ASPECTOS DO DIAGRAMA DE FASE
DO
LÍQUIDO DE ELETROS-LACUNAS EM Ge

Benjamin Grossman

ORIENTADOR

Prof.Dr.Kerry Lee Shaklee

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

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

setembro de 1977

Agradecimentos

Ao professor K.L. Shaklee pela orientação deste trabalho e ao professor M. Voos pelas amostras que me deu, pelo que me ensinou durante sua estadia na Unicamp e mesmo após, pelas sugestões feitas por correspondência.

Ao professor Cylon T. Gonçalves da Silva pelos esclarecientos prestados e pelas discussões com o qual pude manter.

Aos professores Alfredo Ozório de Almeida, José Carlos Valadão de Mattos, José Galvão Ramos pelas discussões extremamente úteis e pelo interesse demonstrado por este trabalho.

Aos professores José Bernardo Salzberg e Antonio Assis Leite pela ajuda que prestaram na realização de cálculos computacionais.

Ao Grupo de Física Aplicada, na pessoa do professor Navin Patel, pela concessão de um laser de heteroestrutura dupla de GaAs, ao professor Philipe Brosson e ao colega Marco Antonio Sacilotti pela ajuda que deram na montagem e calibração deste laser.

Ao colega Narciso F. Santos pelas interessantes observações que fez.

Aos desenhistas José Feliciano Dominguez e Martha S.Secco de Oliveira pela colaboração e prestatividade demonstradas.

À Célia D'Alvia Pereira, Rosa Yukiko K. Anhaia e Teresa Campos pelos serviços de datilografia.

À minha mulher Sarinha, pelo incentivo e apoio dados que foram fundamentais para à consecução deste trabalho.

Capítulo I- Revisão

Em experiências feitas com silício à baixas temperaturas foi Haynes[1] quem primeiro observou a linha de luminescência situada em 1.082 eV. Seguindo a idéia sugerida por Lampert[2], ele atribuiu esta nova linha à emissão radiativa de uma molécula biexcitônica com a participação de fonons. Para explicar a inesperada e excessiva largura desta linha, Haynes admitiu que apenas uma parte da energia resultante da aniquilição de um par eletron-lacuna era liberada como radiação. A outra parte seria usada para ionização parcial e movimentação do outro par, o que explicaria a largura de linha observada. Além disso, à baixas temperaturas, quando o grau de dissociação é pequeno deveria haver uma dependência linear entre a intensidade de radiação do exciton (I_x) e a excitação (J) e também uma relação quadrática entre a intensidade da radiação do biexciton (I_{x_2}) e a excitação. De fato, Haynes observou aproximadamente estas dependências. Pokrovskii[3] refazendo estas medidas mostrou que, na realidade, as intensidades de luminescência se enquadravam com maior fidelidade numa relação do tipo $I_{x_2} \alpha I_x^3$. Portanto, segundo Pokrovskii, a referência (1) não mostrava a existência do biexciton. Além disso, segundo Haynes, a separação entre a energia do exciton livre e a energia de corte no lado de altas energias da molécula excitônica devia ser dado por $\Delta(h\nu) = E_{x_2} + E_x$, referido ao mesmo fonon. Como E_x vale aproximadamente 14 meV[4] (Si) e a separação observada era de apenas 6 a 7 meV a nova linha não podia ser originada do biexciton. Haynes não observou este fato porque utilizou E_x igual a 8 meV.

Trabalhando com germânio (conteúdo de impureza -

$n \cong 2.10^{13}\ cm^{-3}$) à 4.2K Asnim e colaboradores[5] observaram uma mudança brusca na condutividade em função da densidade de portadores fotoinjetados exatamente como mostra a figura I-1. Uma variação de 10 na densidade de portadores provocava um aumento de apenas 4 vezes na condutividade se $n < n_c = 2.10^{16}\ cm^{-3}$. Se $n > n_c$ uma variação de 10 na densidade provocava um aumento de 10^3 na condutividade. Isto é, $\sigma \alpha n^3$ ou $\mu \alpha n^2$. Este fenômemo foi atribuido a uma transição do tipo semi-isolante → semi-metal que ocorreria quando a separação entre os excitons se tornasse comparável ao diâmetro de cada um deles. Usando o critério de Mott[6] (para transições isolante → metal de átomos iguais e igualmente espaçados do tipo hidrogênico) $r_h \cdot n^{1/3} \cong 0.25$ foi verificado que a densidade n_c para a qual se estabelece a metalização satisfaz a relação mencionada. Foi utilizado para o raio de Bohr o valor $r_h = 140A$ já determinado anteriormente. Esta mesma experiência realizada à 1.7 K[7] comprovou que a transição para o estado metálico se processa menos abruptamente e a densidade crítica n_c se desloca para valores maiores de acordo com a dependência esperada para a transição Mott.

Keldish[8,9] sugeriu, a seguir, com referência aos resultados das experiências (6) e (7) que o comportamento de um gás de excitons sob concentração crescente deve ser análogo a de um gás sob pressão crescente. À uma determinada densidade crítica que depende de temperatura deve haver uma transição para uma fase líquida, em forma de gotículas. Devido a pequena energia de dissociação do exciton, os portadores dentro do condensado poderiam se mover quase que completamente livres. Portanto, a fase líquida seria de natureza metálica (como vapores de Cs, Li, K etc) e não de natureza molecular e dielétrica (como H_2, O_2 etc).

Em vapores moleculares de metais alcalinos a energia de dissociação é da ordem de décimos de eV e em moléculas como H_2, por exemplo, é da ordem de 4 eV.

A primeira evidência experimental de um novo estado ligado em germânio à baixas temperaturas foi relatado por Pokrovskii[10]. À baixos níveis de excitação o espectro de luminescência exibia dois picos localizados em 714 e 706 meV, correspondentes à recombinação radiativa de excitons com a cooperação de fonons La e TO respectivamente. Se a densidade de portadores fosse aumentada seria observada uma nova linha situada em 709 meV e de largura aproximadamente igual a 4 meV, bem maior portanto, do que a correspondente à energia térmica kT(Figura I-2). Se tratava, portanto, de um resultado absolutamente equivalente - àquele observado por Haynes em silício[1]. A energia de ligação deste novo estado foi avaliada imediatamente em cerca de 4 meV - com relação à energia do exciton livre. Foi observado também que a intensidade da nova linha I_{709} ou I_c diminuía drasticamente com aumento da temperatura, enquanto que a intensidade da linha do exciton I_{714} ou I_x permanecia praticamente a mesma. De 2.2 K a 2.6 K a intensidade de I_c era reduzida em cerca de 100 vezes. Na realidade, este número não é muito significativo porque conforme observou mais tarde o mesmo autor[3], a variação de I_c com a temperatura depende fortemente também do nível de excitação. Para níveis de excitação levemente superiores ao valor n_c (T) foi visto que $I_c >> I_{709}$ ou $I_{709} >> I_{714}$, indicando uma grande concentração de eletrons e lacunas nesta nova fase.

Vavilov e colaboradores[11] comprovaram de modo indireto que o novo estado ligado observado por Pokrovskii e Svistunova se apresentava sob a forma de gotículas, conforme previra

Keldish[8]. Analisando o espectro de emissão e absorção de uma amostra de germânio (conteúdo de impureza $\tilde{=} 10^{12}$ cm^{-3}) a 1.5 K - no infra-vermelho longínquo (entre 60μ a 1000μ) verificaram que ambos os espectros tinham um caráter ressonante em aproximadamente 9 meV (cerca de 140μ).

Para explicar o espectro de absorção foi considerado que a interação da radiação com as gotículas é determinada pela constante dielétrica $k(\omega)$ que é uma função da frequência incidente ω[12].

$$k(\omega) = k_o - \frac{4\pi n_o e^2}{m\omega(\omega+i\gamma)}$$

ou

$$k(\omega) = k_o - \frac{4\pi n_o e^2}{m(\omega^2+\gamma^2)} + \frac{4\pi i n_o e^2}{m\omega}\,\frac{\gamma}{\gamma^2+\omega^2}$$

Se a energia incidente $\hbar\omega$ é inferior à função de trabalho, digamos , ou insuficiente para retirar uma partícula de dentro da gotícula, então, o amortecimento simbolizado γ é dominado por colisões do tipo eletron-eletron ou eletron-lacuna dentro da própria gota. Se, muito ao contrário, $\phi << \omega$ então, o processo de relaxação ou o amortecimento das oscilações do plasma envolveria a participação de fonons. Portanto, o amortecimento γ depende da frequência da radiação incidente ou $\gamma = \gamma(\omega)$.

No caso de gotículas esféricas de raio R bem inferiores ao comprimento da radiação utilizada λ, elas se comportariam como pequenos dipolos oscilantes num campo externo $\vec{E}$ da radiação. Nestes termos a secção de choque para a absorção é dada por[12]

$$\sigma(\omega) = \frac{12\pi\sqrt{k_o}\,R^3}{c}\,\frac{\omega^2}{\omega_o^2}\,\frac{\gamma}{\left(\frac{3\omega^2}{\omega_o^2} - 1\right)^2 + \frac{\gamma^2}{\omega^2}}$$

Esta expressão para a absorção exibe claramente uma ressonância na frequência $\omega = \omega_o/\sqrt{3}$, levemente diferente da frequência de plasma de uma onda plana devido a um fator de forma. Isto é, no caso de um plasma contido em um invólucro esférico, os modos não são mais planos mas sim modos radiais. Como consequência[13], a ressonância se processa numa frequência diferente. A partir dos resultados encontrados na experiência de absorção, o valor calculado para a densidade de portadores n_o dentro da gota foi de 2.10^{17} cm^{-3}. Com o uso das expressões anteriores avaliaram também o raio da gota como sendo de alguns microns.

O espectro de emissão apresentava também um pico em torno de 140 μ. Os autores justificaram este fato dizendo que cada G.E.L. se comportava como se fosse uma pequena antena dipolar de forma esférica que é alimentada pelas oscilações do plasma. Como uma antena desta natureza para $\lambda >> R$ irradia sem ressonâncias[14] (e praticamente sem eficiência nesta região) é natural que os picos de emissão e absorção se situem na mesma frequência. Eles concluíram, então, supondo que a gota irradiasse como um corpo negro ($\lambda_m T = 0.290$ cm K), que a temperatura da G.E.L. devia estar em torno de 20K ou praticamente em ebulição, pois a função de trabalho vale aproximadamente este número[15]. Neste caso, a potência incidente estava em torno de 360 mW. Foi demonstrado também que a densidade de portadores n_o dentro da gota não variava com o nível de injeção porque o máximo da absorção se mantinha na mesma frequência.

Uma outra evidência de que o novo estado ligado em

contraram que t_F devia estar entre 0.1 μs a 0.7 μs. Na realidade, o tempo de vida da gotícula já havia sido avaliada por Pokrovskii[19], que encontrou τ_o = 20 μs. Medidas posteriores feitas através de diferentes técnicas confirmaram τ_o ≅ 40 μs. O valor de D medido neste trabalho não tem muito significado porque se demonstrou, mais tarde, que o movimento das gotículas não é de natureza difusiva e depende fortemente do nível de injeção utilizado. Se encontram relatos na literatura valores de D que diferem entre si de até 6 ordens de magnitude. Basicamente eles se fixaram na luminescência da linha 709 meV à diferentes distâncias do ponto de excitação. Os atrasos observados entre o pulso de bombeamento e o máximo da linha 709 meV eram usados para caracterizar tempos de vôo da gotícula (para uma distância típica de 0.6 mm o atraso registrado foi de cerca de 5 μs) porque os tempos de formação t_F eram bem menores. Foi encontrada uma dependência linear entre o quadrado da distância de observação e o atraso, o que permitiu avaliar os parâmetros D e τ_o mencionados.

Pokrovskii[3,19], Bennoit à La Guillaume[21], Brinkman e Rice[22] estudaram a estabilidade da fase condensada. Se trata de comparar a energia por par na G.E.L. com a energia por par na fase gasosa. A Hamiltoniana para um sistema de N elétrons e N lacunas vale:

$$H = -\frac{1}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2m_h}\sum_{i=1}^{N}\nabla_j^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\kappa|\vec{r}_i^{\,e} - \vec{r}_j^{\,e}|}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\kappa|\vec{r}_i^{\,h} - \vec{r}_j^{\,h}|} - \sum_{i,j}\frac{e^2}{\kappa|\vec{r}_i^{\,e} - \vec{r}_j^{\,h}|}$$

germânio se apresentava em forma de gotículas foi dada por Asnim, Rogachev e Sablina[16]. Eles observaram a 4.2K flutuações gigantes na fotocorrente de um diodo de estrutura p-i-n, com tempo típico de 100 ns aproximadamente. Eles interpretaram este fato dizendo que as G.E.L. geradas na superfície eram atraídas pelas inomogeneidades do campo da junção onde a seguir eram destruídas, produzindo pulsos de corrente. Medindo a área de cada pulso eles avaliaram que a carga de cada G.E.L. valia aproximadamente 10^{-9}C.

A seguir, Pokrovskii e Svistunova[17], trabalhando com espalhamento de luz na aproximação Rayleigh-Gans, fizeram a demonstração direta e conclusiva da existência de G.E.L. Nesta aproximação a distribuição angular da intensidade de luz espalhada depende obviamente do raio da gotícula r_o e é proporcional ao quadrado da função $G(r_o,\theta)$[18]

$$G(r_o,\theta) = \frac{3}{u^3}(\text{sen}u - u\cos u), \text{ com } u = \frac{2\pi}{\lambda} r_o\theta$$

Usando o esquema experimental como aquele descrito na referência 17, eles verificaram que a dependência angular da intensidade de luz espalhada se ajustava muito bem com a curva $G^2(r_o,\theta)$ desde que $r_o = 7.6\mu$. Caso as medidas fossem feitas à uma profundidade maior onde, certamente, a concentração de partículas era inferior, se obtinha para r_o um número menor, confirmando as medidas de luminescência feitas anteriormente[19].

C. Bennoit à La Guillaume, M. Voos e F. Salvan[20] fizeram as primeiras medidas precisas do tempo de vida ($\tau_o \tilde{=} 40\mu s$), do "coeficiente de difusão" ($D \tilde{=} 150\ cm^2/s$) e do tempo de formação (t_F) das G.E.L. Este último é o tempo necessário para se aglutinar cerca de 10^7 pares que constituem a gotícula. Eles en-

Os dois primeiros termos representam a energia cinética dos eletrons e lacunas, os dois seguintes a interação coulombiana eletron-eletron e lacuna-lacuna e o último termo a interação eletron-lacuna, sendo κ a constante dielétrica estática. A altas concentrações ou quando $n_o^{-\frac{1}{3}} a_o > 1$, devido à pequena energia de ligação de cada par, o condensado adquire caráter metálico, homogêneo e de carga total neutra. Neste caso, os excitons não existem individualmente e o Hamiltoniano descrito anteriormente pode ser calculado para um plasma de dois componentes usando-se a aproximação Hartree-Fock. A energia por par assim calculada é mínima em relação a densidade n_o de portadores se a temperatura for próxima de zero. Para um plasma de dois componentes:

$$\langle\varepsilon(n_o)\rangle=\langle\varepsilon_k^e(n_o)\rangle+\langle\varepsilon_x^{ee}(n_o)\rangle+\langle\varepsilon_c^{ee}(n_o)\rangle+\langle\varepsilon_c^{eh}(n_o)\rangle+\langle\varepsilon_k^h(n_o)\rangle+\langle\varepsilon_x^{hh}(n_o)\rangle+\langle\varepsilon_c^{hh}(n_o)\rangle$$

O primeiro e o quinto termo representam a energia cinética média por partícula de eletrons e lacunas. O segundo e sexto termo representam o valor esperado para a energia de interação coulombiana. As funções de onda usadas neste cálculo são aquelas da aproximação de Hartree-Fock. Os três termos restantes representam energias de correlação média. As energias cinéticas são proporcionais à $n_o^{2/3}$. As energias de "exchange" são ambas proporcionais à $n_o^{1/3}$ e são calculadas com funções de onda da mesma banda. Os termos $\langle\varepsilon_c^{ee}(n_o)\rangle$ e $\langle\varepsilon_c^{hh}(n_o)\rangle$ no regime de densidades $n_o^{1/3} a_o \cong 1$ tem uma dependência proporcional a $(n_o^{-1/3}+C)^{-1}$ com C da mesma ordem que $n_o^{-1/3}$. O resultado da adição das energias citadas para o germânio, levando-se em conta a anisotropia das massas efetivas e desprezando o termo $\langle\varepsilon_c^{eh}(n_o)\rangle$ está apresentado na figura I-3, que claramente exibe um mínimo relativo. É claro que

este mínimo não implica na existência de uma separação de fases, no sentido que, fixada a intensidade ou o nível de injeção, o sistema vai para a situação de menor energia. O eixo horizontal não representa a posição do par e sim o espaçamento médio entre os pares. A condensação para ocorrer necessita de mecanismos auxiliares como, por exemplo, centros de nucleação.

Vários autores[19,21,22] calcularam como a anisotropia das massas efetivas (m_ℓ/m_t) e a multiplicidade das superfícies de energia constante (no espaço $\vec{k}$) afetam a estabilidade do condensado. C. Bennoit à La Guillaume, M. Voos e F. Salvan[21] previram uma redução de 7% no mínimo da energia média por par se fosse levado em conta a multiplicidade $\nu = 4$. Este reforço na estabilidade provém do fato de que o nível de Fermi para os eletrons fica menor se os distribuirmos em 4 sub-bandas em vez de os concentrar em apenas uma. No entanto, o reforço não é muito expressivo porque a densidade de estados cresce rapidamente com a energia.

Brinkman e Rice[22] observaram que a energia cinética média por par é menor no estado condensado (G.E.L.) do que na forma gasosa por que a massa efetiva dos portadores é substancialmente maior no estado líquido que no estado gasoso favorecendo, portanto, o estado de G.E.L. A energia cinética dos eletrons e lacunas é proporcional à $m_{de,e}^{-1}$ e $m_{de,e}^{-1}$ e $m_{de,h}$ significando massa-densidade-de-estados de eletrons e lacunas respectivamente. Foi calculado na referência 22 que $m_{de} = m_t^{2/3} \cdot m^{1/3} = 0,22m$ com m = massa do eletron livre e para as lacunas $m_{de,h} = 0,35m$. Já a energia cinética do exciton está relacionada com a massa reduzida do par sendo que a massa do eletron e lacuna a considerar é uma média da massa sobre as três direções: $m_e^{-1} = (2m_t^{-1} + m_\ell^{-1})/3$

ou $m_e = 0.12m$ e $m_h = 0.07m$. Logo $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} = (0.44m)^{-1}$. Portanto, a energia cinética média por par é significativamente maior na forma gasosa do que na forma líquida. É claro que a movimentação de um portador fica dificultada se a densidade de portadores ao seu redor aumenta. Ou seja, a massa efetiva aumenta com o aumento de densidade. Os cálculos de Brinkman e Rice mostram este fato.

O diagrama pressão x volume, à diferentes temperaturas, comumente usado na descrição de transições de fase de primeira espécie do tipo gás-líquido, não é apropriado no presente caso porque não é fácil entender o que seja pressão de um gás de eletrons dentro do semicondutor. Em germânio, à baixas temperaturas, a eficiência de geração de portadores é de aproximadamente um par por foton (figura IV-2). Com amostras de espessura inferior ao comprimento de difusão L dos excitons pode-se garantir parcialmente a homogeneidade espacial da fase gasosa. Deste modo, a densidade da fase gasosa pode ser conhecida desde que se conheça o tempo de vida τ_{ex} dos portadores. Em condições de regime estacionário e sem a formação de gotículas a densidade de excitons n_{ex} é dada por[9] $N_{ex} = (G/V)\tau_{ex}$ com G = taxa de geração de pares por unidade de tempo e V é o volume a ser considerado ou ainda $N_{ex} = g\tau_{ex}$ e $g=G/V$. Frequentemente se usa absorção a duas partículas como outra alternativa que garante a homogeneidade do gás de excitons. Assim, o diagrama indicado para a representação da transição é n x T com n = densidade de pares e T = temperatura absoluta. A idéia de temperatura crítica (T_c), neste caso, é a mesma que em Termodinâmica. Abaixo de T_c coexistem duas fases e acima de T_c apenas uma. Portanto, o diagrama n x T para $T < T_c$ tem dois ramais. Acima de T_c nenhum. É fácil perceber que a -

natureza desta fase é complicada porque, à medida que a temperatura aumenta o grau de dissociação dos excitons cresce modificando a natureza do gás. É claro que este fato ocorre mesmo para $T < T_c$. Estas questões voltarão a ser discutidas mais tarde.

Norman e Insepov[23], usando resultados experimentais de outros autores, traçaram pela primeira vez a curva de coexistência ou o diagrama de fase para a transição gás de excitons <—> plasma condensado. A temperatura crítica encontrada foi de aproximadamente 6K. Estes autores associaram errôneamente a temperatura crítica T_c à uma transição excitons <—> plasma sem condensação. Segundo eles, a condensação só ocorreria quando a temperatura fosse diminuída. A fim de justificar o valor encontrado eles calcularam T_c com base numa relação empírica válida para vapores de metais alcalinos sujeitos à altas temperaturas e altas pressões. Ou seja, perto da região crítica* os metais alcalinos têm uma transição de fase na condutividade que é normalmente usada para determinar T_c. A relação empírica utilizada foi $K T_c = 0.06 E_o$ com K = constante de Boltzman, T_c = temperatura crítica e E_o = energia de ligação do eletron ao átomo ou energia de ionização. Para Ge foi encontrado $T_c = 6K$ e para o silício $T_c = 36K$ o que confere um aparente grau de confiabilidade na relação acima. Na realidade, o 2º membro da relação acima, se forem incluídos vários metais alcalinos, está situado entre $0.1 E_o$ e $0.01 E_o$[9]. Portanto, o valor de T_c encontrado deste modo carece de fundamento. Além disso, foi visto recentemente[24] que a transição para a região de alta condutividade se dá por outro ramal

diferente daqueles dois de coexistência. Logo, T_c não pode ser avaliado pela variação da condutividade como supuseram Norman e Insepov ou pela transição a um estado de plasma.

T.K. Lo e co-autores[26,27] foram os primeiros a relatarem a construção do diagrama de transição de fase em Ge puro e não tensionado ($N_A - N_D \cong 10^{11}$ cm^{-3}) a partir de medidas de luminescências. O diagrama apresentado na figura I.4 está incompleto pois o intervalo de temperatura na qual os autores conseguiram medir se situava entre 1.8K e 4.2K apenas. Neste mesmo trabalho foi relatado também a observação de histerese na intensidade de luminescência das linhas de recombinação radiativa da G.E.L. (709 meV)

---

*

Material	T_c(K)	P_c(Atm)	N_c(g/cm^3)
Hg	1763	1510	5,3
Cs	2020		0,4

Dados retirados das referências (24) e (25)

e do exciton livre(714meV)em função da potência incidente e depois em função da temperatura. Basicamente, $I^{pd}_{709} > I^{pc}_{709}$, $I^{Td}_{709} < I^{Tc}_{709}$, $I^{id}_{714} < I^{ic}_{714}$, $I^{Td}_{714} > I^{Tc}_{714}$ sendo que abaixo do valor de limiar não foi observada nenhuma histerese da linha de exciton. Os supra-índices pc, Tc. pd e Td significam potência crescente, temperatura crescente, potência decrescente e temperatura decrescente respectivamente. Os autores associaram o fenômeno de histerese com o fato de a gota possuir um valor de energia de superfície significativa. Isto é, para se formar uma gotícula seria necessário aumentar o valor da densidade do gás além do valor de limiar por causa da energia de superfície. Seria portanto, vapor supersaturado em coexistência com as gotículas. Ao se reduzir a densidade, a gotícula coexistiria até a densidade de saturação $N_s(T)$, provocando a histerese.

Na realidade, o fenômeno de histerese do volume da fase líquida e da densidade do gás de excitons em função da intensidade da radiação incidente e depois em função da temperatura só pode ser explicado em termos de uma situação de não equilíbrio. É sabido(capítulo III) que, sob condições de equilíbrio, o raio da G.E.L. cresce com a densidade da fase gasosa, mantida a temperatura constante. Caso a densidade(n) aumente com o tempo, as G.E.L. tendem a aumentar numa velocidade ou com uma constante de tempo de tal forma que o equilíbrio é(supondo-se) facilmente alcançado. Por outro lado, com densidade decrescente a taxa de decréscimo do raio da G.E.L. é lenta e a situação de equilíbrio é alcançada com maior grau de dificuldade. Em outras palavras, se n cresce com o tempo fica estabelecida uma situação de não equilíbrio de tal forma que a densidade da fase gasosa e o raio da G.E.L.(n e r) são

caracterizados por um ponto no diagrama III-7 abaixo da curva e se dn/dt < 0(portanto potência incidente diminuindo) a situação corresponde a um ponto acima da curva. As constantes de tempo envolvidas para se atingir a curva ou a situação de equilíbrio seriam diferentes por cima e por baixo da curva da figura III-7 . A situação de equilíbrio ou intermediária é alcançada em tempos variados. Na literatura consta[26] tempos de alguns segundos até vários minutos. Experimentalmente B. Etienne e co-autores[29] observaram histerese(Ge: $N_A - N_D \cong 2.10^{10} cm^{-3}$) entre 1.25K e 2.40K. T.K.Lo e co-autores[27] observaram entre 1.64K e 2.12K. Mais recentemente Wastervelt[29] previu teoricamente que o valor de limiar para a densidade gasosa deve ser o mesmo(não há histerese) independente se $dn/dt \gtrless 0$ e para T > 3.3K. A diferença é máxima ou a histerese é a maior possível quando T-1.9K[27,28] e só é vista para densidades não muito maiores que o valor de limiar.

Para traçar o ramo gasoso do diagrama de transição é necessário converter o número de fatores incidentes em densidade de excitons que é densidade de fase gasosa.T.K.Lo e co-autores[26] usaram a relação abaixo que o capítulo IV mostra ser inverídica:

$$n \cong n_{eh} = \left(\frac{V_o}{V_e}\right) \left(\frac{\Delta R}{R}\right) \left(\frac{\tau_{ex}}{\tau_{eh}}\right) n_i$$

com:

n = densidade de excitons

n_{eh} = número de portadores livres produzidos na temperatura do hélio no volume V_e

V_e = volume efetivo ocupado pela mistura de fases

V_o = volume total da amostra

$\Delta R/R$ = variação da resistência da amostra de Ge devido a incidência contínua de luz medida a 300K

τ_{ex} = tempo de vida do exciton; $\tau_{ex} = 7\ \mu s$

τ_{eh} = tempo de vida dos portadores a 300K; $\tau_{eh} = 75\ \mu s$

n_i = densidade de portadores livres em Ge a 300K; $n_i \simeq 10^{13} cm^{-3}$

$V_e = A.\ell$ = área do feixe x comprimento de difusão;

$$\ell = \sqrt{D\tau_{ex}} = 0.09 cm.$$

Os autores[26] fizeram $\tau_{ex}/\tau_{eh} \simeq 1$ o que é obviamente uma aproximação grosseira. Os gráficos IV-2 e IV-3 de fotocorrente x temperatura a diversos níveis de potência incidente, indicam que a eficiência na conversão intensidade de luz x corrente elétrica varia fortemente com a temperatura chegando ao redor de 100% na temperatura crítica e tendo um mínimo pronunciado entre 4.2K a 4.3K. Portanto, não é possível fazer $(V_o/V_e)(\tau_{ex}/\tau_{eh})$ constante como foi feito no trabalho citado. Além disso, é difícil crer que perto do limiar se possa desprezar a quantidade de pares na forma condensada como foi feito fazendo-se $n = n_{eh}$. Quando n>>densidade de limiar isto é verdade. Aliás, as medidas de J.C.V.Mattos e co-autores[30] confirmam este fato. Então, o ramo gasoso do diagrama de fase obtido por T.K.Lo e co-autores não está bem justificado.

O diagrama de fase completamente obtido por medidas espectroscópicas, incluindo temperaturas que vão até a temperatura crítica, foi feito inicialmente por Gordon Thomas e co-autores[31]. A figura I-7 é uma reprodução deste diagrama. Anteriormente, este grupo já tinha obtido uma comprovação adicional da natureza metá-

lica de condensado bem como medido a função de trabalho($\phi \sim 20k$) de uma partícula nesta fase[15]. Esta prova foi feita avaliando-se o potencial químico μ^T e o nível de Fermi $E_F^T = E_e^T + E_h^T$ em função da temperatura a partir dos espectros de luminescência. A figura I-6 é uma cópia destes espectros[15]. Os significados de E_e^T, E_h^T e μ^T estão ilustrados na figura I-5. As dependências experimentais observadas de μ_F^T e E_F^T com temperatura são do tipo $\mu^T = \mu_o - \gamma T^2$ e $E_F^T = E_F^o - \delta T^2$. A dependência linear entre o nível de Fermi e o quadrado da temperatura é tipica dos metais.

Admitindo-se que a probabilidade de recombinação de um par seja a mesma, qualquer que seja a energia de transição, - que os efeitos de correlação e "exchange" não afetem a forma do espectro e supondo-se ainda que a dependência da densidade de estados com a energia seja aquela da banda, então, a forma do espectro é dada por[32]:

$$I(h\nu, \frac{E_e^T}{kT}) \sim \int_o^{h\nu} \frac{E^{1/2}.(E-h\nu)^{1/2}\, dE}{\left[1 + \exp(\frac{E-E_e^T}{kT})\right]\left[1 + \exp(\frac{h\nu-E-\gamma E_e^T}{kT})\right]}$$

com

$E_h^e = \gamma E_e^T$; E_h^T e E_e^T são os quasi-níveis de Fermi.

$$E_{e,h}^o = \frac{(3\pi^2 h^3)^{2/3}}{2m^*_{e,h}} \; n_o^{2/3}$$

$$\gamma = \frac{E_h^T}{E_e^T} = \frac{E_h^o}{E_e^o}\left[1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{KT}{E_e^o}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{m^*_n}{m_e^*}\right)^2\right]\right]$$

O foton emitido terá energia(supondo cooperação com fonon L.A) $h\omega = h\nu + (E_G - \Delta E) - h\omega_{LA}$. Sendo que ΔE representa a redução da banda devido a efeitos de correlação e "exchange" ou $E_G' = E_G + \Delta E$ é a banda renormalizada(Fig. 3.5).

O valor do nível de Fermi E_F para cada temperatura é deduzido se ajustando E_F^e na integral acima de forma a se obter o melhor ajuste entre a curva teórica e a luminescência da G.E.L.

A determinação do ramo gasoso do diagrama de transição de fase como foi feito por G.Thomas e co-autores[31] apresenta as mesmas dúvidas que o diagrama traçado por T.K.Lo[27]: A densidade da fase gasosa não é acessível diretamente porque não se conhece o volume da região em estudo nem como o τ_{ex} varia na densidade n. No entanto, estas incertezas não estão assinaladas. Curiosamente, os erros correspondentes à variável T estão indicados claramente. A união dos pontos experimentais foi feita utilizando-se equações obtidas de modo empírico e válidas para líquidos moleculares clássicos, tais como Ar, Xe, Kr, CH_4, CO, etc, e que são estabelecidas a partir do princípio dos estados correspondentes[33]. Um líquido é considerado clássico quando o parâmetro de de Boer Λ^* é pequeno+. Para as moléculas citadas anteriormente $0 < \Lambda^* < 0.5$ e a descrição dos estados é bem feita por uma equação do tipo Van der Walls e a interação entre as moléculas é feita por um potencial tipo Lenard-Jones++. Para o He^4 $\Lambda^* = 2.6$[34]

+ $\Lambda^* = \frac{h}{\sigma \sqrt{mE}}$

++ $V(r) = 4E \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$

e para Ne $\Lambda^* = 0.593$[34]. Quanto mais leve e mais polar for a molécula os efeitos quânticos se manifestam mais acentuadamente e Λ^* deve ser grande. O parâmetro Λ^* para as moléculas de excitons foi avaliado por Brinkman e Rice[22] que obtiveram $\Lambda^* = 76$ indicando que a equação de estado para fluidos clássicos que os autores da referência (31) utilizaram é inadequada. As relações empíricas que estes autores usaram foram as seguintes:

$$\frac{n_o + n}{2n_c} = 1 + \frac{3}{4}(1 - T/T_c)$$

$$\frac{n_o - n}{2n_c} = B\,(1 - T/T_c)^{\beta}$$

Com n_o e n as densidades do ramo líquido e gasoso; n_c é a densidade crítica, T_c é a temperatura crítica. Para os líquidos chamados clássicos $B = 1/2$ e $\beta = 1/3$. O valor de T_c encontrado[31] foi $T_c = (6.5 \pm 0.1)$ K e $n_c = (8 \pm 1).10^{16}cm^{-3}$. Evidentemente, se fossem levados em conta as incertezas que os autores citaram mas não assinalaram no diagrama e, se os valores de B e β fossem outros devido a natureza não clássica do condensado, então, os parâmetros críticos obtidos seriam outros.

Resumindo, o valor de T_c pode ser diferente daquele encontrado por G.Thomas[31] que é a única medida que consta da literatura. Em particular R.W.Martin observou a linha situada em 709mV até 7K[35] (Ge: $n \simeq 10^{13}cm^{-3}$) e M.Voos também obteve indicações que $T_c > 6.5$ K[36]. Estas discrepâncias poderiam ser atribuídas ao diferente conteúdo de impurezas nas várias experiências. No entanto, não há comprovação experimental desta idéia.

À respeito do movimento das G.E,L Pokrovskii relatou que a nuvem de gotículas se move sob a ação de um campo elétrico externo[37] (até 3V/cm). Como já era sabido, campos mais intensos provocam um aumento súbito na fotocorrente simultaneamente com o desaparecimento da linha situada em 709 meV. Basicamente, este autor observou que o perfil da difusão se torna assimétrico em relação ao ponto de excitação se fosse aplicado um campo elétrico externo. Este fato foi atribuído a uma carga residual negativa - que a G.E.L teria. Logo a seguir T.M.Rice avaliou esta carga para uma gotícula de 5μ em cerca de 20 a 500 vezes a carga do eletron[38]. Esta carga seria adquirida pela G.E.L devido aos diferentes valores da função de trabalho para o eletron e para a lacuna. Ainda de acordo com Rice o que limitaria o valor da carga nos valores - calculados seria uma camada de dipolos na superfície cuja orientação é tal que tende a igualar as funções de trabalho.

R.W.Martin repetiu a experiência de Pokrovskii, porém, sem a aplicação de campo elétrico externo[35] e constatou que o comprimento de difusão das gotas(L_D) depende fortemente das condições experimentais. Em particular, observou que L_D diminuía na medida que o conteúdo de impureza fosse crescendo e que L_D também aumenta com o aumento do nível de injeção. Este último fato Pokrovskii já havia relatado[37] e atribuído a repulsão eletrostática das gotículas. No entanto, R.W.Martin preferiu interpretar do seguinte modo: durante o processo de difusão as partículas de dentro da gota que decaem são substituídas imediatamente por outras, provenientes dos excitons que se condensam, desde que haja pares para se condensar. Isto implica que L_D é prolongado artificialmente. À distâncias da superfície, onde a densidade de excitons é inferior ao valor crítico ou de limiar, não existem gotas. Com nî

vel de injeção crescente esta distância aumenta e, portanto, o perfil se alarga. Ambas as interpretações, no entanto, carecem de mais detalhes.

Balslev e Hvam propuseram um mecanismo diferente dos outros dois citados anteriormente. Para eles as G.E.L seriam impulsionadas para dentro do cristal devido a um gradiente na concentração de excitons[39]. Eles calcularam a partir de um modelo clássico, a variação total do momentum de uma G.E.L provocada por recombinação radiativa, condensação e simples colisão com o gás de excitons. Como consequência, a velocidade de G.E.L obedece a seguinte equação:

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{\langle v \rangle^2}{6n_c} \nabla n - \frac{3n\langle v \rangle}{2R\, n_c} V$$

com:

V = velocidade da G.E.L.

$\langle v \rangle$ = velocidade térmica do gás de excitons

n = densidade de excitons

R = raio da G.E.L.

n_c = densidade da fase condensada

Da equação acima se vê que a velocidade limite é atinginda com uma constante de tempo $\tau_V = (2R\, n_c)/(3n\langle v \rangle)$ e vale $V_d = -R\langle v \rangle \nabla n/9n$. Os resultados numéricos obtidos por estes autores para uma G.E.L. de 10μ valem aproximadamente: $V_d \cong 10^3$ cm/s; $\tau_V \cong 6\mu s$ e $D \cong 3.10^{-3} cm^2/s$ (coeficiente de difusão). Medidas diretas da velocidade das G.E.L feitas mais recentemente, à diferentes profundidades e diferentes níveis de injeção[40] (ou seja, diferen

tes perfis de concentração da fase gasosa), comprovam este modelo, se for assumido para o perfil da densidade do gás de exctions uma dependência do tipo $n = n_o(1 - x^2/\ell_D^2)$ com n_o = concentração do gás perto da superfície e ℓ_D = comprimento de difusão dos excitons. Neste caso, os valores de V calculados por Balslev e Hvam[41] são próximos daqueles observados por J.Doehler e co-autores[41]. Os outros parâmetros não podem ser comparados diretamente. Em particular, o tempo de relaxação da velocidade medido como sendo 10^{-4}s não corresponde ao valor chamado τ_V no cálculo de Balslev.

A observação de G.E.L se propagando, mesmo quando $\nabla n = 0$ (capítulo IV), mostra que o modelo acima é incompleto. Keldish propôs que as gotículas viajam impulsionadas pelo que ele chamou de "brisa de fonons"[41]. Ao que parece, os resultados provenientes desta idéia podem ser usados para justificar os resultados experimentais anteriores.

Através de um técnica diferencial bastante sensível B. Etienne e co-autores foram capazes de determinar com bastante precisão o valor da energia de superfície(σ) da G.E.L[42]. Estes autores observaram que, a níveis de excitação próximos do valor de limiar, o espectro de emissão da G.E.L (feita com a cooperação de um fonon L.A) se desloca levemente para regiões de alta energia. Como o tamanho da G.E.L varia com o nível de excitação, eles atribuíram esta variação a diferentes estados de energia da superfície. Assim, perto de 0ºK, a energia total de N pares na forma condensada vale:

$$E = NE_g + 4\pi r^2\sigma$$

com:

E_g = energia média por par no estado fundamental

r = raio da G.E.L

σ = densidade de energia de superfície, suposta independente da temperatura e do raio

O potencial químico vale portanto:

$$\mu(r) = \frac{\partial E}{\partial N} = \mu(\infty) + \frac{2}{n_o r}$$

e pode ser avaliado independentemente pelo corte no lado das altas energias do espectro da G.E.L. Os autores verificaram que $/(\Delta E)^{-1} \times 1/T$ era bem ajustado por uma curva teórica desde que $A/\sigma \cong 1.6.10^{14}$ C.G.S. com A = constante de Richardson-Dushman. Ou $\sigma = 10^{-4}$ erg/cm^2. No presente caso, não foi levada em conta a dependência de μ com a temperatura. Ou seja, o corte no lado de altas energias varia não só com r mas também com T. Se for levado em conta este fato se vê que o valor de σ está super-estimado.

Referências

1. J.R. Haynes - Phys. Rev. Lett. 17, 860 (1966).
2. Morris Lampert - Phys. Rev. Lett. 15, 450 (1958).
3. Ya. Pokrovskii - Phys. Stat. Sol. (a) 11, 385 (1972).
4. K.L.Shaklee e R.E.Nahory- Phys. Rev. Lett. 24, 942 (1970)
5. V.M. Asnin, A.A. Rogachev, S.M. Ryvkin - Sov. Phys.Semicond. 1, 1447 (1968).
6. N.F. Mott - Phylosophical Magazine - 287 (1961).
7. V.M. Asnin, A.A. Rogachev - J.E.T.P. Lett. 7, 360 (1958).
8. L.V. Keldish - Proceedings of the Ninth International - Conference on Physics of Semiconductors, Moscow, 1968 - Ed. by S.M. Ryvkin and V. Shmatser (Nauka, Leningrad 1968).
9. L.V. Keldish - Collective Properties of Excitons in - Semiconductors, pag. 11 - Moscow 1971. Tradução do Russo para Inglês feita por "Libraries & Information Systems Center" - Bell Laboratories - Translation Series nº TR 74-90.
10. Ya. Pokrovskii, K.I. Svistunova - J.E.T.P. Lett. 9, 261 (1969).
11. V.S. Vavilov, V.A. Zayats, V.N. Murzin - J.E.T.P. Lett. 10, - 192 (1969).
12. L.V. Keldish - Mesma referência que (9) - pag. 22.
13. Krall e Travel-Piece - Principles of Plasma Physica, pag. 160 (1973).
14. Simon Ramo, John P. Whinnery, Theodor Van Duzer - Fields and Waves in Communication Electronics - pag. 704 (1965).
15. G.A. Thomas, T.G. Phylips, T.M. Rice, J.C. Hensel - Phys. Rev. Lett. 31, 387 (1973).
16. V.M. Asnin, A.A. Rogachev, N.I. Sablina - J.E.T.P. Lett. 11, 99 (1970).

17. Ya. Pokrovskii, K.I. Svistunova - J.E.T.P. Lett. 13, 212 (1971).
18. K.L. Shaklee - Third International Conference on Ligh - Scattering in Solids - Campinas - Brasil, July 1975 - Ed. by M. Balkanski, R,C.C. Leite, S.P.S. Porto pag. 160.
19. Ya. Pokrovskii, K.I. Svistunova - Sov. Phys. Semicond. 4, - 409 (1970).
20. C. Benoit à La Guillaume, M. Voos, F. Salvan - Phys. Rev. - Lett. 27, 1214 (1971).
21. C. Benoit à La Guillaume, M. Voos, F. Salvan - Phys. Rev. (B) 5, 3079 (1972).
22. W.F. Brinkman, T.M. Rice - Phys. Rev. (B), 7, 1508 (1973).
23. Z.A. Insepov, G.E. Norman - J.E.T.P. 35, 1198 (1972).
24. M. Gitterman, V. Steinberg - Phys. Rev. Lett. 35, 1588 (1975).
25. Uzi Even, Joshna Jortner - Phys. Rev. (B) 8, 2536 (1973).
26. T.K. Lo, Bernard J. Feldman, C.D. Jeffries - Phys. Rev. Lett. 31, 224 (1973).
27. T.K, Lo, Bernard J. Feldman, R.M. Wastervelt, J.L. Staehli, C. D. Jeffries, E.E. Haller - Preprint: "Threshold Phenomena in the Condensation of the Electron-Hole Droplets in Ge". - Department of Physics, University of California, Berkeley - (1974).
28. B.Etienne , C. Benoit à La Guillaume, M. Voos - Sol. State - Communications 11, 19 (1975).
29. R.M. Wastervelt - Phys. Stat. Sol. (b) 76, 31 (1976).
30. J.C.V. Mattos, K.L. Shaklee, M. Voos, T.C.Damen , J.M. Worlock - Phys. Rev. (B) 13, 5603 (1976).
31. G.A. Thomas, T.M. Rice, J.C. Hensel - Phys. Rev. Lett. 33, 219 (1973).
32. A.F. Dite, V.G. Lysenko, V.B. Timofeev - Phys. Stat. Sol. (b)

66, 53 (1974).

33. E.A. Gugenheim - Thermodynamics - pag. 138 5ª Ed. (1967).

34. Joseph O. Hirshfelder, Charles F. Curtiss, R. Byron Bird - Molecular Theory of Gases and Liquids - pag. 429 (1954).

35. R.W.Martin - Phys. Stat. Sol. (b) 61, 223 (1974).

36. M.Voos - Comunicação Pessoal.

37. Ya. Pokrovskii, K.I. Svistunova - J.E.T.P. Lett. 19, 56 - (1974).

38. T.M. Rice - Phys. Rev. (B) 9, 1540 (1974).

39. I. Balslev, J.M. Hvam - Phys. Stat. Sol. (b) 65, 531 (1974).

40. J. Doehler, J.C.V. Mattos, J.M. Worlock - Phys. Rev. Lett. - 38, 726 (1977).

41. Bagaev V.S., Keldish L.V., Sibel'din N.N., Tsvetkov V.A. - Preprint nº 117 of P.N. Lebedev Fiz. Inst. Akad. Nauk. S.S.S. R., Lab. Poluprovod , Moscow.

42. B. Ettiene, C. Benoit à La Guillaume, M. Voos, Phys. Rev. Lett. 35, 536 (1975).

Relação de Figuras - Capítulo I

Fig. I-1: Condutividade do Ge em função da densidade de portadores fotoinjetados. T = 4.2K. A espessura da amostra é bem inferior ao comprimento de difusão dos excitons. Referencia 5.

Fig. I-2: Luminescência do Ge a diferentes níveis de excitação e T = 4.2K. (1) $n \cong 4.10^{12}$ cm^{-3}; (2) $n \cong 3.10^{14}$ cm^{-3}; (3) $n \cong 3.10^{15}$ cm^{-3} com n = densidade de portadores foto injetados. Referência 10.

Fig. I-3: Energia média por par em função do espaçamento médio entre os pares. A unidade de comprimento é o raio de Bohr do exciton $\cong$ 177 Å ; a unidade de energia corresponde a proximadamente a 2.6 meV. Referência 22.

Fig. I-4: Diagrama de fase entre 1.8 K e 4.2 K obtido por T.K. Lo e co-autores. Referência 27. (curva 1)

Fig. I-5: Estruturas de bandas simplificada do Ge com excitação ótica.

Fig. I-6: Luminescência do Ge puro. A emissão de radiação do exciton e da G.E.L. é feita com ajuda de fonons L.A. A figura de cima foi obtida a 4.25 K e a de baixo a 1.08 K. Referência 15.

Fig. I-7: Diagrama de coexistência das fases gasosa (excitons) e líquida (G.E.L.) em Ge puro e não tensionado. Referência 31.

Fig. I-8: Diagrama das bandas de energia do Ge puro com indicação dos níveis de energia do exciton e da G.E.L. Reprodução da referência 27.

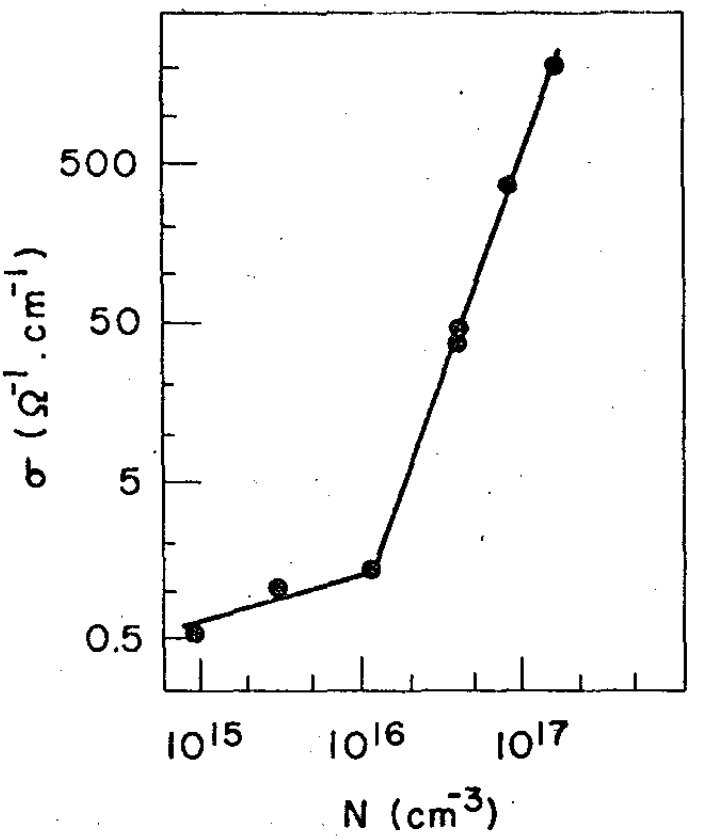

500
50
5
0.5
σ (Ω⁻¹.cm⁻¹)
10¹⁵
10¹⁶
10¹⁷
N (cm⁻³)

Fig. I-1

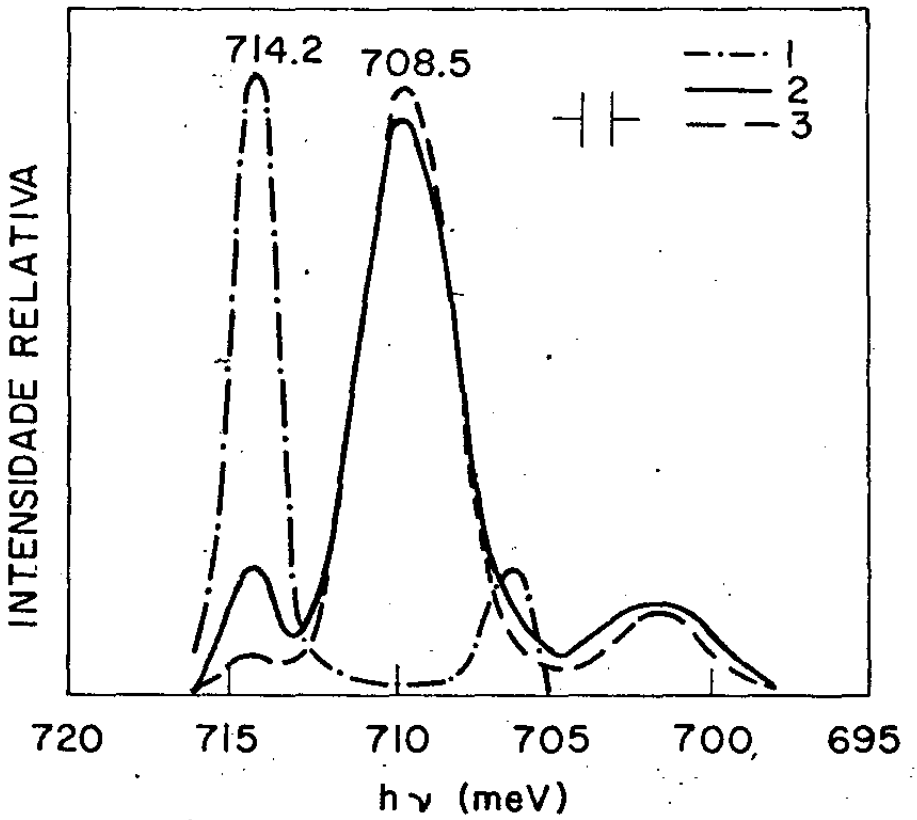

714.2
708.5
1
2
3
INTENSIDADE RELATIVA
720
715
710
705
700
695
hν (meV)

Fig. I-2

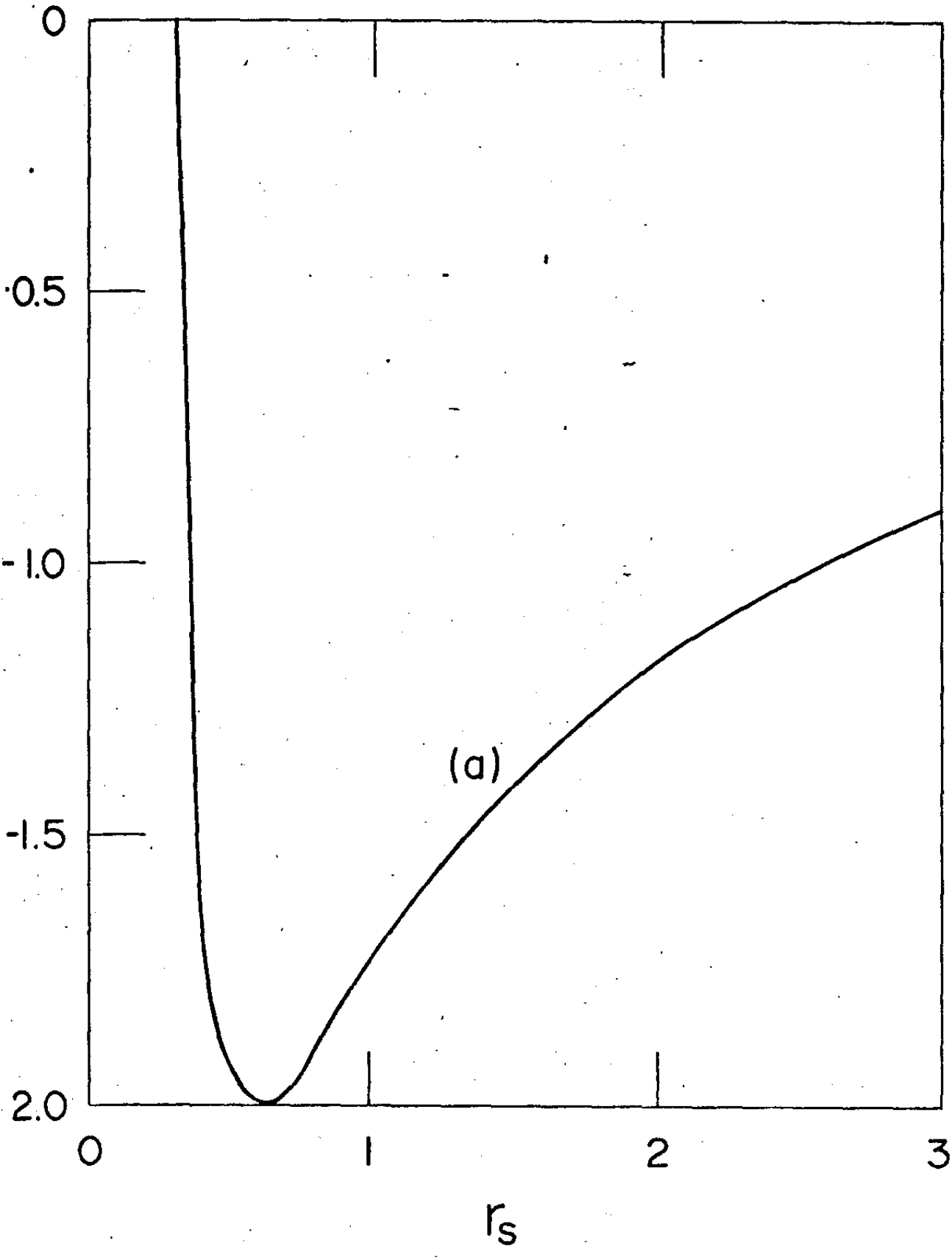


Fig. I-3

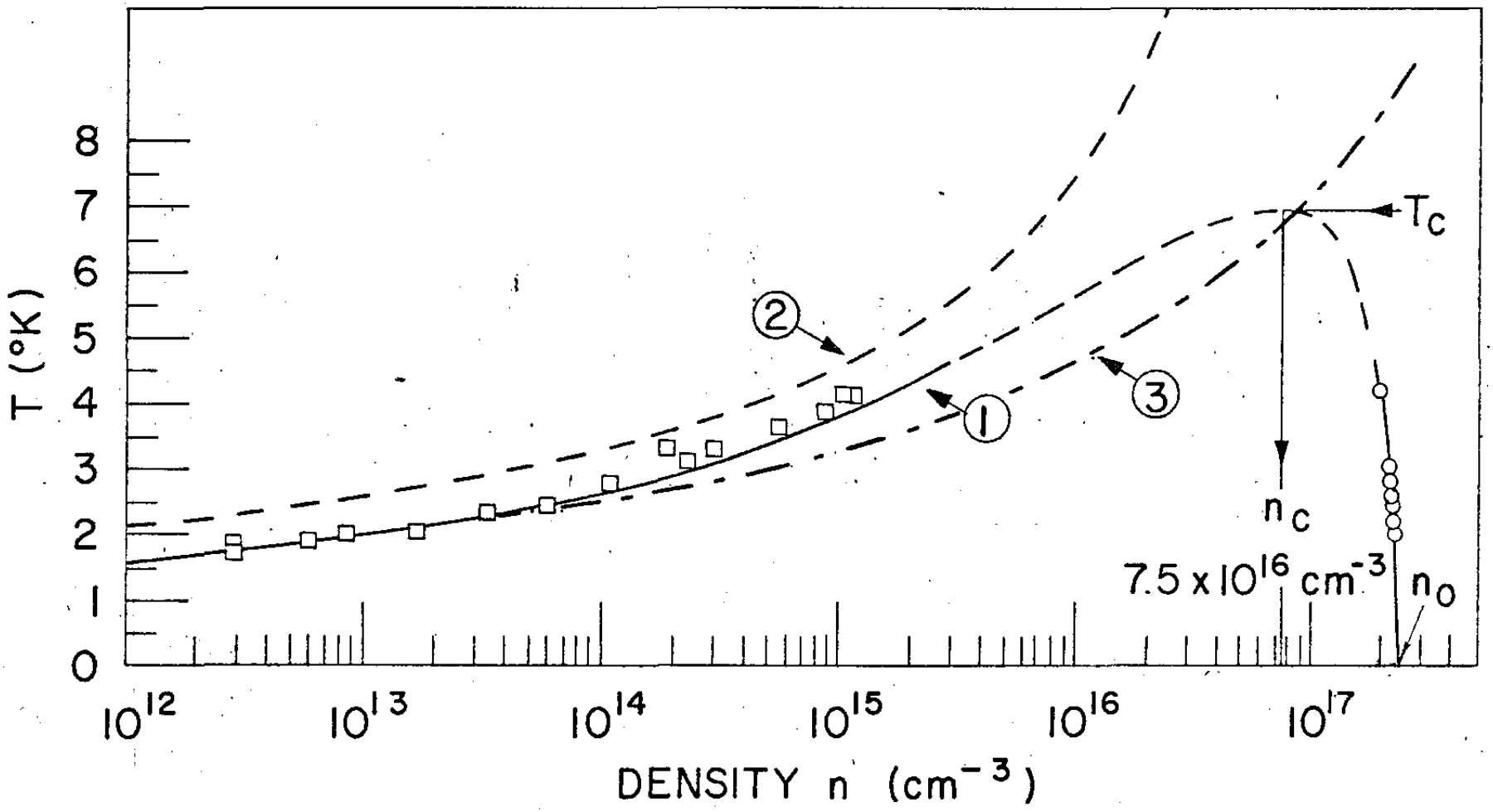

T (°K)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
10^{12}
10^{13}
10^{14}
10^{15}
10^{16}
10^{17}
DENSITY n (cm^{-3})
1
2
3
T_c
n_c
7.5×10^{16} cm^{-3}
n_o

Fig. I-4

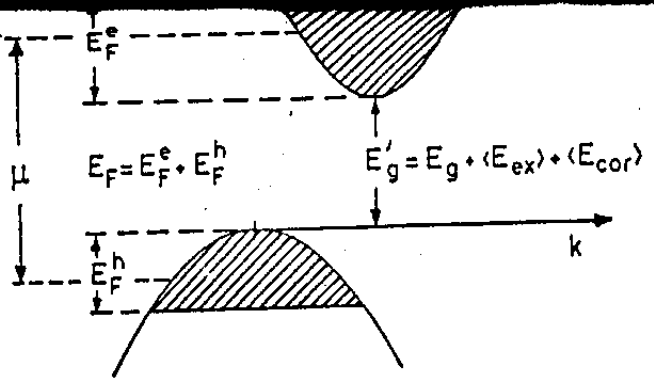


Fig. I-5

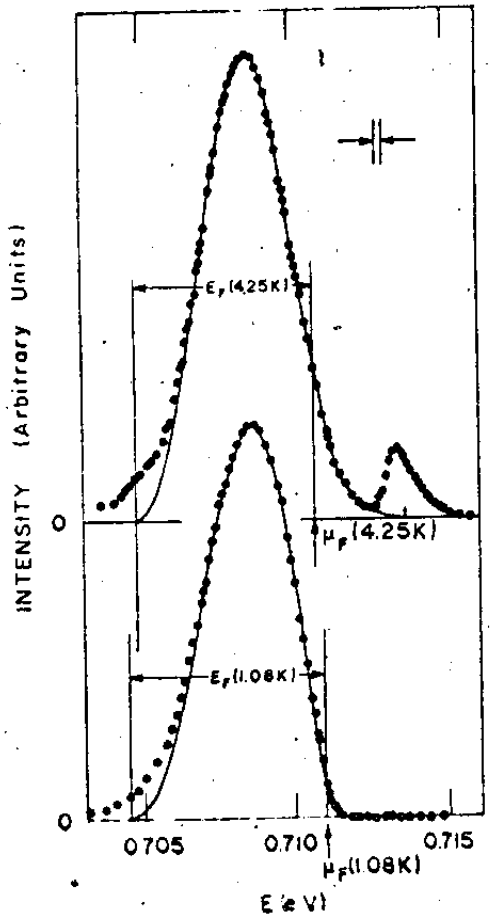


Fig. I-6

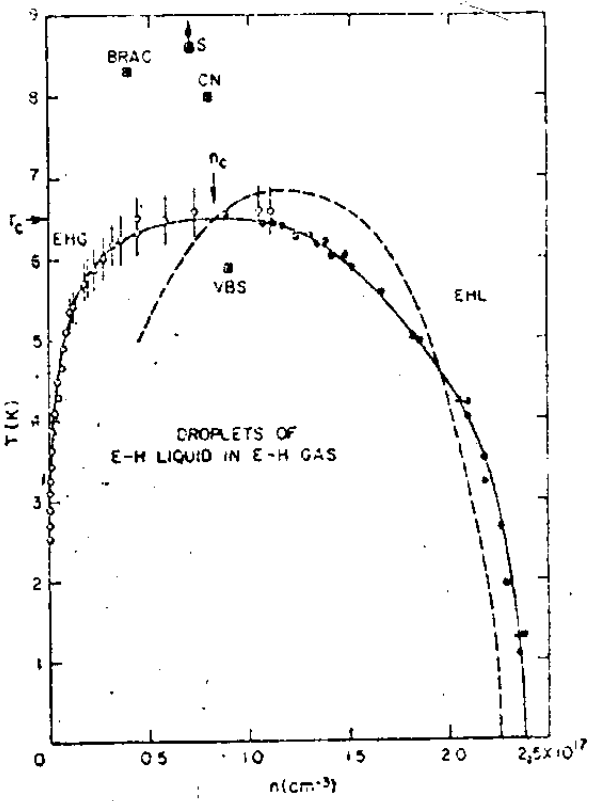


Fig. I-7

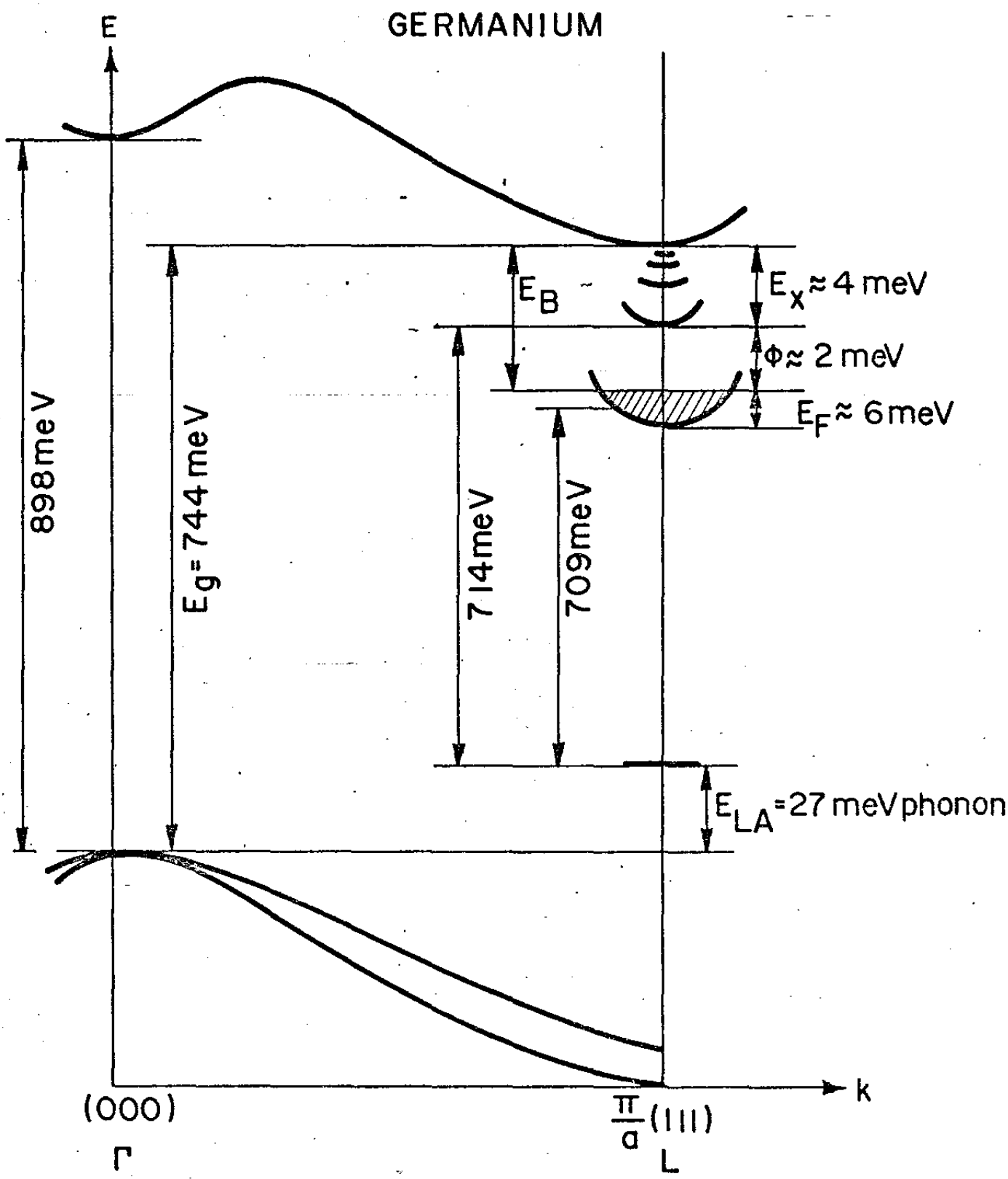

GERMANIUM
E
898meV
Eg=744meV
714meV
709meV
EB
Ex≈4 meV
Φ≈2 meV
EF≈6meV
ELA=27 meV phonon
k
(000)
Γ
π/a (111)
L

Fig. I-8

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi usado como termômetro um resistor de carvão (100 Ω à temperatura ambiente, 1/8 watt) calibrado através de uma tabela "pressão de vapor de He^4 x temperatura [1]. Na temperatura de He-líquido a resistência tinha o valor de 1040 Ω e em 1,8K valia cerca de 5500 Ω. A medida de resistência foi feita utilizando-se o esquema da figura II-1. Medidas diretas da resistência com ohmímetro não são adequadas devido à corrente excessiva fornecida pelo medidor que aquece a resistência colocando-a em temperatura diferente daquela da amostra. Além do mais, medidas DC da resistência, caso se limite a corrente, fornecem valores diferentes para diferentes polaridades devido, provavelmente, a efeitos termoelétricos. Assim, é essencial que se faça medidas A.C. com pequena tensão de alimentação. No presente caso (veja figura II-1) foi usado como fonte de alimentação o próprio gerador do sinal de referência do amplificador "lock-in" com amplitude de aproximadamente 5mV. A cerca de 4K a potência dissipada no termômetro está em torno de nW, o que é absolutamente admissível. Quando a ponte está em equilíbrio o valor da resistência é lido diretamente no resistor variável que fornece leituras de até 1 em 1 Ω. A sensibilidade deste medidor depende apenas do fundo de escala utilizado no amplificador "lock-in". As duas resistências de 1 KΩ utilizadas nos braços da ponte (figura II-1) foram escolhidas de modo a dar uma diferença inferior a 0,5% entre elas. A amostra e a resistência de carvão foram fixadas no mesmo bloco de cobre.

O controle de temperatura do sistema é feito controlando-se o fluxo de gás que entra na câmara de amostra. O erro na medida de temperatura é ditado somente pela instabilidade do valor lido na resistência pois o erro na leitura da coluna (inferior a

o,5mm de óleo, leitura sem catetômetro) corresponde a variações de resistência significativamente menores do que as devidas a instabilidades. É claro que esta instabilidade é provocada por um fluxo de entrada de gás diferente do fluxo de saída. No decorrer da experiência não se permitiu que a resistência variasse mais que 4% para cada valor de temperatura prê-fixado, o que significa um erro na avaliação da temperatura inferior a 30mK a 3K e 300mK a 7,5K e 500 mK a 10K. A temperaturas abaixo de 2,5 o erro é da ordem de 10mK. Na figura IV-2, se encontram assinaladas as barras horizontais de erro em todo o intervalo de temperatura utilizado.

Semicondutores, em particular o germânio, em baixas temperaturas têm calor específico extremamente baixos [2] (só fonons), cerca de 1000 vezes inferior ao de metais (eletrons e fonons). Portanto, pequena quantidade de calor é suficiente para aquecer a amostra. Daí a dificuldade encontrada pela maior parte dos experimentadores de se ver as G.E.L. quando a amostra está imersa em gás (digamos acima de 2,5K), pois a troca de calor é mal feita, isto é, a própria radiação incidente usada para se criar as gotas aquece o cristal elevando a sua temperatura acima da temperatura crítica. Tenta-se contornar estas limitações obturando-se o feixe incidente periodicamente, diminuindo-se portanto, a potência média sobre a amostra. Ainda assim consta da literatura apenas uma experiência [3] mostrando a existência da G.E.L. até 7K. Poucos trabalhos relatam a observação das G.E.L. até aproximadamente 4,2K, sendo que a maior parte das experiências são feitas com a amostra imersa em hélio líquido. Neste contexto os capítulos IV e VI deste trabalho merecem atenção especial pois apresentam resultados de 1.7K a 7.6K, aproximadamente. Nos capítulos III e IV, as temperaturas máximas de observação de G.E.L. foram 3.3K

e 4.3K, respectivamente. Portanto, a amostra está sendo aquecida, ao contrário do suposto inicialmente. Isto é, os capítulos IV e VI mostram que, tomando-se cuidados adicionais, é perfeitamente - possível observar as gotas até 7.6K após a qual desaparece qualquer manifestação da fase condensada. Os cuidados adicionais são no capítulo IV, potência incidente DC do laser de Ar^+ extremamente baixa e muito bem focalizada (cerca de 70 a 80 de diâmetro). A baixa potência é compensada pela boa focalização o que provoca uma densidade de potência superior à densidade de potência do limiar. No cálculo da densidade da potência é levada em conta a refletividade da superfície do germânio, cerca de 35%. Uma medida mais exata da potência dissipada internamente pode ser feita multiplicando-se a foto-corrente gerada por 0.74 Volts, que é a altura da barreira. Os resultados vão no máximo até 400 nW, o que é sabidamente admissível. Para se ter uma idéia do que significa este número, diodos de GaAs vendidos comercialmente como termômetros, dissipam 10μW DC de potência. Este valor de 10μW garante que o termômetro e o banho tenham a mesma temperatura. No capítulo VI o cuidado adicional se refere ao uso de um laser de heteroestrutura dupla de GaAs-$GaAl_{1-x}As$ para se excitar a amostra. Neste caso o tempo de subida e descida do pulso bem como a frequência podem ser ajustados eletrônicamente em valores desejados. Os valores desejados são aqueles que aquecem significativamente a - amostra permitindo "ver" as G.E.L. até a temperatura crítica - (7.6K). Quando estes ajustes são feitos mecanicamente com um obturador e uma lente, os tempos de subida e de duração do pulso - de excitação são, no melhor dos casos, 100 vezes maiores. Este é o caso do capítulo III. Neste caso se apresenta resultados até 3.3 K aproximadamente. No capítulo V, como se mencionou anteriormente, com excitação DC de menor valor que a utilizada aqui, se conse

guiu ver as G.Æ.L. até 4.3 K. Na realidade, isto se deve também ao equipamento utilizado, que apresenta uma sensibilidade muito maior do que a do equipamento usado na primeira experiência.

Além do termômetro que era comum a todas as experiências, o procedimento com relação a amostra era sempre o mesmo: o fotodiodo era despido de seu envólucro plástico e anexado a um bloco de cobre para melhor dissipação térmica. Os terminais do fotodiodo eram ligados aos medidores por cabos coaxiais de 50Ω. A excitação era sempre fornecida por um laser, como mostra a figura II-2, com a amostra já imersa em hélio líquido ou gasoso. A diferença básica entre as diversas experiências consiste no uso de diferentes medidores. A descrição detalhada de cada componente e das experiências em si se encontra feita no fim de cada capítulo.

Relação de Figuras - Capítulo II

Fig. II-1 - Esquema do circuito usado para se medir a temperatura.

Fig. II-2- Esquema típico utilizado para se medir as propriedades das gotículas.

REFERÊNCIAS - Capítulo II

1) H.Van Dijk, M.Durieux, J.R.Clement, J.K.Logan. - Journal of Research of the National Bureau of Standards - A.Physics and Chemistry, vol.64A, nº1, January-February 1960.

2) Thermo-physical Properties of Matter - The T.P.R.C. Data Series vol.4, Specific Heat -Metalic Elements and Alloys- Ed. by Y.S. Toulokian e E.H. Buyco pag. 79.

3) G.A.Thomas, T.M.Rice, J.C.Hansel - Phys. Rev. Lett. 33, 219 (1974).

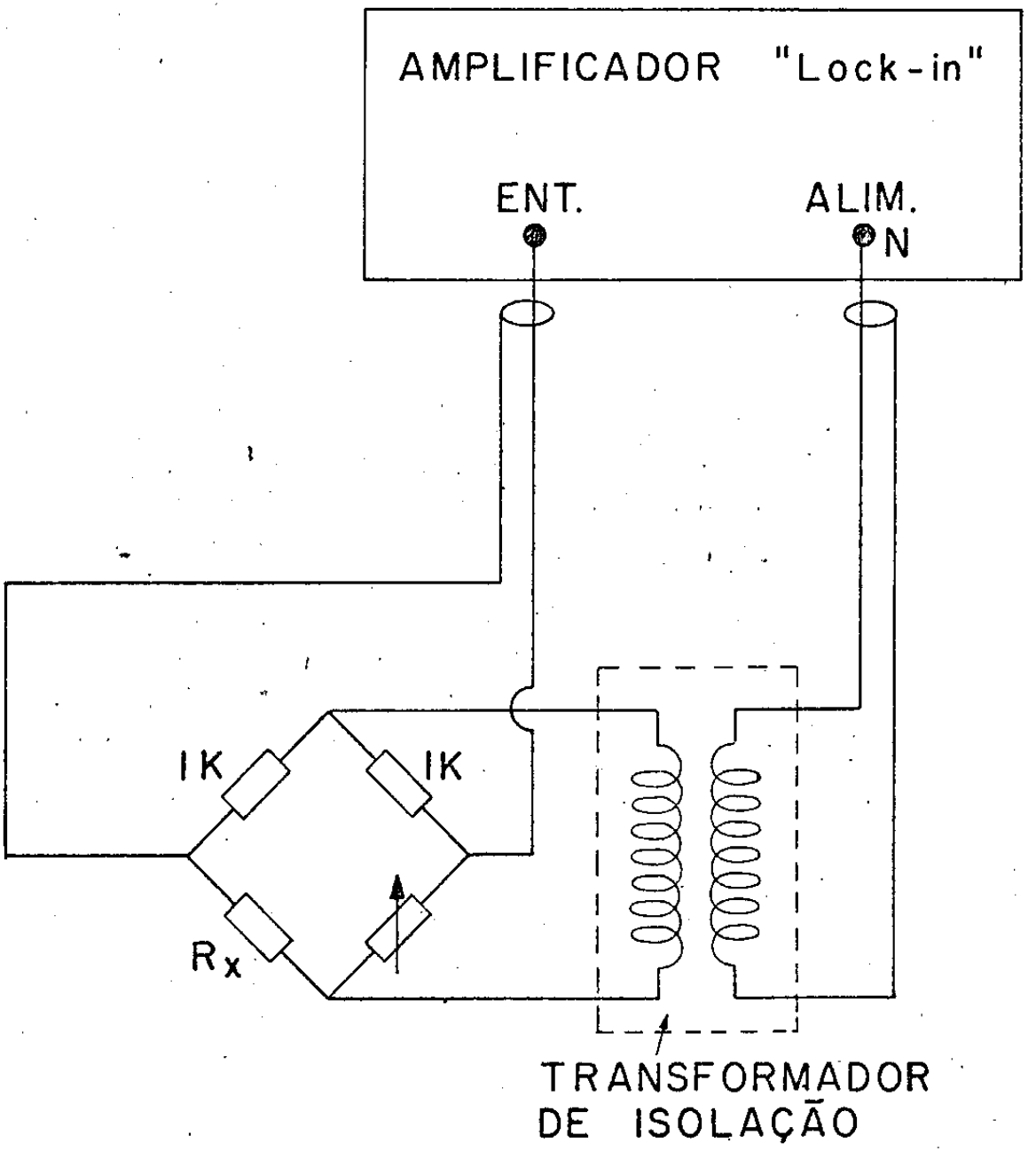

AMPLIFICADOR "Lock-in"
ENT.
ALIM.
N
1K
1K
Rx
TRANSFORMADOR
DE ISOLAÇÃO

FIG. II - 1

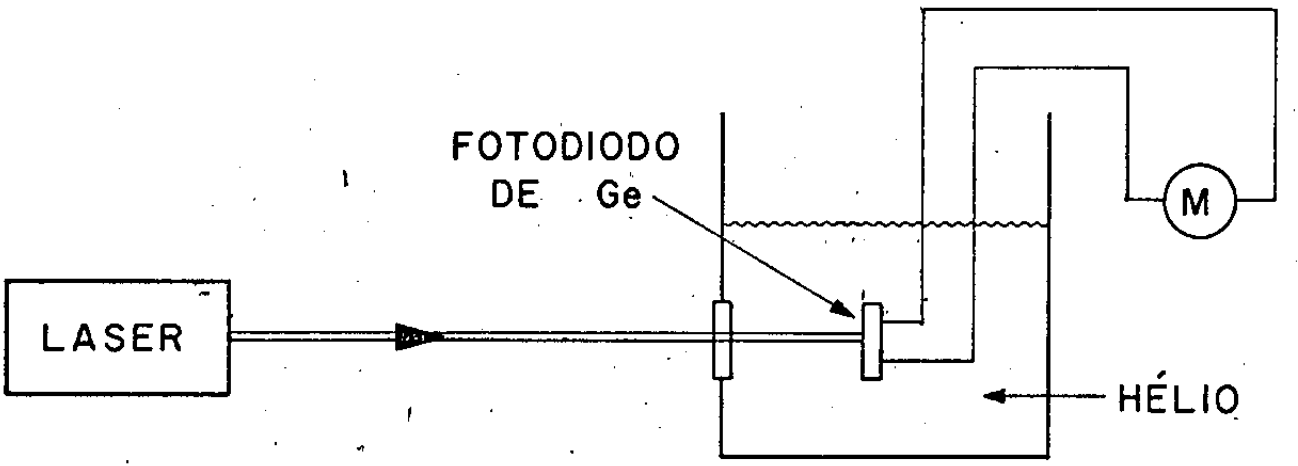


FIG. II - 2

CAPÍTULO III

Dependência do Raio da G.E.L. em Ge com Temperatura e Nível de Excitação

III-1. Introdução :

Esta experiência descreve a dependência do raio da G.E.L. em função da temperatura, mantido constante o nível de excitação em 160 mW/mm^2 aproximadamente. Foi observado que o raio cresce com temperatura crescente no intervalo de 2.0K a 3.3K, revelando uma coincidência qualitativa com vários modelos teóricos[1,2] e com resultados experimentais obtidos através de outras técnicas[3]. De 1.7K a 2.0K o valor do raio (r) observado foi constante, fato este não previsto teoricamente (fig. III.3). Estas últimas observações não puderam ser comparadas com os resultados de A.S. Alekseev e colaboradores[3] porque o intervalo de temperatura utilizado por estes autores estava situado entre 2.0K e 4.3K. Depois estudou-se a dependência do raio em função do nível de excitação (J), mantida a temperatura constante em 1.8K. Foi observado que o valor do raio cresce linearmente com J no intervalo entre 8 mW/mm^2 e 250 mW/mm^2. Acima deste valor parece haver saturação nas dimensões da G.E.L. A figura III-4 demonstra os resultados desta experiência. Esta dependência a menos da saturação já estava prevista teoricamente[1,2].

III-2. Arranjo Experimental

Foi feito um arranjo como mostra a figura III-1. A luz de um laser de Ar^+ da Coherent Radiation, modelo CR-4 (5145 Å) foi obturada periodicamente. O resultado é um feixe de luz pulsado

de duração aproximada de 200 ns e ciclo de trabalho 4.10^{-3}. Os tempos de subida e descida do pulso de luz são de aproximadamente 30 ns. A potência do laser é ajustável no painel da fonte de alimentação. Foi feita uma curva de potência indicada no painel x potência incidente na superfície da amostra levando-se em conta perdas no espelho (usado para desviar o feixe - não indicado na figura), nas duas janelas e na superfície do cristal. Foi usado para esta calibração o medidor de potência da Coherent Radiation modelo 210. A partir desta curva e lendo-se a potência no painel, obtinha-se imediatamente a potência incidente sobre a amostra.

Um fotodiodo de Ge (ver figura III-2) semelhante àquele usado na referência 5 foi posto no Dewar (Janis Research - Corp-Super Varitemp). A cobertura plástica do fotodiodo foi retirada por duas razões: estabelecia-se um bom contato térmico entre a amostra e o bloco de cobre e evitava-se assim a absorção parcial da radiação incidente devido à sua má qualidade ótica. O sinal - elétrico era filtrado por um filtro LR de baixas frequências (filtro passa-alta) com R = 50Ω e L =0.2μH. Os pulsos de ruído resultantes da destruição das G.E.L. na junção foram observados com um osciloscópio Tektronix, modelo 7503. O nível de "trigger" foi ajustado para selecionar os maiores pulsos possíveis correspondentes às maiores gotas que chegam à junção. Como já foi dito, a maior - temperatura na qual se conseguiu ver as gotas foi 3.3 K. É claro - que este fato se deve ao aquecimento provocado pelo próprio laser, pois no Capítulo VI, quando o nível de potência é bem inferior, a G.E.L. é vista até 7.6 K. A densidade de potência incidente foi variada entre 8 mW/mm^2 até 300 mW/mm^2. As figuras III-3 e III-4 são os resultados desta experiência.

III-3. Análise:

Nestas medidas foi utilizada a técnica desenvolvida por V. M. Asnin e colaboradores[4] e por C. Benoit à La Guillaume et al[5]. Basicamente esta técnica consiste no seguinte: As G.E.L. formadas pela nucleação de portadores fotoinjetados, conforme mostra a figura III-2 se movimentam segundo razões ainda desconhecidas[6] para o interior do cristal. Ao atingirem a junção estas gotículas são destruidas pelo forte campo elétrico existente na região. A destruição das G.E.L. é feita por uma separação brusca das cargas negativas e positivas provocando um pico de corrente que era observado na tela do osciloscópio. A fotografia III-5 é um resultado típico desta experiência. A densidade n_o de eletrons e lacunas na fase líquida (dentro da G.E.L.) é bem conhecida e a determinação do raio foi feita através da expressão e $(4\pi r^3 n_o)/3 = \int i dt = i_p.\Delta t$ com i_p = valor máximo da corrente durante o pulso e Δt = largura a meia altura medido em segundos ou $r^3 = 3(i_p.\Delta t)/(e.4\pi n_o)$. Os valores de r que estão nos gráficos III.3 e III.4 foram obtidos através desta fórmula e medindo-se i_p e Δt.

Os resultados desta experiência podem ser explicados de modo parcial e qualitativo pelo modelo de Pokrovskii[3]. Na confecção deste modelo é assumido que:

a) A fase condensada é constituida de gotículas esféricas de raio r em equilíbrio com o gás de excitons.

b) A densidade de gotículas é suficientemente baixa de tal forma que a interação entre elas é desprezível. J.C.V. Matos e colaboradores[6] mediram cuidadosamente o raio e a densidade de gotículas (n_g) e encontraram $(n_g^{-1/3}/r) \sim 10^7$. Portanto esta hipótese é muito razoável.

c) Não há gradientes de concentração do gás de excitons e a densidade do gás é mantida constante durante a formação ou destruição de G.E.L.

Incluindo o termo de energia de superfície[7] a equação de Pokrovskii fica[8]:

$$\frac{d}{dt}(v_o n_o) = v_{th}(\pi r^2) n_{ex} - \frac{n_o v_o}{\tau_o} - g4\pi r^2 A T^2 \exp\left(\frac{-\mu_o}{kT} + \frac{2\sigma}{rkT}\right) \quad \text{Eq.III-1}$$

Com:

v_o = volume da G.E.L.

n_o = densidade de excitons na fase condensada ou na G.E.L.

v_{th} = velocidade térmica dos excitons (~ $2 \cdot 10^6$ cm/s).

r = raio da G.E.L.

τ_o = meia vida da fase condensada (40 μs).

T = temperatura.

g = degenerescência das bandas.

A = Constante de Richardson-Dushman[14].

σ = densidade de energia de superfície (~ 10^{-4} erg/cm^2).

k = constante de Boltzmann.

n_{ex} = densidade da fase gasosa ou de excitons.

μ_o = função de trabalho para a extração de uma partícula da fase líquida (~ 21K).

O primeiro termo do 2º membro representa a captura de pares pela G.E.L.; o 2º termo é a perda por decaimento radiativo com constante de tempo τ_o e o 3º termo é a perda de partículas por evaporação, sendo A a constante de Richardson-Dushman modificada[14] para o presente caso ou $m \rightarrow m^*$. Em regime estacionário e com densidade uniforme dentro da gotícula:

$$n_{ex} = \alpha r + n^{o}_{ex} \exp(2\sigma / r n_o kT) \qquad \text{Eq.III-2}$$

$$\alpha = \frac{4 n_o}{3 v_{th} \cdot \tau_o} \quad \text{e} \quad n^{o}_{ex} = g \left| \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right|^{3/2} \exp\left(- \frac{\mu_o}{kT} \right)$$

onde g e m^* são respectivamente a degenerescência de estados para o exciton e a massa reduzida do exciton. A equação acima está representada na figura III-7. O raio mínimo é dado pela expressão:

$$r^* = \beta (A\sigma T)^{1/2} \exp(- \frac{\mu_o}{kT}) \exp(\frac{\sigma}{r^* n_o kT})$$

$$\beta^2 = 2\sigma_o \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{1/3} (k n_o^{4/3})$$

A degenerescência normalmente usada, porém difícil de ser justificada, é g = 16. Este valor é comumente usado na literatura[7,8]. O valor de $m^* = 0.34m$ já ficou demonstrado anteriormente. Usando $\mu_o = 23K$[8] e $\sigma = 1.2.10^{-4}$ erg/cm^2[10] resulta que a equação III-2 fica:

$$n = 6.6.10^{15} + 3.10^{4} \exp(0.43.10^{-5}/r) \qquad \text{Eq.III-3}$$

Para valores de r suficientemente maiores que r a dependência entre n_{ex} e r é linear, exatamente como mostrado na experiência (fig. III-4). O efeito da saturação em r não pode ser descrito por esta equação. Se observa que a níveis de potência onde a saturação ocorre há também borbulhamento (indesejável) de hélio e, provavelmente, aquecimento da amostra. Será visto (Fig. III-3) que um aumento de temperatura provoca um aumento no tamanho da G.E.L. Portanto, os dois efeitos somados, nível de potência crescente e temperatura crescente, devem provocar um aumento em r mais significativo ain-

da. É claro então que a saturação em r observada na figura III-4 não é devida a efeitos térmicos[11]. A equação I-2 também mostra que para T crescente a dimensão da G.E.L. deve aumentar, como encontrado experimentalmente e exposto na fig. III-3. Esta equação entretanto não prevê nenhuma saturação na dimensão r da G.E.L. à baixas temperaturas conforme foi observado (Fig. III-3). Neste sentido o modelo de Pokrovskii[3] ou o modelo cinético de Bagaev e colaboradores[9] falham completamente pois não são capazes de explicar às saturações observadas. A comparação numérica com estes modelos é praticamente impossível de ser feita por duas razões: a) Não é conhecida a densidade n_{ex} da fase gasosa. Além disso, próximo a junção, a densidade tende a zero e na superfície n_{ex} é grande devido a excitação. Logo há um forte gradiente na concentração gasosa o que torna o cálculo pela relação III-2 sem sentido. b) A aplicação do modelo de Bagaev requer o connecimento da densidade de gotículas (n_g) além de n_{ex}. A densidade n_g é acessível por técnicas de espalhamento de luz mas não o é no presente caso.

Os valores de r observados (cerca de 5μ) são cerca de duas ordens de grandeza maiores que os valores de r observados por Ettiene et al[8] que utilizaram níveis de potências 5 ordens de grandeza menores. Por exemplo a 1.8K e $J = 40.10^{-3}$ mW/mm² (duas vezes o valor de limiar) Ettiene e co-autores[8] observaram r=0,08μ aproximadamente. Se a curva III-4 fosse prolongada para níveis menores, digamos até 40.10^{-3} mW/mm², o valor de r encontrado seria negativo o que não faz sentido. Portanto, a baixos níveis de excitação, perto da densidade de potências de limiar, o crescimento do raio da G.E.L. com o nível de excitação deve ser substancialmente menor do que aquele ilustrado na figura III-4. Certamente, esta diferença de comportamento é devida ao grau de supersaturação que na referência (8) é pequena, porém é grande no presente caso.

A seguir serão comparados os valores do raio mínimo estável (r*) obtido da teoria de Pokrovskii modificada (pela tensão superficial), com o raio crítico também chamado (r*) obtido por uma teoria de nucleação feita por Silver, e também com o valor do raio mínimo estável obtido da termodinâmica. Como a modificação do resultado de Pokrovskii[1] foi feita por B. Etienne e co-autores[8], este modelo será referido como sendo de B. Etienne.

O valor de r* (raio mínimo) indicado na figura III-7[8] que é deduzido de uma simples equação de balanceamento em regime permanente (dr/dt = 0) não tem porquê ser igual ao valor de r_{min} estável, deduzido a partir de considerações termodinâmicas[12] e que será visto adiante. Ou ainda, ser igual ao valor de r_{min} estável encontrado por Silver[2] a partir de uma teoria de nucleação onde os processos de coleta e perda de partículas por um núcleo (uma impureza por exemplo) ou por uma G.E.L. são fenômenos aleatórios. As equações, neste caso, não são no número de partículas como em (8) e sim na probabilidade que o centro possua n partículas no tempo t. No entanto, nós veremos a seguir que o principal resultado de Silver resumido na figura III-6, e o resultado de Ettiene, figura III-7, são equivalentes entre si no sentido que ambos contêm as mesmas conclusões, porém, são diferentes do modelo derivado da Termodinâmica. Isto porque nos dois primeiros casos são levados tempos de vida finitos (e diferentes entre si) nas duas fases e mecanismos específicos na troca de partículas entre as duas fases. No modelo termodinâmico os tempos de vida são considerados infinitos e o mecanismo de troca é limitado apenas pela diferença de potencial químico (e da tensão superficial) das duas fases e que tem uma dependência específica com a temperatura. Nos dois modelos citados anteriormente o mecanismo de evaporação suposto é do tipo ter-

moiônico cuja dependência com a temperatura é bem estabelecida. É bom que se saiba ainda que uma das consequências importantes do modelo de Silver é que os complexos excitônicos aparecem naturalmente quando a excitação é insuficiente para criar as G.E.L. (inferior ao valor de limiar). No tratamento usual feito pela termodinâmica a presença de centros de nucleação é ignorada, especificamente nos casos de nucleação chamada homogênea ou espontânea.

A diferença de energia livre por unidade de volume líquido (ou condensado) entre a fase (gasosa + líquida) e a fase puramente gasosa é dada por:

$$\frac{\Delta G}{V_{liq}} = \frac{1}{N_o} \quad \frac{3N_o\sigma}{r} + \frac{3}{4\pi r^3}(n'\mu' - n\mu) + N_o(n_o\mu_o - n\mu)$$

Eq. III-4

com:

n = densidade da fase gasosa antes da condensação (partículas/cm^3)

n'= densidade da fase gasosa após a condensação em equilíbrio com a fase líquida

r = raio da gotícula; $r = r|n'(n,N_o), T|$

N_o= densidade de gotículas $N_o = N_o|n'(n,r), T|$

σ = densidade de energia superficial; suposta constante

n_o= densidade de partículas na fase líquida ou na gotícula $n_o = n_o(T)$

μ_o= potencial químico das partículas na fase líquida; $\mu_o = \mu_o(T) = \mu_o^{\infty}(T)$

μ = potencial químico das partículas na fase gasosa cuja densidade é n

$\mu = \mu(n,T)$

$\mu' = \mu(n',T)$

$n_s = n_s(T)$ = densidade de saturação. Mantendo-se o volume constante e aumentando-se a densidade do gás isotermicamente $n_s(T)$ é a densidade em que ocorre a condensação; a ser utilizado adiante.

É claro da equação acima que a formação da nova fase

em forma de gotículas só ocorre se $n'\mu' < n\mu$. A representação desta equação em função de r é a figura III-8. A aparente divergência na origem é eliminada por argumentos físicos pois se $r \to o$ $\Delta G \to o$. A esquerda de r_{min} a fase condensada na forma de pequenos embrioes é instável pois a adição de uma partícula na fase condensada faz aumentar sua energia livre por unidade de volume. Se pode dizer que o embrião ou o aglomerado se dissocia após algum tempo ou $dr/dt < 0$. Ao contrário se $r > r_{min}$ a adição de uma partícula ao condensado diminui a energia livre por unidade de volume. Portanto,o ramal da direita representa a formação da nova fase e, fixada a densidade, cada ponto deste ramo tem $dr/dt = 0$. Mantida a densidade do gás,pontos com r maiores que r deste ramo não representam condições de regime estacionário e tem $dr/dt < 0$ e os pontos à esquerda deste ramo tem $dr/dt > 0$. Logo r_{min} da figura III-8 é o raio mínimo estável fixados n, n' N_o e T. Se pode deduzir da equação I-3 que o raio mínimo estável depende da densidade n' da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida ou do grau de supersaturação. (O grau de supersaturação utilizado normalmente em teoria de nucleação é definido por $S = \ell n(n'/n_s)$). Quanto maior o grau de supersaturação menor é o valor de r_{min}. Este resultado concorda qualitativamente com resultados anteriores deduzidos de outro modo[13]

Já os resultados de Silver[2] e também os de Ettiene e co-autores[8], apesar de serem obtidos por abordagens completamente diferentes entre si,reproduzem qualitativamente a existência de uma gota de raio mínimo estável como visto anteriormente. Numericamente estes valores não são iguais ao r_{min} da Termodinâmica porque no caso da G.E.L. o valor de r_{min} envolve o tempo de vida finito dos pares dentro da gota e também como já dissemos, devido ao fato que o mecanismo de evaporação ser especificamente termoiônico. No entan

to, o principal resultado de Silver, figura III-6, e o resultado de Ettiene e co-autores, figura III-7, são equivalentes entre si no sentido que ambos contêm as mesmas conclusões. Por exemplo, na figura III-6, para cada densidade de gás fixada (definida pela posição da linha horizontal 0123) há três pontos em que dr/dt = 0. Com exceção do ponto 1 que representa a formação de complexos excitônicos tem-se dois raios (pontos 2 e 3) possíveis para a gota. O raio correspondente ao ponto 2 é instável e representa um raio crítico no seguinte sentido: a subtração de uma partícula conduz o aglomerado a uma situação catastrófica ou do tipo avalanche e a gotícula só se estabilizará em forma de complexos. Negada a existência de núcleos ou centros, a gota do ponto 2 que perder uma partícula desaparecerá completamente. Ao contrário, uma gota ainda no modelo de Silver, cujas dimensões correspondem ao ponto 2, se coletar uma partícula vai crescer e se estabilizar no ponto 3 que é o raio da gota que coexiste com o gás, compatível com a densidade fixada pela horizontal 0123. É claro que se a densidade do gás for insuficiente (representada pela linha pontilhada), não há formação de gotículas ocorrendo apenas a formação de complexos. Portanto, o raio determinado pelo ponto 4 é o menor raio estável possível, isto é, existe uma densidade mínima indicada pela reta 1'4' que determina o raio mínimo estável. Portanto, diferentemente da Termodinâmica, o raio mínimo estável não depende da densidade do gás. Se poderia pensar então que fosse o raio crítico o equivalente do raio mínimo estável da Termodinâmica pois ambos dependem da densidade. No entanto é fácil ver que isto não é verdade porque o comportamento destas duas variáveis com a densidade são opostas.

Do modelo da referência 8, figura III-7, fixada a densidade do gás n, há dois raios possíveis determinados pelos pon-

tos II e III, desde que n > n*. Portanto, existe uma densidade mínima para que se forme uma gota. A curva III-7 divide o plano n x r em três regiões. À direita do ramal ascendente (e n > n*) não há regime estacionário e dr/dt < 0. Entre os pontos II e III dr/dt > 0. Portanto, qualquer flutuação em r, tanto para a direita quanto para a esquerda, força a G.E.L. a retornar às dimensões especificadas pelo ramal. À esquerda do ponto II ou do ramal descendente temos dr/dt <0 e à direita como já foi dito dr/dt>0. Logo, uma gota cujo raio corresponde ao ponto II, se capturar uma partícula, ela só vai se estabilizar no ponto III. Ao contrário, se perder uma partícula vai desaparecer completamente. É claro agora que existe uma equivalência qualitativa perfeita entre o principal resultado do modelo de Silver e o de Ettiene e colaboradores. A correspondência quantitativa também existe porque a influência dos centros de nucleação não afetam o comportamento do aglomerado quando o número de partículas já é grande.

Capítulo III- REFERÊNCIAS

1. Ya Pokrovskii - Phys. Status Solidi (a) 11, 385 (1972).

2. R.N.Silver - Phys.Rev. B11 , 1569 (1975).

3. A.S.Alekseev, T.A.Astemirov, V.S.Bagaev, T.J.Galkina, N.A.Penin, N.N.Silbedin and V.A.Tsvetkov - Proceedings of Twelfth International Conference of the Physics of Semiconductors, Stuttgart, Germany 1974, edited by M.H.Pilkuhn (Tenbrer, Stuttgart, Germany, 1974) p.91.

4. V.M.Asnin, A.A.Rogachev and N.I.Sablina - J.E.T.P. Lett. 11, 99 (1970).

5. Bennoit C. à la Guillaume, Voos, M.Salvan, F.Laurent, J.M. and Bonnot A. Compt Rend. Acad. Sc. 272 B, 236 (1971).

6. J.C.V.Mattos, K.L.Skaklee, M.Voos, T.C.Damen, J.M. Worlock, Phys-Rev. B. 13 5603 (1976).

7. Thomas K.Lo, Bernard J.Feldman and C.D.Jeffries - Phys. Rev.Lett. 31, 223 (1973).

8. B.Etienne, C.Benoit à la Guillaume and M.Voos - Phys. Rev. Lett. 35, 535 (1975).

9. V.S.Bagaev, N.V.Zamkovets, L.V.Keldish , N.N.Sibeldin and V.A. Tsvetkov - Preprint nº139 - Lebedev Fiz. Inst. Moscow (1975).

10. T.K.Lo, Bernard J.Feldman, R.M.Wastervelt, J.L.Staehli, C.D. Jeffries and E.E.Haller - Preprint - Department of Physics- University of California - Berkeley (1974).

11. B.Grossman, K.L.Shaklee, M.Voos - Solid State Comm. - a ser publicado.

12. V.Ragavan and Morris Cohen - Treatise on Solid State Chemistry

vol.5, p.82, edited by N.Bruce Hannay (1975). David Thurnbull- Solid State Physics vol.3, p.258, edited by Frederik Seitz and David Turnbull (1956).

13. James E.McDonald - Amer.J.Phys. 30, 870 (1962).

14. S.M.Sze- Physics of Semiconductor Devices (1969) pag.379

RELAÇÃO DE FIGURAS DO CAPÍTULO III

Fig. III-1: Arranjo experimental para se medir o raio da G.E.L.

Fig. III-2: Vista com detalhes do fotodiodo utilizado e da formação de gotículas. A lente representada aqui foi utilizada nos capítulos IV, V e VI.

Fig. III-3: Raio da gotícula em função da temperatura.
1) Resultados da referência 3.
2) Resultados deste trabalho.

Fig. III-4: Raio da G.E.L. em função do nível de excitação.

Fig. III-5: Pico de corrente provocado pela destruição de uma G.E.L. na junção.

Fig. III-6: Taxa de crescimento do raio da G.E.L. em função do raio. Resultados de R.N. Silver, referência 2.

Fig. III-7: Dependência do raio da G.E.L. com a densidade da fase gasosa. Resultados de B. Ettiene e co-autores, Referência 8.

Fig. III-8: Variação da energia livre de uma gota líquida por unidade de volume em função do raio da G.E.L. Resultado decorrente da equação III-3.

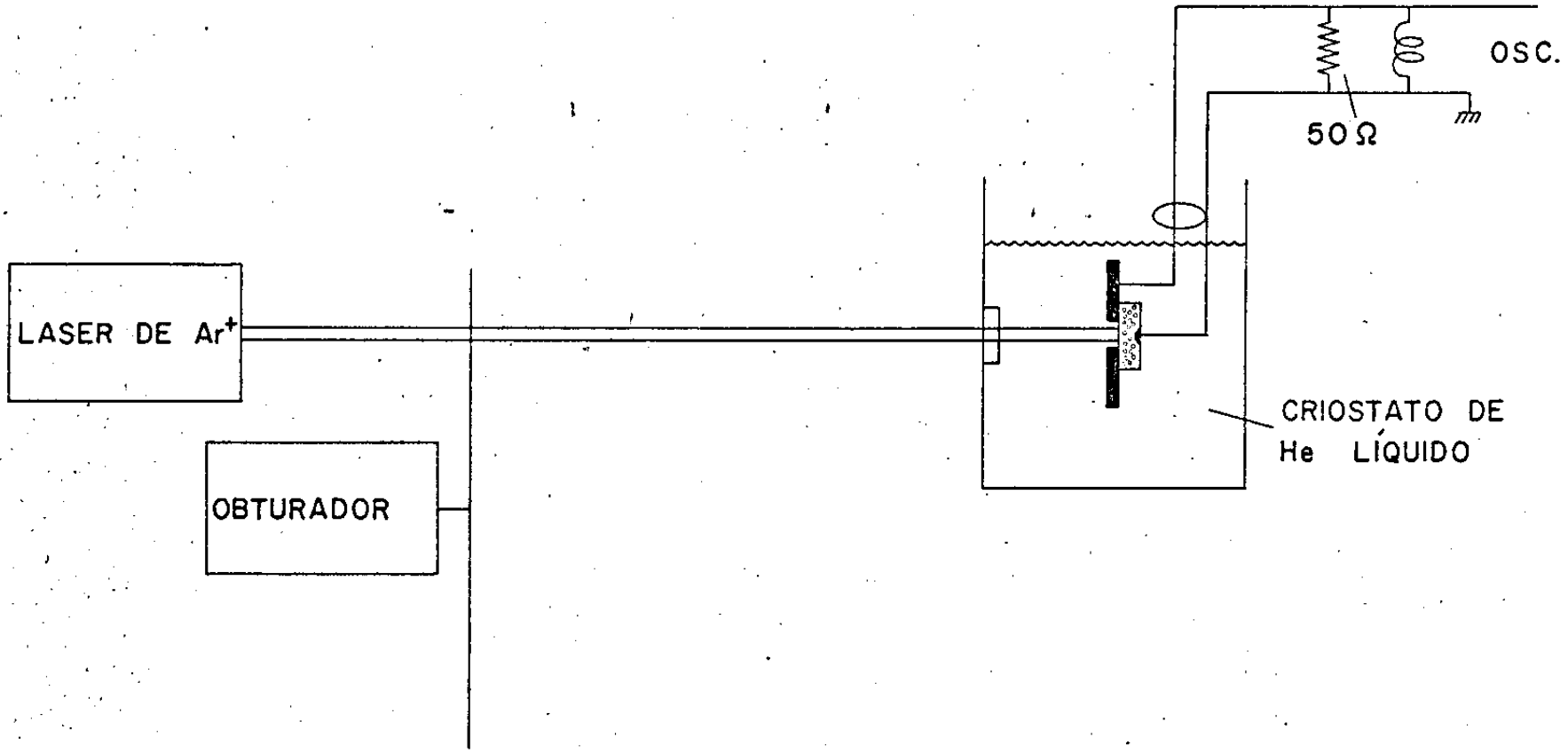


FIG. III - 1

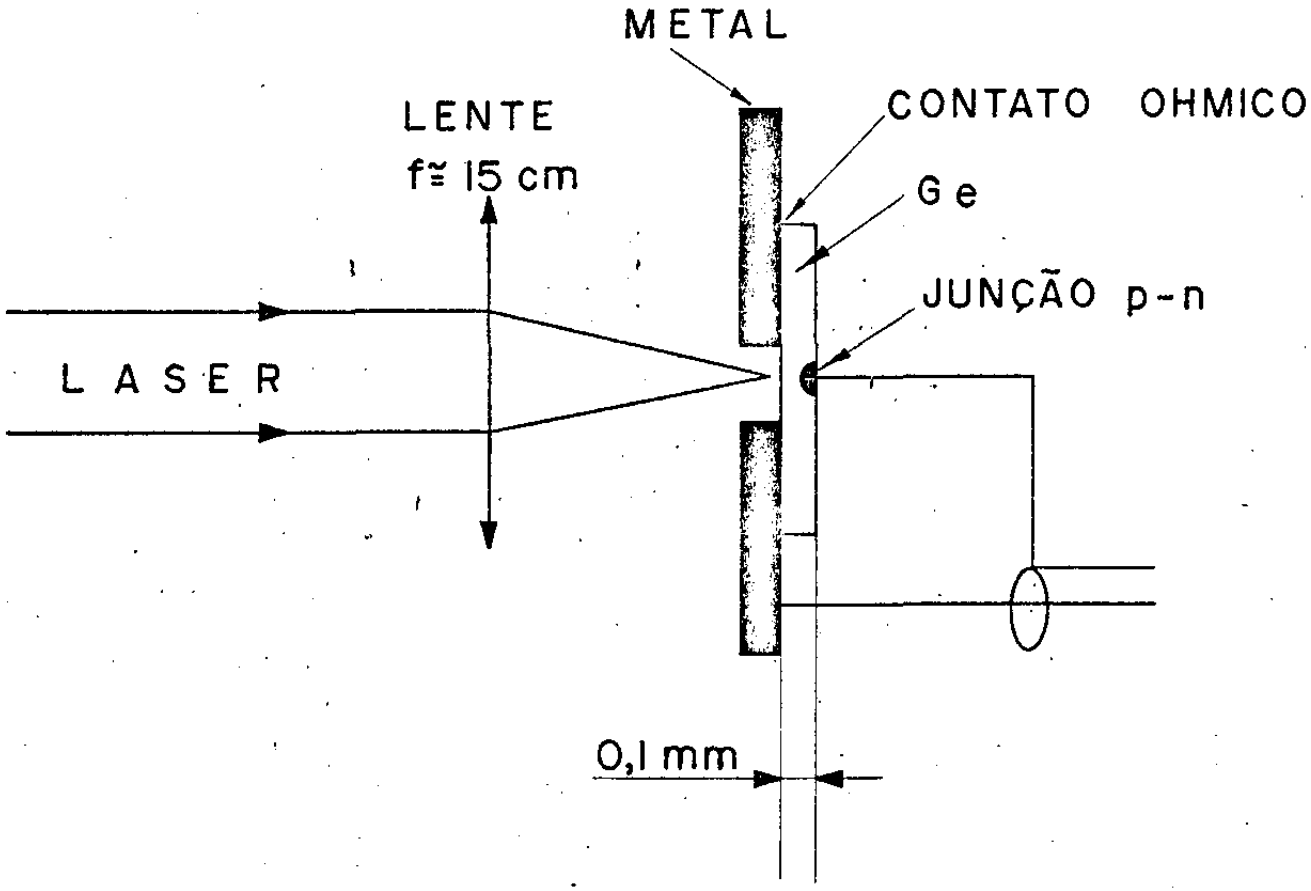


FIG. III - 2

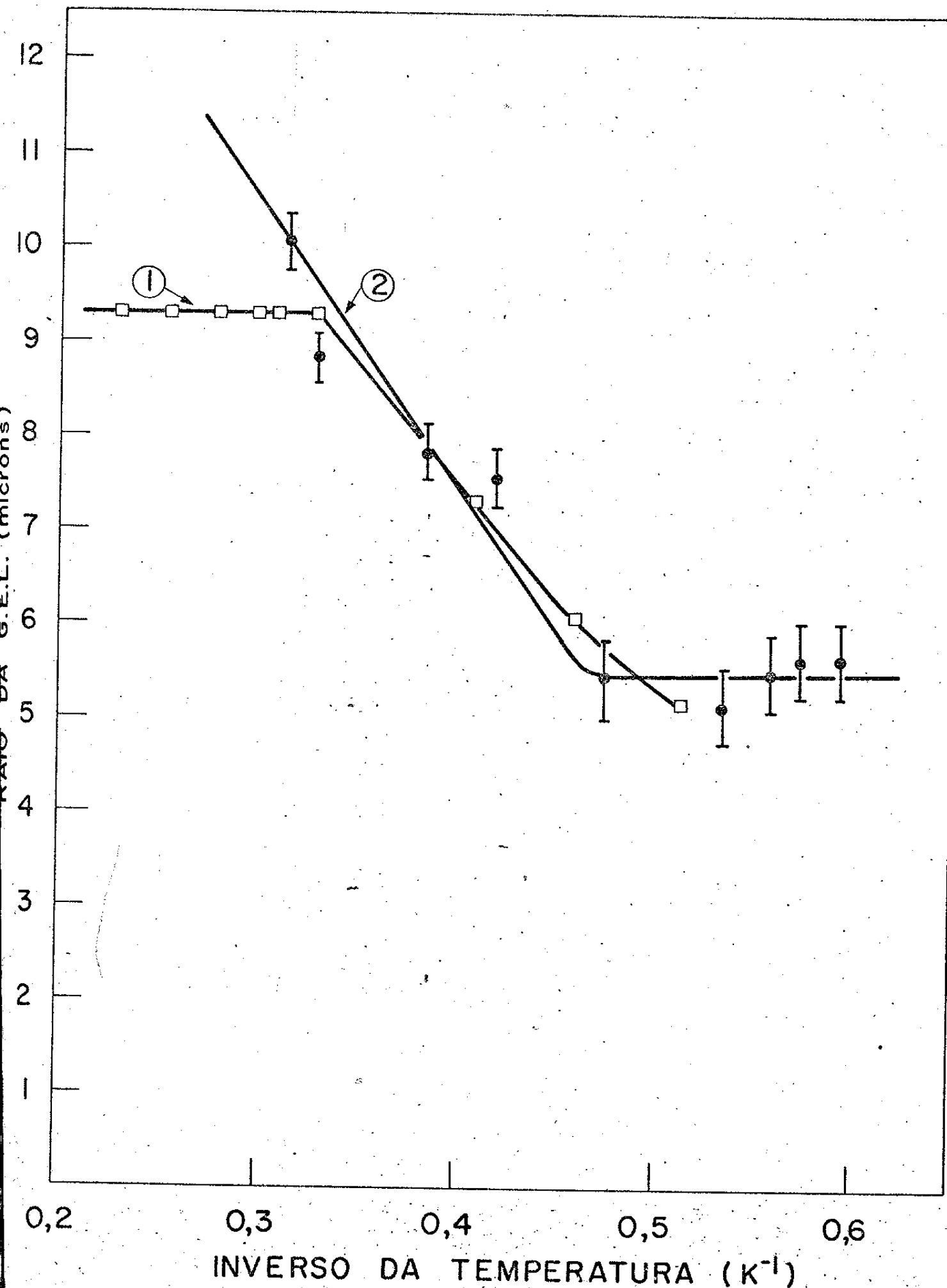
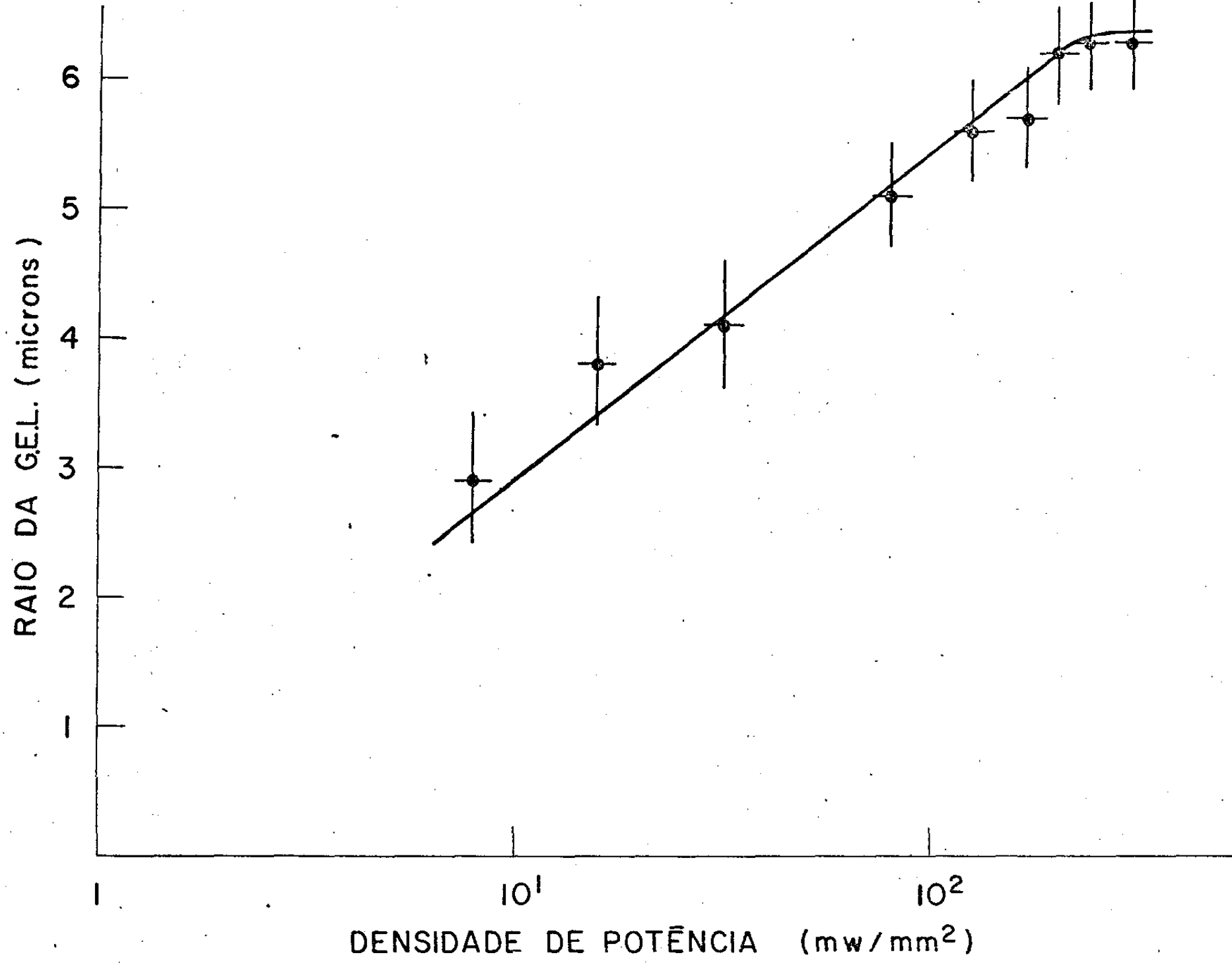


FIG. III - 3


RAIO DA G.E.L. (microns)
6
5
4
3
2
1
1
10^1
10^2
DENSIDADE DE POTÊNCIA (mw/mm²)

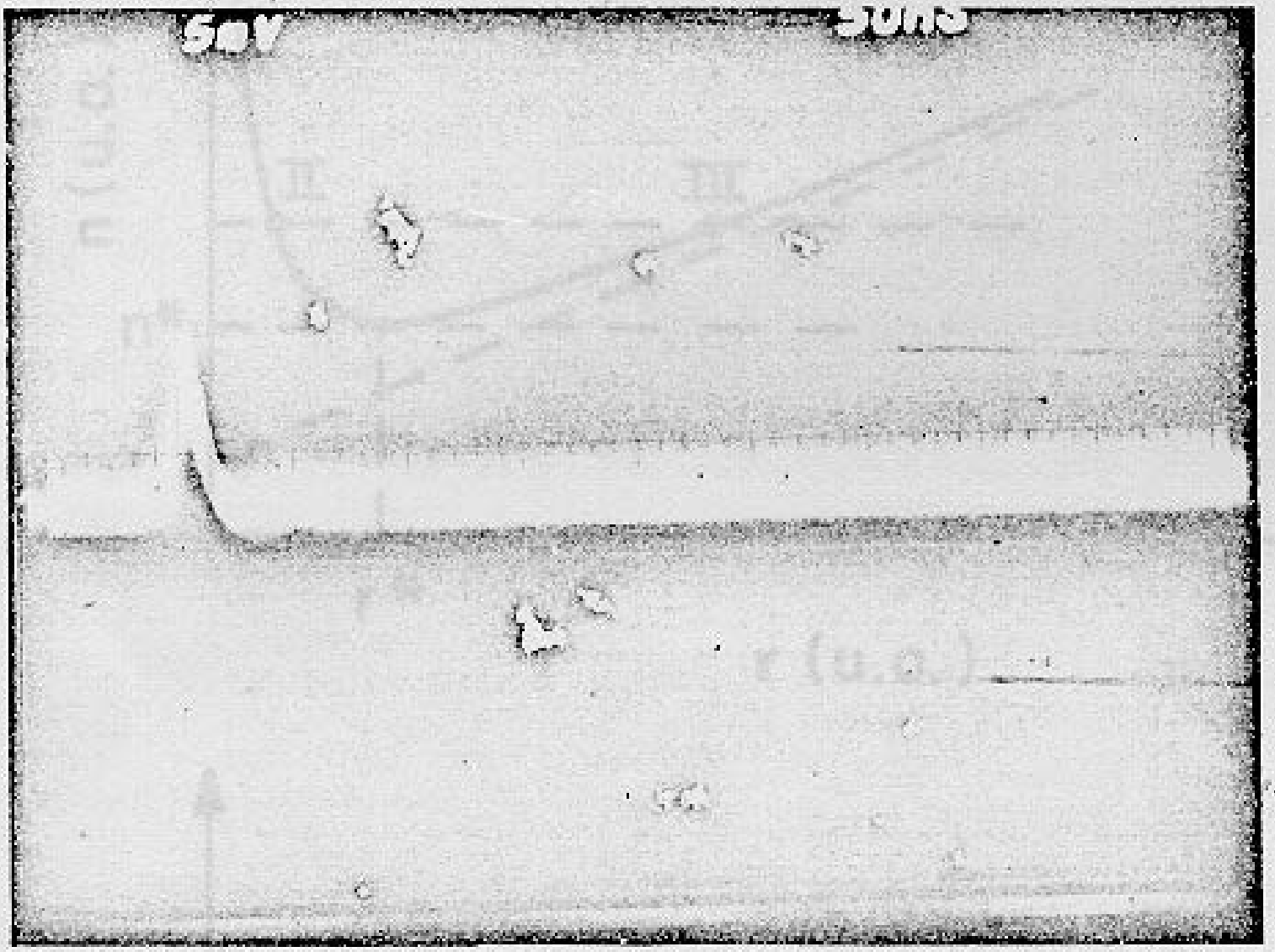


FIG. III - 5

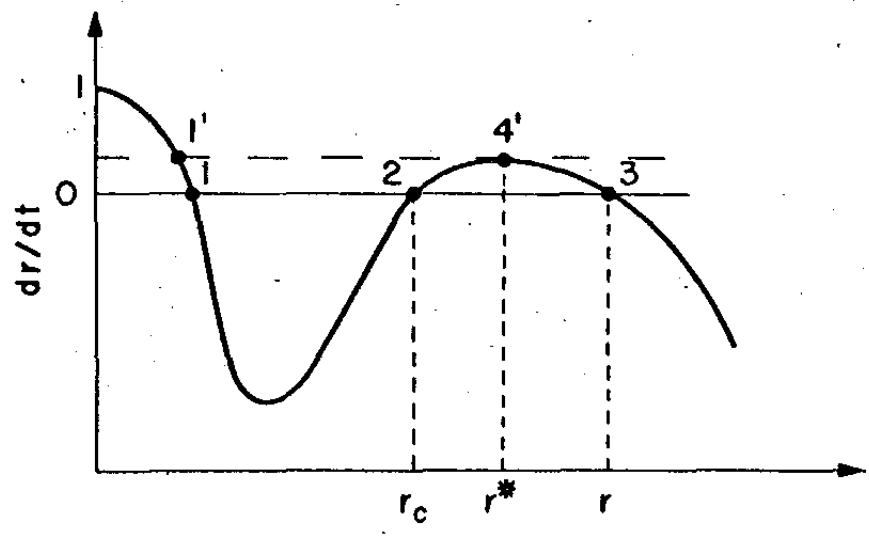


FIG. III - 6

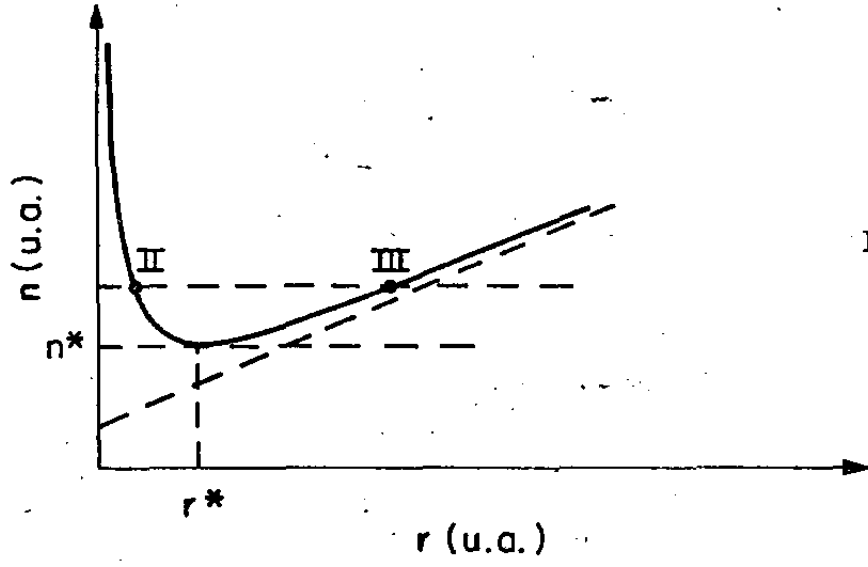


FIG. III - 7

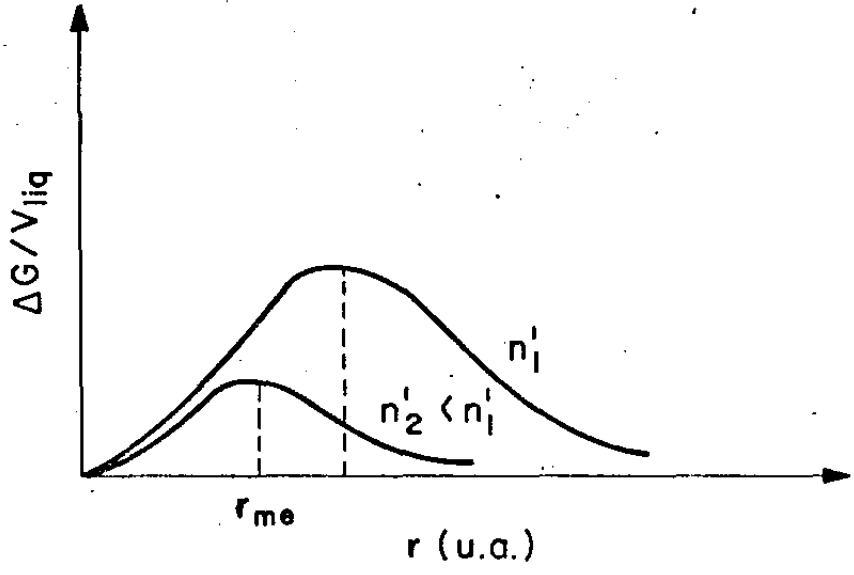


FIG. III -8

CAPÍTULO IV

Temperatura Crítica da Transição de Fase Constituída de Excitons e G.E.L. em Ge

IV-1. Introdução:

Nesta experiência se apresenta a medida da temperatura crítica da transição de fase excitons-G.E.L. em Ge (Ge:Sb(?)~10^{14} cm^{-3}). O valor encontrado foi $T_c = (7.6 \pm 0.3)K$. A técnica empregada consiste em se medir a fotocorrente em um fotodiodo de Ge em função da temperatura para diversos níveis de potência. O intervalo de temperatura utilizado está entre 1.7K e 15K. É suposto que os excitons ao se condensarem em G.E.L., de modo análogo a um problema de percolação, provocam uma variação brusca na fotocorrente. Esta anomalia é usada para identificar T_c. Uma garantia adicional de que a temperatura na qual ocorre a anomalia realmente representa T_c é dada na última experiência onde se relata a observação de picos provenientes da destruição de G.E.L. na junção até 7.6K. Acima deste valor desaparece qualquer manifestação da fase condensada. Se prova ainda que a fotocorrente é constituída de excitons e eventualmente de eletrons e lacunas quando a temperatura for elevada (cerca de 4K). As G.E.L. nesta experiência não contribuem para a fotocorrente mas a sua presença é essencial para explicar a estrutura da curva i x T.

IV.2. Arranjo Experimental:

O procedimento com relação a amostra é o mesmo relatado anteriormente. A montagem é aquela da figura IV-1. A temperatura

foi variada de 1.7K a 15K aproximadamente. O nível de potência incidente é extremamente baixo, insuficiente para aquecer a amostra. Foram usados filtros neutros de densidades óticas conhecidas para atenuar o feixe a níveis desejados. A fotocorrente foi medida com um multímetro digital (Keithley, modelo 160) cuja impedância de entrada na escala usada é de $10^5\Omega$. Os resultados desta experiência estão relatados nas figuras IV-2 e IV-3. A amostra foi excitada pela luz de um laser de Ar^+ ($\lambda = 5145\,\text{Å}$) focalizada em um diâmetro de cerca de 80μ. As figuras IV-2 e IV-3 da fotocorrente em função da temperatura foram obtidas focalizando-se a luz em dois diferentes pontos da amostra. Na figura IV-2 a potência incidente é variada entre $3.8\cdot10^{-8}$W a $5.7\cdot10^{-7}$W e na figura IV-3 entre $5.3\cdot10^{-7}$W a $3.2\cdot10^{-6}$W. Em ambos os casos já está descontada a reflexão na superfície (cerca de 35%).

IV.3. Análise:

Medidas de luminescência feitas por G.A. Thomas e coautores[1] mostraram que em Ge puro ($|N_A-N_D| \sim 10^{10}$ cm^{-3}), livre de deslocações e tensões, a temperatura crítica (T_c) para o sistema bifásico constituído de gás de excitons e G.E.L. vale $T_c = (6.5 \pm 0.1)$K. De acordo com estes autores, abaixo de T_c coexistem em equilíbrio as duas fases mencionadas. Acima de T_c existe apenas uma, qualquer que seja a densidade imposta. Conforme foi visto mais tarde[2,3], a principal objeção a este diagrama reside no fato de que a densidade do ramo gasoso não pode ser conhecida com precisão porque não se sabe como converter a potência incidente em densidade absoluta. Medidas de outros parâmetros da transição e do diagrama propriamente dito, feitas por outros autores e utilizando diferentes técnicas, relatam evidências da fase

líquida até 4.2K apenas. Por exemplo, T.K. Lo mediu a densidade da fase líquida entre 2K a 4.2K[4]. Absorção no infra-vermelho - longínquo (E ~ 9 meV) correspondentes às oscilações do plasma na G.E.L. não são observadas acima de 4.2K segundo relatos recentes de T. Timusk[5] e de A. Silin[6]. Espalhamento de luz provocado - pelas gotículas está relatado só até 4.3K (aproximado) segundo A. Alekseev e co-autores[8]. Os picos provenientes da destruição de G.E.L. em uma junção p-n só são vistos até 3.3K[9,10].

Portanto, se pode ver que as atividades das fases na região correspondente ao topo do diagrama são pouco conhecidas. As medidas que serão apresentadas a seguir são o primeiro relato de propriedades de transporte do sistema excitons-G.E.L. em toda a região do diagrama,inclusive no topo.

Como pode ser visto nas figuras IV-2 e IV-3 a fotocorrente varia fortemente com a temperatura. Fixados os valores da temperatura e da potência incidente os valores de i são diferentes - se o ponto de incidência for mudado. Portanto, ou a junção coleta diferentemente para a mesma geração de excitons ou a geração é diferente. Com relação à primeira hipótese sabe-se que a nuvem de gotículas[11] é direcional[11] e não ocupa necessariamente toda a amostra. Com relação à segunda sabe-se que a formação de gotículas e excitons é extremamente sensível ao estado local de superfície. Independente da origem desta diferença, o que é mais importante é que em qualquer das figuras IV-2 ou IV-3 a densidade - de potência mínima, para se observar manifestação da fase condensada é bem inferior ao citado na literatura[9]. Na figura IV-3 este número corresponde a $7 \cdot 10^{-2}$ mW/mm^2 e em IV-2 vale $5 \cdot 10^{-3}$ mW/mm^2. T.K. Lo cita para a densidade de potência de limiar a 4.2K o valor 48mW/mm^2 e a 1.77K cerca de 0.3 mW/mm^2. Esta diferença é cer-

tamente devida a eficiência na deteção que é maior no presente caso do que em experiências que utilizam outra técnica. Por exemplo, à 7.6K a relação entre o número de portadores coletados por unidade de tempo e número de fotons incidentes por unidade de tempo vale 1 aproximadamente. Este cálculo com os números citados na "relação de figuras" é levemente superior a 100% por causa da incerteza de 15% que cerca as medidas de potência. Já as medidas de luminescência da linha 709 meV contam apenas uma parte dos eletrons e lacunas da fase líquida daqueles que se recombinam radiativamente. Na presente experiência se contam todos os eletrons e lacunas gerados, pertencentes ou não ao condensado com exceção, é claro, daqueles que se recombinam no trajeto até a junção. Daí a diferença na eficiência de detecção mencionada anteriormente.

O comportamento da curva i x T, que será analisado a seguir, é descrito pelo comportamento de cada um dos componentes que constituem o sistema pois a fotocorrente total é dada pela soma abaixo:

$$i = n_g \cdot v_g \cdot q_g + n_{ex} \cdot v_{ex} \cdot q_{ex} + n_e \cdot v_e \cdot q_e + n_h \cdot v_h \cdot q_h$$

Os índices g ex, e e h se referem à gotículas, excitons, eletrons e lacunas. n, q e v são a densidade, carga e velocidade de cada constituinte próximo à junção. Eventualmente n_{ex}, n_e e n_h podem ser considerados constantes em função da profundidade, caso a espessura do diodo (L) seja inferior ao comprimento de difusão destas partículas.

Para avaliar a contribuição dos excitons e G.E.L. na fotocorrente total é necessário conhecer o comprimento de "difusão" destas partículas. Como é sabido, o movimento destas gotículas

não é de natureza difusiva[11], mas como usualmente são referidos deste modo para o cálculo de comprimento percorrido, também aqui será feito assim.

O coeficiente de "difusão" para as gotículas (D_g) varia fortemente com o nível de potência incidente e por isso mesmo, o valor de D_g não é único. Na litaratura se encontram valores de D_g dispersos numa faixa de 6 ordens de grandeza[13] ($10^{-3} cm^2/s < D_g < 10^3 cm^2/s$) sendo que quanto maior a densidade de potência maior é o coeficiente de difusão. Nesta experiência é razoável supor $D_g \sim 10^{-3}$ cm^2/s em vista do baixo nível da densidade de potência empregada, menor ainda que a densidade de potência usada na experiência que produziu este valor[8]. Deste modo $L_g \cong \sqrt{D_g \tau_o} = \sqrt{10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-4}$ cm ou $L_g << L$. L_g é o comprimento de "difusão" das gotículas e τ_o é o tempo de vida das G.E.L. Já com os excitons a difusão é mais acentuada e, de acordo com as medidas feitas por Pokrovskii, o coeficiente de "difusão" dos excitons (D_{ex}) é, pelo menos, três ordens de magnitude superior ao valor de D_g. Usando este fato se obtém $L_{ex} = \sqrt{1 \cdot 7 \cdot 10^{-5}} \sim 8 \cdot 10^{-3}$ cm o que é consistente com as medidas feitas nesta experiência, pois $L_{ex} \sim L$. Uma vez que à baixas temperaturas os pares criados se encontram preferencialmente ligados na forma de gotículas ou excitons, a corrente gerada só pode ser devida a estes constituintes. Como a detecção é feita a cerca de 100μ do ponto de geração L_{ex} deve ser desta ordem pelo menos. O cálculo feito acima comprova este fato. Então, no presente caso, muito provavelmente a nuvem de gotículas[11] não alcança a junção e, à medida que a potência cresce a nuvem se expande sem tocá-la, mesmo para os níveis mais altos de potência empregados. Nesta experiência isto parece ser verdadeiro pelo menos na região de baixas temperaturas (até 4.2K) onde todas as medidas citadas foram feitas. Então, a fotocorrente

para uma determinada potência é constituída de excitons e eventualmente de eletrons e lacunas pois como foi demonstrado as gotículas não alcançam a junção. Esta conclusão é consistente com os resultados de R.W. Martin[15] que observou que os excitons sempre se difundem mais que as gotículas para qualquer temperatura. Seus resultados numéricos, no entanto, não são utilizáveis porque ele usou uma densidade de potência , várias ordens de magnitude superior à usada aqui.

Portanto, nenhum dos fatos típicos bem conhecidos tais como aumento das dimensões das gotículas com temperatura[8,10] ou a drástica redução da densidade de gotículas quando a temperatura é elevada de 2K até 4.2K (cerca de três ordens de grandeza[7]) podem ser utilizados como argumento para justificar a forma da curva i x T, porque a junção não detecta estas propriedades nesta experiência. Então, a redução da fotocorrente entre 1.7K a 4.3K deve ter outra origem. Se mostra a seguir que esta redução está associada a uma diminuição do tempo de vida dos excitons.

Quando a temperatura aumenta a partir de 1.7K a coexistência das fases gasosa (excitons) e líquida (G.E.L.) só é possível com o respectivo aumento da densidade do gás. Isto é consistente com uma maior taxa de evaporação que certamente ocorre quando T cresce. Como consequência os eletrons e lacunas liberados com o aumento de temperatura fazem uma blindagem na ligação do exciton diminuindo sua energia[5,16]. Com uma densidade n de eletrons livres, a nova energia do excitons passa a ser[5]:

$$E_{e_x} = E_o - \frac{e^2}{\varepsilon}\left(\frac{8\pi ne}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}$$

onde

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon\, kT}{8\pi ne}\right)^{1/2}$$

é o comprimento ou distância de blindagem de Debye, ϵ é a constante dielétrica estática do Ge, k é constante de Boltzmann e T é a temperatura. E_o é a energia do exciton à baixas temperaturas ou baixa densidade de excitons pois existe uma conexão entre estas variáveis estabelecida pelo diagrama de fase. A ruptura do exciton corresponde a uma energia de ligação zero ou à banda proibida renormalizada (veja figura I-5).

Portanto, é claro que o aumento de temperatura introduz um nível de energia móvel de acordo com a densidade de eletrons livres e/ou temperatura, além dos níveis existentes do exciton e da G.E.L. (figuras IV-4 e IV-5). A posição deste novo nível, é claro, está situado entre o nível de energia do exciton e o nível zero de energia. Experimentalmente se observa que a luminescência proveniente da G.E.L. desaparece acima de 4.3K reaparecendo só perto da temperatura crítica. Por exemplo, R.W. Martin[15] reportou a observação da luminescência da G.E.L. até 4.3K e depois somente a 7.0K, enquanto que a luminescência do exciton permanecia visível em todo o intervalo de temperatura, provavelmente com intensidade menor. T. Tismuk[5] também relatou a presença do exciton a 4.9K (mas não de gotas nesta temperatura) através de medidas de absorção no infra-vermelho perto de 4 meV. Abaixo da energia do exciton ele observou o aparecimento de uma nova banda de absorção que cresce e se alarga com o aumento de temperatura que foi atribuída ao plasma. No Capítulo VI deste trabalho se apresentam manifestações da fase líquida até 4.3K reaparecendo de 7.1 até 7.6K, que é a temperatura crítica da transição. Então, segundo interpretação feita acima, se pode afirmar com base no trabalho experimental de vários autores que o aparecimento do nível de ener-

gia variável, introduzido pela presença do plasma, inibe a formação de gotículas ou da fase líquida devido à competição entre os níveis P, E e G (figura IV-4). As partículas geradas pelo laser, eletrons e lacunas, são jogadas no canal P e E em vez de se aglutinarem na fase líquida. O tempo de vida das partículas neste estado (P) provavelmente é menor do que o tempo de vida das partículas na fase E ou de excitons (entre 5μs a 8μs). Portanto, qualquer partícula na fase P se recombina rapidamente não possibilitando o preenchimento dos estados correspondentes a fase líquida. Essa situação, por um lado, é agravada à medida que a temperatura aumenta por causa da grande evaporação das G.E.L. e também porque o tempo de vida das G.E.L. é reduzido drasticamente de 40μs a 2K para cerca de 12 ou 15μs a 4.3K[18]. Portanto, se torna mais difícil ainda acumular partículas numa quantidade superior ao raio crítico desta temperatura. Por outro lado as partículas geradas, quando o nível P se aproxima da banda de condução, tendem a ir para o canal G que é o de menor energia, pois existe uma nova competição entre o tempo de vida curto e energia elevada do canal P e o tempo de vida (provavelmente) maior e energia baixa do nível G. Como as gotículas reaparecem entre 7.1K a 7.6K (capítulo VI) se pode concluir que o nível G acumula partículas em quantidade superior à necessária para formação de G.E.L. de raio crítico destas temperaturas, ganhando portanto a competição estabelecida. Este modelo explica então porque a formação de gotículas é inibida num certo intervalo de temperatura.

Entre 4.3K a 7.1K não foi constatada a presença de fase líquida mesmo para níveis de potência elevados como foi feito no Capítulo VI. Nesta região, portanto, não há a formação de fase líquida, a menos que se utilize potência (densidade de potên-

cia) mais alta ainda de modo a preencher suficientemente o nível G. Foi provavelmente deste modo que G. Thomas e co-autores[1] conseguiram observar a luminescência da fase líquida neste intervalo de temperatura (até 6.5K), isto é, bombeando com ciclo de trabalho extremamente pequeno para evitar aquecimento da amostra e com potência de pico elevada para compensar as perdas do nível P decorrentes do tempo de vida curto.

Resumindo, as estimativas feitas anteriormente sugerem que, no presente caso, entre 1.7K e 4.3K, as gotículas se situam numa profundidade de alguns microns enquanto que a fase gasosa se extende até a junção. Supondo-se que o mecanismo que impulsiona os excitons e as gotículas não se altere substancialmente com a temperatura, a redução da fotocorrente é devida à uma redução do tempo de vida da fase gasosa e que se processa segundo o modelo exposto acima. Ou, de modo equivalente, há uma redução do comprimento de difusão da fase gasosa neste intervalo. Ou ainda, o gás de excitons se encolhe quando T vai de 1.7K a 4.3K.

Agora, a partir de 4.3K, nesta experiência não ocorre a formação da fase líquida com dimensões superiores ao raio mínimo estável, mesmo entre 7.1K até 7.6K. Como já foi dito, entre 7.1K a 7.6K foi observada manifestação da fase líquida, mas com nível de excitação cerca de 5 ordens de grandeza superiores aos utilizados aqui. Portanto, as gotículas que se formam têm dimensões menores do que o raio mínimo estável (capítulo III) e desaparecem rapidamente. Por razões que serão expostas a seguir, a formação e destruição rápida destes centros (gotículas de raio inferior ao raio crítico) no meio do plasma, dá ao sistema grande coeficiente de difusão e que é subitamente alterado quando estes centros cessam de existir. Estes fatos explicam porque a fotocorrente cresce entre 4.3K até 7.6K, caindo a seguir.

L.M. Sander e D.K. Fairobent[16] observaram que o diagrama de fase para a transição excitons-G.E.L. em Ge ganha um novo ramal (figura IV-6) quando a ligação do exciton é enfraquecida. Este ramal corresponde à transição Mott e ocorre em $(T_M/T_c) \cong 0.53$. M. Gitterman e V. Steinberg[18], num tratamento feito para transição de fase vapor-líquido de vapores de metais alcalinos sujeitos a altas pressões, mostraram teoricamente para o césio, a partir da lei da ação das massas, a existência de um novo ramal partindo do ramo gasoso em $T_M/T_c \cong 0.7$ cuja característica principal é a alta condutividade (figura IV-7). Como se sabe, Keldish[19] foi quem mostrou a semelhança entre a transição de fase em vapores de metais alcalinos de pequena energia de ionização e a transição excitons-G.E.L. A alta condutividade é atribuída a uma transição de fase gradual não-metal-metal. No Ge a transição correspondente é do tipo plasma fracamente ionizado-gás de eletrons lacunas, de acordo com o trabalho de D. Kremp e co-autores[20]. Portanto, há uma identificação perfeita entre os dois diagramas de transição de fase. Uma vez que as propriedades de partículas pertencentes a qualquer ramal são melhor conhecidas nos metais alcalinos, as explicações correntes para a condutividade destes metais serão adaptadas para o presente caso.

As propriedades de transporte em vapores de metais alcalinos em coexistência com a fase líquida quando ocorre a transição não-metal → metal foi explicada fisicamente por M. Cohen e J. Jortner[21]. Segundo estes autores, no novo ramal o regime de condução é controlado por inomogeneidades microscópicas que provêm de flutuações de densidade. Se a fração de volume metálico - $C(E_F)$[21] é grande, o regime é pseudo-metálico pois existem trajetos metálicos contínuos ou pouco interrompidos. Se esta fração

cai abaixo de certo valor crítico, chamado limiar de percolação, estes trajetos cessam de existir. Especificamente para o césio, a alta condutividade correspondente ao novo ramal não sofre mudanças bruscas porque os pontos experimentais se situam acima do diagrama vapor líquido (figura IV-7).

No sistema excitons-G.E.L. 4.3K representa a temperatura para a transição Mott ou gás isolante → gás metálico. Entre - 4.3K e 7.6K o processo de condução é controlado pelas gotículas de raio inferior ao crítico e de duração efêmera que atuariam como as chamadas inomogeneidades microscópicas. Acima de 7.6K as - gotículas cessam de existir (T_c) prevalecendo outro regime, provavelmente difusivo com espalhamento de fonons[15]. Em qualquer caso as partículas seriam impulsionadas, ou por um gradiente na concentração de portadores livres que a 4.3K já é substancial ou por - um vento de fonons como propôs Keldish (capítulo VI). Como a eficiência de conversão fotons/s → eletrons/s chega a 100% a 7.6K, mantida a potência incidente constante, isto é equivalente a uma expansão da nuvem com todos os componentes entre 4.3K e 7.6K.

/

Capítulo IV- REFERÊNCIAS

1. G.A. Thomas, T.M. Rice, J.C. Hensel - Phys. Rev. Lett. 33, - 219 (1974).
2. G.A. Thomas, A. Frova, J.C. Hensel, R.A. Miller, P.A. Lee - Phys. Rev. B 13, 1962 (1976).
3. G.A. Thomas - Scientific American, 234, 28 (1976).
4. T.K. Lo - Sol. Stat. Comm. 15, 1231 (1974).
5. T. Timusk - Phys. Rev. B 13, 3541 (1976).
6. T. Timusk, A. Silin - Phys. Stat. Sol. (b) 69, 87 (1975).
7. Ya. Pokrovskii - Phys. Stat. Sol. (a) 11, 385 (1972).
8. A.S. Alekseev, T.A. Astemirov, V.S. Bagaev, T.I.Galkina, N. A. Penin, N.N. Sibel'din, V.A. Tsvetkov - Proc. of the Twelfth Int. Conf. of the Physics of Semiconductors, Stuttgart, Germany 1974, Ed. by M.H. Pilkuhn.
9. T.K. Lo, Bernard J. Feldman, R.M. Wastervelt, J.L. Staehli, C. D. Jeffries, E.E. Haller - Preprint - Department of Physics University of California - Berkeley, California.
10. B. Grossman, K.L. Shaklee, M. Voos - a ser publicado em "Sol. State Comm."
11. J.C.V. Mattos, K.L. Shaklee, M. Voos, T.C. Damen, J.M.Worlock- Phys. Rev. B 13, 5603 (1976).
12. R.W. Martin - Phys. Stat. Sol. (b) 61, 223 (1974).
13. V.S. Bagaev, L.V. Keldish, N.N. Sibel'din, V.A. Tsvetkov-Sov. Phys. - JETP 43, 362 (1976).
14. J. Doehler, J.C.V. Mattos, J.M. Worlock - Phys. Rev. Lett. 38, 726 (1977).
15. R.W. Martin - Phys. Stat. Sol. (b) 61, 223 (1974).
16. Leonard M. Sander, D.K. Fairobent - Sol. Stat. Comm. 20, 631

(1976).

17. C. Benoit à La Guillaume, M. Voos - Phys. Rev. B 5, 3079 (1972).

18. M. Gitterman, M. Steinberg - Phys. Rev. Lett. 35, 1588 (1975).

19. L.V. Keldish - Collective Properties of Excitons in Semiconductors - tradução do Russo para Inglês feita pela "Bell Laboratories" - Libraries & Information Systems Center Translational Series nº TR 74-90.

20. D. Kremp, W. Ebeline, W.D. Kraeft - Phys. Stat. Sol. (b) 69, K59 (1975).

21. M. Cohen, J. Jortner - Phys. Rev. Lett. 30, 699 (1973).

Capítulo IV - Relação de Figuras

Fig. IV-1: Esquema de arranjo utilizado para se estudar a dependência da fotocorrente com a temperatura.

Fig. IV-2: Fotocorrente em função da temperatura para diversos níveis de potência incidente. (1): $3.8 \cdot 10^{-8}$ W; (2): $1.2 \cdot 10^{-7}$ W; (3): $1.9 \cdot 10^{-7}$ W; (4): $2.4 \cdot 10^{-7}$ W; (5): $3.8 \cdot 10^{-7}$ W; (6): $5.7 \cdot 10^{-7}$ W. O êrro experimental na avaliação da potência é de 15% aproximadamente. O diâmetro de focalização é de cerca de 80 μ.

Fig. IV-3: O mesmo que o anterior só que a luz é focalizada em outro ponto da superfície. (1): $5.3 \cdot 10^{-7}$ W; (2): $9.5 \cdot 10^{-7}$ W; (3): $1.3 \cdot 10^{-6}$ W; (4): $3.2 \cdot 10^{-6}$ W. O êrro na avaliação da potência é de 15% aproximadamente.

Fig. IV-4: Diagrama de níveis de energia para excitons e gotas a 2K. O nível zero de energia corresponde a banda proibida renormalizada. τ_e, τ_{ex} e τ_g são respectivamente os tempos de vida do eletron (lacuna), exciton e da G.E.L.

Fig. IV-5: O mesmo diagrama que o anterior porém a temperaturas mais elevadas (T ~ 4K). Existe um novo nível de energia (Nível de plasma) que inibe a formação de gotículas num certo intervalo de temperatura.

Fig. IV-6: Diagramas de fase para a transição excitons - G.E.L. obtidos com dois valores diferentes da energia de ligação do exciton. Linha contínua - Energia de ligação elevada. Linha pontilhada - Energia de ligação menor; referência 16.

Fig. IV-7: Diagrama de fase para a transição vapor-líquido de césio metálico a altas pressões. O novo ramal (linha entre os triângulos) é o de alta condutividade.

Fig. IV-8: Diagrama de fase proposto recentemente por G.A. Thomas*. O novo ramal nasce numa densidade n_{ex} próxima a densidade de Mott; $n_M \cong (5.6 \cdot 10^{14}\ cm^{-3}K^{-1}) \cdot T$.

*G.A.Thomas- Preprint "The Electron-Hole Fluid in Semiconductors". A ser publicado em Il Nuovo Cimento.

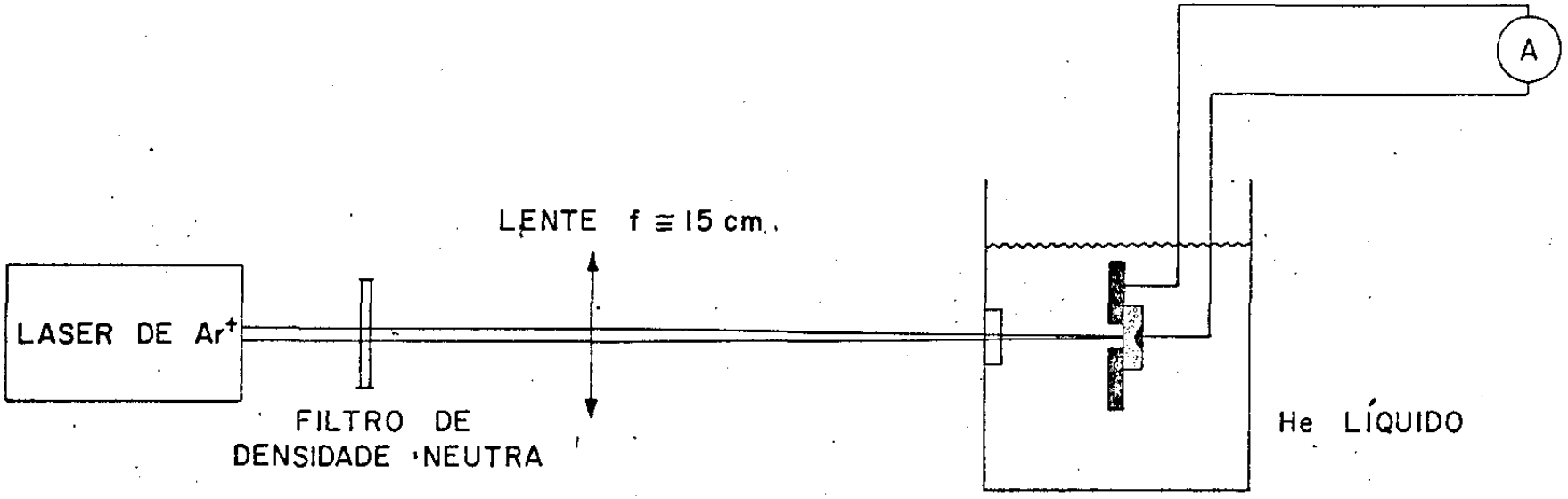

A
LENTE f ≅ 15 cm.
LASER DE Ar+
FILTRO DE
DENSIDADE NEUTRA
He LÍQUIDO

FIG. IV - 1

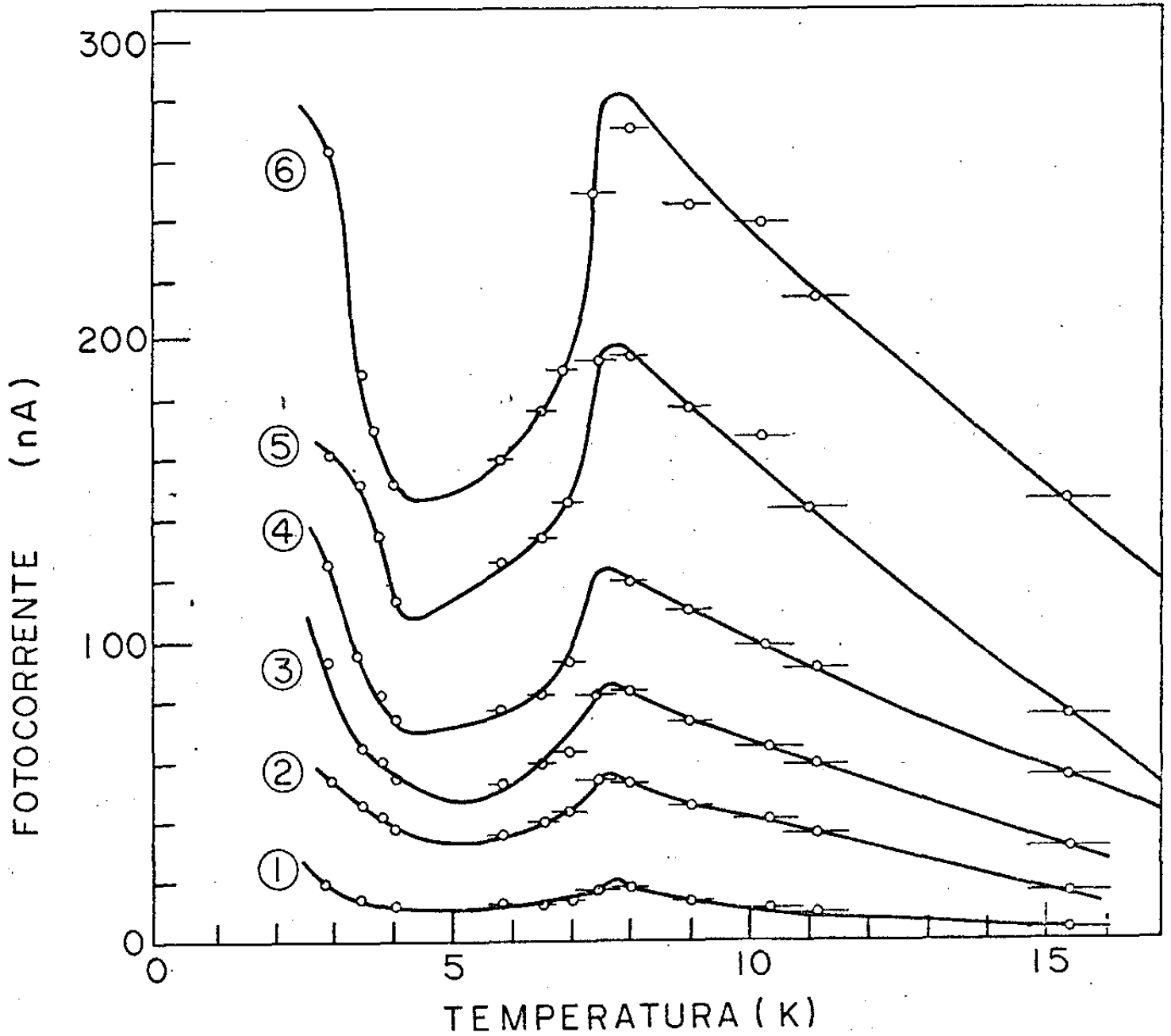


FIG. IV - 2

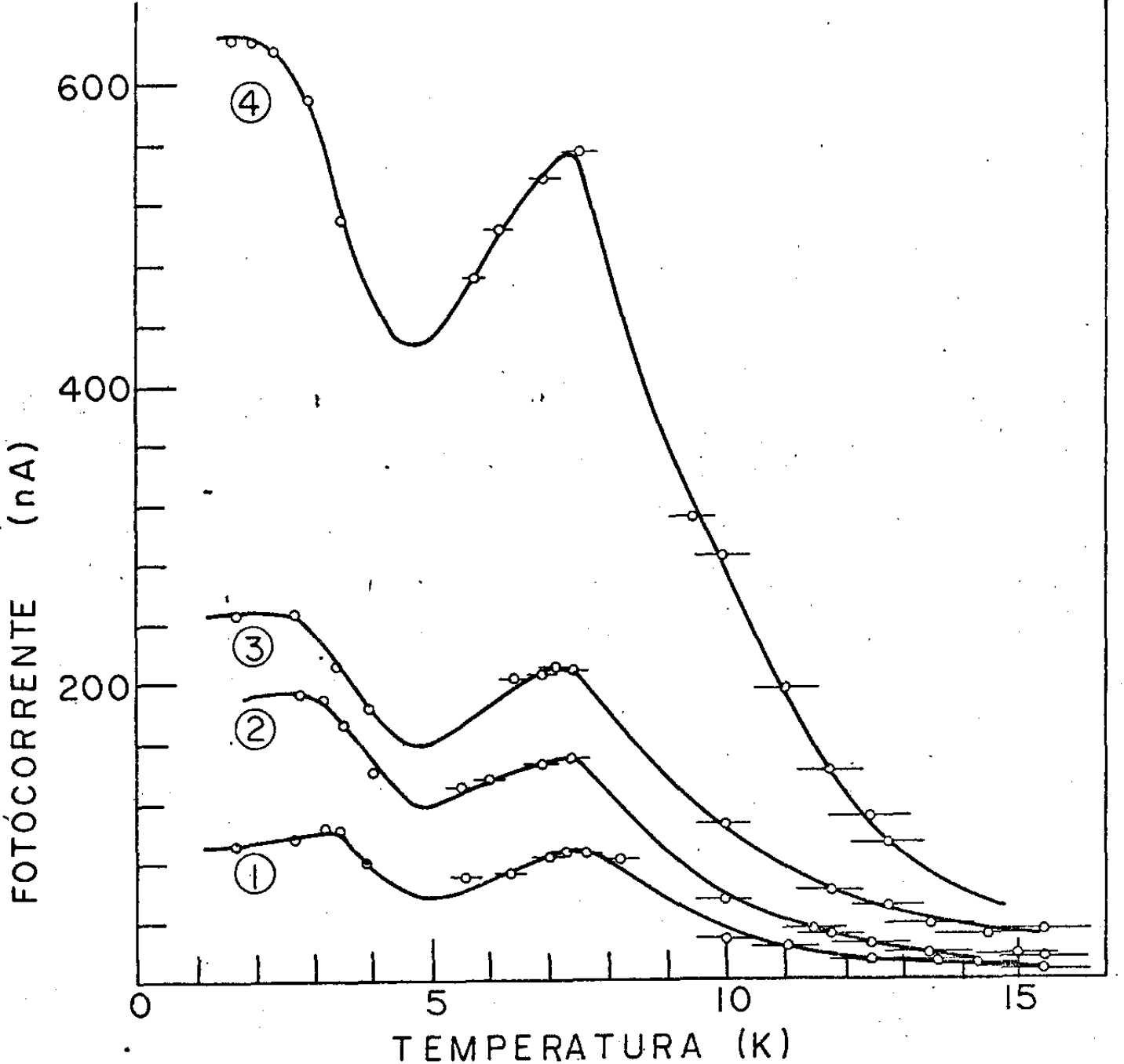


FIG. IV - 3

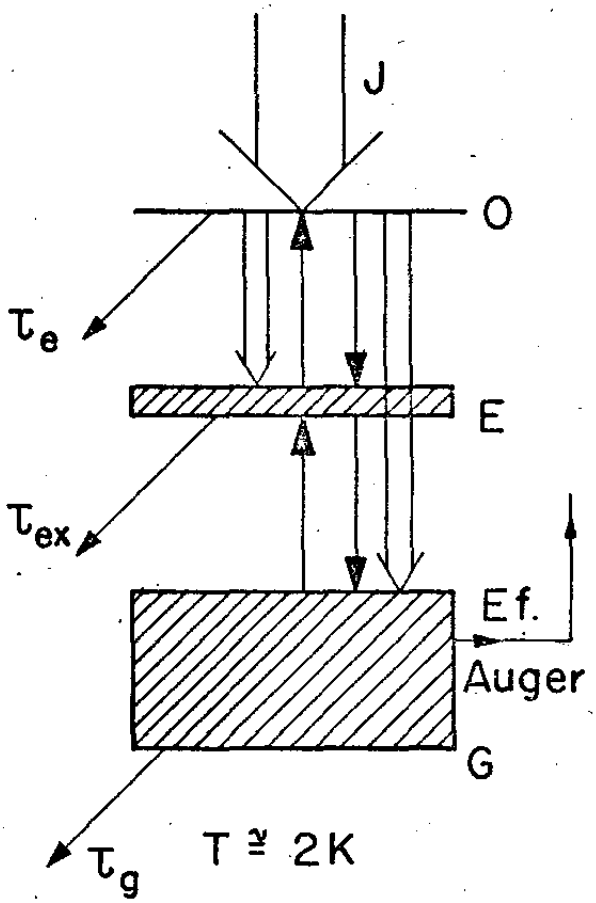


FIG. IV - 4

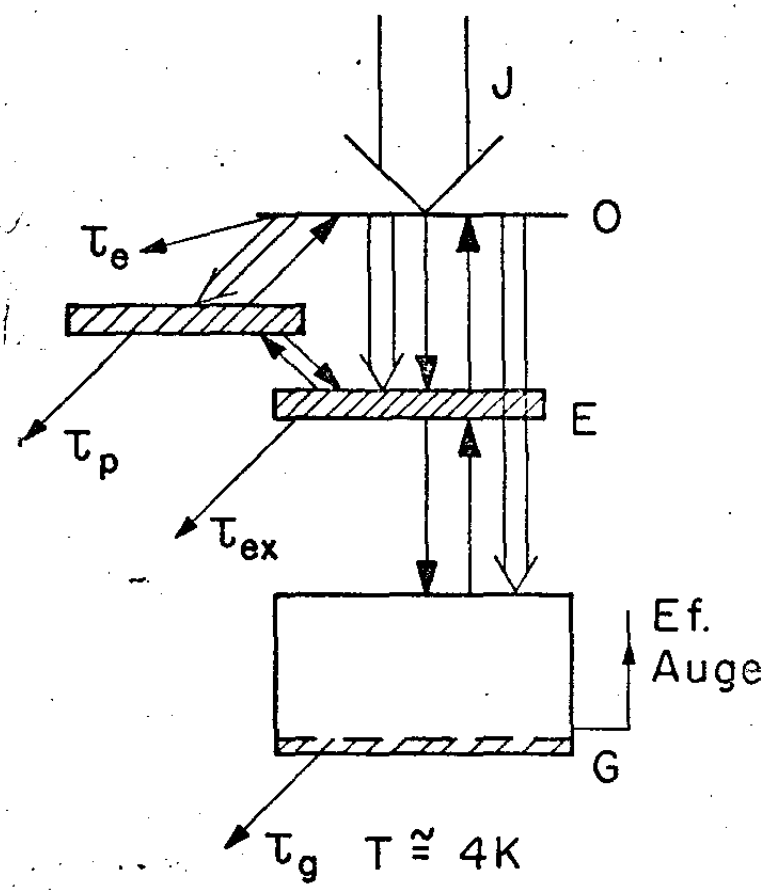


FIG. IV - 5

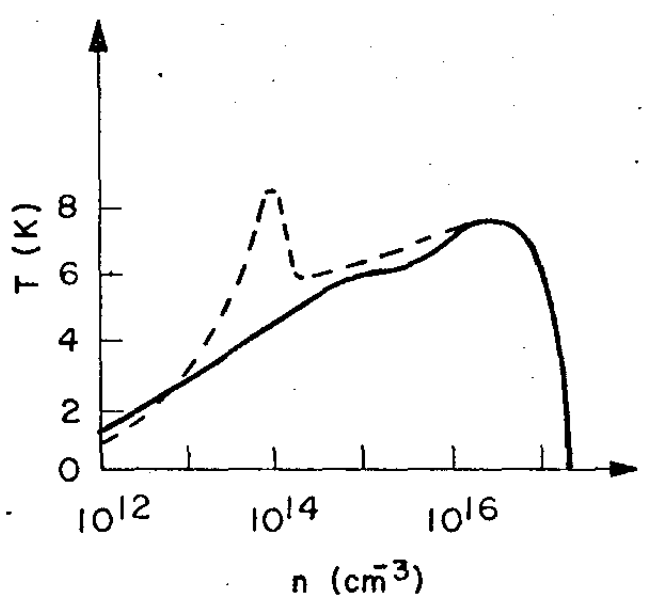


FIG. IV - 6

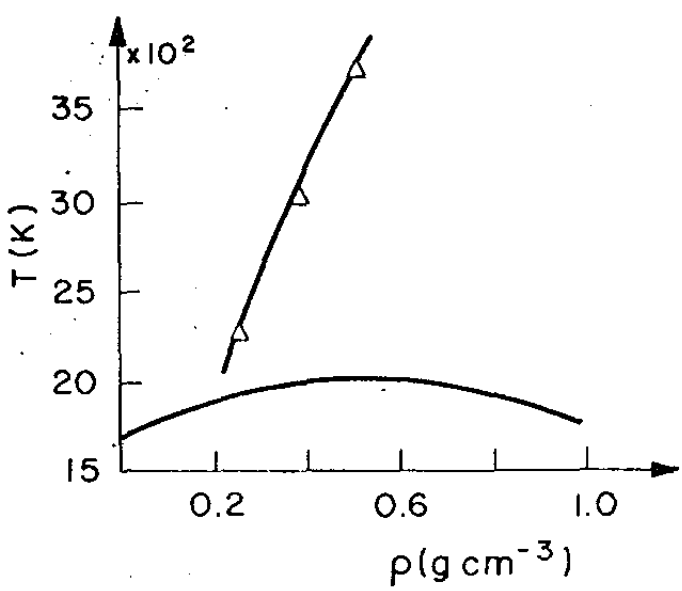


FIG. IV - 7

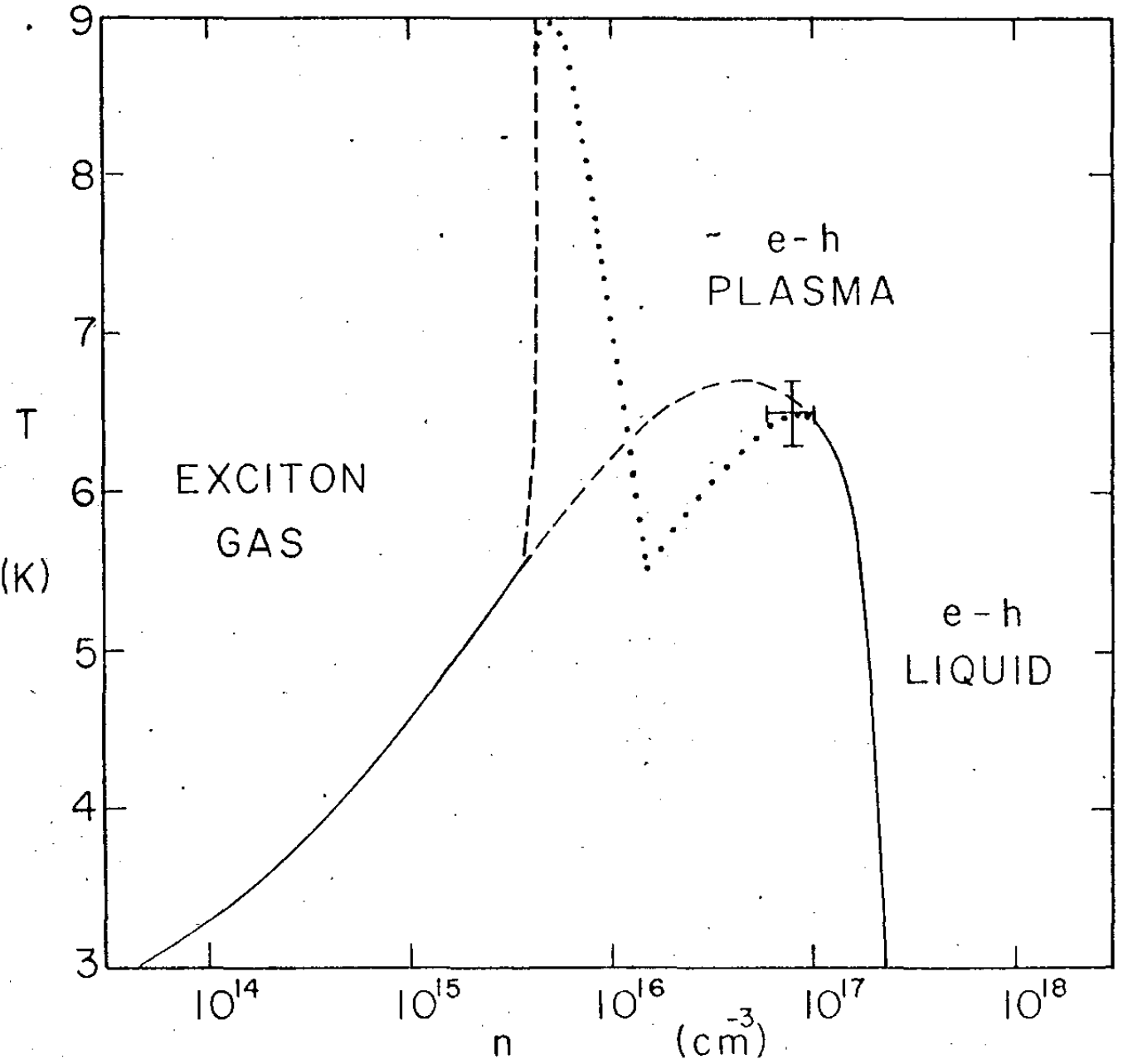

9
8
7
6
5
4
3
T
(K)
EXCITON
GAS
e-h
PLASMA
e-h
LIQUID
10^{14}
10^{15}
10^{16}
10^{17}
10^{18}
n
(cm^{-3})

FIG IV-8

CAPÍTULO V

Flutuações Quase Periódicas no Número de Gotículas (G.E.L.) com Excitação Contínua

V.1. Introdução :

Nesta experiência foi medida a dependência do espectro de frequência da fotocorrente em um fotodiodo de Ge |Ge:Sb(?) - 10^{14} cm^{-3}| em função da temperatura e nível de excitação. Foi visto que, em qualquer temperatura até 4.3K o espectro é constituído de um pico situado em baixas frequências (entre 100 KHz até 3 MHz aproximadamente) que se move de acordo com a potência incidente, superposto a um ruído branco com um corte em altas frequências. O pico em baixas frequências é atribuído a uma correlação em tempo no número de gotículas que chegam à junção, enquanto que o espectro branco é associado à fotocorrente de excitons, eletrons e lacunas. A frequência de corte corresponde àquela de um circuito RC com R = 50Ω e C ≅ 0.2 nF que são, respectivamente, a impedância de entrada do analisador de espectro e a capacidade da junção do fotodiodo.

V.2. Arranjo Experimental :

Um fotodiodo de Ge (figura III-2) sem a cobertura plástica foi colocado num criostato de hélio conforme descrito na primeira experiência. A luz D.C. de um laser de Ar^{+}, 5145 Aº era focalizada sobre a amostra com uma lente de distância focal f = 15 cm. Filtros de densidade neutra e de densidade ótica conhecidas eram usualmente utilizados para atenuar o feixe. O sinal elétrico gera

do foi analisado com um analisador de espectro Tektronix modelo 7L13. As figuras V-1 e V-2 são esquemas da experiência. Foram feitas medidas em três temperaturas: 1.84K, 3.10K e 4.34K. O nível de potência incidente foi variado entre $3 \cdot 10^{-2}$ mW até 9 mW aproximadamente.

A resolução do analisador foi fixada em 3KHz e foi mantida durante a experiência. A dispersão era variada pois a largura do espectro varia com a potência incidente. O espectro de potência da fotocorrente gerada é obtido diretamente na tela do analisador sendo que a amplitude das componentes espectrais é expressa em dbm (r.m.s.) sobre 50Ω. Os resultados apresentados na tela são transpostos para um registrador xy (Phylips-Modelo PM 8120) como está indicado na figura V-1.

Para baixos níveis de excitação foi necessário utilizar o esquema da figura V-2. O pico que aparece no espectro é coberto pelo pico de frequência zero que aparece na tela, e que tem meia largura aproximada de 50 KHz. Isto é, sinais ao redor de 50 KHz não são vistos nitidamente. A outra montagem permitiu, com a ajuda do amplificador "lock-in" (P.A.R. TM, modelo 124) fazer a subtração deste sinal de frequência zero ficando-se apenas com o conteúdo espectral da fotocorrente. Este esquema entretanto foi utilizado apenas uma vez.

V.3. Análise :

A figura V-3 ilustra um espectro típico obtido com baixa dispersão (5 MHz/cm) e resolução de 3 KHz, já feita a subtração do ruído de fundo que existe mesmo sem a presença de luz. É visível a frequência de corte (3 dbm abaixo do valor a baixas frequên

cias) em aproximadamente 18 MHz. A figura V-4 foi obtida com T = 1.84K e dispersão de 50 KHz/cm e mostra a evolução da frequência do pico situado em baixas frequências com a potência incidente. A partir da temperatura T = 4.34K o pico situado em baixas frequências desaparece enquanto que o espectro largo, similar ao espectro de "shot noise", aparentemente mantém a forma. No entanto, a intensidade deste último espectro diminui sensivelmente a partir de 7.6K o que é consistente com as medidas de fotocorrente. A fotocorrente como se pode ver das figuras III-2 e III-3 diminui substancialmente a partir de 7.6K. Portanto se pode dizer com base no comportamento da fotocorrente com a temperatura (e também com base nos resultados dos outros capítulos) que o pico situado em baixas frequências é devido às G.E.L. enquanto que o espectro tipo "shot noise" é provocado por excitons, eletrons e lacunas. Além disso o sinal era paralelamente monitorado no osciloscópio. Os picos provenientes da destruição de G.E.L. na junção só eram vistos até 4.3K. Quando estes picos não eram observados no osciloscópio, devido a temperatura elevada ou devido ao ponto de focalização (a formação de gotículas depende do estado local da superfície) o pico no espectro de frequências também não era observado ou era extremamente pequeno. Ao contrário, se os picos no osciloscópio como aquele da figura III-5 estavam presentes, o pico no espectro de frequências era bem nítido. Logo, fica comprovado que o pico em baixas frequências no espectro de potência da fotocorrente é provocado pela chegada de gotículas à junção com correlação temporal.

A conexão entre o comportamento da função i(t) no domínio do tempo e o espectro de potência deste sinal é feita do seguinte modo[1]: sendo $R(\tau)$ a função de autocorrelação do sinal i(t), ou

$$R(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} i^*(\tau)\, i(t+\tau)\, dt \quad .$$

então o espectro de potência deste sinal $S(\omega)$ é dado por

$$S(\omega) = F\{R(\tau)\}$$

com F = Transformada de Fourier. Portanto

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-j\omega\tau}\, R(\tau)\, d\tau \quad .$$

Para sinais reais que é o caso que interessa[2]:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) \cdot \cos\omega\tau \cdot d\tau$$

e também

$$R(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) \cdot \cos\omega\tau \; d\tau$$

No presente caso a fotocorrente total pode ser escrita do seguinte modo: (A menos da área da junção).

$$j = n_g \cdot v_g \cdot q_g + n_{ex} \cdot v_{ex} \cdot q_{ex} + n_e \cdot v_e \cdot q_e + n_h \cdot v_h \cdot q_h$$

n e v representam a densidade dos componentes na vizinhança da junção como proposto no capítulo V. Os índices g, ex, e e h significam G.E.L., excitons, eletrons e lacunas respectivamente. Supondo-se que a chegada dos componentes a junção é aleatória e não correlacionada, a correlação cruzada das fotocorrentes produzida por quaisquer dois componentes é zero. Como consequência o espec-

tro associado à esta correlação é também nulo. Isto é equivalente a supor que a existência das G.E.L. não afeta o comportamento da fase gasosa com respeito a chegada à junção. Deste modo o espectro da fotocorrente total é simplesmente:

$$S(\omega) = S_g(\omega) + S_{ex}(\omega) + S_e(\omega) + S_h(\omega)$$

$S_g(\omega)$, $S_{ex}(\omega)$, $S_e(\omega)$ e $S_h(\omega)$ representam o espectro de potência da fotocorrente de cada um dos componentes, a saber, gotículas, excitons, eletrons e lacunas.

A chegada destes três últimos componentes à junção certamente corresponde a um processo "shot noise" cujo espectro na saída da junção (ou capacitância) é dado por[3]:

$$S_{ex}(\omega) + S_e(\omega) + S_h(\omega) = A\delta(\omega) + B|H(\omega)|^2 \quad \text{com}$$

A e B constantes que dependem da intensidade da fotocorrente. $H(\omega)$ é a transformada de Fourier da função resposta de um circuito RC como aquele da figura V-7 e

$$|H(\omega)|^2 = \frac{1}{1+(\omega RC)^2}$$

A capacidade da junção do fotodiodo foi medida com uma ponte (HP - modelo 4271 A) que forneceu $C \cong 0.2$ nF. A frequência de corte (3 dbm abaixo do valor a baixas frequências) vale portanto cerca de 16 MHz. A frequência de corte experimental observada vale aproximadamente 18 MHz, o que prova que o corte em altas frequências é provocado pela capacidade da junção.

Para as gotículas o espectro correspondente $S_g(\omega)$ está centrado em ω_o com ω_o móvel. O gráfico V-5 estabelece uma relação

linear entre a posição do pico no espectro e a potência incidente. Para potências da ordem de grandeza das utilizadas ($3 \cdot 10^{-2}$ mW< P <. 10mW) é linear a relação entre a fotocorrente e a potência incidente para qualquer temperatura até 10K aproximadamente, como ilustram as figuras IV-2 e IV-3. Assim se pode dizer que a posição do pico de $S_g(\omega)$ no espectro é proporcional ao número de partículas próximas à junção. Então, se o espectro tem a forma $S_g(\omega-\omega_o)$ ou seja, está centrado em certa frequência ω_o a autocorrelação se apresenta assim[4]:

$$R(\tau) = R_o(\tau) \exp(i\omega_o\tau)$$

e a fotocorrente de gotículas tem uma dependência do tipo:

$$j_g(t) = J_g(t) \cdot \exp(i\omega_o t)$$

com $\omega_o \propto j$ sendo j a fotocorrente total. Supondo que a velocidade das gotículas na vizinhança da junção seja constante para uma determinada potência, a relação acima pode ser escrita do seguinte modo[4]:

$$\phi_g(t) = \Phi_g(t) \cdot \exp(i\omega_o t)$$

com $\phi_g(t)$ e representando o fluxo de gotículas na junção. A forma da função $\phi_g(t)$ depende diretamente da forma da função $S_g(\omega)$. Esta última varia substancialmente com o ponto de incidência de luz e com o nível de potência utilizado. Mas o resultado principal é, sem dúvida, a modulação no número ou fluxo de gotículas com período $T = 2\pi/\omega_o$ ou $T = K2\pi/P$ ou ainda $T = \alpha/j$ sendo K e α constantes dimensionais e P a potência incidente.

A frequência de modulação como se vê na figura V-5 aumenta substancialmente com o aumento de temperatura tornando-se de 1.84K para 4.34K cerca de 27 vezes maior. Este resultado é consistente com a suposição de que o plasma criado nas proximidades da superfície, ao se condensar na forma de G.E.L., como se fosse vapor supersaturado, sofre um gradiente brusco na pressão ou densidade de modo a expulsar as gotículas desta região. Porém, como a excitação permanece, a densidade do gás é reposta rapidamente até atingir novamente a situação em que ocorre brusca condensação, com repetição do processo. Assim as gotículas são expulsas periodicamente da região de geração. É claro que a longas distâncias esta correlação deve ser perdida. Para potências mais altas e mantida a temperatura constante, a frequência de modulação ω_o aumenta linearmente com a densidade de portadores fotoinjetados o que apoia este modelo de condensação e expulsão periódica e coletiva das G.E.L.

Uma interpretação mais conveniente e provavelmente mais real é a seguinte: ao supor que a fotocorrente pudesse ser escrita pelo produto $n_g \cdot v_g \cdot q_g$ como se as gotículas formassem um fluido contínuo, então ficou realmente demonstrado que o fluxo ou o número de gotículas próximo à junção oscila periodicamente com frequência ω_o. Por outro lado, se for levado em conta a natureza discreta das gotículas, então a fotocorrente é formada por uma série de pulsos cuja forma no tempo é dada pela convolução de uma função impulsiva com a função resposta do circuito RC, já mencionado anteriormente (veja figura V-7) e não pode ser escrita do modo como foi feito antes. Deste modo um pico no espectro não se reflete numa flutuação do fluxo ou do número de gotículas que passam pela junção. Portanto, a interpretação anterior não é válida e existe -

apenas uma correlação temporal entre a chegada de gotículas provenientes da mesma região do plasma como indicado pelas figuras V-8 e V-9. A origem desta correlação estaria no fato que o gás ao se condensar e em seguida expulsar as G.E.L. cria uma redução brusca na densidade do gás que coexiste em equilíbrio com as G.E.L. Logo, existe um tempo característico para repor a densidade naquela região de onde a gotícula foi emitida, como ilustrado na figura V-9 e não há necessariamente correlação temporal na emissão de gotículas provenientes de regiões diferentes do plasma. Se realmente houvesse esta correlação, ou seja, se as G.E.L. fossem emitidas todas ou parte delas com correlação em tempo da região do plasma, a fotocorrente das gotículas deveria ser modulada em amplitude com frequência ω_o, como ficou demonstrado. As fotografias obtidas em tempo real como aquela da figura VI-3 indicam que isto não acontece. A chegada das gotículas é aparentemente aleatória. A interpretação obtida levando-se em conta que as gotículas são discretas, apoia o fato que a recuperação na densidade e subsequente emissão da G.E.L. se faz de modo independente em cada região do plasma não havendo correlação na emissão de G.E.L. Segundo este modelo os picos provenientes da destruição de G.E.L. na junção devem aparecer, numa observação em tempo real, como se fossem aleatórios. Como este é realmente o caso como ilustra a figura VI-3 este último modelo parece ser verdadeiro.

Agora, como a chegada de gotículas aparentemente aleatória ainda pode dar um pico no espectro se pode ver pelo seguinte argumento: o conteúdo espectral mais forte de processos como cada um daqueles da figura V-9 certamente se localiza em uma frequência dada por (1/T), qualquer que seja a fase de cada um dos processos. O processo resultante portanto, também vai exibir um pico em ω_o -

(ou $2\pi/T$) apesar de não haver correlação entre os processos constituintes.

Referências - Capítulo V

1. Athanasios Papoulis - Probability, Random Variables and Stochastic Process, (1965) pag. 338.
2. Idem, pag. 339.
3. Idem, pag. 347.
4. Idem, pag. 339.

Capítulo V - Relação de Figuras.

Fig. V-1: Arranjo experimental utilizado para se medir o espectro de potência da fotocorrente.

Fig. V-2: Arranjo experimental opcional adequado para medir / espectros de baixa frequência.

Fig. V-3: Espectro típico com o arranjo da figura V-1 em T=1.8 K e P=2.1 mW focalizado em cerca de 80 μ. A resolução é de 3KHz e a dispersão é de 5MHz/cm.

Fig. V-4: Evolução do espectro $S_g(\omega)$ com potência incidente. Resolução de 3 KHz e dispersão de 50 KHz/cm. Diâmetro de focalização vale cerca de 80 μ. T=1.84 K.

Fig. V-5: Posição do pico de baixas frequências em função da potência incidente a diferentes temperaturas. (1) T= 1.84K; (2) T=4.34 K. ; (3) T= 3.10 K.

Fig. V-6: Largura medida a meia altura do pico de baixas frequências em função da potência incidente T= 1.84 K.

Fig. V-7: Circuito equivalente simplificado do fotodiodo. C=0.2 nF e R= 50 Ω.

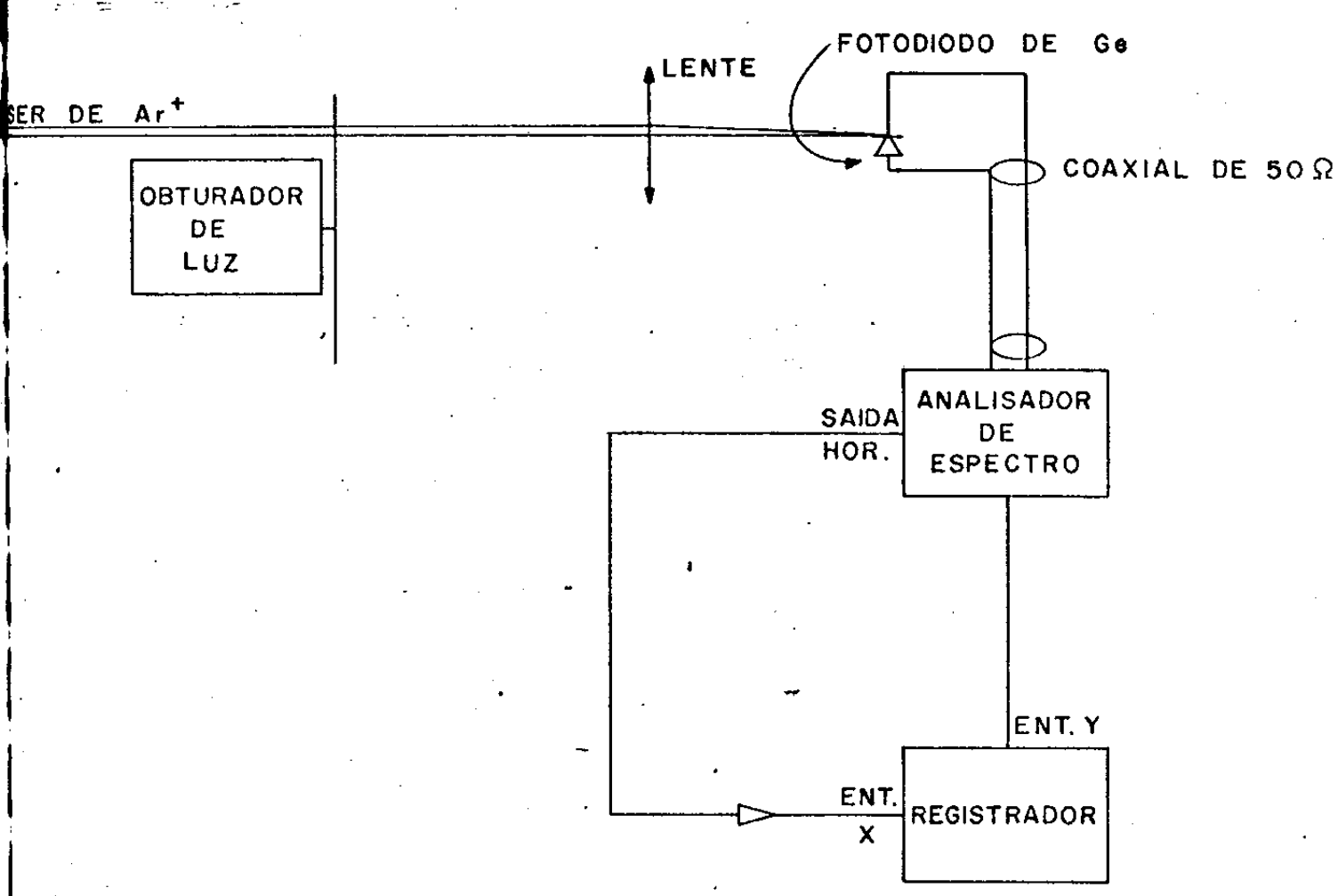

FOTODIODO DE Ge
LENTE
SER DE Ar+
COAXIAL DE 50 Ω
OBTURADOR DE LUZ
ANALISADOR DE ESPECTRO
SAIDA HOR.
ENT. Y
ENT. X
REGISTRADOR

FIG. V - 1

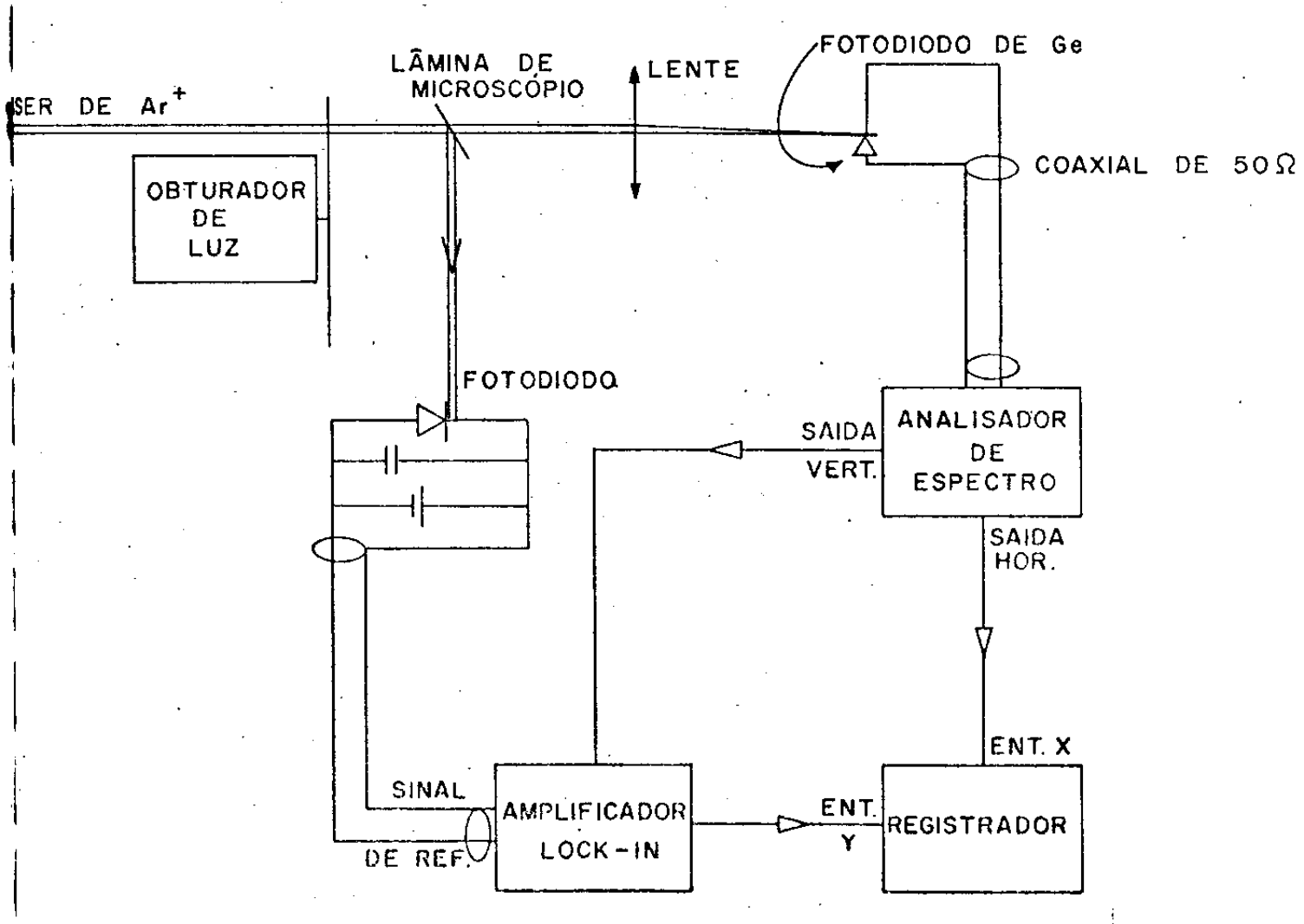

LÂMINA DE MICROSCÓPIO
FOTODIODO DE Ge
LENTE
SER DE Ar+
COAXIAL DE 50 Ω
OBTURADOR DE LUZ
FOTODIODO
ANALISADOR DE ESPECTRO
SAIDA VERT.
SAIDA HOR.
ENT. X
SINAL
DE REF.
AMPLIFICADOR LOCK-IN
ENT. Y
REGISTRADOR

FIG. V - 2

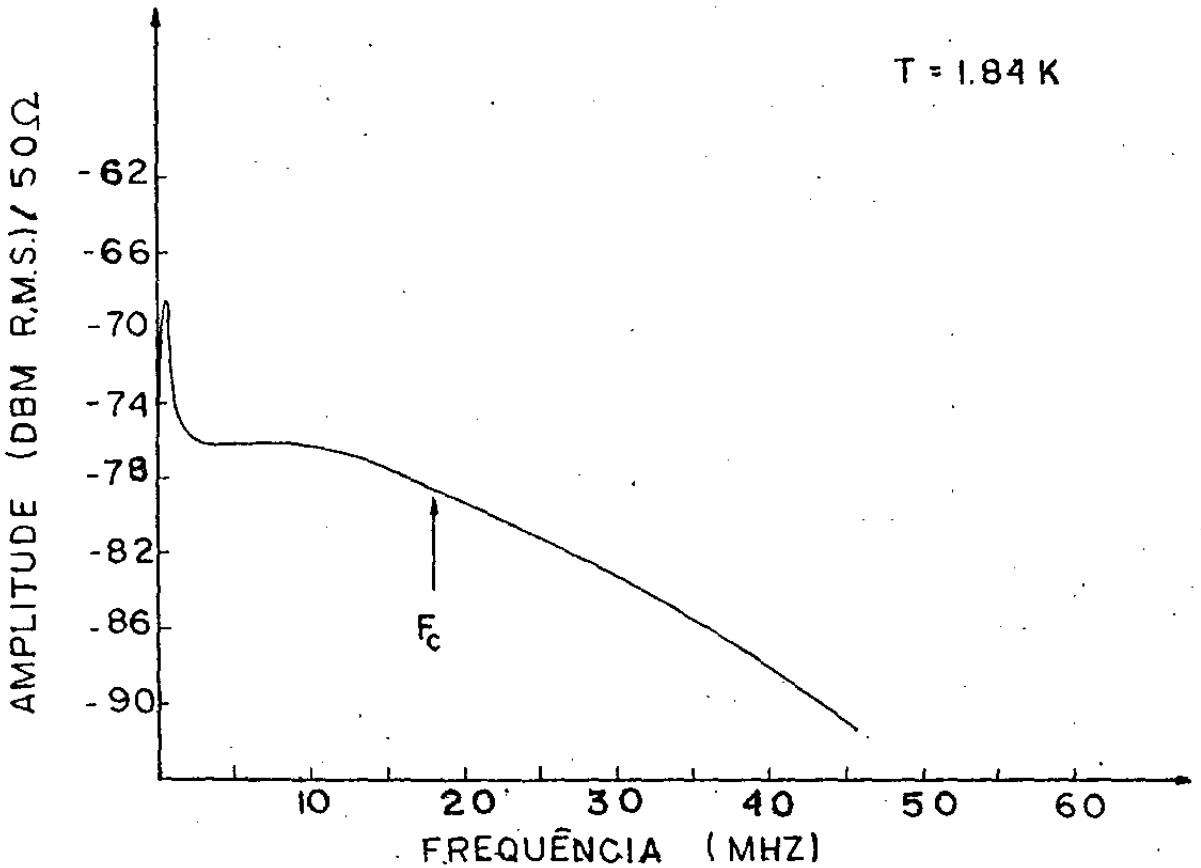

T = 1.84 K
AMPLITUDE (DBM R.M.S.) / 50Ω
-62
-66
-70
-74
-78
-82
-86
-90
F_c
10
20
30
40
50
60
FREQUÊNCIA (MHZ)

FIG. V-3

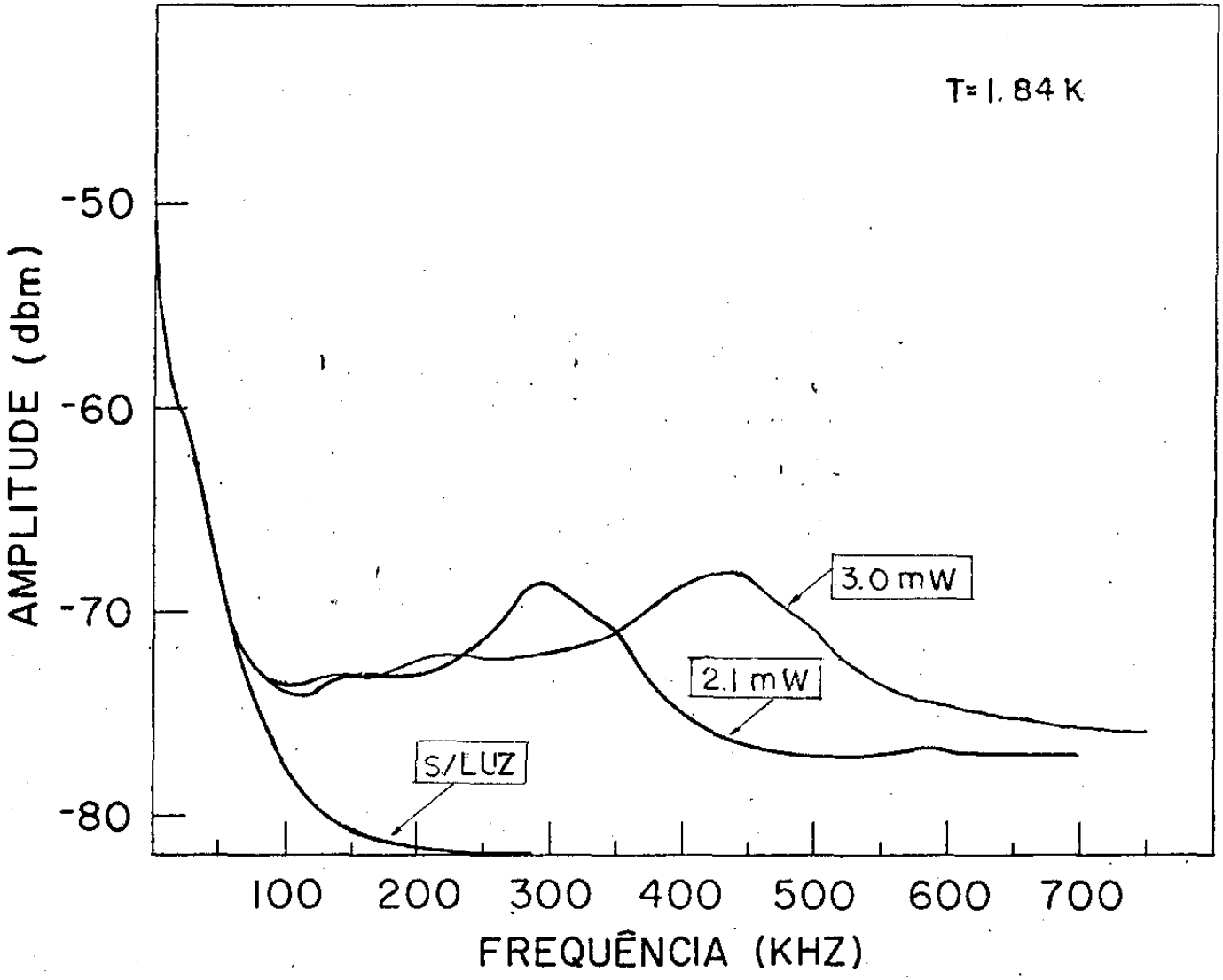

T= 1.84 K
-50
-60
-70
-80
AMPLITUDE (dbm)
3.0 mW
2.1 mW
S/LUZ
100
200
300
400
500
600
700
FREQUÊNCIA (KHZ)

FIG. V - 4

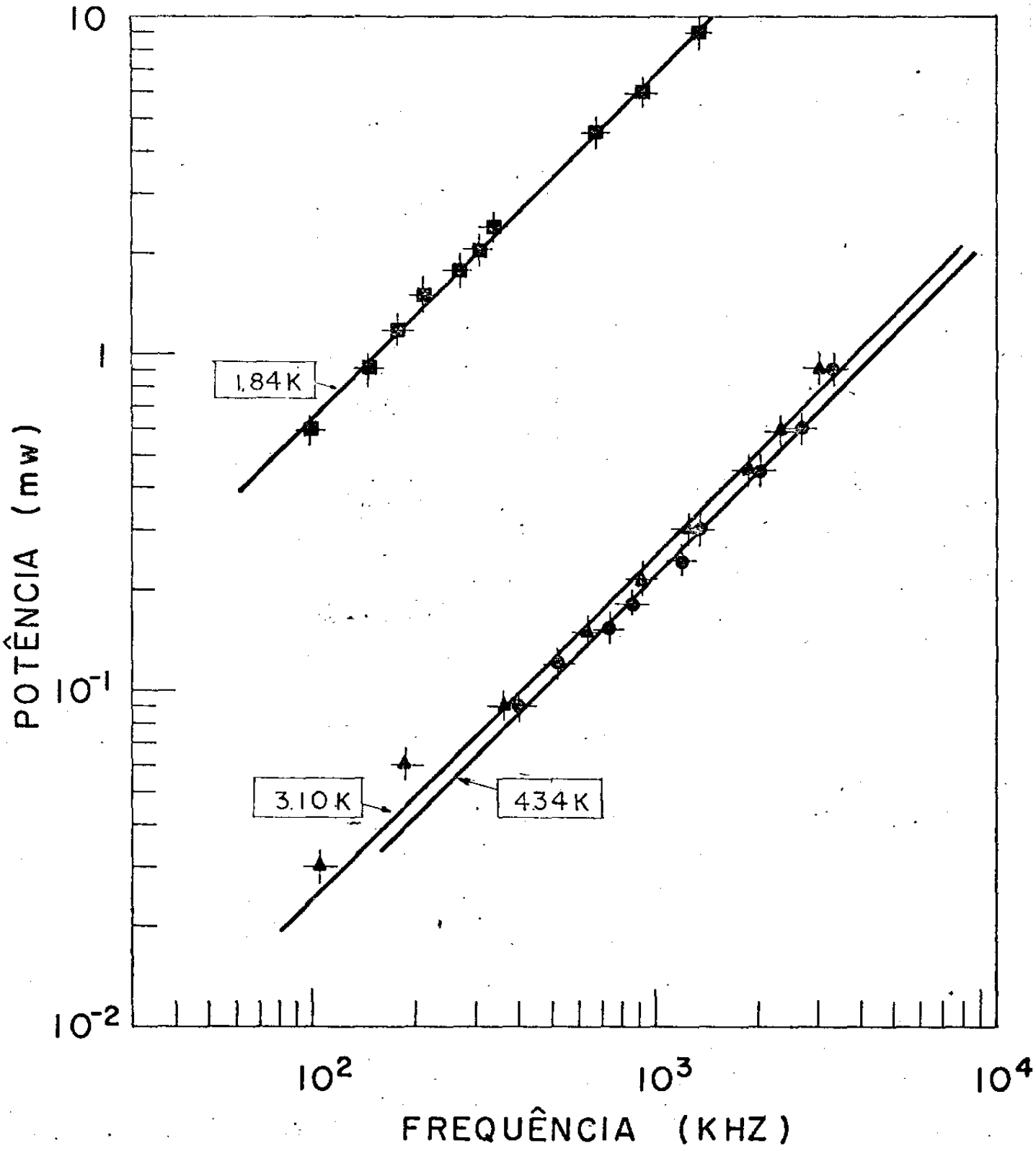
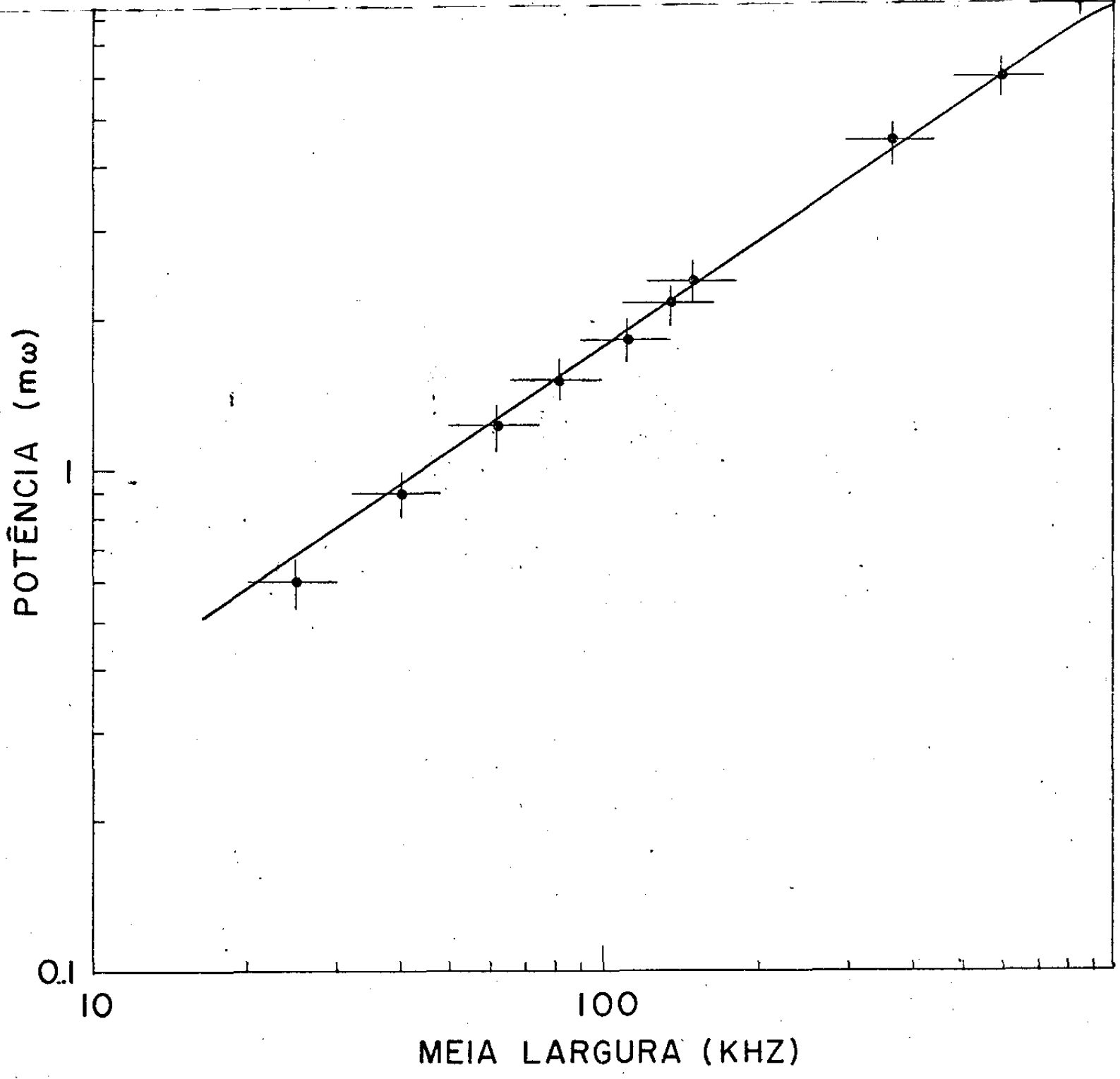

10
1
10^{-1}
10^{-2}
POTÊNCIA (mw)
1,84K
3,10K
4,34K
10^2
10^3
10^4
FREQUÊNCIA (KHZ)

FIG. V - 5


POTÊNCIA (mω)
1
0.1
10
100
MEIA LARGURA (KHZ)

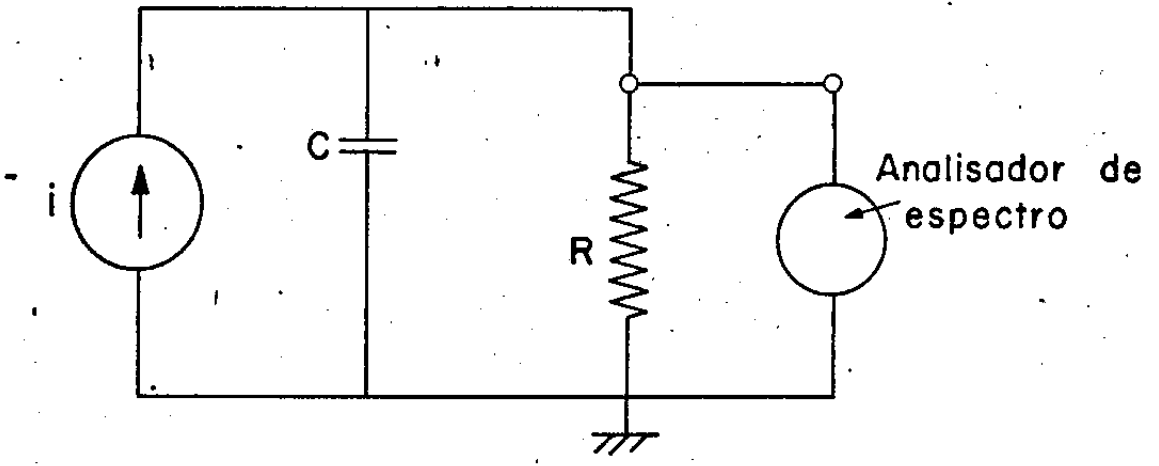


Fig. V-7

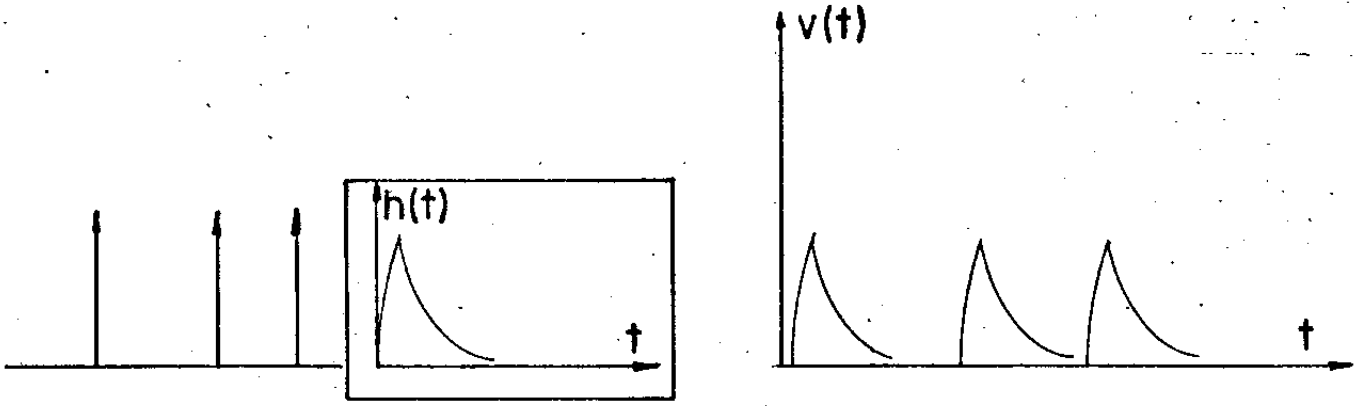


FIG V-8

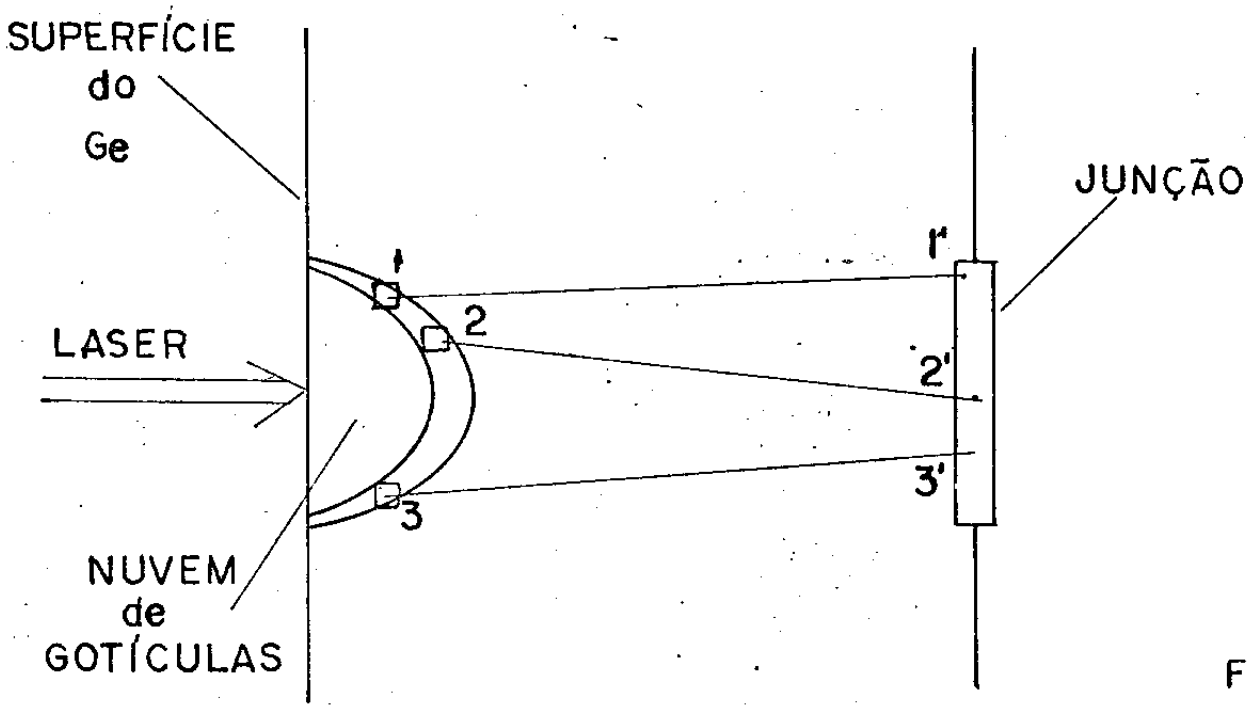


FIG V-9

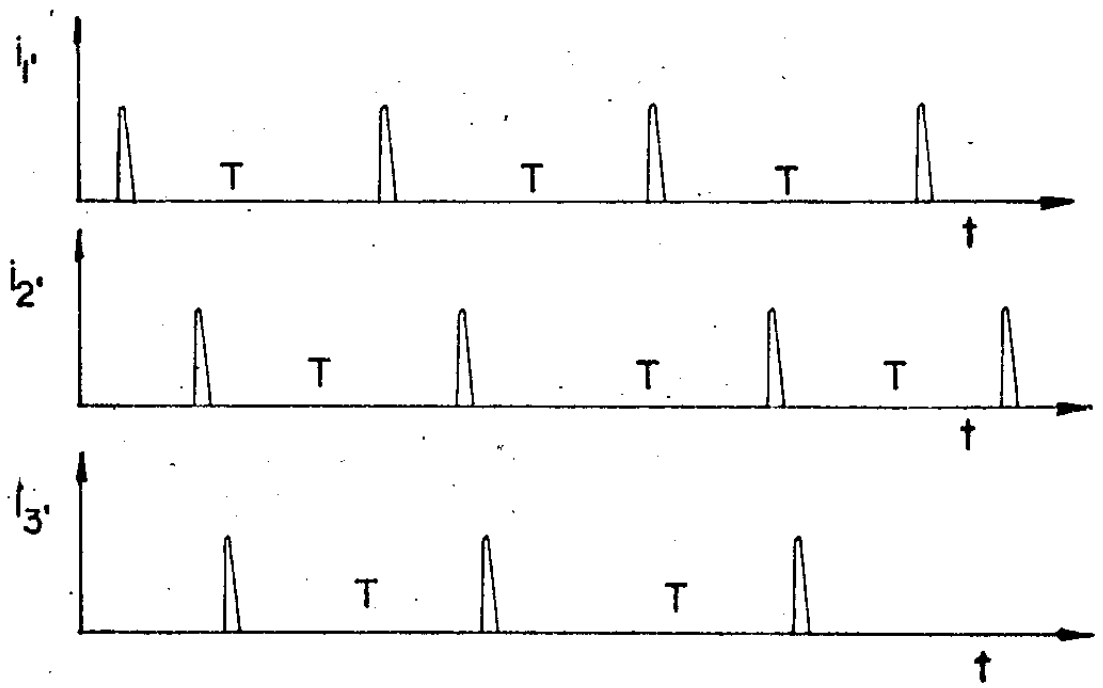


FIG V-10

CAPÍTULO VI

Dependência da Velocidade da Frente da Nuvem de Gotículas com Temperatura

VI-1. Introdução:

Nesta experiência se apresentam, pela primeira vez, medidas da velocidade da frente da nuvem de gotículas em função da temperatura. O intervalo de temperatura coberto foi de 1.7K a 4.3K e de 7.1K até 7.6K (T_c). Entre 4.3K a 7.1K não há manifestação da fase condensada, o que coincide com as observações de R.W. Martin[1]. Se apresenta também a dependência desta velocidade com a potência incidente, para diversas temperaturas. A potência é variada num intervalo aproximado de uma ordem de grandeza (entre 0.15 mW até 1.7 mW focalizado num diâmetro de cerca de 100μ).

A técnica empregada consiste em se incidir a luz de um laser pulsado de GaAs sobre a superfície de um fotodiodo de Ge e medir o tempo de atraso (τ_d) entre o início do pulso de fotocorrente e o primeiro pico proveniente da destruição de G.E.L. na junção. As velocidades são avaliadas dividindo-se a distância (L) entre a superfície onde os portadores são criados e a junção, pelo atraso medido.

Se observa que a velocidade da frente da nuvem varia rapidamente com a temperatura e potência, tendo um máximo à 4.3K, para qualquer potência no intervalo utilizado.

VI-2: Arranjo Experimental:

Um laser de heteroestrutura dupla de GaAs-$Ga_xAl_{1-x}As$* foi soldado num bloco de cobre, com o lado p para baixo, para melhor dissipação de calor. A alimentação deste laser foi feita com um gerador de pulsos (HP-214A) terminado em 50Ω, de amplitude ajustável. Foram utilizados pulsos de duração de 2μs e ciclo de trabalho de $8 \cdot 10^{-3}$. Os tempos de subida e descida registrados foram menores que 30 ns. A seguir foi feita uma calibração da tensão aplicada x potência de saída do laser. Para traçar esta curva utilizou-se um fotodiodo p-i-n de silício de tempo de resposta curto (United Detector Technology, p-i-n 10). Como a potência de saída do laser (até 10 mW de potência de pico) é suficiente para levar o fotodiodo p-i-n a trabalhar fora da região linear, foi necessário atenuar o feixe com um filtro de densidade ótica = 1. Com estes novos níveis de potência é linear a relação entre a fotocorrente do detector p-i-n x potência incidente. Os níveis de potência reais são obtidos multiplicando-se por 10 os resultados da calibração. Após esta calibração foi feita a experiência propriamente dita.

A experiência está esquematizada na figura V-1. A objetiva de microscópio tem distância focal de aproximadamente 8mm e um ganho de 6 vezes. A lente de distância focal f = 15 cm é a mesma utilizada anteriormente. O procedimento com a amostra está relatado nos capítulos III, IV e V. Assume-se que a junção está próxima da superfície oposta àquela que se ilumina. Assim, o caminho a ser percorrido pelas G.E.L. é realmente 100μ. (veja figura

* Laser concedido por P. Green e R. Archer da H.P. e fabricado por C.J. Hwang.

III-2). A velocidade de avanço da frente da nuvem de G.E.L. é calculada, como já foi dito, dividindo-se os 100μ pelo atraso medido (veja figura VI-3 e VI-6). Este atraso é visto diretamente no osciloscópio (Tektronix 7A-18). Os resultados vão até 7.1K embora fosse observada a presença das G.E.L. até 7.6K. Confirma-se assim a temperatura crítica avaliada no quarto capítulo. Os resultados estão nas figuras VI-4 e VI-5.

VI-3: Análise :

A técnica usualmente utilizada na determinação da dependência espacial da velocidade das gotículas é o espalhamento de luz[3,4]. Devido à baixa sensibilidade do método torna-se necessária a presença de altas densidades de G.E.L. que só são obtidas com altas densidades de G.E.L. que só são obtidas com altas densidades de potência. Por esta razão o intervalo de temperatura, no qual usualmente são feitas estas medidas, se extende no máximo até o ponto λ do hélio, ou aproximadamente 2.1K. Acima deste valor e na presença de hélio líquido o borbulhamento torna proibitiva esta experiência e na presença de gás a troca de calor é de tal modo mal feita que a temperatura da amostra se eleva. Como já é bem sabido, a densidade de gotículas é drasticamente reduzida com o aumento de temperatura.[5] No entanto, apesar destas dificuldades, existem medidas de espalhamento de luz relatando a dependência da densidade e do tamanho (mas não da velocidade) das G.E.L. com a temperatura[6,7], mas que utilizam uma técnica de resfriamento complicada: a amostra fica com uma parte imersa em hélio e a outra parte, onde se fez o espalhamento, em vácuo.

A principal objeção às medidas de velocidade que utilizam medidas de tempo de atraso a um ponto de distância conhecida

do ponto de excitação, quer seja de um sinal de luminescência da linha 709 meV[8], quer seja de espalhamento de luz[3], reside no fato que o tempo de formação das gotículas não é conhecido nem - sua dependência com o nível de excitação ou com a temperatura. Assim, o tempo de atraso medido contém o tempo de formação (t_F) - das gotículas. Eventualmente t_F pode ser pequeno em relação aos atrasos medidos.

Serão apresentadas a seguir as medidas de velocidade - de propagação da frente da nuvem de gotículas sem que se possa - descontar o tempo de formação das gotículas, pois a técnica usada consiste também em se medir tempos de atraso.

. As fotografias VI-2 e VI-3 ilustram como a velocidade da frente da nuvem foi medida. A fotografia VI-3 é a mesma que a VI-2 porém com outra base de tempo. O atraso entre o começo do pulso e a chegada das gotículas é bem nítida e a velocidade é simplesmente a espessura do cristal dividido pelo atraso medido. Estas fotografias foram tomadas em outras condições, a saber, um laser de Ar^+ e um obturador. Devido ao grande tempo de subida, os atrasos medidos entre o começo do pulso e os picos provenientes da destruição de G.E.L. na junção não podem ser configurados perfeitamente. Por esta razão se usou o esquema da figura VI-1 com um laser de GaAs cujo tempo de subida (e descida) pode ser ajustado eletronicamente e foi de 30ns. A figura VI-4 representa as velocidades medidas através destes atrasos em função da potência incidente, tendo a temperatura como parâmetro. A figura VI-5 é a velocidade em função da temperatura para potência incidente (P) igual a 12 unidades arbitrárias ou P = 12 u.a., e foi obtida da figura V -4. Os valores assim obtidos são cerca de 100 vezes maiores que a velocidade térmica (para uma gotícula de 2μ - $V_T \cong 400$ cm/s a 2K) porém são comparáveis aos valores medidos -

por outros autores e em condições experimentais bem diferentes. Por exemplo, na referência (9) são relatadas medidas de velocidade das gotículas entre 200 cm/s a 2000 cm/s., de acordo com a potência incidente e com a profundidade de observação a partir da superfície. Já outros autores, como T.C. Damen e J.M. Worlock[3], observaram gotículas se movendo à velocidades muito maiores, superiores até à velocidade do som ($3 \cdot 10$ cm/s). Porém, neste caso, as densidades de potência envolvidas foram várias ordens de grandeza maiores que as utilizadas aqui.

Uma precaução a ser tomada é a seguinte: é bem sabido que as G.E.L. se movimentam muito facilmente em um campo de tensões inomogêneo devido principalmente a pequena massa que possuem[10]. Por causa da dilatação diferencial entre o Ge e o metal do anodo (figura III-2) a tensão introduzida poderia afetar o comportamento da curva v x T. Como o intervalo de temperatura é muito pequeno e o comportamento da curva v x T não é monotônico, a variação de v com a temperatura não pode ser um reflexo desta tensão.

Embora a temperatura mais alta em que se mediu a velocidade das gotículas fosse 7.1K, elas foram observadas até 7.6K. Acima deste valor desaparece o ruído associado à destruição de gotículas na junção. O resultado mais surpreendente desta experiência é a observação deste ruído, mesmo alguns microsegundos após o término do pulso de corrente, que é simultâneo, na escala de tempo usada, com o término do pulso de luz. A figura VI-6 ilustra este fato. Este resultado não exclui, ao contrário do que se pensou inicialmente, o modelo de I. Balslev e J.M. Hvam[9,11]. De acordo com este modelo, as G.E.L. são impulsionadas por um gradiente na concentração de excitons e sofrem por parte do próprio gás de excitons, uma espécie de atrito viscoso que limita a

velocidade das gotículas. Segundo estes autores a velocidade da G.E.L. é dada por:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\langle v \rangle^2}{6n_c}(\nabla n_{ex}) - \frac{3n_{ex}\langle v \rangle}{2R\, n_c} \cdot V$$

com

V = velocidade da G.E.L.

n_c = densidade de partículas na fase condensada.

R = raio da G.E.L.

n_{ex} = densidade da fase gasosa.

v = velocidade térmica do gás de excitons.

A presença de gotículas quando $j_{ex} = 0$ (corrente de excitons) implica que $\nabla n_{ex} = 0$; mas isto não significa que as gotículas não se movimentariam. Se ∇n_{ex} repentinamente se torna nulo, como é o caso da figura VI-6, ainda assim as gotículas continuariam a se movimentar devido à velocidade adquirida quando existia o gradiente. Ou, de outro modo, supondo-se que durante o pulso o sistema atinja o regime estacionário, a velocidade de arraste (V_D) das gotículas é dada por:

$$V_D = -R\langle v \rangle \frac{\nabla n_{ex}}{9n_{ex}}$$

Se $\nabla n_{ex} = 0$, a velocidade de arraste adquirida serve como condição inicial da 1ª equação. A velocidade V então tende a zero exponencialmente, de acordo com esta equação e a constante de tempo de relaxação da velocidade é definida por:

$$\tau_v = \frac{2Rn_c}{3n\langle v \rangle}$$

A observação de gotículas, alguns microsegundos após o término do pulso, coincide com a avaliação aproximada de τ_v feita por Baslev e Hvam[11] em cerca de 6 μs. A confirmação deste modelo, no entanto, fica dependendo da confirmação da dependência de τ_v x n. De acordo com o modelo destes autores τ_v é proporcional a 1/n, como se pode ver na última fórmula.

Existem outros processos propostos[12], além do mencionado anteriormente, que tentam justificar a presença de G.E.L. - num volume bem maior que a região de excitação. O primeiro deles foi uma simples difusão. As partículas geradas próximas da superfície como eletrons, lacunas, excitons e gotículas se difundiriam para dentro do cristal. A força de arraste seria um gradiente na concentração das partículas correspondentes. Para as gotículas, este é um processo difícil de ser visualizado porque a difusão provém de uma troca desigual de partículas entre dois planos paralelos, ou seja, há também um fluxo na direção reversa. Isto parece pouco provável no caso das gotículas, além do que, nunca foi observado experimentalmente. Medidas posteriores verificaram que o coeficiente de difusão D_g para as gotículas, observado por diferentes autores[5,6,8], apresentavam diferenças colossais entre si de até 6 ordens de magnitude. J.C.V. Mattos e co-autores observaram que a nuvem de gotículas[12] tem uma forma não-semiesférica em - torno do ponto de excitação, como seria de se esperar para um - processo puramente difusivo. A nuvem é alongada na direção de incidência de luz. Este argumento, embora qualitativo, afasta definitidamente a hipótese de o movimento das G.E.L. ser de natureza difusiva.

A presença de gotículas quando j = 0, como ilustra a figura VI-6, afasta a possibilidade de que elas sejam movimenta-

das por um vento de partículas cuja carga possa ser detetada numa junção (fora os excitons), ou seja, eletrons e lacunas, porque à baixas temperaturas estas partículas se encontram ligadas na forma de excitons ou na forma líquida. Neste caso, o arraste de eletrons (ou lacunas) seria feita por um campo elétrico externo[13] ou por um gradiente na concentração. Sem campo externo, o arraste das gotículas seria proveniente da interação coulombiana entre um gradiente na concentração de portadores livres e a carga residual da gotícula que, como se sabe, tem uma carga aproximada de 500 vezes a carga do eletron[14]. Como o arraste das gotículas continua a existir mesma à baixas temperaturas, quando a concentração de eletrons livres é praticamente zero, então não pode ser esta a origem do movimento das G.E.L.

Além dos processos citados anteriormente, a propagação das G.E.L. pode ser feita ou do modo chamado balístico[2] ou, de acordo com L.V. Keldish e co-autores[7,15], as gotículas são impulsionadas por um sopro de fonons (phonon wind). No primeiro modelo é à altas potências, as partículas já com velocidades grandes se condensariam a partir de um plasma na região de excitação e depois seriam freadas pelas colisões com excitons até parar na fronteira da nuvem de G.E.L. Como foi indicado por J.C.V. Mattos e co-autores[12], neste caso, a anisotropia da forma da nuvem teria origem na anisotropia inicial das velocidades. De acordo com M. Combescot[2], para o movimento balístico a equação de movimento de uma G.E.L. de massa M é dada por:

$$M \frac{dV}{dt} = -\alpha V \quad \text{ou} \quad V = \frac{\alpha}{M}(L-X) \qquad \text{com:}$$

V = velocidade da gotícula.

L = distância onde uma G.E.L. com velocidade inicial V_o = $= \frac{\alpha L}{M}$ pararia.

$$\alpha = \frac{8}{3} r^2 \cdot n_{ex} (2\pi k T m^*)^{1/2}$$

Nesta última fórmula, n_{ex} é a densidade da fase gasosa, r é o raio da gotícula, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, m* é a massa reduzida do exciton.

A força de freamento, definida pelo termo $-\alpha V$ e a velocidade (V) adquirida pela gotícula são proporcionais à densidade de excitons presentes. Como a densidade da fase líquida não muda substancialmente com a temperatura entre 1.7K a 4.3K, (veja qualquer diagrama de fase) a velocidade tem, segundo o modelo de Combescot, uma dependência com n_{ex} do seguinte tipo:

$$V \propto \frac{\alpha}{M} \propto \frac{r^2 n_{ex} \sqrt{T}}{r^3} = \frac{n_{ex}}{r} \sqrt{T}$$

É claro do capítulo III que o raio cresce com a temperatura (T), mas a dependência de n_{ex} com T é difícil de ser imaginada. Se por um lado há uma taxa de evaporação maior das gotículas, aumentando a densidade n_{ex}, por outro lado, quando T se aproxima de 4.3K vai ocorrendo a transição ao estado de plasma (capítulo IV) e a densidade n_{ex} deveria diminuir. O resultado líquido da relação n_{ex}/r em função da temperatura é, portanto, impossível de ser avaliado. A dependência de n_{ex} em função da temperatura estabelecida pelo diagrama de fase não pode ser utilizada aqui porque a densidade n_{ex} do diagrama representa a densidade mínima da fase gasosa em função da temperatura para que ocorra a formação da fase líquida. Esta densidade do diagrama não tem nada a ver com a densidade im-

posta no presente caso.

Portanto, o modelo de M. Combescot[2] não pode ser usado para avaliar V em função de T porque não leva em conta a transição ao estado de plasma que ocorre no sistema excitons-G.E.L. - quando T se aproxima de 4.3K.

No entanto, se a temperatura é mantida fixa e baixa - (cerca de 2K) e, se a potência for variável, o modelo citado pode agora ser testado. Neste caso, a velocidade (V) fica simplesmente:

$$V \propto \frac{n_{ex}}{r}$$

Da figura IV-2 se vê que $j_{ex} \propto P$ (j_{ex} é a corrente de excitons).- Supondo que a velocidade dos excitons seja a velocidade térmica e, portanto, é constante, então $j_{ex} \propto n_{ex}$. Por outro lado, a figura III-4 indica, para os níveis de densidade de potência utilizados aqui (que são os mesmos do capítulo III), que a dependência de r com a potência é dada por:

$$r = 2.35 \log(P/0.53) \text{ com r em microns e}$$

P em mW/mm^2.

A dependência de r com a potência fica determinada pela relação abaixo:

$$V \propto \frac{P}{2.35 \log(P/0.53)}$$

Se a densidade de potência varia entre 30 mW/mm^2 (aproximadamente este valor corresponde ao valor 3 u.a. da figura VI-4) e 170 mW/mm^2 (17 u.a.), a variação de velocidade de acordo com a previsão

feita acima deve ser de 4 vezes. Os valores experimentais da figura VI-4 confirmam esta variação, reforçando o modelo balístico de M. Combescot.

Além dos modelos de M. Combescot[2] e de I. Balslev e J. Hvam[9,11] que não são inconsistentes com os resultados experimentais, há também o modelo construído por L.V. Keldish e co-autores[7,15] baseado num vento de fonons. A idéia consiste no seguinte: a geração e recombinação de portadores em não equilíbrio é acompanhada de intensa geração de energia na forma de fonons. Isto ocorre na superfície onde os portadores são criados ou em cada G.E.L. onde densidade de portadores é grande. Segundo Keldish, a interação entre estas ondas elásticas são quem promovem o arraste das G.E.L. Isto porque os fonons após serem absorvidos ou espalhados pelas G.E.L. transferem parte do seu momentum a esta fase, exercendo uma força sobre a gotícula. Neste caso a força de interação entre dois volumes $\delta V'$ e $\delta V'$ da fase líquida, posicionados em $\vec{r}$ e $\vec{r}$, é dada por

$$\vec{F} = \rho^2 \frac{\vec{r}' - \vec{r}}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \delta V . \delta V'$$

O têrmo ρ^2 é proporcional ao fluxo de fonons e seu valor depende do momentum do fonon. Ou, de outro modo, se for absorvido ou espalhado. O valor de ρ está entre $0.1.10^3$ até 1.10^3 $g^{1/2}$ $cm^{-3/2}$ s^{-1}. Ainda de acordo com Keldish[15], a velocidade das gotículas quando o pulso de luz produz uma nuvem de G.E.L., em vez de um plasma denso de eletrons e lacunas, varia com a posição de observação e com o volume da fase líquida presente de acordo com a relação abaixo:

$$v = \frac{z_o}{\tau_o} \cdot \frac{V_{liq}}{V_{tot}} \left[1 + \frac{4\pi\rho^2 \tau_o}{MN_o \gamma} \right] - \frac{Z}{\tau_o}$$

com

v = velocidade das G.E.L.

z = posição da G.E.L. contada a partir da superfície onde são gerados os eletrons e lacunas.

τ_o = tempo de vida da fase condensada ($\simeq$40 μs). A altas temperaturas τ_o precisa ser substituido por τ_{eff} que é o tempo de vida dos portadores em não equilíbrio ($\tau_{eff} <$ < 10 μs - Veja capítulo IV).

$\frac{V_{liq.}}{V_{tot}}$ = fração do volume líquido com relação ao volume ocupado pelo sistema.

M = soma das massas efetivas do eletron e lacuna ($\sim 4.10^{-28}$ g)

N_o = densidade da fase líquida ($\simeq 2.10^{17}$ cm^{-3})

γ = constante de tempo de relaxão da velocidade (entre 6 μs a 100 μs)

A avaliação da variação de velocidade quando a temperatura é elevada de 2K até 4.3K é difícil de ser feita pela relação anterior porque não se conhece a dependência de γ com a temperatura e nem a variação do fluxo de fonons determinado pelo parâmetro ρ^2. Mas se forem verdadeiros os argumentos de L.V. Keldish, a partir de 4.3K quando a velocidade é bruscamente reduzida, deve haver uma redução na interação entre excitons e fonons[15].

Referências

1. R.W. Martin-Phys. Stat. Sol. (b) 61, 223 (1974).
2. Monique Combescot-Phys. Rev. B12, 1591 (1975).
3. T.C. Damen, J.M. Worlock-Proc. of the Third International - Conference on Light Scattering in Solids - Ed. by M. Balkansky, R.C.C. Leite, S.P.S. Porto, Campinas, Brasil, pag. 183 (1975).
4. J. Doehler, J.C.V. Mattos, J.M. Worlock-Phys. Rev. Lett. 38 726 (1977).
5. Ya. Pokrovskii-Phys. Stat. Sol. (a), 11, 385 (1972).
6. A.S. Alekseev, T.A. Astemirov, V.S. Bagaev, T.I. Galkina, N.A. Penin, N.N. Sibel'din, V.A. Tsvetkov-Proc. of the Twelfth International Conference on Physics of Semiconductors. (Stuttgart, Germany 1974) Ed. by M.H. Pilkuhn, pag. 91.
7. V.S. Bagaev, N.V. Zamkovets, L.V. Keldish, N.N. Sibel'din, V. A. Tsvetkov-Sov. Phys. J.E.T.P. 43, 783 (1976).
8. C. Benoit à La Guillaume, M. Voos, F. Salvan-Phys. Rev. Lett. 27, 1214 (1971).
9. J.M. Hvam, I. Balslev-Phys. Rev. B11, 5053 (1975).
10. L.V. Keldish-Collective Properties of Excitons in Semiconductors. Tradução do Russo para Inglês feita por Libraries & Information Systems Center, de Bell Laboratories, Translational Series nº TR 74-90.
11. I. Balslev, J.M. Hvam-Phys. Stat. Sol. (b) 65, 531 (1974).
12. J.C.V. Mattos, K.L. Shaklee, M. Voos, T.C. Damen, J.M. Worlock-Phys. Review B13, 6503 (1976).
13. V.B. Fiks-J.E.T.P. Lett. 20, 15 (1974).
14. W.F. Brinkman, T.M. Rice-Phys. Rev. (b) 7, 1508 (1973).
15. L.V. Keldish-J.E.T.P. Lett. 23, 87 (1976).

Capítulo VI - Relação de Figuras

Fig. VI-1: Arranjo experimental utilizado para se medir a velocidade de propagação da frente da nuvem de G.E.L.

Fig. VI-2: Fotografia obtida com um laser de Ar^+ (5145 Å) e um obturador periódico. A montagem do fotodiodo de Ge é a mesma da figura anterior. A potência incidente vale 0.24 mW e T ≅ 2K. Diâmetro de focalização ≅ 80μ.O ruído é provocado pela destruição das G.E.L. na junção.

Fig. VI-3: Fotografia equivalente a anterior porém com outra base de tempo. Potência incidente ≅ 0.1 mW e T ≅ 2K. - Diâmetro de focalização ≅ 80μ.

Fig. VI-4 Velocidade da frente da nuvem em função da potência incidente (em unidades arbitrárias) tendo a temperatura como parâmetro. 10 u.a. equivalem aproximadamente a 1 mW. O erro de ≅ 15% na avaliação da potência não foi assinalado para evitar que o desenho fique sobrecarregado.

Fig. VI-5: Velocidade da frente da nuvem em função da temperatura para potência incidente ≅ 12 u.a. Este gráfico - foi traçado a partir do anterior.

Fig. VI-6: Pulso de luz e pulso de corrente com picos provenientes da destruição de G.E.L. na junção. As G.E.L. continuam a chegar mesmo após o término do pulso.

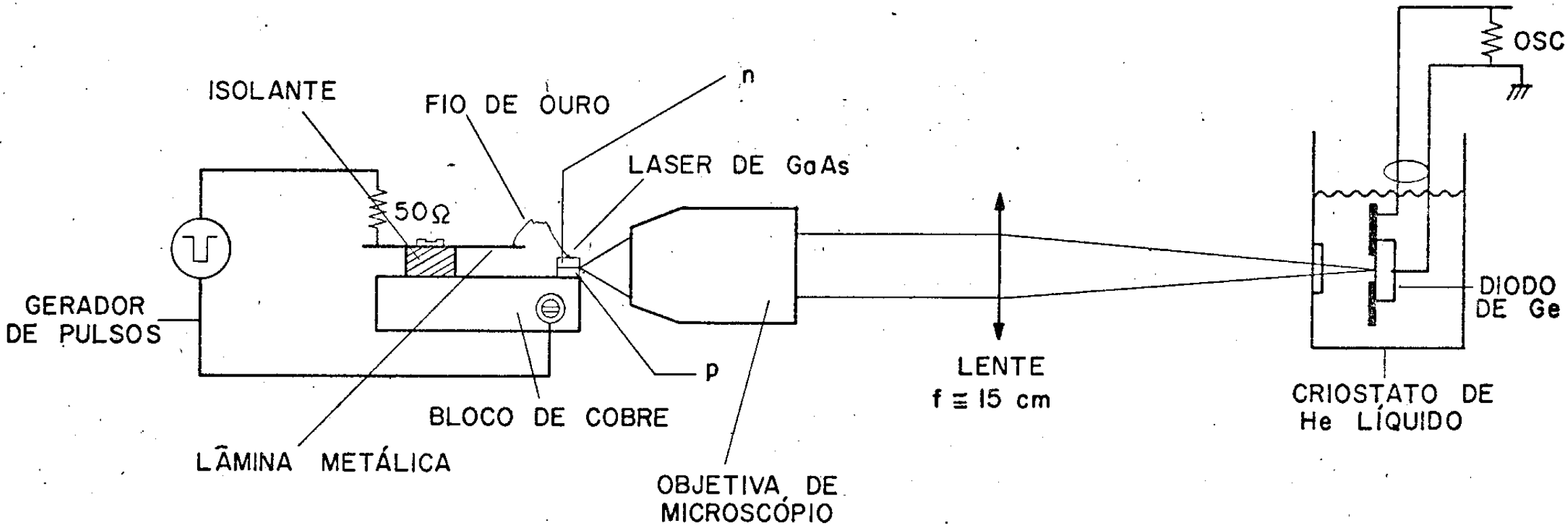

ISOLANTE
FIO DE OURO
n
LASER DE GaAs
50Ω
OSC
GERADOR
DE PULSOS
p
BLOCO DE COBRE
LÂMINA METÁLICA
OBJETIVA DE
MICROSCÓPIO
LENTE
f ≡ 15 cm
DIODO
DE Ge
CRIOSTATO DE
He LÍQUIDO

FIG. VI - 1

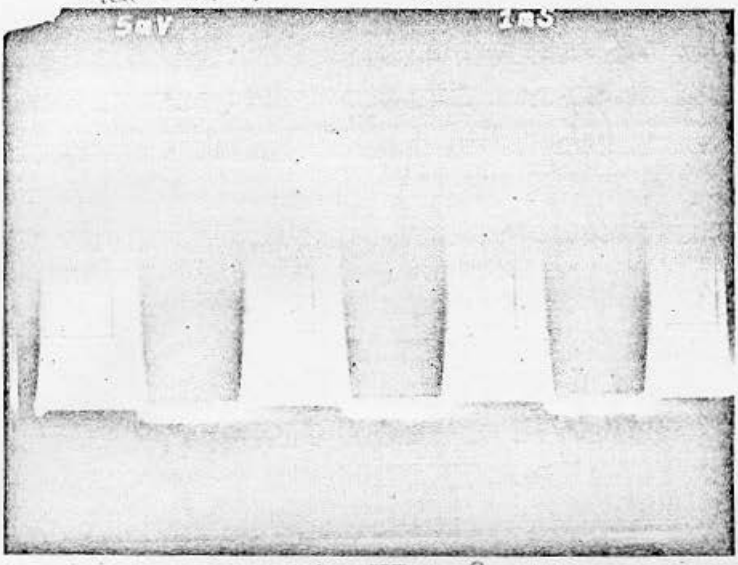


FIG. VI - 2

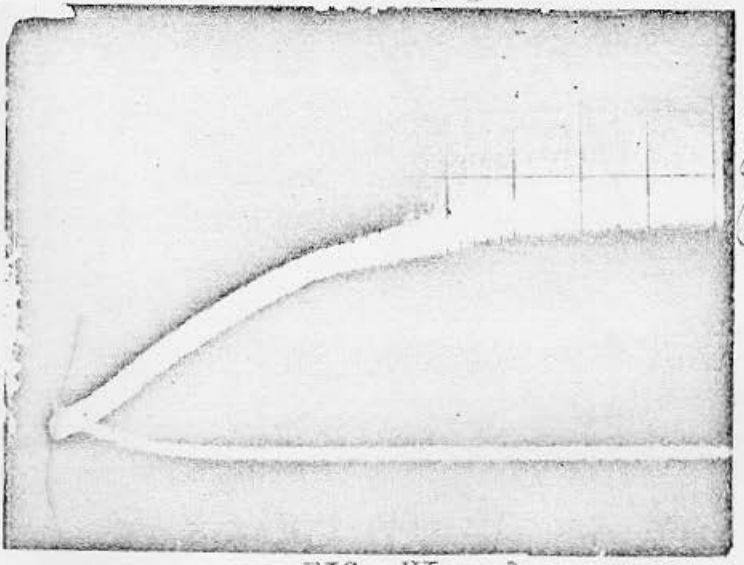


FIG. VI - 3

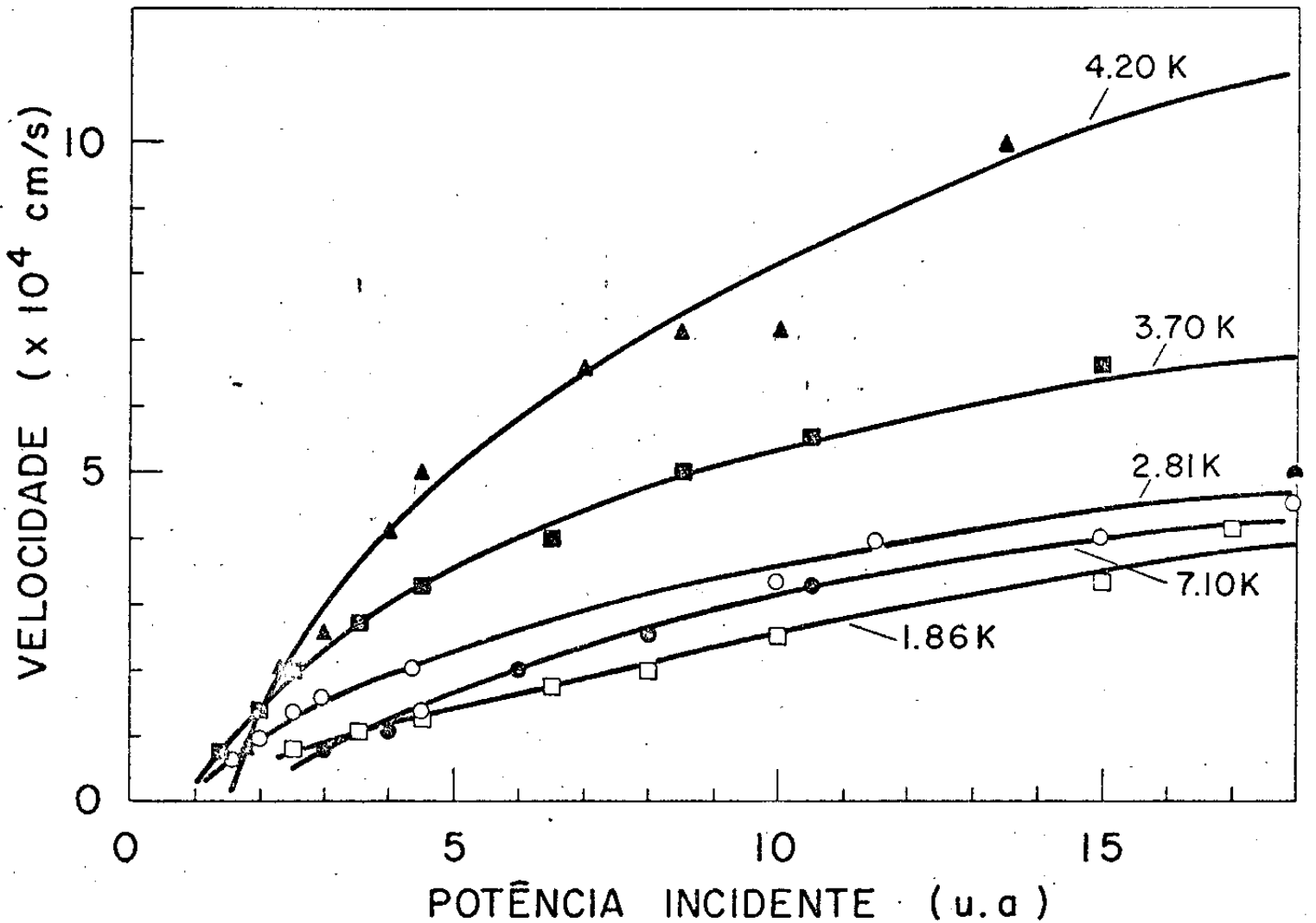

4.20 K
3.70 K
2.81K
7.10K
1.86K
VELOCIDADE (x 10⁴ cm/s)
POTÊNCIA INCIDENTE (u.a)
0
5
10
15

FIG. VI - 4

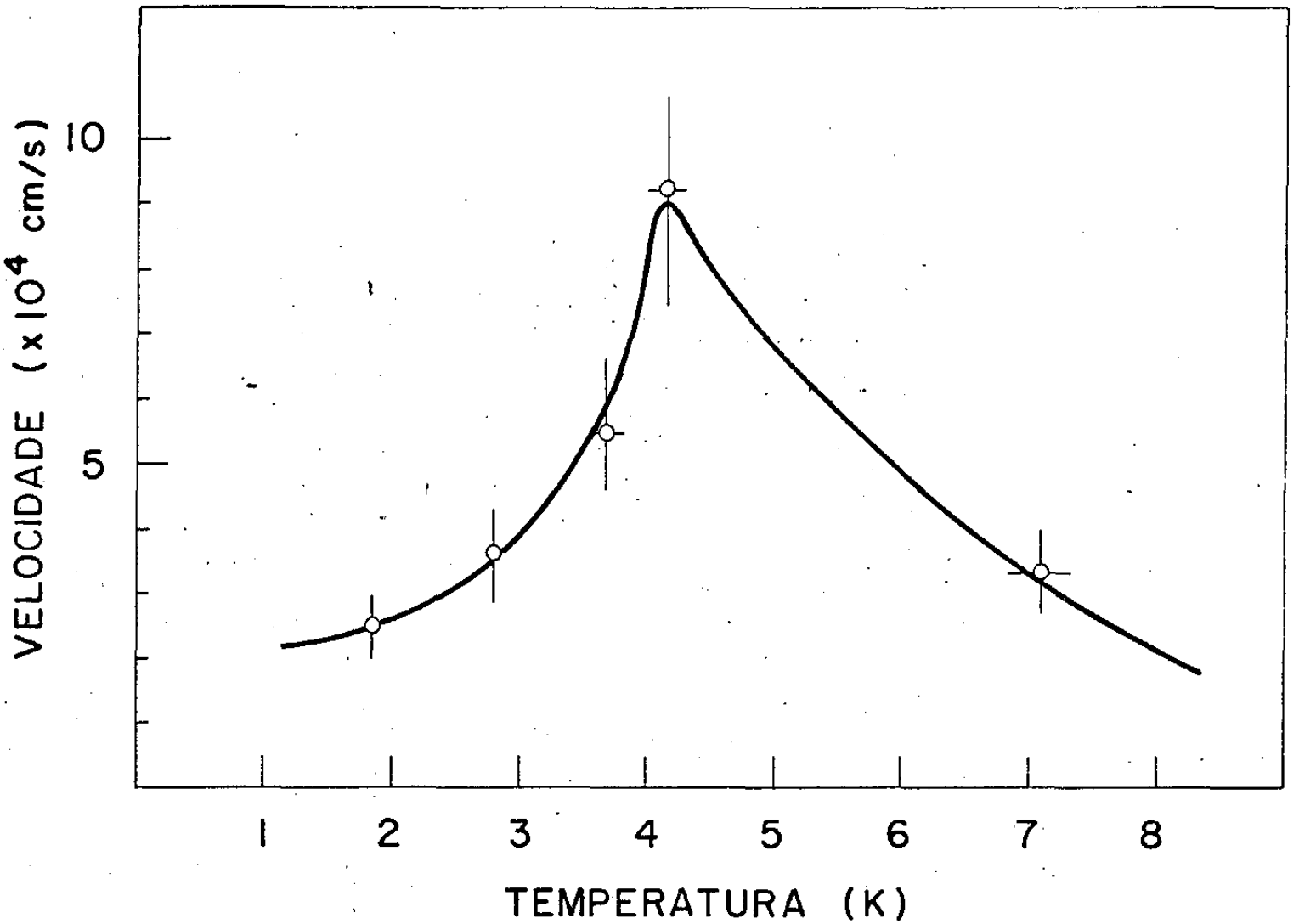


FIG. VI - 5

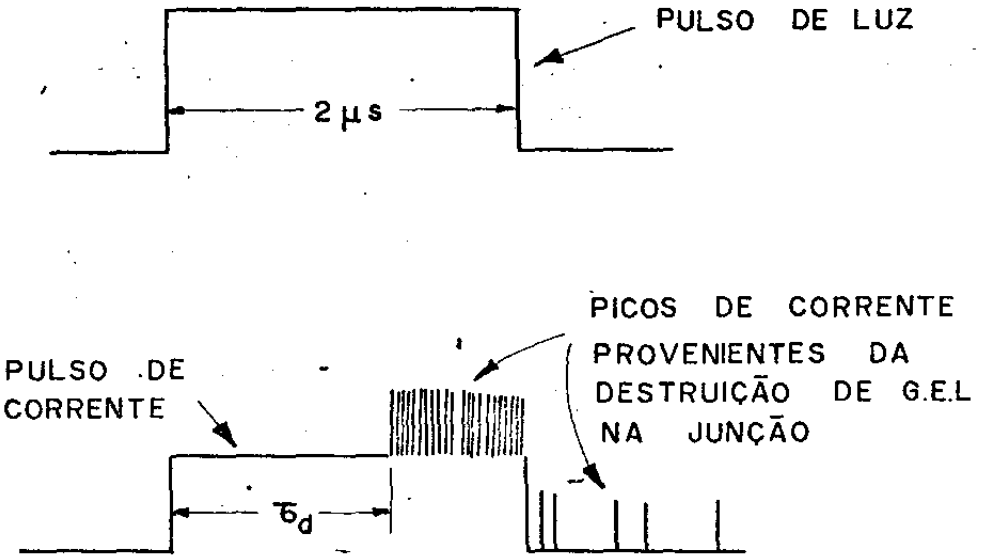

PULSO DE LUZ
2 μs
PICOS DE CORRENTE
PROVENIENTES DA
DESTRUIÇÃO DE G.E.L
NA JUNÇÃO
PULSO DE
CORRENTE
τ_d

FIG. VI - 6