

LÍQUIDO DE "ELETRON- BURACO" EM GAS

REINALDO A. MURIBECA

PROF. DR. ELIERMES ARRAES DE MENESES

-ORIENTADOR-

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVER
SIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, CO-
MO PARTE DOS REQUISITOS PARA OB-
TENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FISI
CA.

maio, 1980

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

Em memória de
Gilvan Marinho Muribeca
meu pai,
Amigo ausente.

A minha mãe,

ã Waldise,

ao Lourival Neto

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eliermes Arraes de Meneses pela dedicada orientação e pelo estímulo durante todo o desenrolar deste trabalho.

Ao professor Roberto Luzzi pelas constantes observações quanto ao aspecto teórico deste trabalho.

Ao Grupo de Ótica, em especial ao professor Jorge Nicola, pela fundamental assistência prestada.

Ao Antônio Jorge Ferreira Mendes e a todo pessoal técnico que de maneira eficaz contribuíram nas medidas experimentais deste trabalho.

Ao Orlando Seigi Nakano pela grande ajuda prestada na efetuação dos cálculos computacionais.

Ao colega e amigo Antônio Carlos Buriti da Costa pela colaboração constante.

Ao Palmeira do PSD (Pronto Socorro Datilográfico).

A todos aqueles que, de uma forma ou outra, participaram e contribuíram.

Finalmente, à Waldise pelo incentivo, compreensão e carinho durante todo o tempo dedicado a este trabalho.

Obrigado.

Campinas, maio de 1980.

R E S U M O

Foram feitas medidas de fotoluminescência em regime de alto nível de excitação ótica e baixas temperaturas (< 10 K) . O objetivo deste trabalho foi explicar o aparecimento de uma banda larga que domina o espectro quando se passa de baixo para alto nível de excitação. A intensidade desta banda depende fortemente da excitação. Quando se eleva a temperatura de 2 K até 10 K a tendência é recuperar-se o espectro com baixo nível de excitação (linhas discretas). A posição daquela nova banda independe da excitação, isto é, permanece constante. A interpretação mais coerente foi de que esta banda é proveniente da recombinação de um líquido de elétrons e buracos, processo já evidenciado em alguns semicondutores (Si, Ge, GaP, etc). Um ajuste de curvas experimental e teórica foi feito e extraímos alguns parâmetros do líquido de elétrons e buracos: concentração de portadores n , energia de "gap" renormalizada E_g^r , níveis de Fermi ϵ_F^e e ϵ_F^h , potencial químico μ e energia de condensação ϕ .

ABSTRACT

Photoluminescence measurements have been performed under high excitation levels and low temperatures ($\leq 10\text{K}$) condition.

This work aims to explain the appearance of a broad band which dominates the spectrum, upon passing from a low into a high excitation level. Its intensity is highly dependent of the excitation. When temperature is rised from 2 K up to 10 K the trend is to recover the low excitation level spectrum (discrete), the position of the band being independent of the excitation, e.g., remains constant. The interpretation assumed is the one that considers this band originated from the recombination of a electron-hole drop (EHD), as observed in other semiconductors (Si, Ge, GaP, etc.). The best fitting has been made and allows the obtainance of some characteristic EHD parameters: carriers concentration, renormalized gap energy, Fermi levels, chemical potential and condensation energy.

INDICE

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

- I.1 - O fenômeno da luminescência em semicondutores.....7
- I.2 - Transições em semicondutores com alto nível de
excitação ótica.....10

CAPITULO II - ARRANJO EXPERIMENTAL

- II.1 - Introdução.....15
- II.2 - Descrição.....15
- II.3 - Controle da temperatura.....17

CAPITULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

- III.1 - Introdução.....19
- III.2 - Descrição dos resultados.....20
- III.3 - Discussão dos resultados.....22

INDICE DE FIGURAS32

REFERÊNCIAS.....47

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - O fenômeno da luminescência em semicondutores

Em estado de excitação, observa-se nos semicondutores a emissão de radiação eletromagnética (fótons) ou luminescência. A excitação é um elemento básico à emissão da luminescência, e pode ser produzida por diferentes meios. Para a obtenção da fotoluminescência, a radiação de emissão é causada pela energia absorvida da luz. A luminescência originada na amostra, por bombardeamento de elétrons, é chamada de luminescência catódica ou catodoluminescência. Também podemos observar luminescência ao excitarmos a amostra com raios-X, raios-gama, prótons, partículas α e β , o que caracteriza a radioluminescência. A excitação pode ocorrer pela ação de um campo elétrico, o que define a eletroluminescência. Por processos químicos e biológicos, teremos a quimiluminescência e bioluminescência respectivamente.

S.I. Vavilov (1) definiu a luminescência como um excesso da radiação térmica do corpo, quando esta radiação excessiva tem duração finita, que supera consideravelmente o período das oscilações luminosas. De acordo com esta definição, podemos diferenciar a luminescência da radiação térmica de equilíbrio, classificando-a como radiação de não equilíbrio.

O fenômeno da emissão envolve transições entre estados eletrônicos, o que caracteriza a substância luminescente, e a radiação tem características de intensidade, composição espectral, polarização, coerência e duração da luminescência residual. Este último caracter distingue a luminescência, de todos os outros tipos de radiação de não equilíbrio ou forçada.

Na luminescência, independentemente do tipo de excitação, os atos de absorção e de emissão estão separados por processos in-

intermediários, que dão lugar a existência prolongada da luminescência, mesmo sendo desligada a fonte de excitação.

Nos semicondutores se distinguem três tipos de fotoluminescência, que são: monomolecular, metaestável e de recombinação.

Tanto a radiação monomolecular como a metaestável de corpos sólidos ocorrem, quando a absorção e a radiação da luz tem lugar em centros de impurezas.

Na radiação de recombinação (R.R.) dos semicondutores, o elétron se recombina com um buraco diretamente ou por centro de recombinação. O mecanismo físico da R.R. é conceitualmente bastante simples (2): Uma fonte qualquer cede energia a uma partícula que se torna excitada, para posteriormente retomar o seu estado inicial, emitindo o excesso de energia em forma de radiação eletromagnética (fóton).

Quando um semicondutor absorve um quantum de energia (fóton), os elétrons da banda de valência, adquirem energia suficiente, maior ou igual a energia do "gap", transitam para banda de condução. Esta absorção recebe o nome de absorção intrínseca da luz pelo semicondutor, que pode produzir transições óticas diretas, quando o vetor de onda \vec{k} do elétron na banda de valência coincide com o vetor de onda \vec{k}' da banda de condução ($\vec{k}' = \vec{k}$), ou transições indiretas, quando não se cumpre esta condição ou seja $\vec{k} \neq \vec{k}'$.

Para obtenção da fotoluminescência em um sólido semicondutor monocristalino devemos distinguir os seguintes processos:

- a) A luz excitante é absorvida pelo semicondutor - criando um par elétron-buraco. A energia da luz excitante (fóton) deve ser maior ou igual a energia do "gap". Após a excitação, os pares criados por este processo se distribuem inhomogêneamente - nos níveis energéticos das bandas, onde tal dis -

tribuição é diferente daquela no equilíbrio térmico.

- b) Com energia, as vezes bem maior que a energia do "gap", os portadores excitados termalizam-se rapidamente, entre 10^{-10} e 10^{-12} seg, com a rede cristalina, as vezes por emissão de fonons, até que os elétrons atinjam o mínimo da banda de condução e os buracos o máximo da banda de valência. Após este processo de termalização, o par elétron-buraco se recombina, emitindo radiativamente, toda, ou parcialmente boa parte, da diferença de energia - entre os estados por eles ocupados. Quando o semiconductor apresenta níveis de impurezas, o elétron ou buraco pode ser capturado por eles e desta forma a energia de emissão do fóton é menor do que o resultante da transição no semiconductor puro.
- c) Na emissão, os fótons escapam do cristal e normalmente a energia destes estão numa faixa onde a absorção do material varia bruscamente. Existe a possibilidade do fóton emitido sofrer o fenômeno da auto-absorção e por esta razão a radiação de emissão escapa do cristal nas proximidades da região iluminada.

O fenômeno da luminescência não só ocorre em semicondutores, existe uma grande variedade de matérias luminescentes em todas as fases da matéria (sólido, líquido e gás) mas, poucos apresentam boa eficiência para o estudo de tal fenômeno. Os fósforos - são os materiais luminescentes mais conhecidos e muito utilizados em lâmpadas fluorescentes. O estudo da luminescência e dos materiais luminescentes tem se desenvolvido muito a partir dos anos

50.

Atualmente é grande a aplicação de materiais luminescentes em dispositivos de emissão de luminescência estimulada. Os sólidos semicondutores são os mais recentemente usados em dispositivos tais como led's e lasers.

I.2 - Transições em semicondutores com alto nível de excitação ótica

Vimos que a excitação ótica é fundamental ao fenómeno da fotoluminescência. Para se produzir uma alta concentração de portadores de carga, tanto em semicondutores de gap direto ou indireto, deve-se aumentar a intensidade excitação ótica. Em regime de baixo nível de excitação a forma da emissão apresenta características de recombinação entre níveis discretos de energia. Neste caso podemos distinguir várias linhas, oriundas das recombinações de portadores, que são conhecidas como transições radiativas em semicondutores. As principais transições conhecidas são:

- 1 - Exciton livre ou ligado (3,4)
- 2 - Molécula excitônica (5)
- 3 - Portadores livres (transição direta) (6)
- 4 - Portadores livres em transição indireta (participação de fonons)
- 5 - Pares doador-aceitador (7)
- 6 - Através de transição entre uma banda e um nível de impureza (8,9,10)

Com alto nível de excitação ótica os espectros de emissão apresentam grandes modificações, em relação aos observados em semicondutores com baixo nível de excitação. Neste regime, além

de se perder a individualidade das linhas excitônicas e de impurezas, dando lugar a uma nova banda, temos ainda uma redução na largura de energia do gap, devido as interações coulombianas dos portadores criados, e um alargamento na nova banda de emissão, em parte devido a interação elétron-fonon (11).

Sabemos que nos semicondutores os elétrons e buracos, em situação de não equilíbrio, são ligados em forma de excitons, a baixas temperaturas, por interações coulombianas entre eles. Uma alta concentração provoca interações entre os excitons e isto torna viável a formação de substâncias coletivas.

A molécula excitônica é o tipo mais simples de substância coletiva, constituída de dois elétrons e dois buracos (biexciton). A possibilidade da formação de moléculas excitônicas foi mostrada por Lampert (12) mas, houve ressalva em princípio, quanto as dificuldades em se calcular a energia de ligação do biexciton. Sem dúvida, a maior semelhança que se teria era com a molécula do hidrogênio mas, em contraste a molécula excitônica consiste de quatro partículas leves.

Uma outra possibilidade, consiste na formação de uma fase condensada de portadores em não equilíbrio. No caso de predominar a repulsão entre os excitons, a pequenas distâncias, surge a possibilidade da formação de uma fase condensada de baixa densidade, na qual permanece a interação de ligação entre os elétrons e buracos. Tal fase consistiria de excitons, ligados por atrações de Van der Waals. De acordo com Moskalenko (13) esta fase teria propriedades de condensação de Bose-Einstein, como se o exciton possuísse spin inteiro. Se na fase condensada predominam as interações coletivas, a sobrevivência dos excitons, como quasi-partículas, é duvidosa. Keldysh (14) em 1968 previu a ocorrência de uma fase líquida, em semicondutores submetidos a alto nível de excita-

ção, como consequência da condensação de excitons livres, dando origem a formação de gotículas de elétron-buraco. Keldysh fez sua previsão, levando em consideração que um gás de excitons sob concentração crescente deve ter um comportamento semelhante ao de um gás sob pressão crescente. Consequentemente a uma determinada concentração crítica, dependendo da temperatura, deve haver uma transição de fase do tipo gás-líquido.

Um ponto de vista importante foi assumido por Asnin e outros (15), no qual as moléculas excitônicas são formadas em baixas concentrações de excitons, enquanto a fase condensada só é possível em altas concentrações. Mesmo em fase condensada, devido a pequena energia de dissociação do exciton, os portadores dentro do condensado poderiam se mover quase livremente e desta forma a fase líquida seria de natureza metálica (16). Ainda que a fase condensada tenha condutividade metálica, a uma não muito alta concentração de portadores em não equilíbrio, permanece a interação de ligação entre elétron e buraco.

Todas as substâncias coletivas consistem de elétrons e buracos em não equilíbrio, entretanto uma específica radiação é emitida quando um elétron recombina-se com um buraco. As investigações das radiações de recombinações dão informações a respeito das propriedades das substâncias coletivas de portadores em não equilíbrio. Até bem pouco tempo todas investigações feitas, com relação a as substâncias coletivas, foram realizadas com o Ge e o Si. Um ponto importante é o fato de que a fase condensada é constituída de gotas de elétron-buraco que aparecem em regime de alto nível de excitação e baixas temperaturas. Foram muitas as investigações realizadas com o Ge e o Si (17-23), em que resultou na comprovação da nova fase condensada prevista por Keldysh (14). Atualmente muitas investigações já foram feitas com relação a radiação de recombinação

em outros semicondutores que não o Ge e o Si, em regime de alto nível de excitação e baixa temperatura mas, poucas foram as evidências de ocorrência da nova fase condensada. Recentemente H. Maaref e outros (24) obtiveram resultados convincentes para o GaP. Os semicondutores com gap direto, principalmente, compostos III-V e II-VI, sujeitos a alto nível de excitação, também tem sido assunto de muitas pesquisas. Uma característica geral, nestes materiais investigados, é o aparecimento de uma nova banda nos seus espectros de emissão, a qual não é observada com excitação convencional (baixo nível de excitação). Benoit e outros (25), utilizando amostras de Cds, foram os primeiros a observarem esta banda em $- 2,527$ ev, a qual denominaram P. Segundo o modelo, proposto por estes autores, esta banda é devida a colisão entre dois excitons livres, onde um deles é aniquilado com emissão de um fônon, enquanto o outro é ionizado em um par de elétron-buraco, respectivamente, na banda de condução e de valência.

Para intensidades de excitações intermediárias, são observadas, em amostras de Cds, mais duas bandas de emissão, uma em $- 2,545$ ev, denominadas M (26) e outra em $- 2,535$ ev, denominada P_M (27). Sendo a banda M atribuída a molécula excitônica e a P_M a uma colisão entre elas.

Fazendo analogia com semicondutores dopados, que apresentam uma redução do gap de energia (28,29), Menezes e Luzzi (30) propõem um modelo para explicar as observações experimentais de fotoluminescência, em Cds, a altos níveis de excitação. Este modelo leva em conta as interações coletivas entre os portadores fotoinjectados e consegue explicar o aparecimento da banda P, bem como o seu deslocamento para regiões de baixa energia. Com relação ao alargamento do espectro na região de baixa energia, Ramos e Luzzi (31,11) fazem uma extensão do modelo anterior, incluindo a interação elétron-

fonon. Lysenko e outros (32) interpretam os espectros de fotoluminescência e de ganho em CdS, fazendo analogia com gotas metálicas de elétrons e buracos em Ge e Si. Por outro lado, Motisuko (33) realizando medidas de transmissão e fotoluminescência, em CdS, em regime de alto nível de excitação ótica e baixas temperaturas observou que os espectros de fotoluminescência apresentavam características, que são foram possíveis explicar admitindo a existência de um plasma condensado de elétrons e buracos. Recentemente a interpretação dada, por Baltrameyunas e Kuokshtis (34), ao espectro da fotoluminescência do ZnTe, em regime de alto nível de excitação e baixa temperatura, foi a de ocorrência de fase condensada (líquido) de elétrons e buracos.

Explorando-se um modelo teórico, para a forma da linha da radiação de recombinação, pode-se extrair valores de parâmetros que caracterizam a fase de líquido de elétron-buraco nos semicondutores. Usando um modelo simples (35), G.A. Thomas e outros (36,37) determinaram a concentração de portadores, para o caso do Ge, em $2,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, para uma temperatura de 1,08 K. R.B. Hammond e outros (38) obtiveram para o Si em 4,2 K uma concentração de $3,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. No GaP (24) o valor encontrado foi de $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ em 4,2°K e no ZnTe (34) $2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

CAPÍTULO II - ARRANJO EXPERIMENTAL

II.1 - Introdução

No presente trabalho, todos os espectros foram obtidos utilizando-se um sistema básico para fotoluminescência (39). Tais espectros foram obtidos a baixas temperaturas com a amostra imersa - em He líquido, assim como imersa em vapor de He. No sistema de baixa temperatura o He líquido foi bombeado a medida que se tornava necessário conseguir temperaturas inferiores a 4,2 K.

O arranjo experimental sofreu modificação no que diz respeito a fonte de excitação ótica utilizada, quando efetuadas medidas em baixo ou alto nível de excitação. A figura 1 apresenta o tipo arranjo utilizado, para as medidas de fotoluminescência, o qual descrevemos a seguir.

II.2 - Descrição

Nas medidas de alto nível de excitação ótica utilizamos um Laser de Nitrogênio pulsado, operando na região do ultravioleta. Este laser é o modelo C950 da Everett Research Laboratory com duração de pulso de dez nano segundos (10^{-9} s), operando em comprimento de onda de 3371Å , para uma potência de saída, do feixe em 100 KW por pulso.

O feixe de luz proveniente do laser de N_2 , apresenta-se em forma retangular de aproximadamente 0.32 cm x 5,1 cm. O feixe reflete nas superfícies do jogo de espelhos, que modifica sua direção posicionando-o de melhor maneira para incidir na amostra, conforme - mostra a figura 2.

A introdução da lente de focalização, serviu para me-

lhorar a incidência do feixe na amostra, possibilitando assim um melhor sinal de emissão oriundo da amostra.

O filtro utilizado na frente do criostato serviu para eliminar os comprimentos de onda espúrios, haja visto a não coerência da luz emitida pelo laser de N_2 pulsado.

A amostra contida no criostato, ficava imersa em He- $l\bar{i}$ quido (4,2 K) e um sistema de vácuo diretamente ligado a câmara da amostra possibilitava, quando acionado, mantermos o banho na temperatura de 2,0 K, o que corresponde ao He no estado super-fluído. A depender do fluxo de bombeamento obtínhamos temperaturas inferiores a 2,0 K.

Devenos ressaltar, que medidas foram feitas em temperaturas superiores a 4,2 K e para tal, ajustamos a entrada, do He- $l\bar{i}$ quido na câmara que contém a amostra, com a saída via bombeamento. Neste tipo de operação, quando o fluxo de saída tornava-se grande, o resfriamento na amostra era provocado por um fluxo de vapor de He, que obviamente apresentava temperaturas maiores do que 4,2 K.

A lente colimadora colocada na frente do monocromador, serve para ajuste do feixe de emissão melhorando desta forma a entrada do sinal. Após a análise do monocromador Spex de 0,75 cm, a luz incidia no fotocátodo de uma fotomultiplicadora RCA. Este tipo de fotomultiplicadora, como fotocátodo de GaAs e resposta de largo alcance, apresenta a vantagem de ser resfriada com água, permitindo assim uma queda razoável do ruído térmico que normalmente ocorre em fotomultiplicadora.

Um eletrômetro 610 C da Keithly Instruments com boa sensibilidade, permitia um ajustamento do sinal recebido com a escala do registrador, possibilitando desta forma, quando varrido o espectro, verificar se em algum ponto haveria uma sobrecarga do sinal. Usamos como registrador o modelo 7100 B da Hewlett-Packard para obtermos o levantamento do espectro.

Como foi dito na introdução deste capítulo, fizemos medidas como alto e baixo nível de excitação ótica. Nas medidas de alto nível de excitação variamos a intensidade do feixe do laser de N_2 , usando vários filtros na frente do mesmo afim de verificarmos mudanças no comportamento do espectro com a variação da intensidade de excitação.

Das medidas com baixo nível de excitação ótica, poucas foram as variações no arranjo experimental esquematizado na fig. 1. A principal mudança foi com relação a fonte de excitação pois, passamos a utilizar um Laser de Argônio com comprimento de onda em $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ e com potência de 15 mW. Na frente do laser colocamos um prisma com a finalidade de difratar os fótons com energia diferente da energia de emissão estimulada, oriundos da luminescência da descarga gasosa no tubo do laser. Tomamos esta precaução por causa da alta sensibilidade dos instrumentos de detecção pois, poderia haver a possibilidade de presença de tais linhas nos espectros desejados.

Um espelho plano foi usado para direcionar o feixe na posição da lente focalizadora que teve a mesma finalidade que no caso do uso do laser de N_2 .

Como nas nossas medidas trabalhamos com comprimentos de onda na faixa do ultravioleta foi necessário a utilização de componentes óticos que minimizasse os efeitos de absorção. Desta forma usamos janelas e lentes de quartzo com esta finalidade.

11.3 - Controle da temperatura

Afim de controlar a temperatura do banho na amostra usamos com termômetro um resistor de carvão, que ficava preso ao suporte da amostra, com 100 Ω na temperatura ambiente e 1/8 Watt, o qual foi calibrada por intermédio de uma tabela da pressão de vapor de

He^4 x temperatura (40). A resistência acusava o valor de 1040Ω quando na temperatura do He-líquido e em $1,8\text{ K}$ acusava 5500Ω .

O esquema da figura 3, mostra como medimos a temperatura do banho em função da resistência. Usamos tal esquema pelo simples fato de que medidas diretas da resistência, com uso de ohmímetro, acarreta problemas com relação a corrente fornecida por ele, fazendo com que a resistência sofra um aquecimento, provocando assim um erro na temperatura, o que notoriamente daria um resultado diferente da temperatura do banho na amostra.

Fizemos medidas A.C. com pequena tensão de entrada - pois, não é favorável medidas D.C. da resistência com limitação da corrente pois, devido a efeitos termoelétricos obteríamos valores diferentes para diferentes polaridades. No esquema da fig. 3 podemos ver que a fonte de alimentação foi extraída do amplificador "lock-in" cuja amplitude é cerca de 5 mv . A potência dissipada pelo termômetro é muito baixa e não acarreta nenhum problema quanto a precisão da medida.

A medida da temperatura é lida, através do equilíbrio na ponte (ver fig. 3), no resistor variável e com o uso da tabela - obteremos o valor da temperatura.

Usamos resistores de 1K por questão de conveniência - (41), pois estes já foram usados para mesma finalidade com boa segurança.

CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

III.1 - Introdução

Os nossos resultados experimentais foram obtidos a partir da fotoluminescência em amostra de "Sulfeto de Gálio" (GaS). Esta amostra, um semicondutor composto, é constituída de elementos dos grupos III e VI do sistema periódico de Mendelēev. Os semicondutores compostos destes grupos, tais como GaS, GaSe, GaTe, cristalizam-se em camadas fracamente ligadas entre si. Cada camada é formada por uma pilha de quatro planos ou subcamadas na sequência de Anion-Gálio -Gálio-Anion. Acredita-se que a ligação das quádruplas camadas entre si, seja do tipo Van der Waals, ainda que no interior das camadas a ligação seja predominantemente covalente.

Em nossas medidas usamos uma amostra de GaS não intencionalmente dopada. O cristal foi clivado perpendicularmente ao seu eixo C. Este cristal, o GaS, é um semicondutor de "gap" indireto.

O objetivo das nossas medidas foi o de investigar a radiação de recombinação do GaS, submetido a alto nível de excitação ótica e baixa temperatura, comparativamente a observada em regime de baixo nível e baixa temperatura. Neste regime, de baixo nível, as características da emissão são de linhas discretas. Contudo, ao submeter o cristal a alto nível de excitação, vemos desaparecer as linhas discretas surgindo, no lugar, uma única banda de emissão, dominando todo o espectro.

Fizemos várias medidas, em regime de alto nível de excitação, variando a intensidade da luz excitante para uma temperatura fixa. Com estas variações não presenciemos mudanças apreciã

veis na forma da nova banda de emissão. Além das variações na intensidade, fizemos variações na temperatura da amostra e desta feita mantivemos fixa a intensidade de excitação. Neste caso, observamos mudanças na forma do espectro à medida que aumentávamos a temperatura e a nova banda já não mantinha a mesma forma dominante, reaparecendo linhas discretas como se voltássemos ao regime de baixa intensidade de excitação.

Diante das observações feitas, acreditamos que a nova banda larga seja devido a recombinação de elétrons e buracos em uma fase líquida. Usando um modelo teórico que descreve a forma da banda, desse tipo de recombinação, extraímos valores de parâmetros que caracterizam a nova fase.

III.2 - Descrição dos Resultados

O espectro da fotoluminescência do GaS em regime de baixo nível de excitação e baixa temperatura (1,9K) foi obtido com uma fraca luz (15 mW, 3600 Å), proveniente de um laser de argônio. O espectro é constituído de um número de diferentes linhas oriundas da recombinação de elétrons e buracos em estados discretos de energia. A figura 4 mostra o espectro obtido naquelas condições e de acordo com a literatura existente podemos identificar as linhas A_1 , A_2 , A_3 e A_4 . A linha A_1 do espectro é atribuída a recombinação de exciton livre (42). As linhas A_2 , A_3 e A_4 correspondem a transições entre pares distantes de doador-aceitador e suas réplicas de fonons (43) respectivamente. Neste último caso admite-se que os estados doador-aceitador são produzidos por defeitos estruturais intrínsecos do semiconductor.

Na verdade o espectro da figura 4 serviu como dado comparativo nas nossas investigações da radiação de recombinação em

alta concentração de portadores.

Para obtenção dos espectros de fotoluminescência do GaS em regime de alto nível de excitação ótica passamos a usar, como luz excitante, o intenso feixe de um laser de N_2 , já referido no capítulo anterior, com potência de 100 kW (3371 Å) por pulso. Por outro lado, considerando-se as perdas existentes por motivos de absorção e da própria largura do feixe (ver figura 2), estimamos em 50 kW a potência do feixe que ilumina $0,05 \text{ cm}^2$ da amostra. Consequentemente a intensidade de excitação máxima I_0 é da ordem de 10^7 W/cm^2 por pulso.

Quando passamos ao regime de alta excitação ótica e baixa temperatura, observamos comparativamente uma forte mudança no comportamento do espectro onde as diferentes linhas, antes existentes, desapareceram dando lugar a uma nova banda larga que domina todo o espectro. Diante do observado fizemos variações em I_0 , com o uso de filtros de densidade neutra, tentando com isto verificar mudanças no comportamento do espectro. A figura 5 mostra um conjunto de espectros obtidos, efetuando-se variações em I_0 e mantendo-se a temperatura fixa em 1,9 K. Nesta figura também está presente o espectro de baixa intensidade, onde podemos observar a forte mudança quando passamos deste para o regime de alta intensidade. Com relação as variações em I_0 praticamente não se observa mudanças na forma e posição da banda a não ser com relação a intensidade da emissão que cresce fortemente com o aumento da intensidade de excitação. Na figura 6 temos o gráfico da "posição do pico versus intensidade de excitação" onde podemos observar que praticamente não houve modificação na posição do pico com as variações em I_0 .

Obtivemos vários espectros entre as temperaturas de 1,9 e 10 K mantendo-se em $0,18 I_0$ a intensidade de excitação. Com es-

tas medidas, como mostra a figura 7, podemos verificar que a banda larga tende a desaparecer, a medida que aumentamos a temperatura, e vemos o resurgimento de linhas discretas, nos levando a pensar que o espectro tende a recuperar as linhas existentes no espectro da figura 4. Esta ocorrência é mais acentuada em torno de 9 K.

III.3 - Discussão dos Resultados

Com efeito nos resultados experimentais, descritos na parte anterior, fizemos nossas observações e enumeramos os seguintes fatos:

- 1) A banda larga, no espectro da radiação de recombinação do GaS, aparece em regime de alto nível de excitação ótica e baixa temperatura.
- 2) As variações na intensidade de excitação não modifica a forma do espectro, para uma mesma temperatura. Apenas a intensidade cresce com a excitação.
- 3) Aumentando-se a intensidade de excitação não verifica-se deslocamento na posição do pico da banda larga. Se o pico, na banda de emissão, fosse produzido por centro de impurezas, provavelmente ocorreria um deslocamento do mesmo para a região de mais baixa ou mais alta energia, dependendo do processo envolvido.
- 4) Aumentando-se a temperatura e mantendo-se fixa a concentração de portadores, volta a existir linhas discretas no espectro de emissão do GaS.
- 5) A mudança brusca na forma do espectro de baixo para alto nível de excitação e a constância na forma e

posição da banda de emissão neste último regime, nos leva a pensar numa transição de um tipo de fenômeno (fase) para outro.

Baseando-se nestes fatos e comparando-se com as investigações feitas, das radiações de emissão em alto nível de excitação e baixa temperatura, em Si (38), Ge (36, 37), e mais recentemente GaP e ZnTe (24, 34) interpretamos a nova banda larga como a radiação de recombinação de líquido de "elêtron-buraco" no GaS. Sem dúvida, os argumentos enumerados acima, comparativamente, favorecem a nossa interpretação e além do mais a dependência com a temperatura (fatos 4 e 5) nos leva a acreditar na existência de uma temperatura crítica para a transição de fase gás-líquido prevista por Keldysh (14).

Sabemos que o comportamento da banda de luminescência observada, pode ser explicado por meio de um modelo para emissão de um plasma, fortemente degenerado de "elêtron-buraco" que se condensou em gotículas de "elêtron-buraco". O nosso propósito agora, é o de usar um simples modelo para a forma da linha, afim de obtermos valores de parâmetros, tais como densidade de portadores, energia de condensação, energia de Fermi, potencial químico etc, os quais caracterizam o líquido de "elêtron-buraco" no GaS.

Sendo o GaS um semiconductor de gap indireto, sua radiação de recombinação é acompanhada pela emissão de fonons. Não sabemos quais, e quantos fonons participam do processo de recombinação mas, sabemos que um determinado número de fonons é dominante em tal processo e discutiremos isto mais à frente com a discussão dos cálculos. Para esta discussão escolhemos um espectro experimental que ilustra os principais fatores da luminescência

condensada. A escolha pode ser arbitrária, haja visto os fatos 2 e 3 das nossas observações, daí escolhemos o espectro mostrado na figura 8 com $0,18 I_0$ e $1,9 K$. Com a mesma intensidade de excitação mostramos as variações da temperatura (ver figura 7).

Para o cálculo teórico da linha predominante no espectro da radiação de recombinação de elétrons e buracos na fase líquida, seguiremos alguns conceitos básicos esquematizados na figura 9 (35). Nesta figura temos um esquema de bandas, o qual denota um deslocamento entre as bandas de valência e condução no espaço-K. Neste modelo, já em regime de alta densidade de portadores, a largura de energia E_g' do gap é menor do que a largura de energia E_g do gap normal do semiconductor indireto. Isto ocorre, por causa das fortes interações Coulombianas entre os portadores. Os níveis energéticos das bandas são completados até os quasi níveis de Fermi ϵ_F^e e ϵ_F^h de elétrons e buracos respectivamente. Os níveis de Fermi são determinados pela densidade de portadores e por uma fraca dependência com a temperatura em segunda ordem. Seguindo o diagrama da figura 9 um elétron com energia ϵ_e recombina-se com um buraco de energia ϵ_h com emissão de um fonon e um fóton de energias $\hbar\omega_{ph}$ e $h\nu$ respectivamente. De acordo com este mesmo diagrama a energia $h\nu = E_g' - \hbar\omega_{ph}$ corresponde a mais baixa energia de emissão do fóton, a qual ocorre mediante a recombinação de um elétron com um buraco no extremo das bandas. Por outro lado a mais alta energia ocorre quando o elétron e o buraco recombina-se a partir dos seus quasi níveis de Fermi, ou seja $h\nu = E_g' - \hbar\omega_{ph} + \epsilon_F^e + \epsilon_F^h$. Assim entre a mais baixa e a mais alta energia de emissão do fóton existe um $\Delta h\nu = \epsilon_F^e + \epsilon_F^h = E_F$ que corresponde a largura total da linha no espectro da radiação de recombinação de elétrons e buracos na fase líquida.

Como ocorre em Si (38), Ge (36, 37) e GaP (24) a banda de

vido a fase líquida de elétrons e buracos é formada pela superposição das linhas correspondentes a cada fonon que participa do processo de recombinação. Na verdade, esta fase se condensa a partir dos excitons e como, por exemplo, no Si temos linhas de excitons correspondentes a fonons LO e TO era de se esperar que tivéssemos fase líquida correspondentes àqueles fonons. Isto acontece, e só não temos duas bandas devido a problemas de resolução. Na prática aquela banda única é na verdade a superposição de duas. No GaP a banda única é a superposição dos três fonons (TA, LA e TO) assistindo a recombinação do líquido de "eletron-buraco". Em vista disto, no modelo teórico, a forma da linha da radiação de recombinação de elétrons e buracos em fase líquida no GaS, será dada pela contribuição de cada réplica de fonon. Em outras palavras, deveremos calcular uma curva para cada fonon e depois efetuaremos a soma para obtermos a banda única.

Para o cálculo da banda de emissão usaremos a seguinte expressão (38) :

$$I_c(h\nu) = \sum_{i=1}^n I_c^i = \sum_{i=1}^n A^i \int d\epsilon_e d\epsilon_h \rho_e(\epsilon_e) \rho_h(\epsilon_h) f^e(\epsilon_e) f^h(\epsilon_h) \delta(E_g + \epsilon_e + \epsilon_h - \hbar\omega_{ph}^i - h\nu) \quad |1|$$

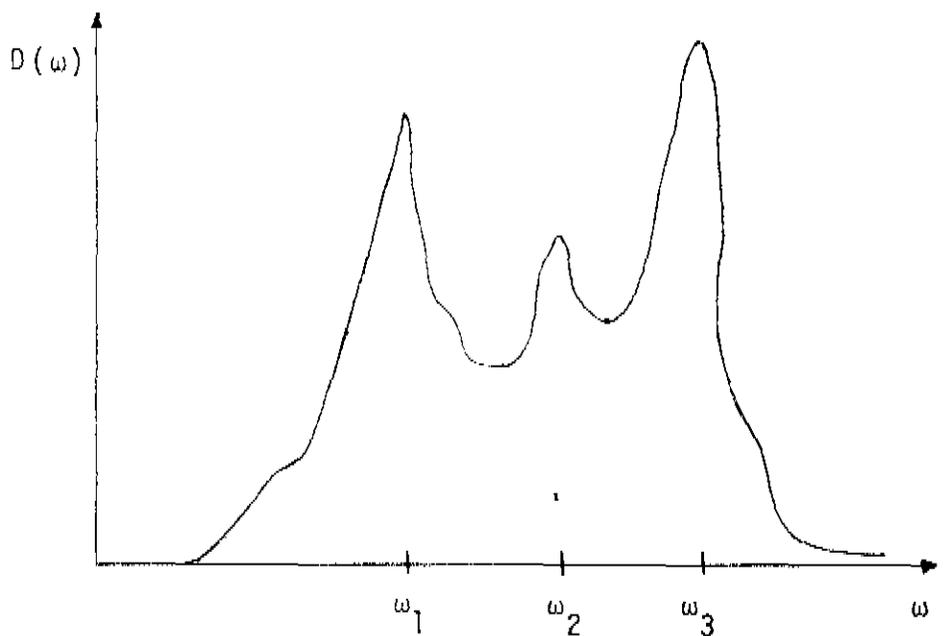
onde $\rho_e(\epsilon_e)$ e $\rho_h(\epsilon_h)$ são as funções densidades de estados de elétrons e buracos respectivamente e as funções f^e e f^h são as distribuições estatísticas. O fator A é uma constante e a somatória é feita para todos os fonons que participam do processo.

Normalmente para se chegar a expressão |1| são feitas as seguintes aproximações, a partir da regra de ouro:

- 1) É desprezada a conservação do momento.
- 2) Embora não haja conservação de energia (estados não estacionários) em primeira aproximação a conservação

é feita através da $\delta(\quad)$.

- 3) Os elementos de matriz (em princípio dependentes do momento) são substituídos por constantes.
- 4) A contribuição dos fonons, isto é, a soma sobre os fonons $\sum_{\vec{q}}$ é substituída por uma densidade contínua $D(\omega)$, $\sum_{\vec{q}} \rightarrow \int d\omega D(\omega)$, fazendo-se a hipótese de que a densidade $D(\omega)$ tem contribuições principais para um conjunto finito de frequências ($\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$), por exemplo, dadas pelos picos na densidade de estados representada abaixo:



Por conveniência nos cálculos, vamos assumir que as bandas tem forma quadrática, e desta forma a densidade de estados varia com $\epsilon^{1/2}$. Assumindo tal dependência, reescreveremos a expressão $|i|$ numa forma mais explícita com:

$$n_e(\epsilon_e) = \epsilon_e^{1/2}$$

$$\rho_h(\epsilon_h) = \epsilon_h^{1/2}$$

Assim:

$$I_c(h\nu) = \sum_{i=1}^n \Lambda^i \int d\epsilon_e d\epsilon_h \sqrt{\epsilon_e} \sqrt{\epsilon_h} \left[\exp\left(\frac{\epsilon_e - \epsilon_F^e}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \left[\exp\left(\frac{\epsilon_h - \epsilon_F^h}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \delta(E_g^i + \epsilon_e^i + \epsilon_h^i - \hbar\omega_{ph}^i - h\nu) \quad |2|$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Sendo, $\hbar\omega_{ph}^i$ igual a energia do fonon que participa do processo de recombinação, podemos integrar [2], com o auxílio da $\delta(\quad)$, em $d\epsilon_h$ e a forma da curva para cada rēplica serā dada pela expressāo:

$$I_c^i(h\nu) = \Lambda^i \int d\epsilon_e \sqrt{\epsilon_e} \sqrt{h\nu - E_g^i - \epsilon_e + \hbar\omega_{ph}^i} \left[\exp\left(\frac{\epsilon_e - \epsilon_F^e}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \left[\exp\left(\frac{h\nu - E_g^i - \epsilon_e + \hbar\omega_{ph}^i - \epsilon_F^h}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad |3|$$

A partir de [3] calcularemos a curva para cada rēplica de fonon e a banda teōrica do espectro de emissāo do GaS serā determinada pela soma, tal como:

$$I_c^{total} = \sum_i I_c^i \quad |4|$$

Para o cālcūlo de [3] e [4], no caso do GaS, sentimos algumas dificuldades com relaēāo ao nūmero e tipo de fonons que participam do processo de emissāo, haja visto a falta de informaēōes para este cristal. Contudo encontramos numa tabela elaborada por Sasaki e outros (44), valores para as energias de fonons na regiāo indireta do GaS. A partir dai, tentamos identificar quais daquelas energias seriam relevantes para o processo de

recombinação estudado. Com esta finalidade usamos um programa computacional para efeito de cálculo da expressão |3|. Antes porêm, fizemos algumas substituições na expressão |3|, afim de facilitar a entrada das informações no programa. Substituímos:

$$X_0 = \frac{e \epsilon_F}{k_B T} \quad |5|$$

$$Y_0 = \frac{e^h \epsilon_F}{k_B T} \quad |6|$$

$$X = \frac{e e}{k_B T} \quad |7|$$

$$Y^i = \frac{h\nu - E_g^i + \hbar\omega_{ph}^i}{k_B T} \quad |8|$$

Derivando em |7| obteremos:

$$d\epsilon_e = k_B T dx \quad |9|$$

Substituindo os termos de |5| a |9| em |3| teremos:

$$I_C^i = A^i (k_B T)^2 \int \frac{\sqrt{X Y^i - X} dx}{\left[e^{(X-X_0)} + 1 \right] \left[e^{(Y^i - Y_0 - X)} + 1 \right]} \quad |10|$$

Calculamos a expressão |10|, com o auxílio do computador, para cada energia do fonon da tabela da referência 44 e verificamos que os fonons com energias 48 ± 2 , 88 ± 2 , e 98 ± 2 meV, são os que atuam no processo de recombinação dentro do intervalo $\Delta h\nu$, entre os limites da banda de emissão do GaS. Na figura 10 temos o espectro teórico obtido com a soma das contribuições das três réplicas de fonons.

$$I(h\nu) = I^1(h\nu) + I^2(h\nu) + I^3(h\nu) \quad |11|$$

Como dado comparativo a figura 11 mostra o caso do GaP (24), onde no processo de recombinação também participam três réplicas de fonons (LA, TA e TO).

Utilizando o espectro experimental da figura 8 fizemos o ajuste das curvas experimental e teórica, onde os valores das energias de fonons foram alterados dentro do erro medido:

$$\hbar\omega_{ph}^1 = 98 \text{ meV}, \quad \hbar\omega_{ph}^2 = 86 \text{ meV} \quad \text{e} \quad \hbar\omega_{ph}^3 = 50 \text{ meV}$$

Com o uso das expressões [10] e [11] o melhor ajuste foi obtido com:

$$E_g^i = 2,51 \text{ eV}, \quad T = 4,2 \text{ K} \quad \text{e} \quad n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

A figura 12 mostra as curvas experimental e teórica ajustadas. A discrepância existente na região de baixas energias pode ser devido a interações elétron-fonon (45, 11) e as aproximações 1) e 2) feitas para se chegar na expressão [1]. Por outro lado, na região de mais alta energia, a saliência na curva teórica é provocada pelo fonon $\hbar\omega_{ph}^3$ que talvez não participe totalmente do processo, devendo existir algum erro na medida de sua energia ou mesmo um outro fonon com energia maior que não consta na tabela da referência 44. A figura 13 mostra o ajuste feito substituindo $\hbar\omega_{ph}^3 = 50 \text{ meV}$ por 60 meV , e o resultado não altera os parâmetros já encontrados ($E_g^i = 2,51 \text{ eV}$, $T = 4,2 \text{ K}$ e $n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). No caso do GaP (ver figura 11) também existe a mesma saliência. A diferença de temperatura entre os espectros teórico e experimental é razoável. A intensa luz excitante do laser de N_2 provoca um aquecimento na superfície iluminada que não é sensibilizada pelo termômetro de resistência pois, existe uma diferença nas posições da resistência e da amostra no suporte

Com o valor encontrado para a densidade condensada, $n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ podemos calcular os valores dos quasi níveis de Fermi de elétrons e buracos mediante as substituições em:

Utilizando o espectro experimental da figura 8 fizemos o ajuste das curvas experimental e teórica, onde os valores das energias de fonons foram alterados dentro do erro medido:

$$\hbar\omega_{ph}^1 = 98 \text{ meV}, \quad \hbar\omega_{ph}^2 = 86 \text{ meV} \quad \text{e} \quad \hbar\omega_{ph}^3 = 50 \text{ meV}$$

Com o uso das expressões |10| e |11| o melhor ajuste foi obtido com:

$$E'_0 = 2,51 \text{ eV}, \quad T = 4,2 \text{ K} \quad \text{e} \quad n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

A figura 12 mostra as curvas experimental e teórica ajustadas. A discrepância existente na região de baixas energias pode ser devido a interações elétron-fonon (45, 11) e as aproximações 1) e 2) feitas para se chegar na expressão |1|. Por outro lado, na região de mais alta energia, a saliência na curva teórica é provocada pelo fonon $\hbar\omega_{ph}^3$ que talvez não participe totalmente do processo, devendo existir algum erro na medida de sua energia ou mesmo um outro fonon com energia maior que não consta na tabela da referência 44. A figura 13 mostra o ajuste feito substituindo $\hbar\omega_{ph}^3 = 50 \text{ meV}$ por 60 meV, e o resultado não altera os parâmetros já encontrados ($E'_0 = 2,51 \text{ eV}$, $T = 4,2 \text{ K}$ e $n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). No caso do GaP (ver figura 11) também existe a mesma saliência. A diferença de temperatura entre os espectros teórico e experimental é razoável. A intensa luz excitante do laser de N_2 provoca um aquecimento na superfície iluminada que não é sensibilizada pelo termômetro de resistência pois, existe uma diferença nas posições da resistência e da amostra no suporte

Com o valor encontrado para a densidade condensada, $n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ podemos calcular os valores dos quasi níveis de Fermi de elétrons e buracos mediante as substituições em:

$$\epsilon_F^e = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (3\pi^2 n)^{2/3} - \frac{\pi^2 m_e^* (k_B T)^2}{6 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \quad |12|$$

$$\epsilon_F^h = \frac{\hbar^2}{2m_h^*} (3\pi^2 n)^{2/3} - \frac{\pi^2 m_h^* (k_B T)^2}{6 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \quad |13|$$

Desprezando-se a dependência com a temperatura e tomando os valores das massas efetivas, m_e^* e m_h^* referentes a densidades de estados de elétrons e buracos, como sendo $5,7 m_e$ e (46) $2,3 m_e$ encontraremos:

$$\epsilon_F^e = 37 \text{ meV}$$

$$\text{e } E_F = \epsilon_F^e + \epsilon_F^h = 129 \text{ meV}$$

$$\epsilon_F^h = 92 \text{ meV}$$

A energia de condensação ϕ é representada espectroscopicamente pela diferença entre a mais baixa energia da linha do exciton livre assistida pelo fonon $\hbar\omega_{ph}^2$ e a mais alta energia (limite) da banda de emissão do líquido de "elêtron-buraco" assistida pelo mesmo fonon. Desta forma:

$$\phi = 2,562 \text{ eV} - 2,553 \text{ eV} = 9 \text{ meV}$$

ou ainda (38)

$$\phi = (E_{ex} - \hbar\omega_{ph}^2) - (\mu - \hbar\omega_{ph}^2)$$

onde $(E_{ex} - \hbar\omega_{ph}^2)$ é a mais baixa energia do exciton assistida pelo fonon $\hbar\omega_{ph}^2$ e μ é o potencial químico dado por:

$$\mu = E_g + E_F = 2,639 \text{ eV}$$

$$\phi = 2,562 \text{ eV} - (2,639 \text{ eV} - 0,086 \text{ eV}) = 9 \text{ meV}$$

Resumindo, os valores que encontramos, para os parâmetros característicos da fase de líquido de "elêtron-buraco" para o GaS são os seguintes:

$$\text{Gap renormalizado: } E'_g = 2,51 \text{ eV}$$

$$\text{Nível de Fermi para elêtron: } \epsilon_F^e = 37 \text{ meV}$$

$$\text{Nível de Fermi para buraco: } \epsilon_F^h = 92 \text{ meV}$$

$$\text{Densidade de portadores: } n = 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Energia de condensação: } \phi = 9,0 \text{ meV}$$

$$\text{Potencial químico: } \mu = 2,639 \text{ eV}$$

A tabela abaixo, mostra uma comparação entre os valores de parâmetros característicos para Ge, Si, GaP e GaS

| | $n(\text{cm}^{-3})$ | $E'_g(\text{eV})$ | $\epsilon_F^e(\text{meV})$ | $\epsilon_F^h(\text{meV})$ | $\phi(\text{meV})$ | $\mu(\text{eV})$ | $T(\text{K})$ |
|----------|-----------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|------------------|---------------|
| Ge (47) | 2×10^{17} | - | - | - | 2,7 | - | 4,2 |
| Si (38) | $3,3 \times 10^{18}$ | 1,066 | - | - | 8,3 | 1,088 | 4,2 |
| GaP (24) | $1,57 \times 10^{19}$ | 2,26 | 24 | 36 | 6 | - | 4,2 |
| GaS | $4,5 \times 10^{20}$ | 2,51 | 37 | 92 | 9 | 2,639 | 4,2 |

Como se pode notar os valores encontrados por nós são perfeitamente coerentes, dentro das características de cada cristal. Acreditamos pois, termos feito um trabalho razoável e de alguma utilidade para a literatura de semicondutores. Por outro lado, esta é a primeira vez que se constata a evidência de fase condensada de elêtrons e buracos em sulfeto de gálio.

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 - Arranjo experimental de uma experiēncia de fotolumi-
nescēncia..... 34

Fig. 2 - Jogo de espelhos usado para modificar a posiçāo do
feixe do laser de N_2 35

Fig. 3 - Esquema do circuito usado para controlar a temperatura
do banho na amostra..... 36

Fig. 4 - Espectro de fotoluminescēncia de GaS em regime de
baixa intensidade de excitaçāo ōtica (laser de argō-
nio) e baixa temperatura (1,9 K)..... 37

Fig. 5 - Conjunto de espectros de fotoluminescēncia de GaS ā
1,9 K com variaçāo na intensidade de excitaçāo ōtica.
Apresentando o espectro da figura 4 e passando para
altas intensidades com um valor mīnimo em $0,04 I_0$ atē
o valor māximo I_0 38

Fig. 6 - Grāfico da "posiçāo do pico versus intensidade de ex-
citaçāo" 39

Fig. 7 - Conjunto de espectros de fotoluminescēncia de GaS com
variaçōes na temperatura, entre 1,9 K e 10 K, mantēn-
do-se em $0,18 I_0$ a intensidade de excitaçāo 40

Fig. 8 - Espectro de fotoluminescēncia de GaS ā temperatura
de 1,9 K e intensidade de excitaçāo $0,18 I_0$ 41

Fig. 9 - Esquema de bandas para descrever o modelo de līquido
de "elētron-buraco" (35) 42

Fig. 10 - Espectro teōrico da luminescēncia de GaS com alta
concentraçāo de portadores, obtido a partir das ex-
pressōes $|10\rangle$ e $|11\rangle$. A curva cheia ē a superposiçāo
das trēs curvas $\hbar\omega_{ph}^1$, $\hbar\omega_{ph}^2$ e $\hbar\omega_{ph}^3$ 43

- Fig. 11 - Curva experimental e teórica ajustada para o caso do GaP (24). A curva teórica (pontilhada) é a superposição das três curvas (LA, TA e TO) 44
- Fig. 12 - Curvas experimental e teórica, ajustada para o caso do GaS 45
- Fig. 13 - Curvas experimental e teórica, ajustada para o caso do GaS com $\hbar\omega_{ph}^3 = 60$ meV 46

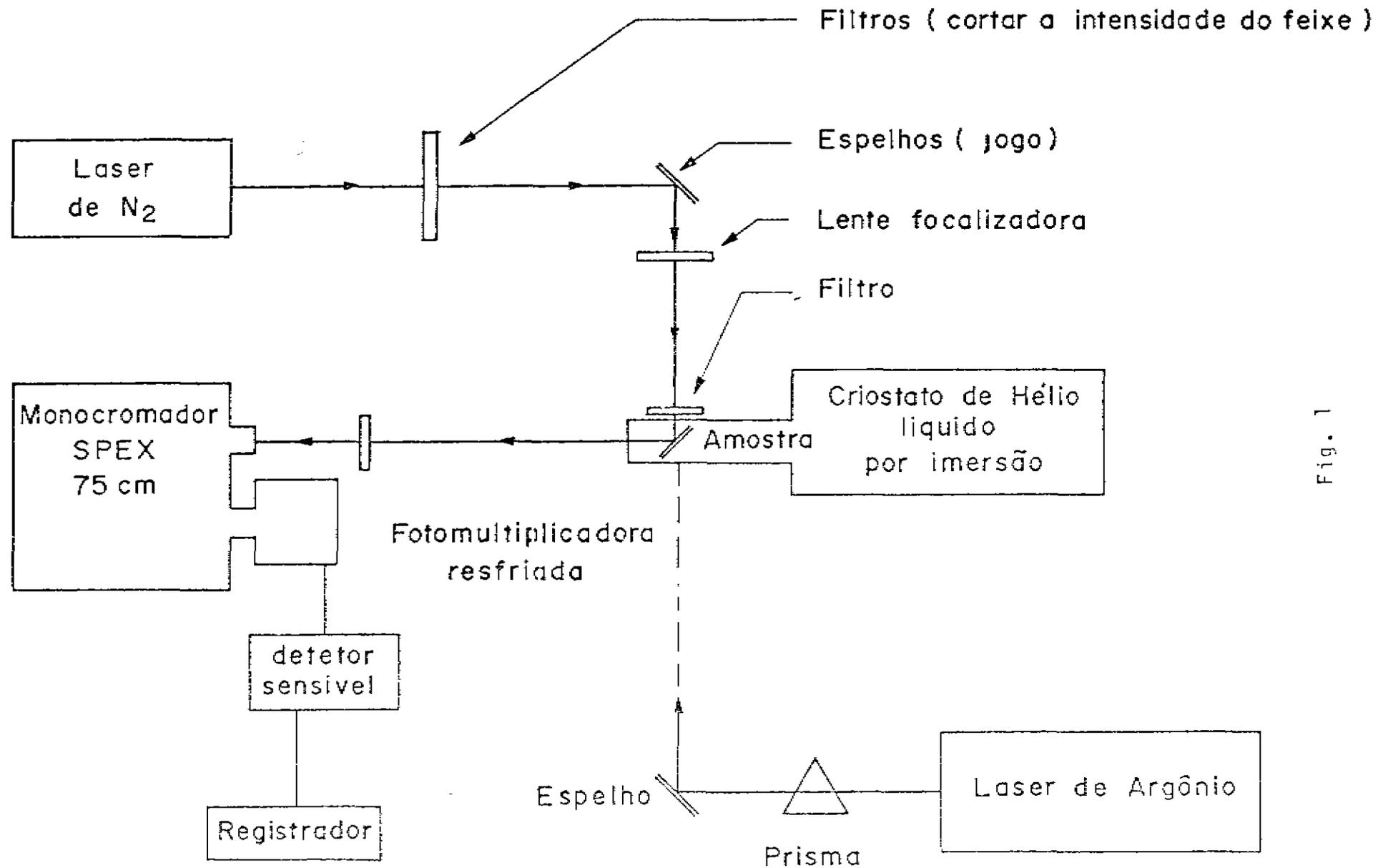


Fig. 1

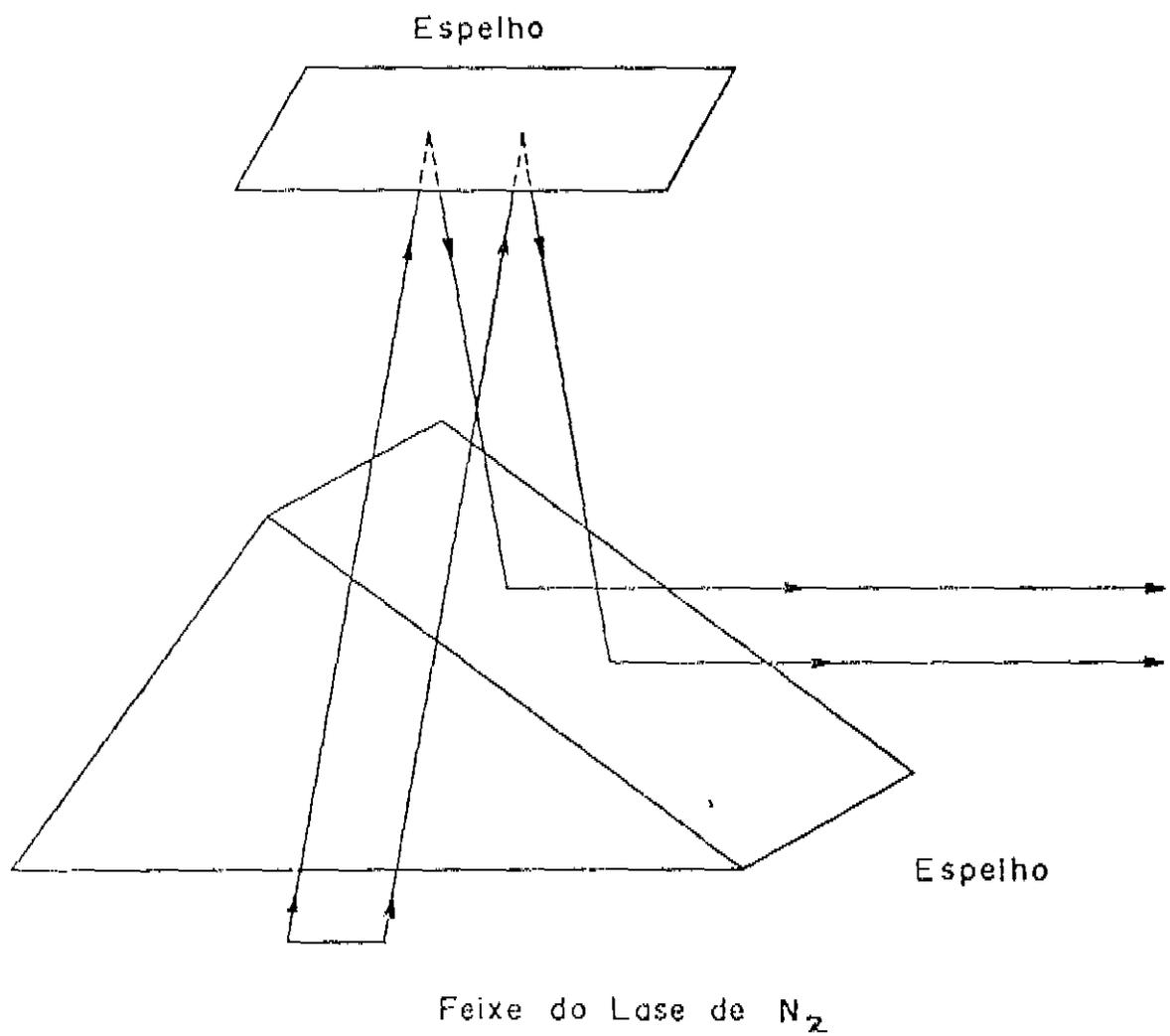


Fig. 2

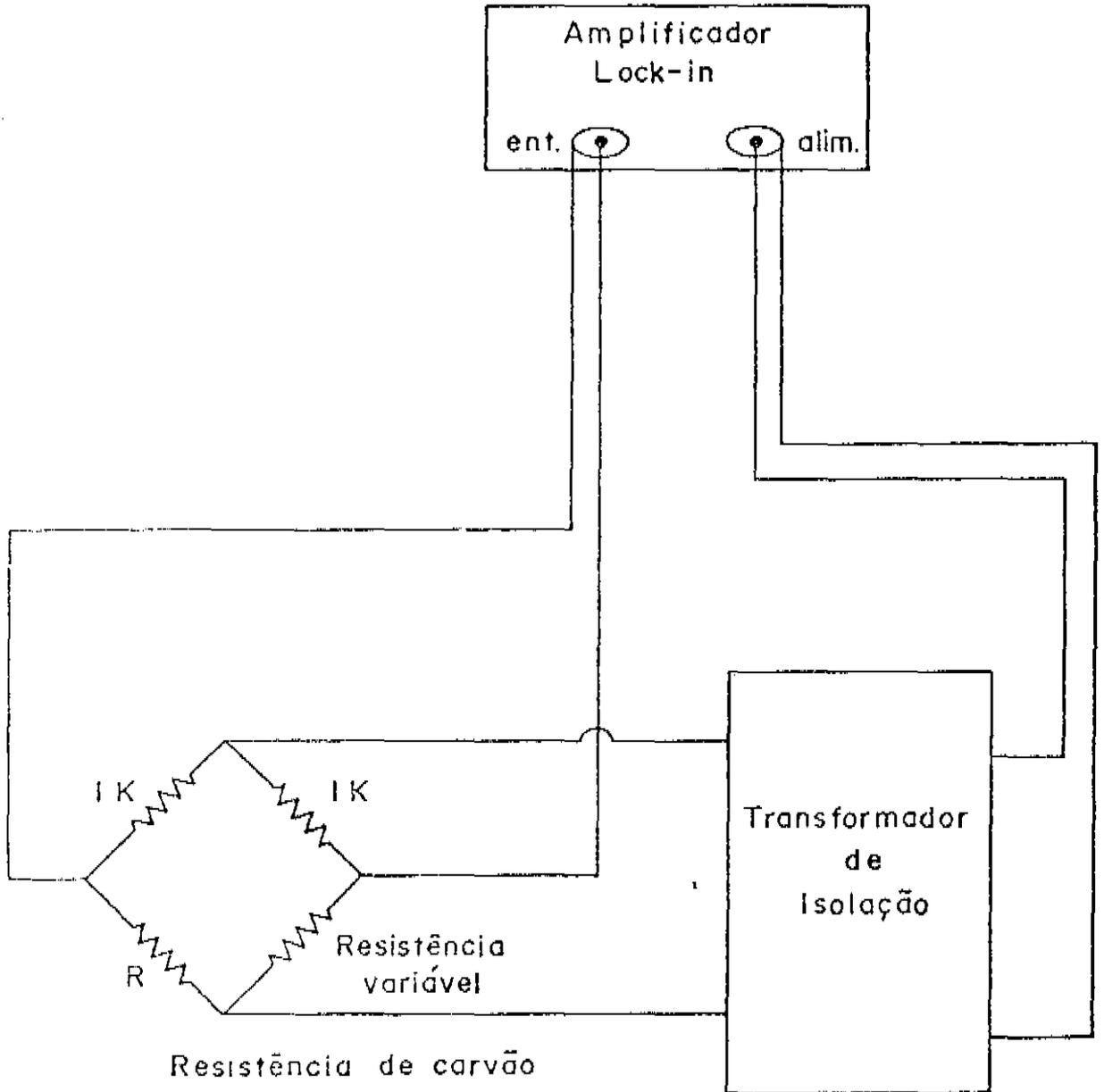


Fig. 3

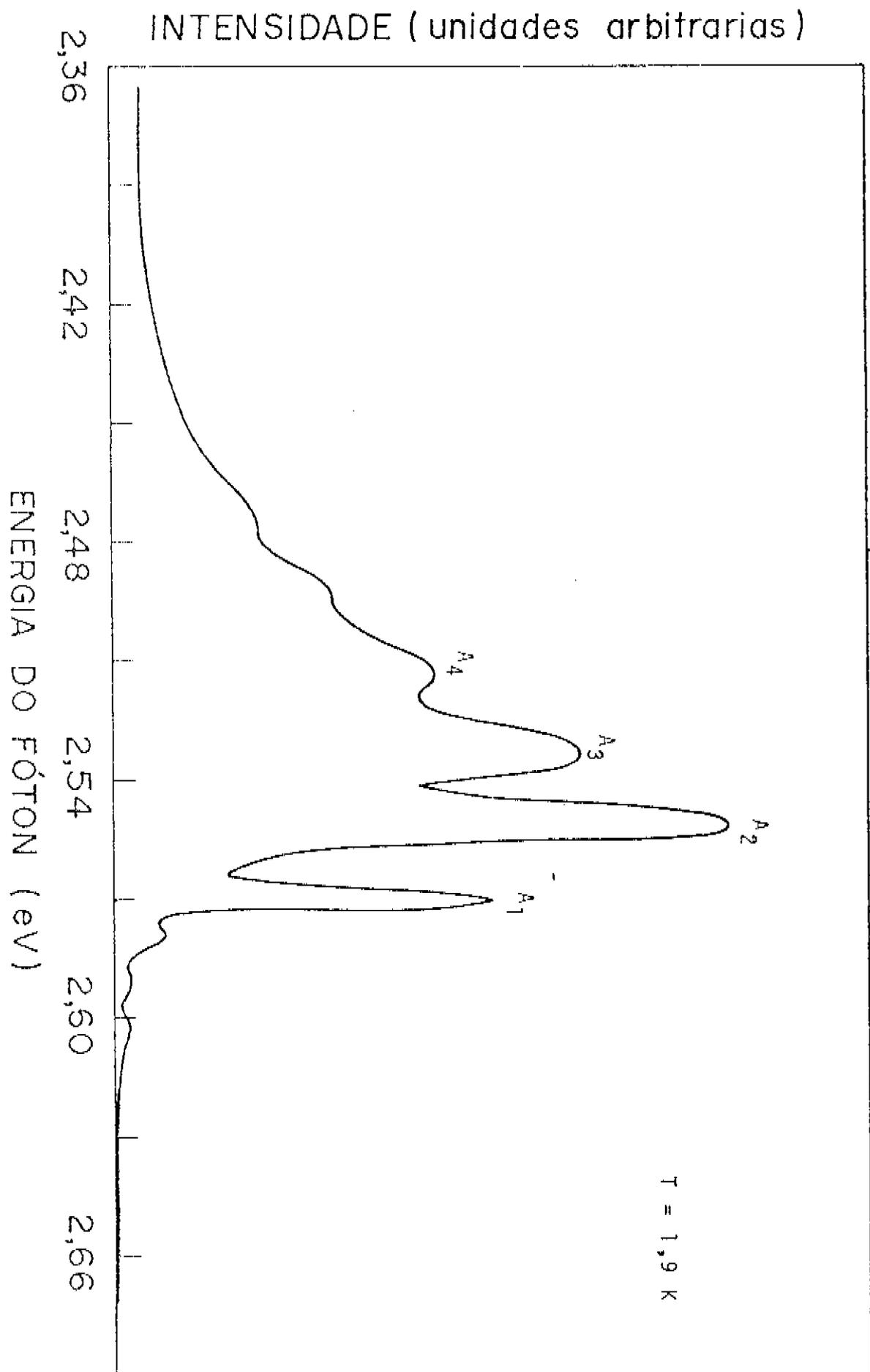


Fig. 4

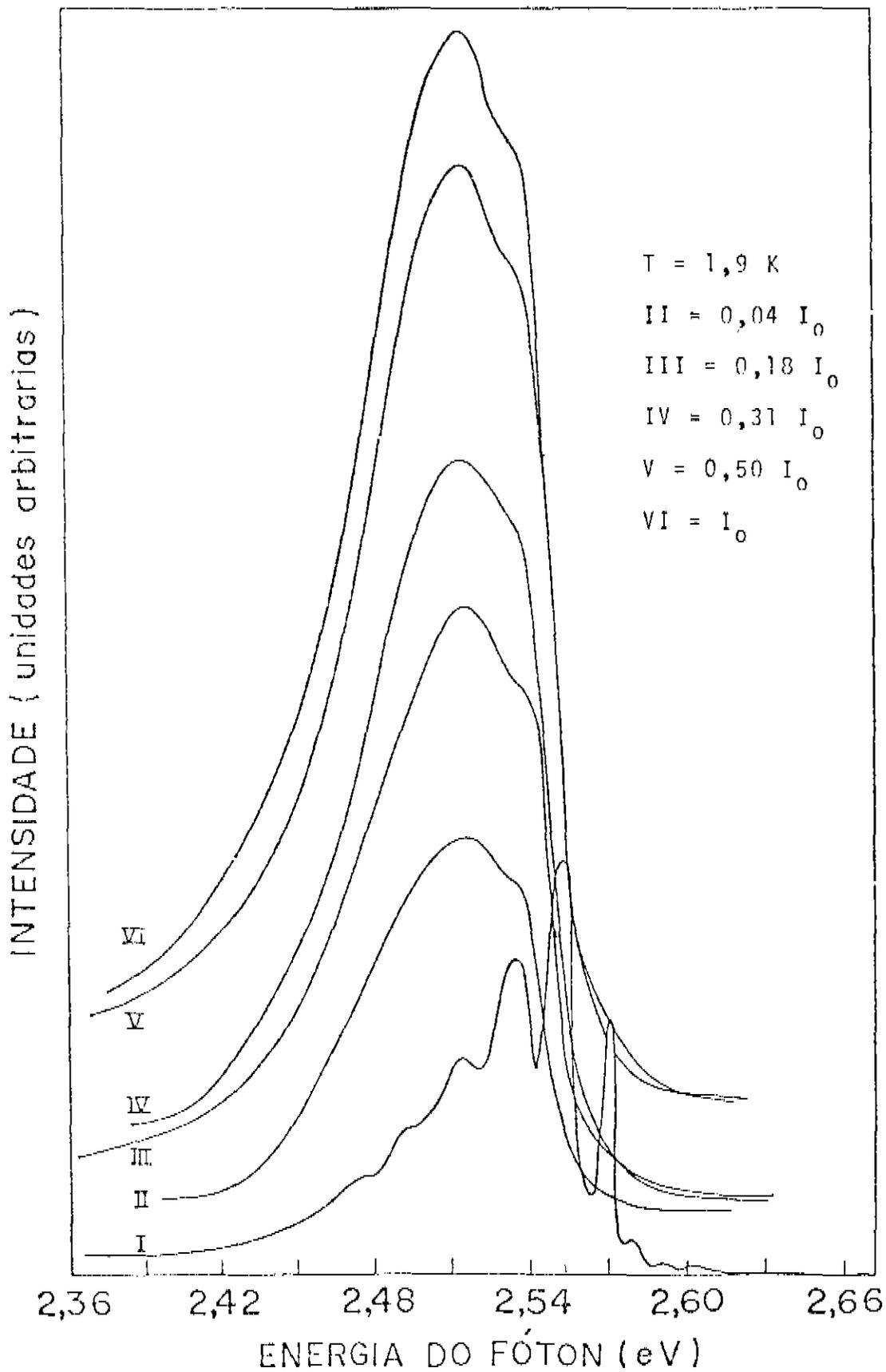


Fig. 5

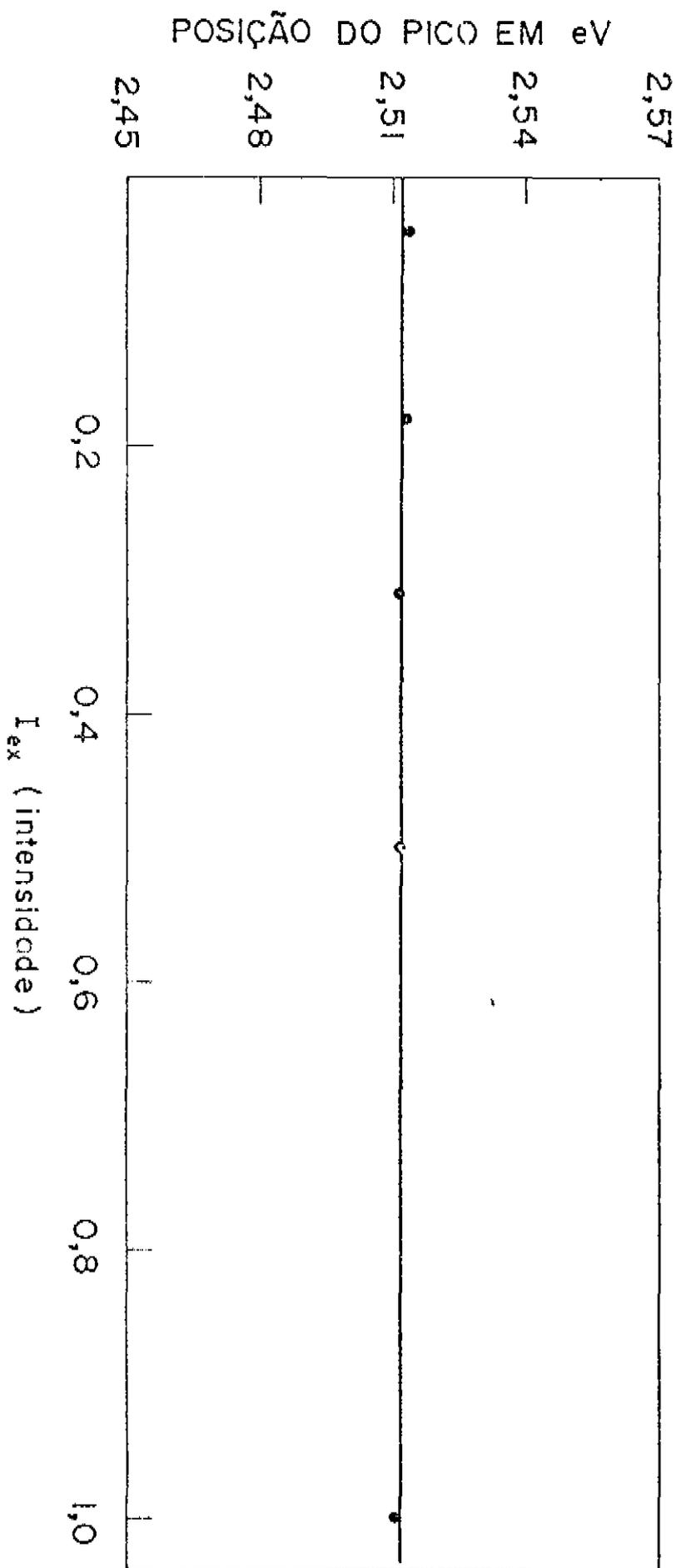


Fig. 6

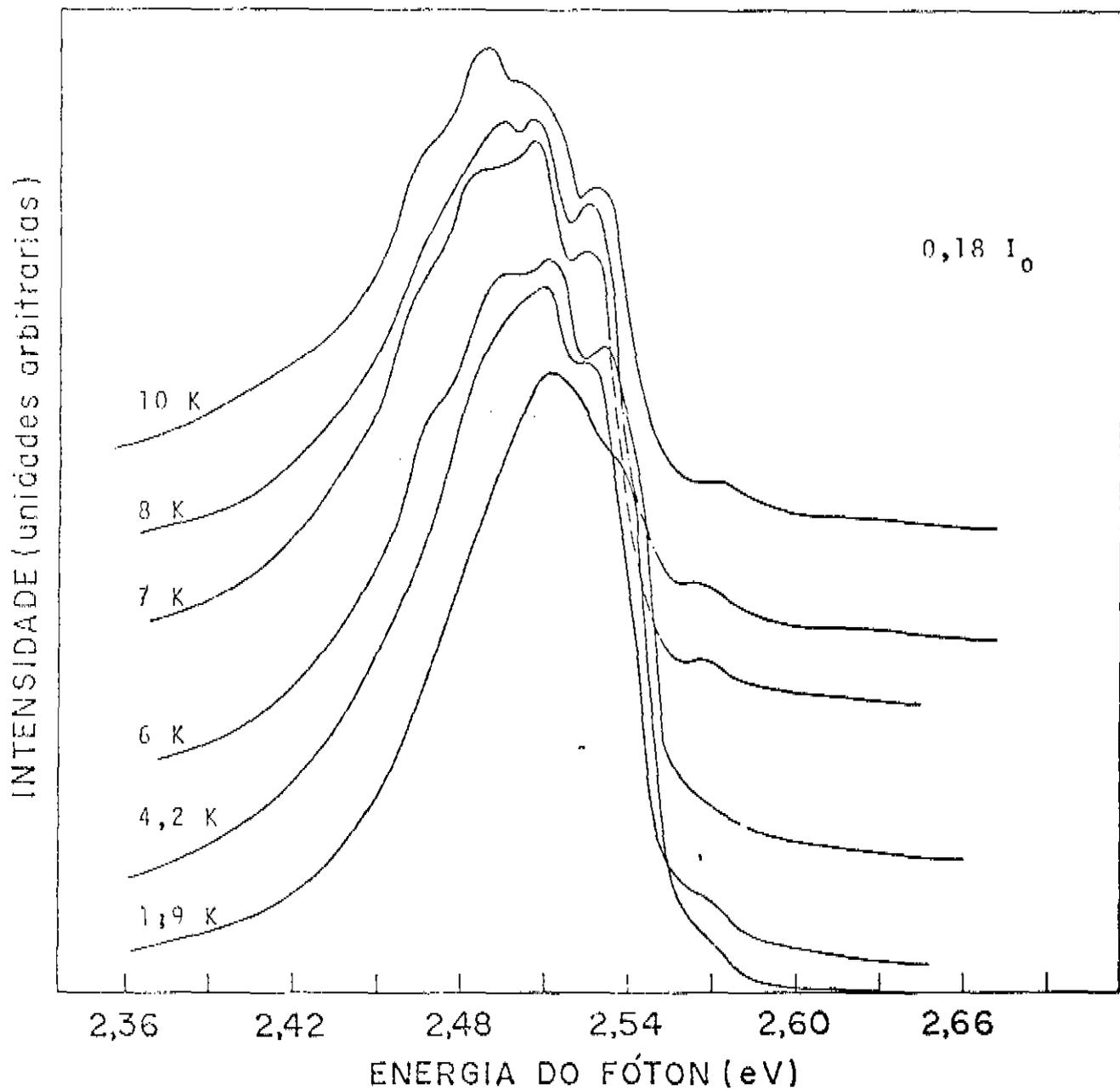


Fig. 7

INTENSIDADE (unidades arbitrias)

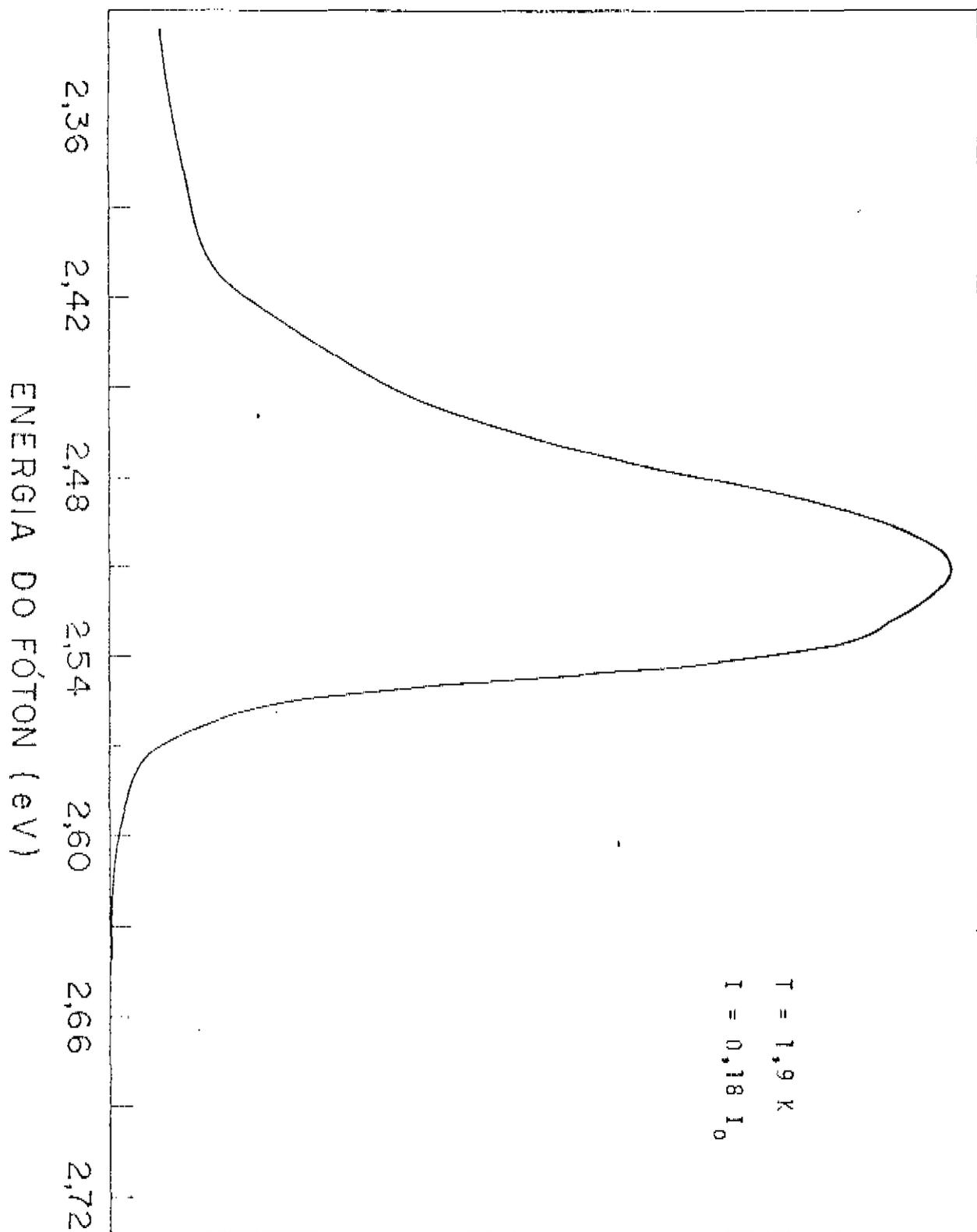


Fig. 8

MODELO DE BANDAS LÍQUIDO DE ELETRON - BURACO

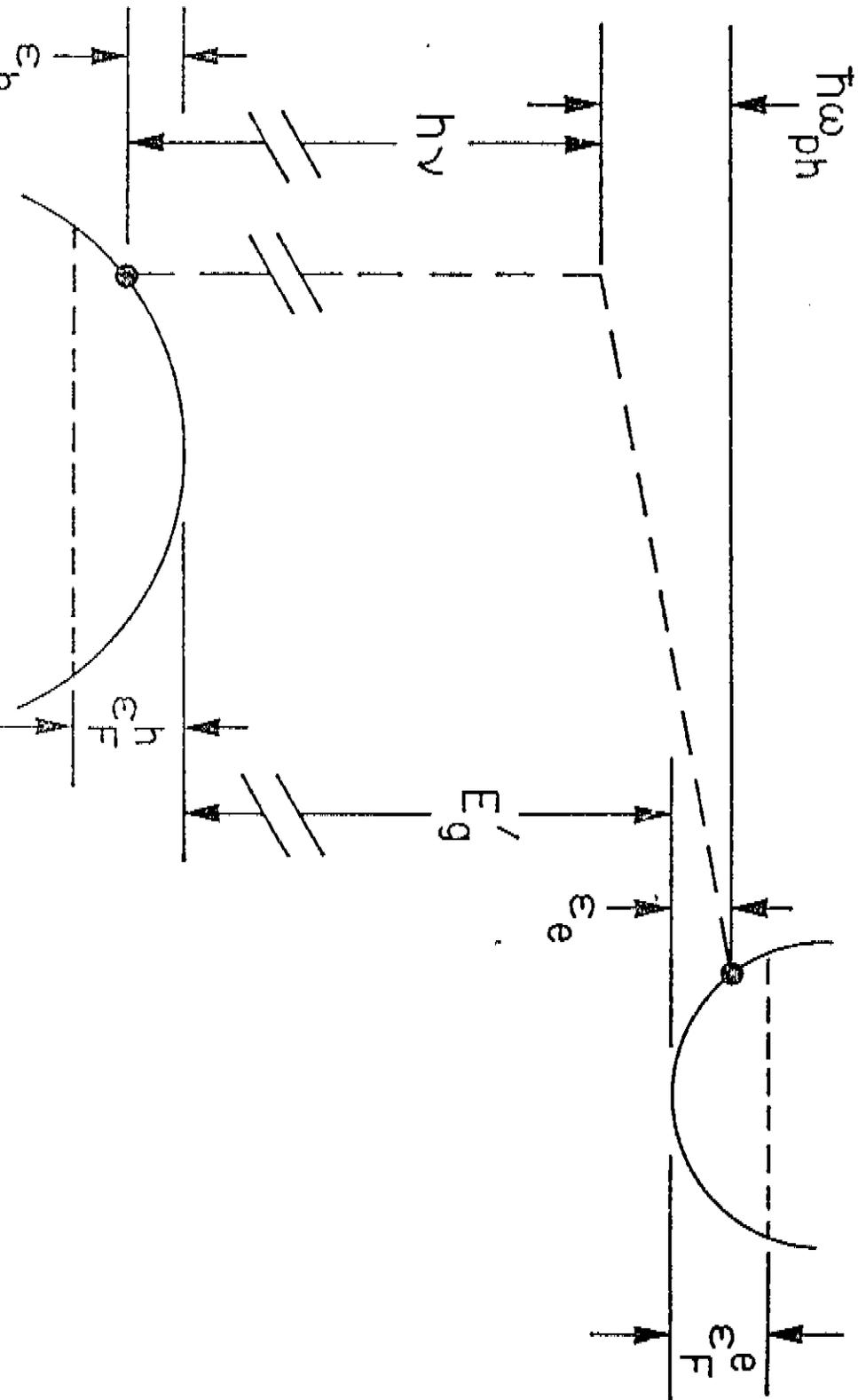
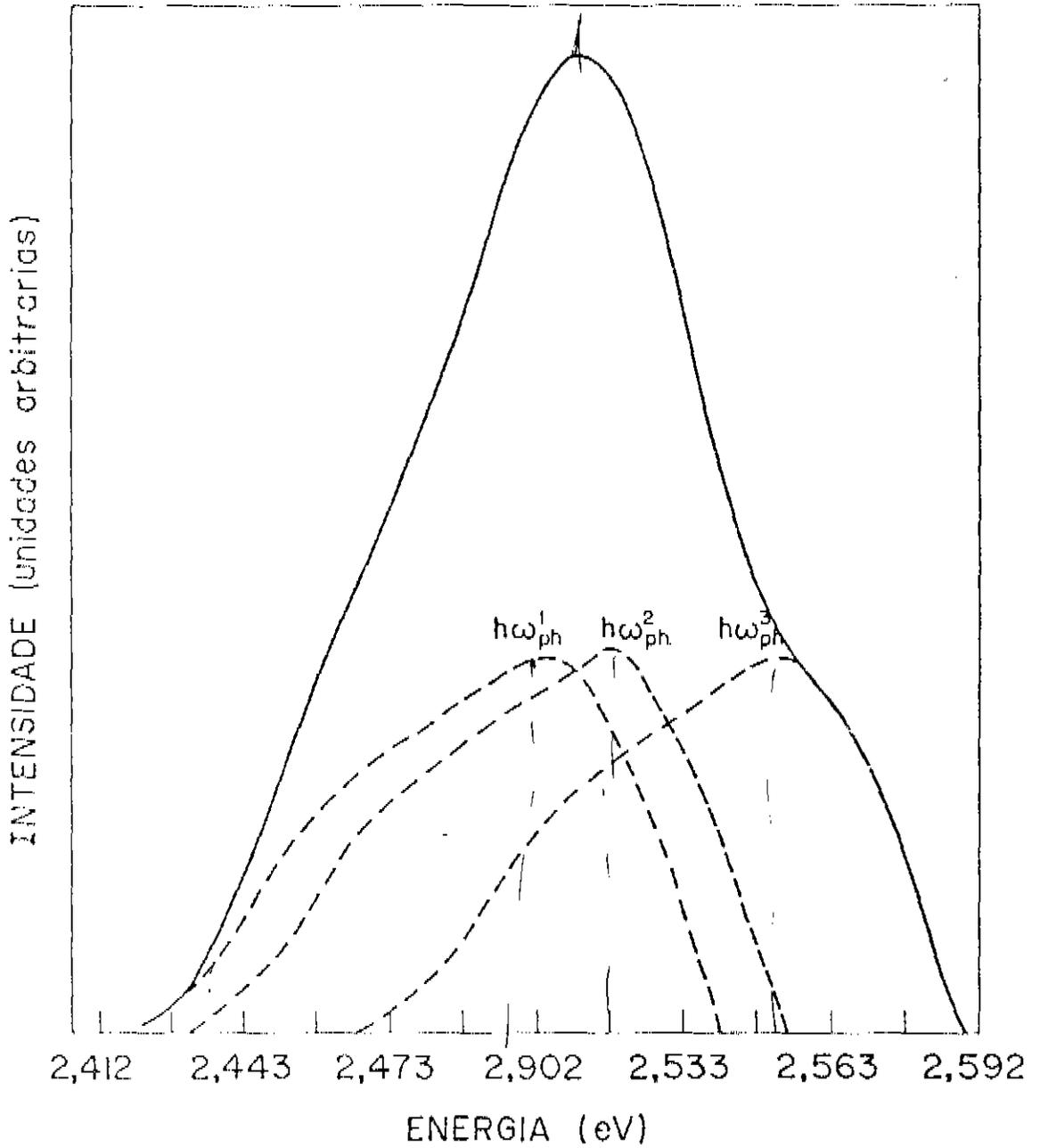


Fig. 9



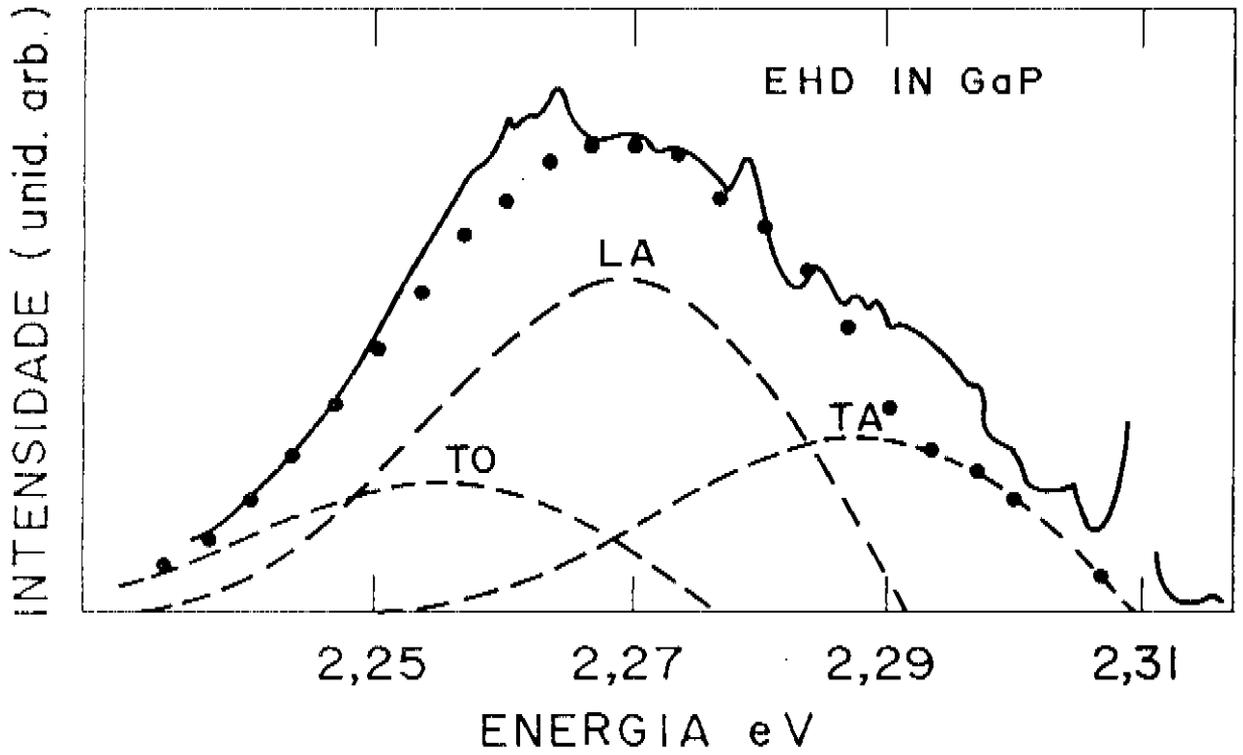


Fig. 11

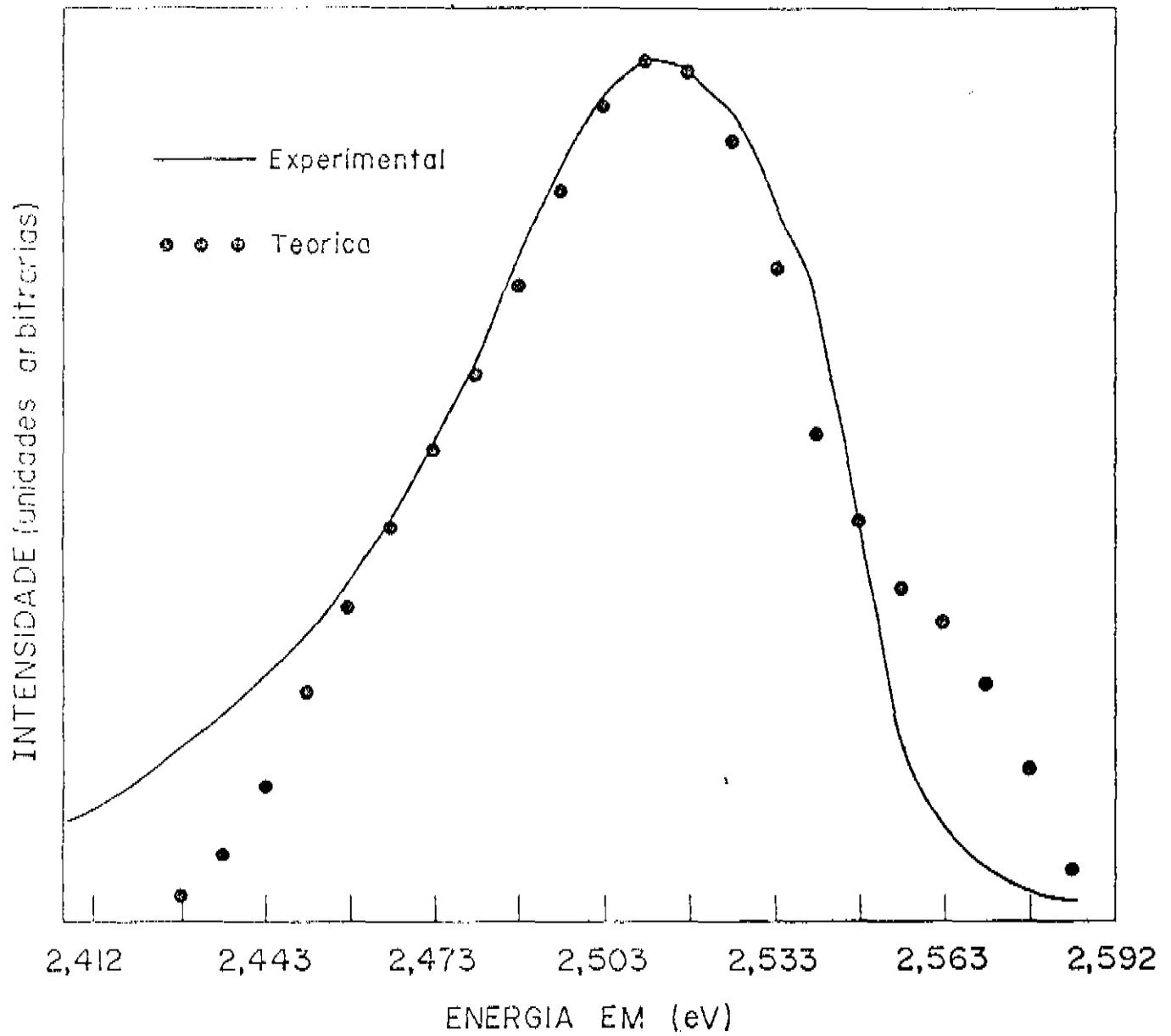


Fig.12

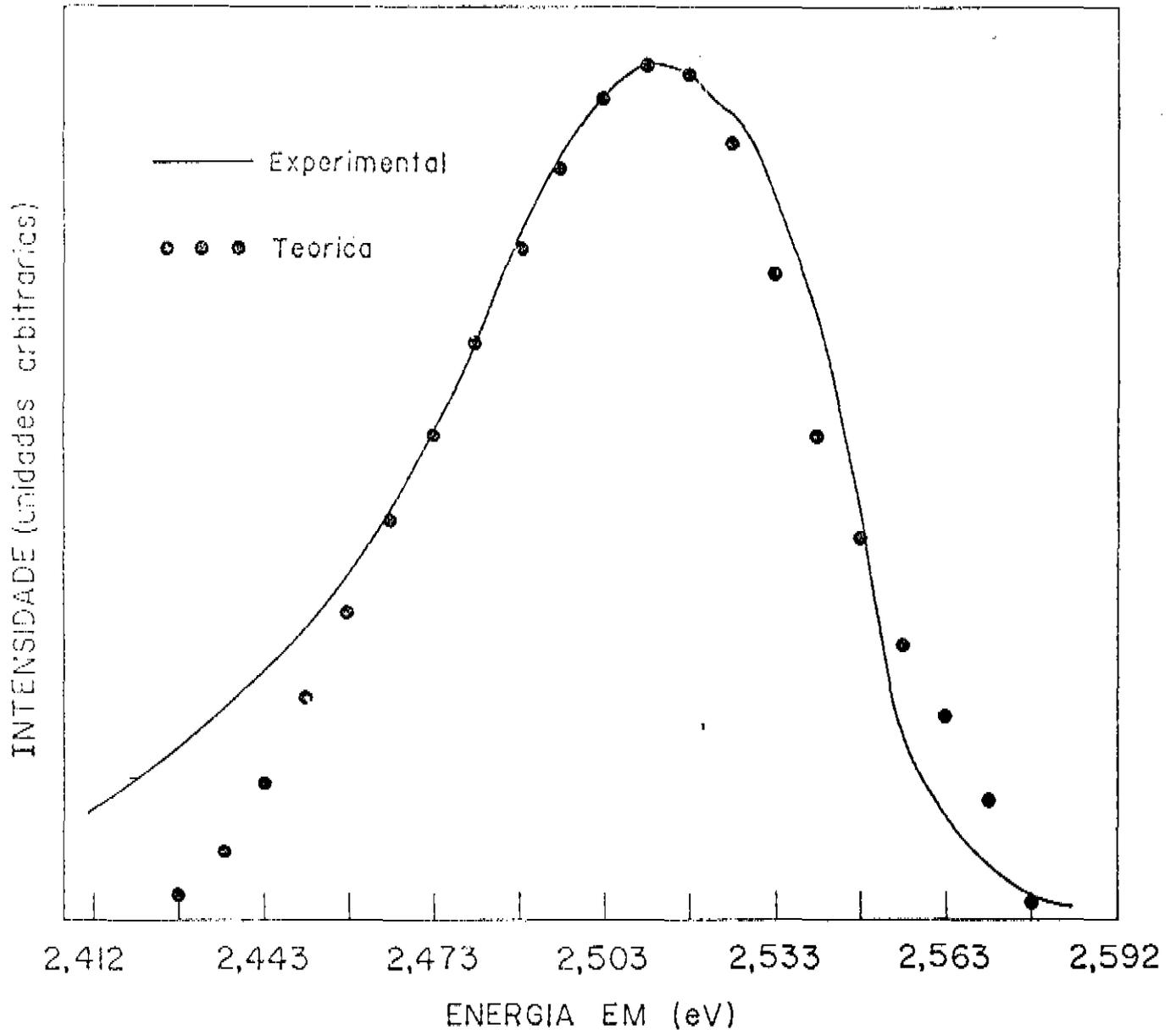


Fig.13

REFERENCIAS

- (1) - K. V. Shalimova.
Fisica de los Semicondutores - Editorial Mir (1975), p. 290
- (2) - Sérgio A. B. Bilac.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
(1978)
- (3) - R. J. Elliot.
Phys. Rev. 108, 1384 (1957)
- (4) - M. A. Gilileo, P. T. Bayley and D. E. Hill.
Phys. Rev. 174, 898 (1968)
- (5) - J. R. Haynes.
Phys. Rev. Letters 17, 860 (1966)
- (6) - A. Mooradian and H. Y. Fan.
7th Int. Conf. Phys. of Semicond. Paris, 1964, Dunod (1965)
p. 39
- (7) - D. G. Thomas, M. Gershenson and F. A. Trumbore.
Phys. Rev. 133, A269 (1964)
- (8) - I. Melngails, G. E. Stillman, J. O. Dimmock and C. M. Wolfe.
Phys. Rev. Letters 23, 1111 (1969).
- (9) - G. Ascarelli and S. Rodrigues.
Phys. Rev. 124, 1321 (1961)
- (10) - W. P. Dumke.
Phys Rev. 132, 1998 (1963)
- (11) - E. A. Meneses, N. Jannuzi, J. G. P. Ramos, R. Luzzi and
R. C. C. Leite.
Phys. Rev. B11, 2213 (1975)
- (12) - M. A. Lampert.
Phys. Rev. Letters 1 (1958), p. 450
- (13) - S. A. Moskalenko.
Fiz. Tverd. Tela 4, 276 (1962)

- (14) - L. V. Keldysh.
9th Conf. Phys. Semicond. Moscou 1968 -
(Ed. by Ryvkim and Shamastesev), p. 1303 Nanka, Leningrad
- (15) - V. M. Asnin, A. A. Rogachev and N. A. Sablina.
Fiz, Tekh, Popluprov 4, 808 (1970)
- (16) - V. M. Asnin, A. A. Rogachev and N. A. Sablina.
Zh Eksper Teor. Fiz, Pis'ma 7, 464 (1968)
- (17) - V. M. Asnin e A. A. Rogachev.
Zh Eksper Teor. Fiz Pis'ma Red 9, 415, JETP lett 9, 248 (1969)
- (18) - Y. E. Pokrovsky and K. I. Svistunova.
Zh Eksp. Teor. Fiz Pis'ma Red 9, 453, JETP Lett 9, 261 (1969)
- (19) - Y. E. Pokrovsky and K. I. Svistunova.
Fiz Tekh Popluprov 4, 491 (1970); Sov. Phys Semicond. 4,
409, (1970)
- (20) - A. S. Kaminsky and Y. E. Pokrovsky.
Zh Eksp. Teor. Fiz Pis'ma Red 11, 381 (1970);
JETP Lett 11, 255 (1970).
- (21) - Y. E. Pokrovsky, A. S. Kaminsky and K. I. Svistunova.
Proc. 10th Int. Conf. Phys Semicond, Cambridge, 1970
(Edited by S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern), p. 504
Con. F. 700 501 USA EC. Division of Techn. Information,
Springfield, Va (1970)
- (22) - V. M. Asnin, A.A. Rogachev and N. I. Sablina.
Zh Eksp. Teor. Fiz Pis'ma Red 11, 162 (1970); JETP Letters,
11, 99 (1970)
- (23) - C. Benoit À La Guillaume, M. Voos, F. Salvan, J. M. Laurent,
and A. Bonnot.
CR Acad. Sci. B272, 236 (1971)
- (24) - H. Maaref, J. Barrau. M. Brosseau, J. Collet and J. Mazzaschi.
Solid State Communications, Vol 22, p. 593 (1977).

- (25) - C. Benoit, A. La Guillaune, J. M. Debver and F. Salvan.
Phys. Review 177, 567 (1969)
- (26) - S. Shionoya, H. Saito, E. Hanamura and O. Akiomoto.
Solid State Communications 12, 223 (1973)
- (27) - H. Saito, S. Shionoya and E. Hanamura.
Solid State Communications 12, 227 (1973)
- (28) - N. G. Basov, O. V. Bogdankevich, V. A. Goncharov, B. M. Lavrushin and V. Yu. Sudzilovskii.
Soviet Phys. - Doklady - 11, 522 (1966).
- (29) - C. J. Hwang.
Journal of Applied Phys. 41, 2668 (1970).
- (30) - E. A. Meneses and R. Luzzi.
Solid State Communications 12, 447 (1973)
- (31) - J. G. P. Ramos and R. Luzzi.
Solid State Communications 14, 1275 (1974)
- (32) - V. G. Lysenko, V. I. Revenko, T. G. Tratas and V. B. Timofeev.
Soviet Phys. JETP 41, 163 (1975)
- (33) - P. Motisuke.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
São Paulo, (1977)
- (34) - R. Baltrameyunas and E. Kukshtis.
JETP Lett. Vol. 28, No 9, 5 november 1978 - 542
- (35) - Y. I. Pokrovsky.
Phys. Stat. Sol. (a) 11, 385 (1972)
- (36) - G. A. Thomas, T. G. Phillips, T. M. Rice and J. C. Hensel.
Phys. Rev Letters 31, 386 (1973)
- (37) - G. A. Thomas, T. M. Rice and J. C. Hensel.
Phys. Rev. Lett. 33 219 (1974)
- (38) - R. B. Hammond, T. C. McGill and J. W. Mayer.
California Institute of Technology, Pasadena California 91125

- (39) - E. A. Meneses.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
São Paulo (1973)
- (40) - H. Van Dijk, M. Duriex, J. R. Clement and J. K. Logan.
Journal of Research of the National Bureau of Standards -
A Physics and Chemistry, Vol. 64A, nº 1, january-february 1960
- (41) - B. Grossman.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas -
São Paulo, (1977)
- (42) - B. S. Razbirin, M. I. Karaman, V. P. Mushinskii and A. N.
Starukhin.
Fiz Tekh Popluprov, 7, 1112-1116 (june 1973)
- (43) - A. Mercier and J. P. Voitchovsky.
J. Phys Chem. Solids, 1975, Vol. 36, p. 1411-1417
- (44) - Yoshiro Sasaki, Chihiro Hamaguchi and Junkichi Nakai.
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 38, nº 6,
june (1975)
- (45) - P. Motisuke, C. A. Arguello and R. C. C. Leite.
Solid State Communications, 16, 763 (1975)
- (46) - H. Kamimura and K. Nakao.
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 24, nº 6,
june (1968)
- (47) - Ya. F. Pokrovskii and K. I. Svistunova.
Soviet Phys. - Semiconductors, Vol. 4, nº 3, september (1970)