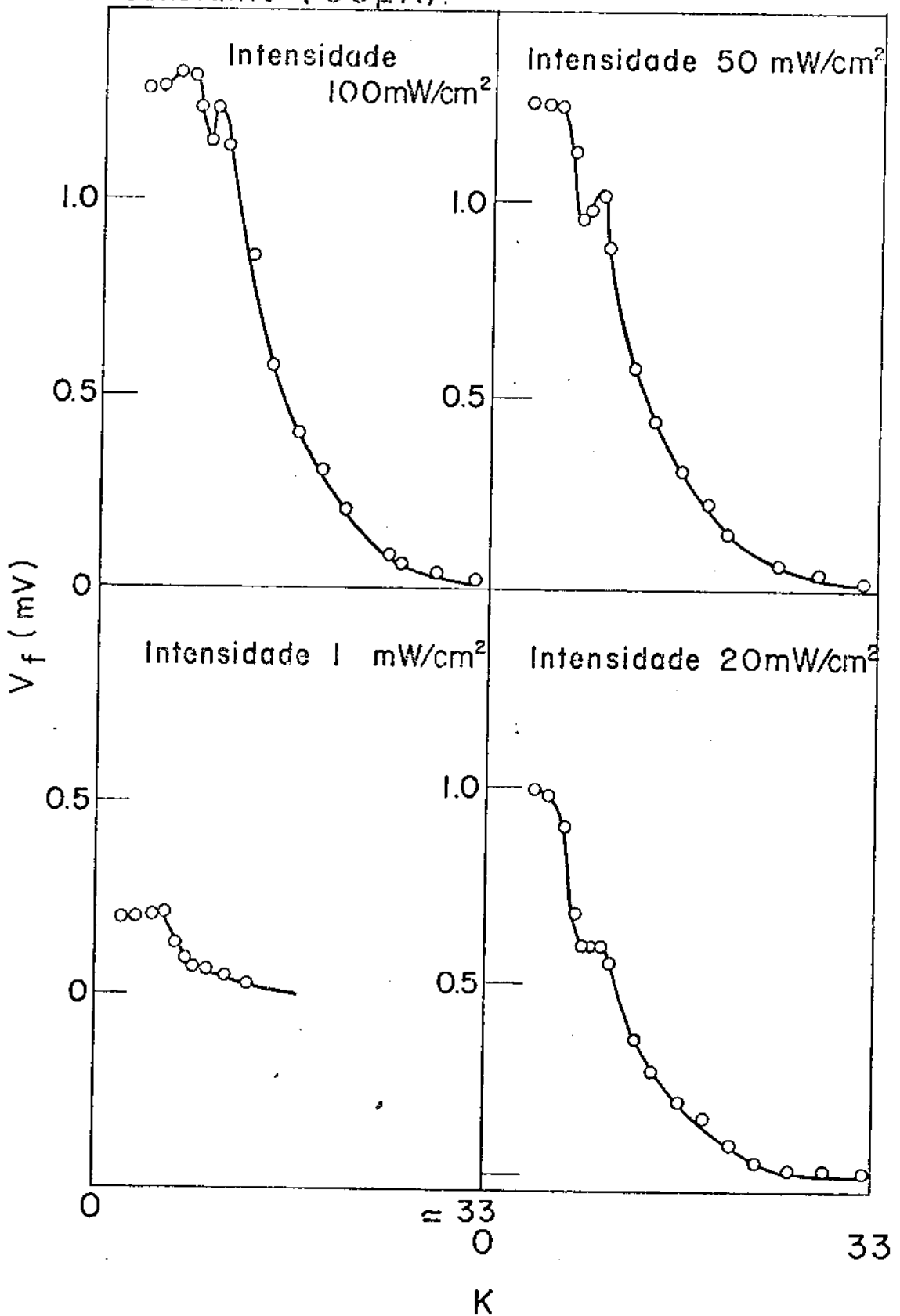


Fig: 3.8 - Variação da "Fototensão V_f ", intervalo de temperatura 4,2 K-33 K, para várias intensidades luminosas I_L , corrente constante ($60\mu A$).



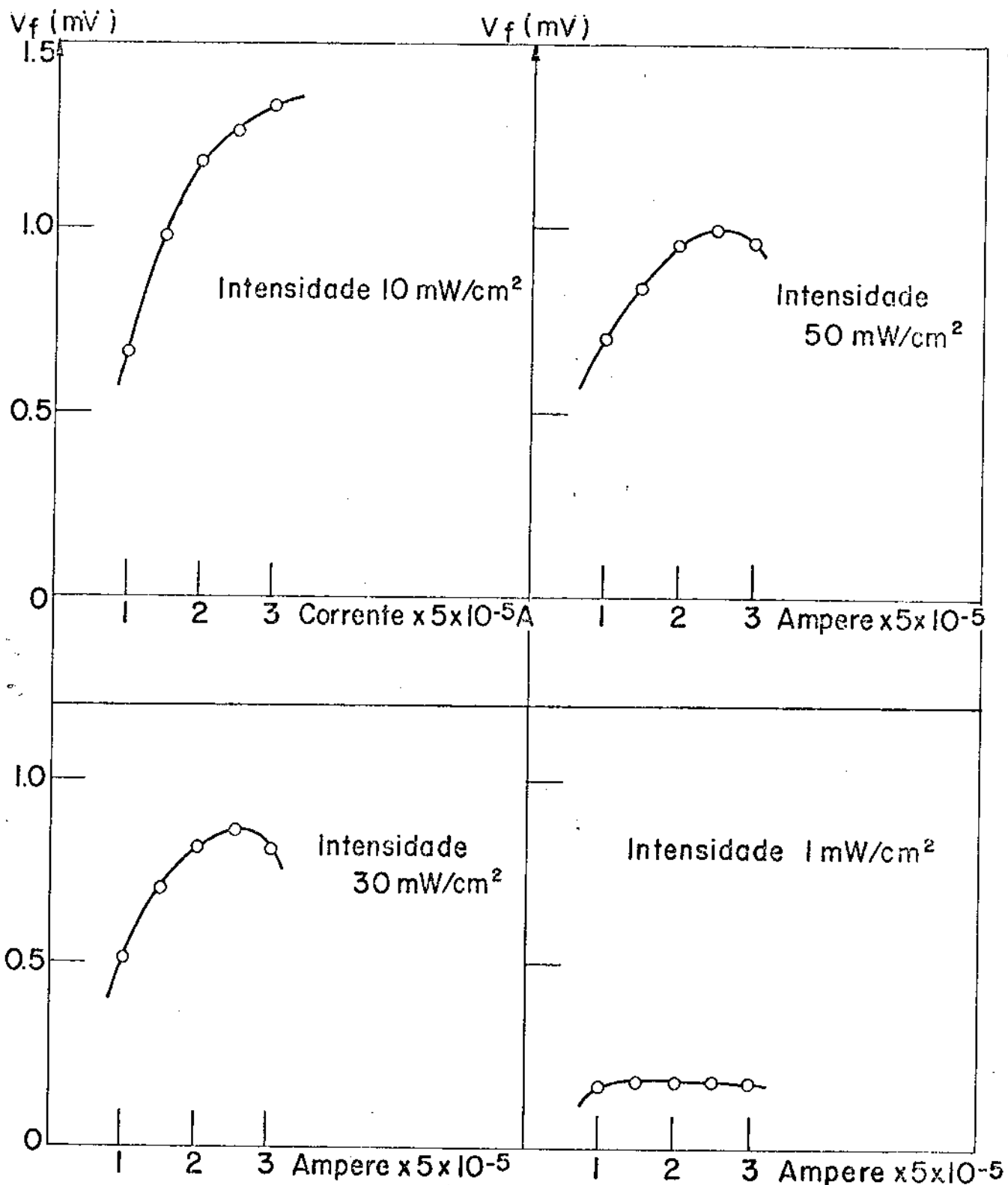


Fig. 3.9 - Variação da "Fototensão" (nos pontos A; B fig: 2.1) em função da corrente I_e para uma mesma temperatura $T = 8 \text{ K}$ e várias intensidades luminosas.

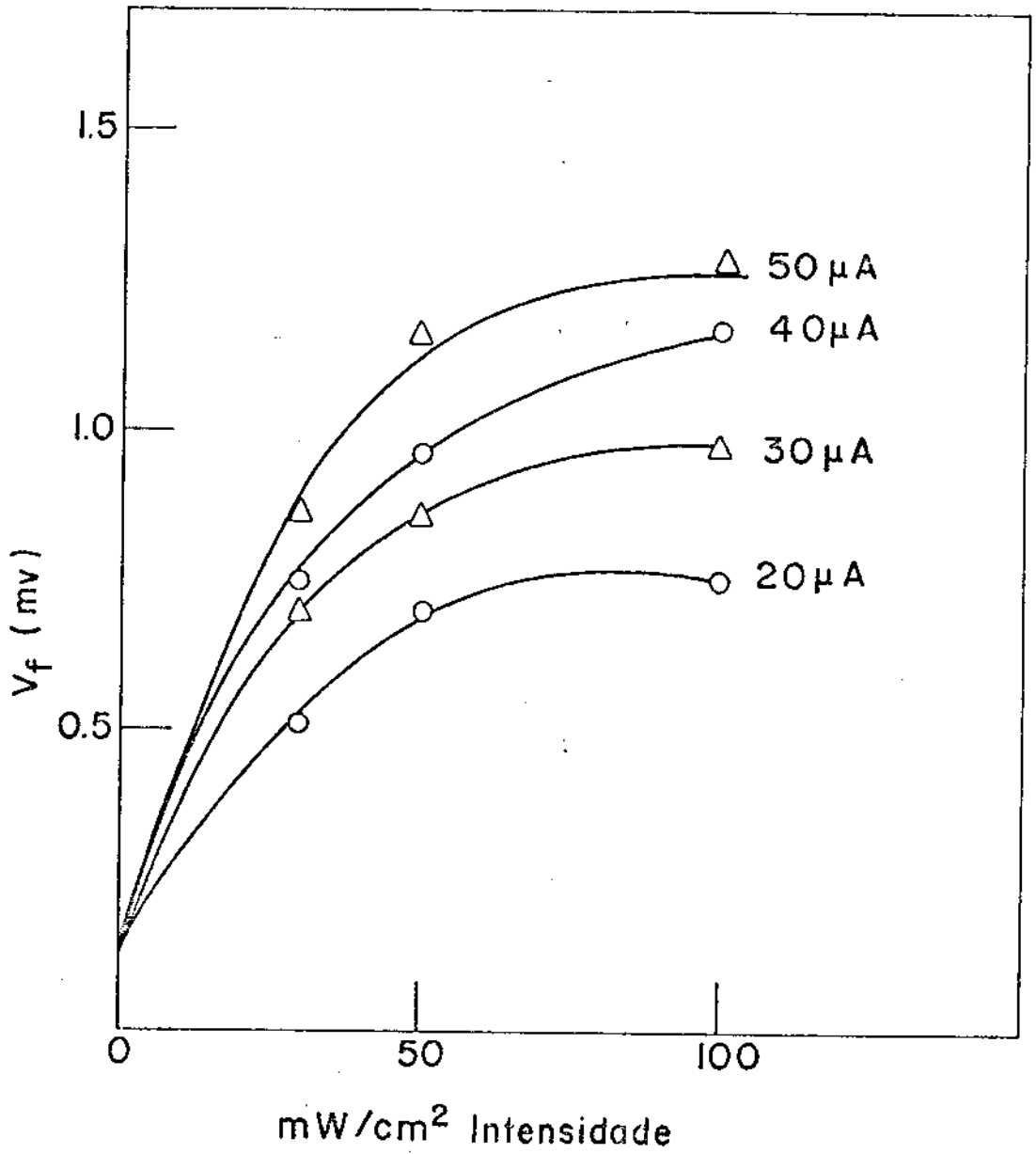


Fig.3.10 - Variação da "fototensão V_f " em função da intensidade luminosa para $T=8$ K e diferentes valores das correntes I_e .

Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho, abrem duas novas perspectivas para trabalhos futuros.

Numa delas, vemos a possibilidade de se obter informações por uma técnica simples e suficientemente precisa, de níveis de impurezas localizadas bem próximo da banda de condução ou de valência que atualmente são estudados a custa de técnicas altamente sofisticadas.

Na outra, que realmente é a mais interessante, é levantada a possibilidade de se estudar diferentes regiões do diagrama de fase da transição gás-líquido de um sistema de excitações. Principalmente na temperatura crítica da transição T_c que atualmente é tema que dá origem a enormes polêmicas.

Como os nossos resultados foram obtidos numa única amostra de Germânio, supostamente pura, torna-se necessário realizar novas medidas tanto em outras amostras de germânio, dopadas com impurezas conhecidas como para outros tipos de semicondutores, por exemplo, Silício.

BIBLIOGRAFIA

1. W. Smith, Nature 7, 303 (1873)
2. F.C. Mix, Rev. Mod. Phys. 8, 294 (1936)
3. B. Gudden, Ann. Phys. 77, 449 (1925)
4. G. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937)
5. Keldysh L.V., Proc. of the 9th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Moscow, 1968, p. 1303 - Nauka, Leningrad (1968)
6. R.A. Smith - Semiconductors, Syndics of the Cambridge Press pag. 113
7. R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons pag. 57
8. V.S.Vavilov - Effects of Radiation on Semiconductors, Physics Abstracts and Current Papers in Physics, London (1965)
9. Shockley, Bell System Tech. F 28, 435
10. E.R.Rittner. Photoconductivity Conference , pag. 215. John Wiley & Sons (1956)
11. H.Gummel and M.Lax, Phys.Rev. 97. 1459 (1955)
12. A.Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Interscience Tracts on Physics and Astronomy N° 19 (1965)
13. V.M.Asnin and A.A.Rofachev, Jept Lett. 7, 360 (1968)

14. L.Benoit à La Guillaume and M.Voon. Physical Rev. B. 5, n°8 (1972)
15. W.F.Brinkman and T.M.Rice. Physical Rev. B, 7, n° 4 (1973)
16. W.F.Brinkman, T.M.Rice, P.W.Anderson, and S.T.Chui. Physical Rev. Letters. 28, n° 15 (1972)
17. Masahiro Inove and Eiichi Hanamura, J.Phys.Soc. of Japan, 35, n° 3 (1973)
18. P.Bhattacharyya and K.S.Singwi. Physical Rev. Letters. 30, n° 25 (1973)
19. N.F.Mott, Pli. Mag. 6, 287 (1961)
20. Gordon A. Thomas, T.M.Rice and J.C.Hansen. Proceedings of the twelfth. Int.Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart (1974)
21. A.V. Rzhhanov, K.K.Svitashev, and V.G.Panikin, Soviet Physics Semiconductors, 1, n° 4 (1967)
22. J. R.MacDonald, The Review of Scient. Inst., 25, n° 2 (1954)
23. A.Akimov, A.M.Meshrov and A.N.Teremin. Phys. Stat. Sol., 14 135 (1966)
24. R.H.Bube. J.Chem. Phys., 23, 18 (1955)
25. Pokrovskii, Y.E., Phys. Stat. Sol, 11, 385 (1972)
26. G.A.Thomas, T.G.Phillips, T.M.Rice, J.C.Hensil, Phys. Rev. Letters, 31, 386 (1973)

27. V.M.Asnin, A.A.Rogachev, N.I.Sablina. ZhETF Pis. Red. 11, n° 3 (1970)
28. V.M.Asnin, A.A.Rogachev, ZhETF Pis. Red. 14, n° 9, 494 (1971)
29. A.S.Alekseev, V.S.Dogaev, I.T.Galkina, V.O.Gogolin, N.A. Penin, Sov. Phys. Sol., 12, 2855 (1971)
30. R.Sauver, Proc. of the Twelfth Int. Conf. on the Phys. of Semiconductor (1974)
31. V.M.Asnin, A.A.Rogachev and S.M.Ryvkin. Soviet Physics Semiconductor, 1, n° 11 (1968)
32. N.Sclar and E.Burstein, J.Phys. Chem. Solids, 2. 1 (1957)
33. Ya.E.Pokrovski, K.I. Svistunova, Proc. of the Twelfth Int. Conf. on Phys. of Semiconductor (1974)