

12

CONDENSAÇÃO DO PLASMA DE ELETRONS E BURACOS  
FOTOINJETADOS EM Cds.

PAULO MOTISUKE

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Alfredo Argüello (Orientador)  
Prof. Dr. José Ellis Ripper Filho  
Prof. Dr. Rogério César de Cerqueira Leite  
Prof. Dr. Roberto Lobo  
Prof. Dr. Sergio Machado Rezende  
Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman  
Prof. Dr. Roberto Luzzi

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

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, ao Carlos Alfredo Argdello pela zelosa dedicação e orientação, durante todo o tempo de realização desta pesquisa.

Ao Roberto Luzzi pelo grande impulso dado, principalmente, no que diz respeito ao embasamento teórico deste trabalho.

Ao Rogério César de Cerqueira Leite, Kerry Lee Shaklee e a todos aqueles que, de uma forma ou outra, participaram e contribuíram.

A todo pessoal técnico, cuja contribuição foi exemplar e imprescindível.

Finalmente, a Zezé pela compreensão, carinho e ajuda, durante o desenvolvimento do presente trabalho.

O meu muito obrigado.

Campinas, maio de 1977

Aos meus pais,

ã Zezê e

ã Daniela.

## RESUMO

Foram feitas medidas de espectros de transmissão e de luminescência, em amostras de CdS, sujeitas a altas densidades de excitações ópticas (ADEO) e a temperaturas criogênicas ( $-77^{\circ}\text{K}$  e  $-2^{\circ}\text{K}$ ). Os espectros de fotoluminescência mostraram ser muito difíceis de serem interpretados, quantitativamente, apesar de conterem muitas informações qualitativas. Assim sendo, dedicou-se a análise dos espectros de transmissão, que mostraram:

i) ADEO podem fotoinduzir variações relativas no índice de refração,  $\Delta n/n$ , com excitações de até  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Excitações superiores a estas não induzem  $\Delta n/n$  adicionais;

ii) alta concentração de portadores de carga fotoinduzidos podem diminuir a largura do "gap" de energia do material, bem como causar uma diminuição da vida média dos estados eletrônicos;

iii) ADEO podem fotoinduzir, tanto uma amplificação (ganho), como uma atenuação (absorção) do feixe de luz transmitido pela amostra. Esta absorção ou ganho depende da região espectral em questão;

iv) a posição espectral de transição ganho-absorção, definida como potencial químico do sistema, sofre um deslocamento de apenas  $\sim 2.6 \text{ meV}$  (i.e. de  $2.5426 \text{ eV}$  para  $2.540 \text{ eV}$ ), quando a excitação é variada de  $\sim 10^5 \text{ W/cm}^2$  para  $\sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ ;

v) o espectro de ganho-absorção apresenta uma longa cauda de amplificação, para energias do foton menores do que a largura do "gap" de energia renormalizado.

Todas estas observações experimentais podem ser explicadas com um modelo simples de plasma de elétrons e buracos,

se se admitir que existe uma condensação deste plasma para uma concentração de equilíbrio,  $N_{eq} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , dependente da temperatura efetiva dos portadores.

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| CAPÍTULO I - Introdução .....                                     | 7  |
| CAPÍTULO II - Parte Experimental .....                            | 11 |
| II.1 - Introdução .....   | 11 |
| II.2 - Laser de corante .....                                     | 12 |
| II.3 - Descrição Experimental .....                               | 24 |
| II.4 - Resultados Experimentais .....                             | 31 |
| CAPÍTULO III - Modelo Teórico e Interpretação dos Dados ....      | 38 |
| III.1 - Introdução .....  | 38 |
| III.2 - Forma do Espectro de Emissão Espontânea ...               | 41 |
| III.3 - Forma do Espectro de Ganho-absorção .....                 | 44 |
| III.4 - Índice de Refração de um EHP Fotoinjetado<br>em CdS ..... | 48 |
| III.5 - Condensação do EHP Fotoinjetado em CdS ....               | 51 |
| III.6 - Conclusões e Sugestões .....                              | 57 |
| FIGURAS .....   | 59 |
| REFERÊNCIAS .....   | 79 |

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Uma intensa excitação óptica pode produzir uma alta concentração de portadores de carga em semicondutores, com "gap" de energia direto ou indireto. Seus espectros de emissão apresentam modificações drásticas, em relação a aqueles de semicondutores com baixa concentração de portadores. O estudo daqueles sistemas tem causado muito interesse, principalmente, para esclarecer os processos físicos, envolvidos nos dispositivos de semicondutores. Uma boa parte destes esforços tem sido dirigida, para verificar possíveis ocorrências de estados condensados de elétrons e buracos, bem como a sua caracterização. No caso dos materiais com "gap" de energia indireto, principalmente, Ge e Si, um grande número de observações experimentais (1) e cálculos teóricos (2) confirmam a previsão de Keldysh (3), sobre a formação de gotas de elétrons e buracos com características metálicas.

Os semicondutores com "gap" de energia direto, principalmente, compostos III-V e II-VI, sujeitos a alta densidade de excitação, também têm 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 com lâmpadas. Benoit e outros (4), utilizando amostras de CdS, foram os primeiros a observarem esta banda em  $\sim 2.527$  eV, a qual denominaram P. Segundo o modelo, proposto por estes autores, esta banda é devida à colisão entre dois excitons livres, onde um deles é aniquilado com emissão de um foton, enquanto o outro é ionizado em um par de elétron e 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

$\sim 2.545$  eV, denominada M (5) e outra em  $\sim 2.535$  eV, denominada  $P_M$  (6). Sendo a banda M atribuída às moléculas excitônicas e a  $P_M$  a uma colisão entre elas.

Levando em conta os dados de coeficiente de absorção (7), de comprimento de difusão dos portadores e de densidade de excitação, pode-se estimar a concentração,  $N$ , de pares de elétron-buraco, criados nas amostras. Nas condições experimentais em que são observadas tais bandas, os cálculos mostram que as concentrações variam de  $\sim 10^{17}$  a  $\sim 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ . Nestas concentrações, a validade dos modelos, baseados em interação de excitons e biexcitons, é bastante questionável (8), apesar de explicarem, razoavelmente, dados experimentais, tais como a forma do espectro e o deslocamento do pico de emissão. Tal questão se deve a problemas de estabilidade dos excitons, como pode mostrar as análises feitas por Gay (9), onde teoricamente, os excitons deixam de existir para valores de  $N$  maiores que  $\sim 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . Em termos da distância interpartícula média,  $r_s$  (medida em unidades do raio excitônico de Bohr), os cálculos de Gay mostram um valor crítico de  $r_s \approx 5$ , abaixo do qual a energia de ligação dos excitons se anula. A título de comparação, a transição de Mott (10), para um gás de elétrons e buracos de mesma massa efetiva, ocorre em  $r_s \approx 10$ . Normalmente, tal valor de  $r_s$  é tomado como sendo a ordem de grandeza das concentrações de impurezas doadoras, que começam a formar estados contínuos dentro da banda proibida do material, devido à apreciável superposição das funções de ondas eletrônicas.

Fazendo analogia com semicondutores dopados, que apresentam uma redução do "gap" de energia (8,11), Menezes e Luzzi (12) 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 des-

locamento para regiões de baixa energia. Com relação ao alargamento do espectro na região de baixa energia, Ramos e Luzzi(13) fazem uma extensão do modelo anterior, incluindo a interação elétron-fóton.

Lyshenko e outros(14) interpretam os espectros de fotoluminescência e de ganho em CdS, fazendo analogia com gotas metálicas de elétrons e buracos em Ge e Si. Apesar de seus espectros de ganho apresentarem um pequeno número de pontos experimentais e o modelo não levar em conta efeitos de colisão entre portadores, estes autores conseguem determinar uma concentração de equilíbrio da ordem de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e uma energia de ligação do estado condensado de  $\sim 12 \text{ meV}$ , ajustando a curva experimental com o espectro teórico.

A situação atual dos modelos propostos, para descrever o sistema de portadores fotoinjectados nos materiais de "gap" de energia direto, é bastante controvertida, necessitando uma investigação mais detalhada do assunto. Com o presente trabalho, pretende-se contribuir com novos dados para a caracterização do sistema em questão. Para tanto, utilizou-se amostras de CdS, pelo fato deste material ser bastante conhecido. O estudo abrange os espectros de fotoluminescência, em função da intensidade de excitação, para diversos valores de fóton excitante e os espectros de transmissão, utilizados na análise das variações no índice de refração e das mudanças no espectro de ganho-absorção, induzidas pela excitação (15).

Para a análise dos dados experimentais do espectro de ganho-absorção, usou-se um modelo simples de duas bandas de energia. Os efeitos da interação entre os portadores, na forma dos espectros de recombinação radiativa, foi considerada de maneira fenomenológica, introduzindo como parâmetros: o "gap" de energia renormalizado,  $\tilde{E}_g$  e a vida média,  $\tau$ , dos estados eletrônicos fotoinduzidos. Comparou-se os espectros de ganho-absorção teóricos com aqueles obtidos experimentalmente; no cálculo dos espectros teóricos, utilizou-se co-

mo parâmetros ajustáveis: a temperatura efetiva,  $T$  e a concentração,  $N$ , dos portadores, bem como a vida média,  $\tau$ . A posição energética do potencial químico foi tomada dos dados experimentais(16).

Os espectros de fotoluminescência de semicondutores, fortemente excitados, são muito difíceis de serem interpretados, quantitativamente, apesar de conterem muitas informações qualitativas. Assim sendo, dedicou-se à análise da variação do índice de refração induzido e, principalmente, aos dados de espectros de ganho-absorção.

Um trabalho recente de Beni e Rice(17), trazendo cálculos teóricos, mostra que o acoplamento eletron-fonon melhora a estabilidade de estados condensados de eletron-buraco em materiais polares de "gap" direto. Simultaneamente, Leheny e Shah(18) interpretam, qualitativamente, seus espectros de ganho-absorção, evidenciando a possibilidade de criar estados condensados de portadores de carga em CdS. Estes últimos trabalhos foram de muita utilidade para a presente pesquisa, permitindo um estudo comparativo de alguns dos dados obtidos.

## CAPITULO II - PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 - Introdução

Como já mencionado, as observações experimentais da presente investigação consistiram de espectros de transmissão e de fotoluminescência, em amostras de CdS, com alta concentração de portadores fotoinjetados. Como o tempo de recombinação,  $\tau_r$ , destes portadores são da ordem de  $10^{-9}$  segundos, foi necessário ADEO para produzir uma alta concentração de pares eletrôn-buraco. Por exemplo, uma excitação de  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ , durante um intervalo de tempo maior que  $\tau_r$ , pode produzir uma concentração estimada de portadores,  $N$ , da ordem de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , se se considerar um comprimento de difusão de  $\sim 10^{-3} \text{ cm}$ .

Geralmente, excitações desta ordem são feitas em regime pulsado e à baixa frequência de repetição, para evitar problemas de "aquecimento" da amostra. Por outro lado, a temperatura efetiva dos portadores fotoexcitados depende, em parte, do quanto a energia do fóton excitante é maior, que a largura do "gap" de energia do material (47).

Para medidas de espectro de transmissão, além da fonte de radiação para excitar a amostra, necessitou-se de outra com emissão sintonizável em toda região espectral, para medir a transmissão propriamente dita. Além disto, os pulsos da radiação, tanto para excitação, como para análise, devem ser simultâneos e coincidentes, para que se possa excitar e medir, simultaneamente.

Um laser de corante duplo, excitado com um único laser de  $\text{N}_2$  foi, especialmente, construído para satisfazer as condições requeridas pela presente investigação. Este capítulo trás uma breve descrição deste laser em questão, bem como alguns detalhes so-

bre as técnicas de medidas utilizadas, principalmente, aquelas referentes à transmissão com dois pulsos simultâneos, por terem sido de maior relevância para este trabalho, apesar de apresentarem algumas dificuldades. Também, é apresentada uma descrição dos dados experimentais obtidos, juntamente, com comentários, mostrando que as técnicas de fotoluminescência não são as mais convenientes para o estudo de semicondutores em condições de ADEO.

## II.2 - Laser de corante

A descoberta da possibilidade de produzir emissão estimulada, em soluções de determinados tipos de corantes orgânicos(19) , abriu novas frentes de pesquisas, tanto no desenvolvimento do próprio laser , como também em diversos ramos da espectroscopia(20) .

Diferentemente, dos lasers convencionais de estado sólido ou a gás, a grande vantagem dos lasers de corante é a possibilidade de sintonizar, continuamente, a frequência da emissão estimulada(21) . O meio amplificador do laser de corante pode ser feito em estado sólido(22) , gasoso(23) ou líquido(24) . Este último é, particularmente, vantajoso, devido à alta qualidade óptica do meio ativo e devido ao fato de poder o resfriamento ser feito, simplesmente, fazendo circular a solução.

Além disto, o ganho total de um laser de corante é maior do que em lasers convencionais a gás, o que torna fáceis os alinhamentos ópticos da cavidade, não exigindo técnicas complicadas.

Atualmente, existem lasers de corante de diversos tipos, tanto de operação contínua (25) , como pulsado. Com relação a este último, é possível obter casos extremos; como  $\sim 400$  joules por pulso e  $\sim 3 \times 10^7$  watts de potência de pico(26); e, com relação ao contínuo, até dezenas de watts.

Para estudo de propriedades ópticas de semicondutores , tais como: absorção, reflexão, luminescência, espalhamento Raman ressonante, efeitos de alta excitação, etc..., o laser de corante, excitado por laser de  $N_2$  comercial, apresenta-se um dos mais convenientes, devido as suas características peculiares: i) pulsos de vários kwatts com duração de alguns nanosegundos, ii) possibilidade de sintonização contínua de frequência desde  $\sim 0.34 \mu m$  a  $\sim 1.1 \mu m$ (24) , iii) possibilidade de estreitamento da linha até  $\sim 300$  Mhz (21e) , iv) repetição do pulso (0 - 500 pps) e v) baixo custo.

Para elucidar o funcionamento do laser em questão, torna-se necessário uma análise das transições ópticas, efetuadas pela molécula de corante, para gerar a radiação estimulada. Ainda que, uma descrição analítica da estrutura de energia de tal molécula seja impraticável, devido a sua complexidade, pode-se esquemá-la, qualitativamente, baseando-se em dados experimentais de espectros de absorção e emissão de macromoléculas de corante. A figura 1 mostra um esquema típico de energia e a figura 2 , os espectros de absorção e emissão.

Os corantes orgânicos, geralmente, são de peso molecular bastante elevado e apresentam um alto grau de degenerescência com um quase-contínuo de níveis vibracionais em cada estado eletrônico. No seu estado fundamental, apenas os níveis mais baixos do estado eletrônico, singlete  $S_0$  , estão ocupados. Com a absorção da luz, as moléculas são excitadas para os estados eletrônicos, singlete  $S_1$  ou  $S_2$  . As moléculas do corante, em solução líquida e a temperatura ambiente, sofrem colisões com moléculas do solvente numa taxa de  $\sim 10^{12}$  por segundo. As energias, envolvidas nestas colisões, são suficientes para causar transições entre os níveis dentro de um estado eletrônico. Assim, num intervalo de tempo da ordem de  $10^{-12}$  segundos, obtém-se uma distribuição de

quase-equilíbrio, do tipo Maxwell Boltzmann, entre os níveis vibracionais ocupados de cada estado eletrônico. No estado estacionário, as moléculas excitadas ocupam os níveis mais baixos do estado eletrônico,  $S_1$ . Estas podem decair para níveis superiores do estado eletrônico fundamental,  $S_0$ , com emissão de um foton, ou para níveis do estado tripleto,  $T_1$ , com conversão interna de energia. A transição  $S_1 \rightarrow S_0$  tem constante de tempo da ordem de  $10^{-9}$  segundos e a  $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $\sim 10^{-6}$  segundos. A termalização interna, tanto entre níveis de  $S_0$ , como de  $T_1$ , é efetuada em  $\sim 10^{-12}$  segundos.

A emissão estimulada é gerada na transição  $S_1 \rightarrow S_0$ . Entretanto, durante a excitação do laser pode acontecer um certo acúmulo de moléculas no estado eletrônico tripleto,  $T_1$ , caso a duração do pulso da luz excitadora seja maior que  $\sim 10^{-6}$  segundos; isto porque a transição  $S_1 \rightarrow T_1$  é mais eficiente do que a transição  $T_1 \rightarrow S_0$ . Este acúmulo de moléculas no estado eletrônico,  $T_1$ , pode causar uma reabsorção da radiação produzida pela emissão estimulada  $S_1 \rightarrow S_0$ , como mostra a figura 2. Com a diminuição progressiva do ganho total, devido à reabsorção, o pulso da emissão estimulada cessa por volta de  $10^{-6}$  segundos, após o início da excitação.

Para contornar este problema de reabsorção deve-se trabalhar com larguras de pulso menores que  $10^{-6}$  segundos, ou adicionar à solução certos tipos de detergentes, que inibam a transição  $T_1 \rightarrow T_2$ , ativando o decaimento  $T_1 \rightarrow S_0$  por colisões moleculares (27,28). Outra forma bastante interessante, utilizada nos lasers de corante de operação contínua (25), é a substituição muito rápida da solução na região excitada, por meio de um fluxo contínuo. No caso do laser de corante, excitado com laser de  $N_2$ , estes problemas de reabsorção são irrelevantes, devido a largura do pulso de excitação ser da ordem de  $10^{-8}$  segundos e sua potência de

pico de  $\sim 100$  kw.

A célula e o meio amplificador do laser de corante: A grande maioria dos corantes, principalmente, aqueles que apresentam fluorescência na região do espectro visível e ultravioleta próximo, absorvem a radiação ultravioleta ( $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ ) do laser de  $N_2$ . Entretanto, os corantes, que apresentam emissão estimulada no infravermelho próximo, possuem, normalmente, um baixo coeficiente de absorção em  $3371 \text{ \AA}$ . A excitação destes últimos com laser de  $N_2$  é feita, indiretamente, adicionando à solução um segundo corante, que apresenta forte absorção em  $3371 \text{ \AA}$  e uma fluorescência na região do espectro de absorção do primeiro corante(29,30).

A secção reta do feixe de luz do laser de  $N_2$  tem uma forma retangular, cujas dimensões são 3.2 mm na direção vertical e 50 mm na direção horizontal. Esta radiação é focalizada, transversalmente, sobre a célula de corante com uma lente esférica de quartzo, cuja distância focal é de  $\sim 15$  cm. A imagem, formada na parede interna da célula, tem dimensões da ordem de  $0.15 \times 8.0$  mm. Para se obter uma forma, aproximadamente, circular da secção reta do meio ativo, a concentração da solução é ajustada, de tal maneira, que a penetração da radiação excitadora seja de 0.15 mm. Nestas condições, a densidade de excitação é de,  $\sim 5 \text{ Joule/cm}^3$  por pulso, a qual, certamente, induzirá mudanças no índice de refração do meio.

Felizmente, devido à baixa velocidade de expansão térmica da solução excitada, as características ópticas do meio ativo são de boa qualidade, durante o tempo de permanência do pulso na cavidade. Por outro lado, como o tempo de relaxamento térmico é lento, torna-se necessário circular a solução através da célula, para a operação do laser numa frequência acima de 10 hertz.

Dentre os diversos tipos de células testadas, duas apresentam vantagens particulares; a primeira, contruida em aço

inoxidável, de alta estabilidade química, tem três janelas planas de quartzo. Destas três janelas, uma delas é utilizada para excitar a solução e as outras duas são colocadas a um ângulo de  $10^0$  em relação ao eixo da cavidade, a fim de evitar efeitos de múltipla reflexão interna. Esta célula visa permitir um fluxo contínuo da solução a uma taxa de  $\sim 1$  litro/min, o que corresponde a uma velocidade de  $\sim 1.5$  metros/segundo na região da parte excitada. Este fluxo garante uma troca total da solução na região excitada, durante o período de repetição do laser, operando até a frequência de 500 hertz.

A segunda célula consiste apenas de um tubo de vidro pirex com diâmetro interno de  $\sim 24$  mm e o comprimento de  $\sim 30$  mm. As extremidades são fechadas com lâminas de vidro, do tipo usado em microscópio óptico. Uma destas lâminas é colocada a um ângulo de  $\sim 10^0$  e a outra, perpendicularmente, ao eixo do tubo. A lâmina de vidro perpendicular é utilizada como espelho de saída, cuja reflectância é dada pela interface vidro-ar. Um pequeno tubo de vidro, soldado à célula, permite o abastecimento da mesma com a solução. Uma barra magnética de 20 mm, encapsulada com teflon, introduzida na célula, possibilita uma rotação contínua da solução, por meio de um mecanismo exterior sem contato direto. Com uma rotação de  $\sim 10^3$  rpm da barra magnética, pode se operar o laser a uma frequência de  $\sim 70$  hertz. Esta segunda célula apresenta como vantagens a sua simplicidade de construção e a facilidade na troca da solução. Entretanto, devido ao seu pequeno volume, a solução se deteriora com uma vida média de apenas  $\sim 5 \times 10^6$  pulsos, no caso dos corantes: 4-metil-umbeliferona ou Rhodamina 6G. Além desta, outra desvantagem é a vibração mecânica da célula, que produz uma flutuação da potência de pico do laser da ordem de 15%, como mostra a figura 4 e mais a dificuldade no estreitamento da largura da linha além de  $\sim 1 \text{ Å}$ .

Para corantes de baixa eficiência, torna-se necessário aumentar o comprimento do meio ativo, para se conseguir uma emissão estimulada razoável. Para tanto, necessita-se construir células mais longas e focalizar a radiação ultravioleta com uma lente cilíndrica. Entretanto, quando se testa corantes mais eficientes com meio ativo longo, observa-se uma saturação de ganho(31) com uma emissão superradiante em toda região espectral de absorção negativa da solução. Nestes casos, qualquer tentativa de estreitamento da linha mostra-se impraticável.

Cavidade ressonante e estreitamento da linha: Como a duração do pulso da radiação do laser de  $N_2$  é da ordem de  $10^{-8}$  segundos, o comprimento total da cavidade não pode ser maior que 30 ou 40 cm, para se obter de 5 a 10 passagens do pulso através do meio ativo. Caso contrário, a amplificação é muito baixa e o controle do ganho espectral, para estreitamento da linha do laser, torna-se impraticável. A cavidade, que apresenta melhores características, está esquematizada na figura 3. É lógico que, para outras finalidades, outros tipos de cavidade poderão ser utilizados com melhores resultados.

Cada solução de corante orgânico pode produzir emissão estimulada numa região espectral bem determinada. Assim, escolhendo, cuidadosamente, uma série de corantes e solventes pode-se conseguir lasers, operando desde  $0.34\mu\text{m}$  até  $1.1\mu\text{m}$ (24). Entretanto, o estreitamento da linha de emissão estimulada e a sintonia dentro da banda de superradiância de cada solução, somente é possível com a modificação do ganho espectral da cavidade, introduzindo elementos selecionadores de frequência. A primeira tentativa de estreitamento da linha do laser de corante, feita em 1967 por Soffer e Macfarland (21a), baseia-se na substituição do espelho de reflexão total da cavidade por uma grade de difração. Outros elementos seletivos, tais como: prisma, filtro de interferência, quartzo

cristalino com dispersão rotatória são usados por outros autores(21).

Devido ao pequeno número de oscilações do pulso dentro da cavidade do laser de corante, excitado com laser de  $N_2$ , é necessário utilizar elementos selecionadores de frequência de alta eficiência, ou de grande dispersão óptica. Como a grade de difração é um dos elementos de maior dispersão óptica, a sua utilização no lugar de um dos espelhos da cavidade é o caminho mais lógico.

A equação de dispersão de uma rede de difração é dada por

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta) \quad (1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz,  $d$  é o espaçamento entre as linhas da grade,  $m$  é a ordem de difração e  $\alpha$  e  $\beta$  são, respectivamente, os ângulos de difração e de incidência da luz em relação à normal à grade.

Para a oscilação da cavidade, é necessário que os ângulos de incidência e de difração sejam coincidentes, isto é  $\alpha = \beta = \phi$ . Assim a equação 1 se reduz para

$$m\lambda = 2d\sin\phi \quad (2)$$

A dispersão angular é obtida, calculando  $d\phi/d\lambda$  a partir da equação 2, isto é

$$d\phi/d\lambda = m/(2d \cos\phi) \approx \Delta\phi/\Delta\lambda \quad (3)$$

onde  $\Delta\lambda$  é a largura espectral passiva da cavidade e  $\Delta\phi$  é o ângulo de divergência do feixe do laser ou o ângulo subtendido pelo diâmetro do meio ativo, quando visto da grade, prevalecendo o maior entre eles.

Na presente montagem a distância  $d_1$  entre a célula e a grade é de  $\sim 20$  cm e o diâmetro  $D_1$  do meio ativo é  $\sim 0.15$  mm, tendo, portanto

$$D_1/d_1 \approx 7.4 \times 10^{-7} \text{ rad.} \quad (4)$$

Se se admite um perfil transversal do feixe de luz do laser com uma distribuição de intensidade do tipo Gaussiano, ou seja,

$$I(r) = I_0 \exp(-2r^2/R^2) \quad (5)$$

onde  $r$  é a distância medida, radialmente, a partir do eixo óptico e  $R$  é o raio do feixe; então a divergência angular da radiação, proveniente da região ativa, pode ser descrita pela distribuição angular do campo da radiação longínqua (32)

$$\Delta\phi = 2\lambda/\pi D_1 \quad (6)$$

Se  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  e  $D_1 = 150 \text{ }\mu\text{m}$  tem-se  $\Delta\phi \approx 2.1 \times 10^{-3}$  radianos.

Assim a largura espectral passiva da cavidade é dada por

$$\Delta\lambda = 2\lambda d \cos\phi / (m\pi D_1) \quad (7)$$

Se  $m = 1$ ,  $d = (1/1800) \text{ mm}$ ,  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ,  $D_1 = 150 \text{ }\mu$  tem-se que  $\Delta\lambda = 10.5 \text{ \AA}$ .

A largura de linha experimental, medida no laboratório é da ordem de  $10 \text{ \AA}$ . Os outros autores da referência(21a) obtiveram uma largura de linha menor que a largura espectral passiva da cavidade por um fator de  $\sim 7$ . Esta divergência aparente entre os presentes resultados e aqueles obtidos por Soffer e Macfarland pode ser explicada, qualitativamente, levando em conta a diferença do número de oscilações do pulso na cavidade. Os autores, acima citados, utilizaram um laser de corante excitado com lâmpadas, cujos pulsos foram da ordem de  $10^{-6}$  segundos, enquanto que no laser em questão o tempo de duração do pulso é  $7 \times 10^{-9}$  segundos. Assim, o número de oscilações difere por um fator de  $\sim 100$ . Outro fato importante, digno de ser mencionado, é a diminuição da potência do laser de apenas  $\sim 30\%$ , quando a largura da linha se reduz por um fator de  $\sim 20$ , pela simples substituição de um espelho de banda larga por uma grade de difração.

Tal fato pode ser explicado, qualitativamente, considerando a rápida termalização interna entre os níveis vibracionais de um estado eletrônico, quando comparado com a constante de tempo de recombinação entre estados eletrônicos, que produzem emissão estimulada. Estes tempos já mencionados, anteriormente, são, respectivamente, da ordem de  $10^{-12}$  e  $10^{-9}$  segundos. A introdução da grade de difração na cavidade leva o laser a operar no intervalo de frequência,  $\omega$  a  $\omega + d\omega$ , isto é, apenas os níveis vibracionais ocupados do estado  $S_1$  e níveis vibracionais de  $S_0$ , cujas diferenças de energia estão compreendidas entre  $\hbar\omega$  e  $\hbar(\omega + d\omega)$ , podem participar do processo de emissão estimulada. Entretanto, à medida que os níveis vibracionais de  $S_1$  (ou  $S_0$ ) são depopulados (ou populados) por recombinação estimulada, rapidamente, os mesmos são repopulados (ou depopulados), devido à rápida termalização e o processo continua até terminar a inversão de população.

Em princípio, a diminuição da potência do laser, quando se faz a substituição do espelho por uma grade, é devida à perda de energia em diversas ordens de difração da rede, as quais somadas dão em torno de 30%.

Na presente cavidade o fato mais importante, que limita o estreitamento da linha do laser, quando se usa apenas uma grade de difração, é a divergência do feixe. Esta divergência pode ser reduzida, usando um telescópio de lentes acromáticas, como mostra a figura 3. O diâmetro mínimo do feixe emergente do telescópio pode ser calculado, para a situação de melhor colimação, de acordo com (21e, 32)

$$D_2^2 = 4 (f_2/f_1)^2 \{ D_1^2/4 + (f_1 - d_1)^2 (2\lambda/\pi D_1)^2 \} \quad (8)$$

onde  $f_1$  e  $f_2$  são as distâncias focais das lentes,  $D_2$  é o diâmetro mínimo do feixe de luz expandido e  $d_1$  é a distância entre a lente  $L_1$  e a célula de corante. As demais variáveis já foram definidas,

anteriormente.

O feixe colimado apresenta uma divergência teórica, dada por

$$\Delta\phi_2 = 2\lambda/\pi D_2 \quad (9)$$

Substituindo este valor na equação 7 tem-se, para a largura espectral passiva da cavidade, a expressão

$$\Delta\lambda_2 = (2\lambda d \cos\phi)/(\pi D_2) \quad (10)$$

Utilizou-se um telescópio Spectra Physics, modelo 333/332, com lentes  $L_1$  intercambiáveis(33). As aberrações das lentes são corrigidas até uma deformação máxima de  $\lambda/6$  da frente de onda, colimada num diâmetro de 24 mm. O diâmetro mínimo inicial do feixe  $D_1 = 0.15$  mm é expandido para  $D_2 = 0.5$  mm e a divergência é reduzida por um fator de  $\sim 33$ . A largura espectral passiva da cavidade  $\Delta\lambda_2$ , é reduzida para  $\sim 0.32$  Å. Nestas condições observa-se uma largura da linha do laser de 0.4 Å, o que corresponde a um estreitamento da linha em relação a largura inicial por um fator de 500. Com a introdução da grade e do telescópio, a potência do laser se reduz para 47%.

A sintonia da frequência do laser é feita, simplesmente, girando a grade, montada num suporte passível de uma rotação contínua, em torno de um eixo vertical.

Desejando uma largura da linha do laser mais estreita do que 0.4 Å, introduz-se na cavidade um filtro de interferência Fabry Perot do tipo "etalon", que consiste de uma lâmina de quartzo com superfícies paralelas e refletoras. O seu espectro de transmissão é dado pela equação

$$I(\lambda, \theta) = I_0(\lambda, \theta) [T/(1-R)]^2 \{1 + 4R/[(1-R)^2 \sin^2 \delta/2]\}^{-1} \quad (11)$$

$$\text{Onde } \delta = (2\pi/\lambda) 2nd \cos\theta' ; \quad \theta' = \arcsen(\sin\theta/n) \quad (12)$$

R é a média geométrica das reflectâncias das duas superfícies  
T é a média geométrica das transmitâncias das superfícies  
d é a espessura da lâmina.

$\theta$  é o ângulo de incidência da luz sobre o filtro

n é o índice de refração da lâmina

O espectro de transmissão do filtro se apresenta máximo para valores de  $\delta = 2\pi m$ , com m inteiro, o que corresponde a

$$\lambda_m = (2nd \cos \theta) / m \quad (13)$$

A distância espectral entre dois máximos consecutivos é dado por

$$\Delta \lambda_m = \lambda_m - \lambda_{m-1} = \lambda_m^2 / (2nd \cos \theta) \quad (14)$$

Deve-se ter  $\Delta \lambda_m$  maior que  $0.8\text{\AA}$ , para se evitar a operação do laser em dois comprimentos de onda distintos, separados de  $\Delta \lambda_m$ .

A largura espectral da linha, transmitida pelo interferômetro, de superfícies refletoras, perfeitamente, planas e paralelas, depende apenas da reflectância R e da separação óptica das superfícies (34)

$$\Delta \lambda = [\lambda_m^2 / (2nd \cos \theta)] [(1-R) / (\pi \sqrt{R})] \quad (15)$$

onde a quantidade do primeiro parênteses é, exatamente, igual a  $\Delta \lambda_m$ , e o segundo depende apenas da reflectância R, ou seja

$$F = (\pi \sqrt{R}) / (1-R) \quad (16)$$

onde F é denominado finesse.

Na equação 16, tem-se que F cresce, indefinidamente,

quando R tende para unidade. Entretanto, num filtro real o valor de F não pode crescer, indefinidamente, devido às limitações da planura, do paralelismo das superfícies e aos efeitos de difração do feixe da luz incidente. Os limites máximos do valor de F para cada tipo de imperfeição do filtro ou radiação podem ser determinados,

a) limitação de F, devido a R

$$F_R = (\pi\sqrt{R})/(1-R) \quad (17)$$

b) limitação de F, devido ao paralelismo

$$F_\alpha = \lambda/(2\alpha D) \quad (18)$$

onde  $\alpha$  é a divergência das superfícies, medido em radianos e D é o diâmetro do feixe de luz.

c) limitação de F, devido à planura

$$F_\Delta = \lambda/(2\Delta) \quad (19)$$

onde  $\Delta$  é a planura, medido em frações de comprimento de onda na área iluminada.

d) limitação de F, devido ao efeito de difração

$$F_D = D^2/(2\lambda d) \quad (20)$$

onde D é o diâmetro da área iluminada e d a espessura do filtro.

e) limitação de F, devido à absorção

$$F_A = \pi/A \quad (21)$$

onde A é a absorção da luz em um caminho óptico.

A finesse total, F, do filtro é dada por

$$F = (\sum 1/F_i)^{-1} \quad (22)$$

onde  $F_i$  são as limitações, devido às várias imperfeições do filtro.

O filtro, utilizado na presente cavidade, consiste de uma lâmina de quartzo com camadas refletoras dielétricas de  $R = 0.8$  nas superfícies. Este filtro, construído no laboratório de f.finos

do IFGW, apresenta uma finesse,  $F$ , da ordem de 15 e  $\Delta\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ . Nessas condições, a largura espectral passiva da cavidade  $\bar{e}$  de  $0.07 \text{ \AA}$ .

A largura da linha do laser, assim obtida,  $\bar{e}$  menor que o limite de resolução do espectrômetro duplo, que  $\bar{e}$  da ordem de  $0.05 \text{ \AA}$  na região de  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ . A potência do laser se reduz para  $\sim 10\%$ .

A sintonia da frequência do laser, para cada posição da grade,  $\bar{e}$  feita, variando o ângulo  $\theta$  de incidência da luz sobre o filtro através de um parafuso micrométrico.

### II.3 - Descrição experimental

Todas as amostras de CdS, utilizadas neste trabalho, foram crescidas, a partir da fase vapor, em forma de pequenas placas com espessuras de 5 a  $50 \mu\text{m}$ . Como as mesmas não foram, intencionalmente, dopadas, as concentrações de impurezas, particularmente, aquelas responsáveis pelas linhas  $I_{1A}$  e  $I_{2A}$  (exciton ligado a impurezas(35), aceitador e doador) foram muito inferiores às concentrações de portadores fotoinjectados na amostra durante a experiência. Assim sendo, na análise dos dados experimentais não foram levados em conta os efeitos de impurezas. Estas amostras foram submersas, em nitrogênio líquido ( $T \approx 77^\circ\text{K}$ ), ou em hélio superfluido ( $T \approx 2^\circ\text{K}$ ), dentro de um criostato.

As excitações ópticas foram feitas com pulsos do laser de corante orgânico, bombeado com um laser de  $N_2$ . Devido à possibilidade de sintonizar, continuamente, a frequência de operação do laser de corante, foi possível variar a energia do foton do laser, absorvido pela amostra, desde  $3.10 \text{ eV}$  até  $2.554 \text{ eV}$ . Este último valor corresponde a energia do exciton livre  $A_1$  do CdS(36), abaixo do qual a amostra tornou-se, praticamente, transparente.

Para a obtenção da frequência de operação do laser no intervalo de energia acima, foi utilizada uma solução alcoólica de 4 metilumbeliferona (4 MU) com diferente grau de acidificação(37) . As frequências de repetição dos pulsos do laser, utilizado no experimento, foram de  $\sim 50$  hertz. A duração de cada pulso foi de  $7 \times 10^{-9}$  segundos(fig.4). Sendo que, a largura de linha foi reduzida até  $\Delta\lambda = 1 \text{ \AA}$ .

Devido à baixa frequência de repetição dos pulsos do laser, o seu período foi bem maior do que os tempos de relaxação térmica(38) , ou de recombinação de portadores de carga(39) foto-injetados na amostra. Portanto, considerou-se que quaisquer fenômenos fotoinduzidos na amostra são independentes de um pulso para outro, isto é, a amostra retorna sempre a mesma condição no início de cada pulso. A máxima densidade de excitação óptica foi da ordem de  $\sim 30 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  , limite acima do qual a amostra foi danificada. Esta densidade foi estimada a partir do diâmetro do feixe do laser, focalizado sobre a amostra e da potência de pico do pulso, os quais foram, respectivamente, de  $\sim 10^{-2} \text{ cm}$  e  $\sim 3 \times 10^3$  watts. As densidades de excitações mais baixas foram conseguidas, introduzindo filtros de densidade óptica neutra no feixe do laser, anteriormente, calibrados no espectrofotômetro.

A potência de pico do pulso do laser foi medida com um fotodiodo de silício (HP 4220), calibrado no próprio laboratório, utilizando uma fonte de radiação com potência espectral conhecida. Entretanto, devido à potência do pico do laser exceder, em várias ordens de magnitude, à máxima potência, mensurável com o fotodiodo, foi necessário fazer uma atenuação, incidindo o feixe do laser sobre um difusor de  $\text{MgO}$  e, então, medindo a potência da luz difundida (40) . A variação máxima da potência de pico, assim medida, foi menor que  $\sim 10 \%$ , numa amostragem de 2 segun -

dos, a  $\sim 50$  hertz de repetição. Durante o experimento de altas excitações, a potência média do laser foi monitorada. Para tanto, foi detetada a luz refletida por uma lâmina de vidro, colocada no feixe do laser e os pulsos foram integrados com uma constante de tempo,  $RC \approx 1$  segundo. Nestas condições, foi observada uma flutuação da potência média da ordem de  $\sim 5\%$ , em um período de  $\sim 12$  minutos. Esta flutuação correspondeu à variação periódica na temperatura da água do sistema de refrigeração do laser de  $N_2$ , que excitou o laser de corante. Os problemas de variações na potência do laser, devido a fotodegradação das moléculas de corante, foram contornados, substituindo a solução à medida que foi notada tal necessidade.

As excitações ópticas, para as medidas de fotoluminescência, foram feitas, incidindo o feixe de luz do laser sobre a amostra, num ângulo de  $\sim 20^\circ$  em relação à normal a sua superfície. A montagem experimental destas medidas está esquematizada na figura 5. A radiação de fotoluminescência para análise foi coletada, perpendicularmente, à superfície excitada da amostra, num ângulo sólido de  $\sim 0.1$  esferoradianos. Com esta geometria e com a destruição da superfície posterior da amostra, esperou-se diminuir as contribuições da radiação, emitida por processos de recombinação radiativa estimulada, nos espectros de emissão.

A imagem da região excitada da amostra foi focalizada na fenda de um espectrômetro duplo, Spex 1402, com uma ampliação de  $\sim 9$  vezes. Foi necessário usar um espectrômetro duplo, para diminuir a radiação difusa do laser incidente sobre a fotomultiplicadora, principalmente, quando as excitações foram feitas perto da energia do exciton. Com este sistema óptico, procurou-se eliminar parte da radiação, proveniente das regiões da amostra, fracamente excitadas, pois a máxima abertura da fenda, utilizada duran-

sinal de saída do eletrômetro foi comprimido com um conversor logarítmico. Simultaneamente, foi registrado o espectro de emissão em escala linear, usando um registrador duplo.

Além das medidas de fotoluminescência, foram feitas medidas de espectros de transmissão em amostras finas de CdS, em função da densidade de excitação. O esquema da montagem experimental está apresentado na figura 6. Para estas medidas, foram utilizados dois lasers de corante síncronos, excitados, simultaneamente, por um laser de  $N_2$ . Destes lasers de corante, o primeiro deles, denominado excitador, foi utilizado para fotoinjetar uma alta concentração de portadores na amostra. O segundo, denominado analisador, foi utilizado para medir a transmissão propriamente dita. O laser excitador foi sintonizado em  $\lambda = (4600 \pm 1) \text{ \AA}$ , enquanto que o analisador foi operado em regime de superradiância com banda de emissão larga (4700  $\text{\AA}$  a 5200  $\text{\AA}$ ). O corante orgânico, utilizado no laser excitador, foi o 7 dietilamino-4 metilcoumarina dissolvido numa solução metanol-água na proporção 1:1 e, no analisador, o 4 metilumbeliferona (4 MU) numa solução idêntica a anterior, acrescida de algumas gotas de  $HClO_4$ .

Apesar dos dois lasers de corante terem sido excitados com um único pulso do laser de  $N_2$ , o pulso do laser excitador foi formado com um atraso de  $\sim 5 \times 10^{-9}$  segundos, em relação ao analisador. Para uma coincidência temporal, o caminho óptico, percorrido pelo pulso analisador, foi aumentado em uma distância de  $(150 \pm 10)$  cm. Para o controle desta coincidência de pulsos, foi observado o sinal do fotodetector, HP 4220, na tela do osciloscópio, Tektronix 7400, com amplificador, 7A19, disparando o laser de  $N_2$  e a base de tempo, Tektronix 7B92, com um único pulso elétrico externo. Uma cópia da fotografia com dupla exposição está mostrada na figura 7; a primeira exposição com o pulso do laser analisa -

dor (curva inferior) e a segunda com o pulso do laser excitador (curva superior). Os tempos de exposição desta fotografia, para cada curva, foram de  $\sim 2$  segundos, com o laser operando a 50 hertz.

Em determinadas condições de operação do laser excitador, foi possível obter pulsos com dois máximos, praticamente, de mesma intensidade e separados de  $\sim 3 \times 10^{-9}$  segundos. Este fato teve como consequência um aumento de 3 a 4 nanossegundos na duração do pulso excitador, eliminando as possíveis dificuldades para conseguir a coincidência dos mesmos. Sendo assim, o pulso analisador foi mais curto que o excitador, possibilitando as medidas de transmissão durante um intervalo de tempo, onde a excitação manteve-se, razoavelmente, intensa, eliminando em parte os problemas da variação da densidade de excitação.

Para juntar os dois feixes de luz dos lasers, foi colocado um prisma-polarizador, Glan-Thompson, no feixe do laser analisador. Em seguida, o feixe de luz do laser excitador foi incidido, lateralmente, sobre o prisma, de tal maneira, que a sua reflexão na face interna fosse colinear com o feixe do laser analisador, transmitido pelo prisma. Além disto, os dois feixes foram focalizados, simultaneamente, sobre um furo de  $\sim 80\mu\text{m}$  de diâmetro, para uma filtragem espacial. Observando as figuras de difração, causadas pelo furo, foi feito um ajuste fino da superposição espacial dos dois feixes. A radiação emergente do furo foi, então, refocalizada, perpendicularmente, sobre a superfície da amostra com um sistema óptico de ampliação  $\sim 0.5$ . As polarizações dos dois feixes superpostos foram, mutuamente, perpendiculares entre si. A amostra de CdS foi colocada, de tal maneira, que o seu eixo cristalino fosse paralelo à polarização do laser excitador e perpendicular à do laser analisador.

Nestas condições, a luz do laser excitador foi, prati-

camente, absorvida pela amostra, enquanto que, uma parte da luz do feixe analisador foi transmitida. Uma pequena parte central do feixe de luz, transmitido pela amostra, foi coletada através de uma máscara e focalizada na fenda de  $\sim 15\mu\text{m}$  do espectrômetro duplo. A análise da radiação foi feita de modo análogo ao experimento de fotoluminescência, anteriormente, descrito. A máscara, para coleta da parte central do feixe de luz transmitido, foi colocada a uma grande distância da amostra, tendo em vista vários propósitos: primeiro, diminuir a quantidade de luz que entrou no espectrômetro, evitando problemas de saturação da fotomultiplicadora. Segundo, evitar maiores flutuações espaciais na densidade de excitação. Finalmente, diminuir a intensidade da radiação de fotoluminescência da amostra, misturada no feixe, evitando o uso de técnicas complicadas na separação desta radiação. Desta forma, a intensidade de fotoluminescência foi de  $\sim 100$  vezes menor do que a do próprio feixe transmitido.

Quando se utilizou amostras de CdS com faces paralelas e, ópticamente, planas, o seu espectro de transmissão apresentou franjas de interferência, devido às múltiplas reflexões internas entre as superfícies. Foi verificado que a posição espectral destas franjas mudava com a densidade de excitação, devido às variações no índice de refração da amostra. Entretanto, para medidas de ganho-absorção, induzido pelo laser excitador, foi evitada a formação de estruturas no espectro de transmissão, escolhendo amostras com superfícies de menor qualidade óptica.

O espectro de ganho-absorção foi obtido, fazendo uma diferença logarítmica entre os feixes transmitidos com excitação e sem excitação.

## II.4 - Resultados experimentais

Espectros de fotoluminescência: As medidas de fotoluminescência foram obtidos com amostras de CdS, ora submersas em hélio superfluido ( $T = 2^{\circ} \text{ K}$ ) e, ora em nitrogênio líquido ( $T = 77^{\circ} \text{ K}$ ), sujeitas às altas densidades de excitações ópticas (ADEO). As figuras 8,9 e 10 mostram as evoluções dos espectros de emissão com crescentes densidades de excitação, para as energias do foton do laser de 2.554 eV, 2.594 eV e 3.090 eV, respectivamente, todas à temperatura de  $\sim 2^{\circ} \text{ K}$ . O mesmo tipo de evolução dos espectros, à temperatura de  $77^{\circ} \text{ K}$ , está apresentado nas figuras 11,12, para energias do foton de excitação de 2.541 eV e 3.140 eV, respectivamente.

Comparando tais conjuntos de espectros de emissão, nota-se que:

a) a temperatura de  $\sim 2^{\circ} \text{ K}$  e à ADEO aparecem duas novas bandas de emissão, uma em  $\sim 2.527 \text{ eV}$ , denominada P(4), e outra em  $\sim 2.545 \text{ eV}$ , denominada M (5), independentemente, da energia do foton de excitação. À medida que a densidade de excitação aumenta estas duas bandas deslocam-se para o lado de menor energia do espectro, além de apresentarem consideráveis alargamentos;

b) as regiões, tanto de baixa, como de alta energia do espectro, sofrem um alargamento com o aumento da densidade de excitação. Estes alargamentos, principalmente, no lado de mais alta energia, tornam-se mais pronunciados, quanto maior a energia do foton de excitação;

c) à temperatura do  $\text{N}_2$  líquido, as duas bandas de emissão não são resolvidas e o espectro como um todo, quando traçado em escala semi-logarítmica, apresenta-se numa forma, aproximadamente, triangular, que se desloca para o lado de baixa energia e se alarga à medida que a densidade de excitação aumenta. Também

neste caso, observa-se um maior alargamento na região de alta energia do espectro, quando os fotons de excitação são mais energéticos;

d) em nenhuma das amostras utilizadas, os seus espectros de emissão mostram o aparecimento da banda  $P_M$ , observada por Saito e outros (6) ;

e) mesmo nos espectros de mais alta excitação, aparecem as bandas  $I_{2A}$ ,  $A_1 - L0$  e  $A_1 - 2L0$ , características de amostras com baixa densidade de portadores. Estas bandas foram identificadas (41) como sendo causadas pelas recombinações radiativas de excitons, ligados às impurezas doadoras, de excitons livres com emissão simultânea de um fonon longitudinal óptico (L0) e de excitons livres com emissões simultâneas de dois L0, respectivamente.

Apesar do grande número de informações qualitativas, que se pode tirar destes espectros de emissão, a análise quantitativa dos mesmos foi, extremamente, difícil, devido à dificuldade em separar os efeitos. Dois tipos de problemas, normalmente, deixados de lado, foram tomados neste trabalho como de grande relevância, pois os mesmos apresentam possibilidade de mascarar o comportamento dos espectros de emissão.

O primeiro problema surge, devido a não homogeneidade espacial e temporal na densidade de excitação. A não homogeneidade espacial ocorre, tendo em vista que a distribuição radial da energia no feixe do laser não se apresenta constante e a densidade da radiação absorvida pela amostra ser uma função decrescente (exponencial) da penetração dos fotons no material. Por outro lado, a variação temporal na densidade de excitação ocorre, devido à forma temporal da intensidade de cada pulso do laser, isto é, no início e fim do pulso suas intensidades são menores que o seu valor de pico. Como consequência desta não homogeneidade da excitação, os espectros de emissão apresentaram uma mistura de caracte-

ísticas, tanto de altas, como de baixas concentrações de portadores. Para separar esta mistura de características no espectro de emissão, foram feitas duas tentativas. Primeiramente, foi feita uma filtragem espacial da radiação de fotoluminescência coletada, a fim de eliminar as radiações, provenientes das partes periféricas da região excitada. Para tanto, foi colocada uma máscara com um pequeno furo central ( $\sim 80\mu\text{m}$ ) no plano imagem da lente coletora e, em seguida, a radiação emergente do furo foi refocalizada na fenda do espectrômetro. Entretanto, esta técnica não modificou a forma do espectro de emissão, indicando que, utilizando apenas a lente coletora e a fenda do espectrômetro, já se havia conseguido a filtragem espacial, ou ainda, que as emissões das partes periféricas da região excitada não contribuíram na radiação coletada para análise.

Para eliminar as radiações, provenientes das regiões mais profundas da amostra, onde as densidades de excitações foram menos intensas, tentou-se efetuar as medidas em amostras bastante finas, da ordem do inverso do seu coeficiente de absorção. Para tanto, foram preparados filmes epitaxiais de CdS em diversos substratos. Entretanto, uma análise destes filmes com técnicas de espalhamento Raman, luminescência e difração de elétrons no microscópio eletrônico mostraram, que, apesar de serem, ópticamente, homogêneos, eles eram policristalinos e apresentavam uma concentração de impurezas (defeitos) bem maiores do que em outras amostras, obtidas por outros métodos. Em suma, os filmes epitaxiais, obtidos no laboratório, não foram, suficientemente, "puros", para se poder estudar as propriedades intrínsecas do CdS. Se bem que não se tem conhecimento de outro laboratório, que tenha conseguido filmes epitaxiais de CdS monocristalinos, com espessura da ordem de  $10^{-5}$  cm. Por outro lado, amostras com alguns microns de espessura apre

sentaram a mesma forma de emissão espectral, que outras mais espessas.

Afim de resolver o problema da não homogeneidade temporal na densidade de excitação, devido à forma intrínseca do pulso do laser, haveria necessidade de observar a fotoluminescência apenas durante um pequeno intervalo de tempo ( $\sim 10^{-9}$  segundos), correspondente a amplitude máxima do pulso; observação esta possível apenas com um sistema de detecção com tempo de resposta menor que  $10^{-9}$  segundos.

Voltando aos problemas capazes de mascarar o comportamento dos espectros de emissão, resta o segundo deles, talvez o mais grave. Este surge quando se verifica que a radiação de fotoluminescência pode se originar, tanto na superfície, como no interior da amostra. Estes últimos ftons percorrem regiões do material, altamente, excitadas com inversão da população de portadores, de tal maneira, que ao chegarem na superfície da amostra ficam amplificados, devido a processos de emissão estimulada. Esta amplificação depende, fortemente, da energia do fton em consideração, podendo chegar até 60 % no seu valor de pico, bem como apresentar uma absorção de, praticamente, 100 %. Uma maneira de eliminar a radiação, proveniente dos processos de emissão estimulada, seria trabalhar com amostras, extremamente, finas, da ordem de  $0.1\mu\text{m}$  de espessura. Entretanto, amostras com estas espessuras não foram possíveis de se conseguir, além de apresentarem outros tipos de problemas, como a influência da superfície na estrutura de banda de energia do material.

Devido às dificuldades apresentadas, a técnica de fotoluminescência não foi a mais conveniente para o estudo de altas excitações em semicondutores. Portanto, foi necessário uma outra técnica de investigação, que consistiu em medir o espectro de transmis-

são de um segundo feixe de laser de corante, através da região excitada da amostra. Técnica esta apresentada a seguir.

Espectros de transmissão: Os espectros de transmissão foram obtidos pelo método dos dois lasers de corante, descritos, anteriormente. Foram utilizadas dois tipos de amostras de CdS, submersas em He superfluido ( $T = 2^{\circ} \text{ K}$ ). A primeira delas, que foi denominada amostra A, consistiu de uma lâmina com  $\sim 14 \mu\text{m}$  de espessura, com superfícies, opticamente, planas e paralelas. A segunda, denominada amostra B, teve as mesmas características da A, exceto as superfícies, que foram escolhidas com qualidade inferior para evitar reflexões especulares.

Dos dois espectros típicos de transmissão da amostra A, apresentados na figura 13, o espectro inferior (b) foi obtido sem excitação e o superior (a), com uma densidade de excitação de  $\sim 3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Nesta figura, o espectro (a) foi deslocado, verticalmente, para cima, afim de se obter uma melhor visualização. A parte horizontal na extrema direita de cada espectro corresponde, aproximadamente, ao valor zero da intensidade transmitida. Devido ao índice de refração do CdS,  $n$ , ter um valor, relativamente, alto ( $n \approx 2.8$ )(42), a interface amostra-hélio líquido apresentou um coeficiente de reflexão de  $\sim 25 \%$  para uma incidência normal da radiação do laser analisador. Isto foi suficiente para causar múltiplas reflexões internas entre as superfícies da amostra, formando as franjas de interferência, apresentadas no espectro de transmissão. As distâncias espectrais entre estas franjas decrescem, continuamente, para o lado de alta energia, devido ao alto grau da dispersão óptica, apresentada pelo CdS.

Fazendo uma comparação entre os dois espectros, nota-se que:

- 1) com excitação, a amplitude da intensidade da luz

transmitida é amplificada para energias dos fotons menores que  $20500 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que para energias maiores é atenuada (absorção);

ii) a posição de cada pico do espectro de transmissão é deslocada, igualmente, para o lado de maior energia, com o aumento da excitação.

Para uma análise mais detalhada destes deslocamentos fotoinduzidos, a figura 14 mostra a evolução de uma franja com crescentes densidades de excitação. Esta figura apresenta, claramente, os deslocamentos da franja para o lado de alta energia até uma densidade de excitação de  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Para excitações maiores que esta, não são observados deslocamentos adicionais. A diferença entre a posição inicial do pico da franja e o seu valor estacionário final é de  $\Delta K = (2.4 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ .

Deve-se lembrar que as posições de máximo do espectro de transmissão de um filtro Fabry-Perot é dado por

$$2nd = m\lambda_m \quad (23)$$

onde  $d$  é a espessura da placa,  $n$  o seu índice de refração,  $\lambda_m$  o comprimento de onda da radiação, correspondente a  $m$ -ésimo pico e  $m$  um número inteiro. Considerando que, a espessura  $d$  e o valor de  $m$  se mantêm constante em todos os espectros da figura 14, os deslocamentos do pico podem ser atribuídos às variações no índice de refração, ou seja

$$\Delta n/n = \Delta \lambda_m / \lambda_m = -\Delta K_m / K_m \quad (24)$$

onde  $K_m = 1/\lambda_m$  e os  $\Delta$  significam variações. Como, experimentalmente, foi observado um valor de  $\Delta K_m$  positivo, pode se concluir que foi fotoinduzido um  $\Delta n/n$  negativo. Logo, esta mudança no índice de refração não pode ser atribuída aos efeitos térmicos, pois estes

induzem, justamente, um  $\Delta n/n$  positivo (42) .

Para o estudo da amplificação (ganho) e atenuação (absorção) da intensidade da radiação transmitida, utilizou-se a amostra B, a fim de evitar a formação de franjas de interferência, que dificultaria tal análise. A figura 15 mostra dois espectros típicos de transmissão da amostra B. O espectro inferior, b, foi obtido sem excitação e o superior, a, com densidade de excitação de  $\sim 7 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  . Estes espectros apresentam flutuações aleatórias, relativamente, grandes na sua intensidade. Entretanto, para simplificar a análise destes dados, tornou-se necessário trabalhar com valores médios da intensidade, traçando uma curva média, como mostrado na figura 15 . Para a obtenção de um espectro de ganho-absorção, tomou-se a diferença logarítmica entre os espectros a e b. A figura 16 mostra a evolução dos espectros de ganho-absorção com crescentes densidades de excitação. Comparando os espectros desta figura tem-se que:

i) intensas excitações ópticas em CdS podem induzir , tanto uma amplificação, como uma absorção da radiação que o atravessa;

ii) o máximo da amplificação induzida ( $\sim 60 \%$ ) é obtida para densidades de excitação de  $\sim 7 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  . Com excitações mais intensas, observa-se uma certa inibição da amplificação;

iii) os espectros de ganho-absorção apresentam uma longa cauda para o lado de menor energia. Esta cauda torna-se mais evidente, quanto mais alta for a densidade de excitação;

iv) é possível determinar o ponto de transição de ganho para absorção induzida com relativa precisão. Estes pontos de transição se deslocam para baixa energia, à medida que aumenta a densidade de excitação.

No próximo capítulo, pretende-se mostrar que os dados experimentais de transmissão podem ser interpretados com modelos, baseados em plasma de elétrons e buracos condensados.

### CAPÍTULO III - MODELO TEÓRICO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

#### III.1 - Introdução

Os espectros de emissão dos semicondutores com "gap" de energia direto, principalmente, os compostos II-VI e III-V, em condições de alta densidade de excitação óptica (ADEO) e à baixas temperaturas, apresentam, conforme já mencionado, mudanças drásticas em relação a aqueles obtidos em condições normais de baixa excitação. Entre as novas características, a mais peculiar é o aparecimento de uma intensa banda de emissão com energias do foton bem menores do que a do "gap" do material. Além disto, verifica-se que esta região espectral apresenta uma forte emissão estimulada na parte de menor energia e uma absorção induzida no lado mais energético. Por outro lado, os processos usuais de recombinação radiativa (RR), em regime de baixa concentração de portadores, mostram ser ineficientes para descreverem as RR destes sistemas, altamente, excitados.

Entre os diversos modelos teóricos, apresentados para descreverem os processos de RR em regime de ADEO, pode-se destacar três grupos:

- i) modelos baseados em excitons, com interações entre eles (4,5,6);
- ii) RR em um plasma de eletrons e buracos (EHP), acompanhado de um certo encolhimento do "gap" de energia (8,12,43-46)
- iii) RR em um EHP, com redução de "gap" de energia e forte interação com fonons LO (13,47) .

A aplicabilidade de cada modelo, com suas respectivas variações, tem causado muitas discussões, pois tudo indica que os dados experimentais dependem dos tipos de amostra utilizados, bem

como das condições em que foram feitas as observações. Por exemplo: i) o aparecimento das bandas de emissão  $P_M(6)$  e  $M(5)$  em CdS parece depender, fortemente, das concentrações e dos tipos de impurezas, contidas nas amostras (48); ii) a proporção entre as intensidades das radiações, emitidas por processos de RR, espontânea e estimulada, que contribuem nos espectros de emissão, depende por sua vez tanto do volume excitado da amostra, como da particular geometria da montagem experimental (4,49).

Entretanto, fazendo algumas considerações gerais sobre cada modelo proposto, verifica-se que, apesar dos modelos, baseados em um gás com alta concentração de excitons ou de seus complexos, explicarem, razoavelmente, tanto o aparecimento, como o comportamento das bandas de emissão  $P(4)$ ,  $P_M(6)$  e  $M(5)$  em amostras de CdS, CdSe, MgO, etc..., a sua validade é bastante questionável, devido a problemas de instabilidade dos excitons. Esta instabilidade é uma consequência da blindagem do potencial de interação Coulombiana entre eletrons e buracos, que se torna relevante em sistemas com alta concentração de portadores. Por exemplo, os cálculos de Gay(9), mostram que a energia de ligação  $E_b^{ex}$  dos excitons em CdS se anula, quando as concentrações dos portadores são maiores que  $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Em termos da distância interpartícula,  $r_s$ , medida em unidades de raio excitônico de Bohr, tem-se  $E_b^{ex} \approx 0$ , quando  $r_s \lesssim 5$ . Por outro lado, comparando os valores mínimos das concentrações de portadores, em que se iniciam os processos de RR estimulada, em diversos semicondutores, verifica-se que os valores estimados de  $r_s$  se mantêm dentro do intervalo  $1 \lesssim r_s \lesssim 2.5$  (86). Assim sendo, apesar dos limites de validade dos modelos excitônicos não estarem bem definidos, pode-se assegurar que os mesmos não são aplicáveis em processos de RR estimulada, que ocorrem nos lasers de semicondutores em geral.

A outra alternativa de modelo, sugerida, inicialmente -

te, por Basov e outros(8a), consiste em processos de RR, do tipo banda a banda, em um plasma de eletrons e buracos (EHP) de altas concentrações. Segundo este modelo, a largura do "gap" de energia dos semicondutores sofre uma redução, devido a efeitos de blindagem, tanto do potencial cristalino, como da interação Coulombiana entre os portadores, tendo em vista a presença destes últimos em grande quantidade. Isto explica, qualitativamente, a emissão estimulada dos lasers de semicondutores, na região espectral de energias bem menores do que as do "gap" normal das amostras. Investigações experimentais (43-45) e cálculos teóricos (8b,12,46) têm confirmado a validade deste modelo.

Por outro lado, medidas de espalhamento Raman em superfícies de diversos semicondutores, em condições de ADEO, indicam que, durante a excitação, grandes populações de fonons LO não equilibrados são induzidas(50). A presença destes fonons LO pode afetar também os processos de RR do EHP, principalmente, nos semicondutores polares (13), devido à forte interação eletrôn-fonon.

Sob o ponto de vista mecânico-estatístico, o sistema em observação consiste de quatro subsistemas(13,51), ou seja, os eletrons na banda de condução, os buracos (eletrons) na banda de valência, os fonons longitudinais ópticos e os fonons acústicos. Supõe-se que cada um destes subsistemas entra em equilíbrio térmico interno, num tempo,  $\tau_\alpha$ , bem menor que os tempos de recombinação entre os portadores,  $\tau_r$ . Além disto, supõe-se que as temperaturas efetivas,  $T_\alpha$ , de cada subsistema podem ser diferentes entre si. Então, pode se caracterizar o sistema de portadores fotoinjectados no semicondutor, definindo uma temperatura efetiva,  $T_e$  (ou  $T_h$ ), para eletrons (ou buracos) e as suas concentrações pelos quase-níveis de Fermi  $E_F^e$  e  $E_F^h$ , dados por (51)

$$E_F^{e,h}(N,T) = (h/2m_{de,dh})(3\pi^2 N)^{2/3} -$$

$$-(\pi^2 m_{de,dh}/6h^2)(3\pi^2 N)^{-2/3}(K_B T_{e,h})^2 \quad (25)$$

onde  $m_{de,dh}$  são as massas efetivas derivadas da densidade de estado dos eletrons (ou buracos),  $N$  é a concentração dos eletrons, que é igual a dos buracos,  $h$  é a constante de Plank, dividida por  $2\pi$ ,  $K_B$  é a constante de Boltzman.

O segundo termo do lado direito da equação 25 representa a correção por uma pequena quantidade, devido à temperatura,  $T_{e,h}$ , ser finita e  $T_{e,h} \ll T_F$ . Estes quase-níveis de Fermi são medidos a partir da extremidade de cada banda de energia.

### III.2 - Forma do espectro de emissão espontânea

Um diagrama de energia do sistema de EHP em semicondutores com "gap" de energia direto está esquematizado na figura 17. A largura da banda proibida de energia está representada por  $\tilde{E}_g$ , menor que o seu valor normal, devido aos efeitos de interação entre os portadores. Como estão sendo consideradas situações de quase-equilíbrio térmico, o preenchimento das bandas se dá segundo a função distribuição da estatística de Fermi-Dirac, dada por

$$f_{e,h}(\vec{k}) = \{\exp\beta[E^{e,h}(\vec{k}) - E_F^{e,h}] + 1\}^{-1} \quad (26)$$

onde  $E_F^{e,h}$  são as energias de Fermi, dadas pela equação 25,  $\beta = 1/K_B T$  é a energia térmica e  $E^{e,h}(\vec{k})$  são as energias cinéticas dos eletrons (ou buracos), que na aproximação de bandas parabólicas podem ser escritas

$$E^{e,h}(\vec{k}) = h^2 k^2 / 2m_{e,h} \quad \text{E cinética} \quad (27)$$

Um eletron com energia,  $E^e(\vec{k})$ , pode recombinar com um buraco com energia,  $E^h(\vec{k})$ , emitindo um foton de energia,  $\hbar\omega$ ,

tal que

$$\hbar\omega = \tilde{E}_g + E^e(\vec{k}) + E^h(\vec{k}) \quad (28)$$

Em princípio, para  $T \approx 0$ , o menor ( $\hbar\omega_{\min}$ ) e o maior ( $\hbar\omega_{\max}$ ) valor de energia do fóton emitido é dado por

$$\hbar\omega_{\min} = \tilde{E}_g \quad ; \quad \hbar\omega_{\max} = \tilde{E}_g + E_F^e + E_F^h \quad (29)$$

isto é, o valor mínimo é devido a RR dos eletrons e buracos, situados nos topos das bandas de condução e de valência ( $K_e \approx K_h \approx 0$ ), enquanto que o valor máximo corresponde a RR dos eletrons e buracos com energias iguais aos seus respectivos quase-níveis de Fermi. A mesma condição de limite também é válida, em princípio, para processos de emissão estimulada, isto é, os espectros de transmissão apresentam uma amplificação para energias do fóton,  $\hbar\omega$ , satisfazendo a condição (52)

$$\hbar\omega_{\min} \leq \hbar\omega \leq \hbar\omega_{\max} \quad (30)$$

e uma atenuação, se

$$\hbar\omega > \hbar\omega_{\max}. \quad (31)$$

A forma da intensidade dos espectros de emissão espontânea de um semiconductor, com "gap" de energia direto, caracterizado pelas equações anteriores, pode ser escrito como (53)

$$I_{sp}(\omega) \sim \omega^3 \sum_{\vec{k}} f_e(\vec{k}_e) f_h(\vec{k}_h) \delta[\hbar\omega - \tilde{E}_g - E^e(\vec{k}_e) - E^h(\vec{k}_h)] \quad (32)$$

desde que se considere os elementos da matriz de transição dos processos de RR, na aproximação dipolar, independentes do momentum,  $\vec{k}$ ; a função delta aparece, devido à conservação da energia no processo RR.

Entretanto, como se está considerando um sistema com altas concentrações de portadores, bem como de fonons, LO, com temperaturas efetivas,  $T > 0$ , as interações portador-portador e portador-fonon LO, podem ser de grande relevância (13). Uma primei

ra consequência é a diminuição da largura do "gap" de energia do material, de  $E_g$  para  $\tilde{E}_g = E_g - \Delta$ , já considerada quando se definiu o sistema. A segunda é a diminuição do tempo de vida média,  $\tau$ , de cada estado eletrônico, causando um alargamento dos seus níveis de energia(54). Fazendo uma analogia com espectros de emissão de lâmpadas, com descarga elétrica em gases a alta pressão, é de se esperar um mesmo tipo de alargamento das "linhas" de emissão de cada estado eletrônico. A largura,  $\Delta E$ , em energia de cada nível, pode ser relacionada com a sua vida média, de acordo com o princípio de incerteza da mecânica quântica, isto é,

$$\Delta E \tau \geq h \quad (33)$$

onde  $h$  é a constante de Plank.

Como o interesse deste cálculo está apenas na forma do espectro de emissão, não se levou em conta os detalhes das interações entre as excitações elementares do sistema. Todos os efeitos destas interações foram jogados nas definições do "gap" de energia, renormalizado,  $\tilde{E}_g$ , e do tempo de vida média,  $\tau$ , que foram deixados como parâmetros em aberto para comprovações posteriores.

Lembrando que a função delta pode ser representada pelo limite de uma integral, ou seja

$$\delta(x) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp[ikx - \gamma|k|] = \lim_{\gamma \rightarrow 0} [\gamma / (\pi(x^2 + \gamma^2))] \quad (34)$$

com as propriedades

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} [\gamma / (\pi(x^2 + \gamma^2))] = \begin{cases} 0 & \text{se } x \neq 0 \\ \infty & \text{se } x = 0 \end{cases} \quad (35)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\gamma / (\pi(x^2 + \gamma^2))] dx = 1 \quad (36)$$

Então, quando  $\Delta E \neq 0$  pode-se substituir a função delta da equação 32 por uma Lorentziana(54,55) e o espectro de emissão espontânea do EHP, com  $\tau$  finito, toma a forma

$$I_{sp}(\omega) = \omega^3 \sum_{\vec{k}} f_e(\vec{k}_e) f_h(\vec{k}_h) \Gamma \{ [\hbar\omega - \tilde{E}_g - E(\vec{k})]^2 + \hbar^2 \Gamma^2 \}^{-1} \quad (37)$$

onde  $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , sendo  $m^*$  a massa efetiva reduzida do eletrôn e buraco, dada por

$$1/m^* = 1/m_e + 1/m_h \quad (38)$$

$$\Gamma = 1/\tau \quad (39)$$

A solução analítica da equação 37 é possível, apenas em casos extremos, tais como:  $\gamma=0$  ou  $T_{e,h}=0$ , para os demais casos restam somente soluções numéricas.

Uma comparação entre os espectros de emissão, calculados através da equação 37 com aqueles obtidos, experimentalmente, é desprovida de qualquer interesse, devido aos problemas mencionados no capítulo anterior. Entretanto, a equação 37 é utilizada nos cálculos dos espectros de ganho-absorção, apresentados a seguir.

### III.3 - Forma do espectro de ganho-absorção

Quando um campo de radiação eletromagnético, de frequência,  $\omega$ , atravessa uma amostra de semicondutores homogêneos, com espessura  $d$ , pode sofrer uma atenuação na sua intensidade ao longo da distância, percorrida pelo mesmo. Se se considerar um eixo,  $x$ , com origem na superfície da amostra, por onde penetra a radiação e com o seu sentido coincidente com o da propagação, pode-se relacionar, fenomenologicamente, as intensidades do campo em cada ponto,  $x$ , da amostra por

$$I(\omega, x) = I(\omega, x=0) \exp\{-\alpha(\omega)x\} \quad (40)$$

onde  $\alpha(\omega)$  é definido como coeficiente de absorção do material, na frequência  $\omega$ .

Medindo as intensidades da radiação, para  $x=0$  e  $x=d$ , pode-se determinar  $\alpha(\omega)d$  pela relação

$$\alpha(\omega)d = \{\log_e I(\omega,0) - I(\omega,d)\} \quad (41)$$

Se  $\alpha(\omega)d < 0$ , define-se o coeficiente de ganho por

$$g(\omega) = -\alpha(\omega) \quad (42)$$

Sob o ponto de vista microscópico, o coeficiente de absorção, devido a uma transição eletrônica interbanda, pode ser escrito como (53)

$$\alpha(\omega) \sim \omega^{-2} I_{sp}(\omega) \cdot \{\exp[\beta(\hbar\omega - \tilde{E}_g - \tilde{E}_F)] - 1\} \quad (43)$$

onde  $I_{sp}(\omega)$  é a intensidade do campo de radiação, emitida por processos de RR espontânea, na frequência  $\omega$ ,  $\tilde{E}_F$  é a soma das energias de Fermi dos eletrons e buracos, definidos pela equação 25 e as demais quantidades já definidas, anteriormente.

Tomando  $I_{sp}(\omega)$ , dada pela equação 37, tem-se uma expressão analítica para a forma de espectro de absorção do sistema de EHP em consideração.

Uma análise da equação 43, mostra que  $\alpha(\omega) > 0$  se  $\hbar\omega > \tilde{E}_g + \tilde{E}_F$  e  $\alpha(\omega) < 0$  se  $\hbar\omega < \tilde{E}_g + \tilde{E}_F$ . No espectro de ganho-absorção, o ponto da mudança de sinal de  $\alpha(\omega)$  se localiza na posição energética do foton, dado por

$$\hbar\omega = \tilde{E}_g + E_F^e + E_F^h \quad (44)$$

Normalmente, este valor é definido como sendo o potencial químico,  $\mu(N,T)$ , do sistema, pois ele corresponde, exatamente, ao mínimo de energia necessária para adicionar mais uma partícula (eletron-buraco) ao sistema.

Soluções numéricas da equação 43 foram obtidas, deixando três parâmetros em aberto, ou seja, i) a concentração  $N$  de

portadores, ii) a temperatura efetiva dos portadores,  $T_e = T_h = T$ ,  
 iii) a vida média dos eletrons  $\tau = 1/\Gamma$ . O valor do potencial químico foi tomado dos dados experimentais. No cálculo foram utilizados os seguintes parâmetros do CdS:

massa efetiva do eletron

(~isotrôpica)

$$m_e = 0.205 m_0$$

massa efetiva do buraco,

perpendicular ao eixo cristalino

$$m_{h\perp} = 0.7 m_0$$

massa efetiva do buraco,

paralela ao eixo cristalino

$$m_{h\parallel} = 5.0 m_0$$

massa efetiva do buraco,

derivada da densidade de estado

$$m_{dh} = m_{h\perp}^{2/3} m_{h\parallel}^{1/3} = 1.348 m_0$$

massa efetiva reduzida

$$m^* = 0.17 m_0$$

A figura 18 mostra uma comparação entre o espectro de ganho-absorção de uma amostra de CdS, sujeita a uma densidade de excitação de  $\sim 7 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ , com aquele calculado através da equação 44. Os valores dos parâmetros que levaram a uma melhor concordância entre estes dois espectros foram:  $N = 0.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;  $T = 15^\circ \text{K}$ ;  $\hbar \Gamma = 10 \text{ meV}$ .

Usando a relação dada pela equação 44 e as definições de quase-níveis de Fermi, dadas pelas equações 25 pode-se determinar o valor do "gap" de energia renormalizado,  $\tilde{E}_g$ , como sendo  $2.524 \text{ eV}$  (ou  $20358 \text{ cm}^{-1}$ ), mostrado na figura 18. O valor do potencial químico correspondente é de  $2.541 \text{ eV}$  (ou  $20466 \text{ cm}^{-1}$ ), o qual é  $\sim 12.7 \text{ meV}$  menor que a energia do exciton livre.

O valor de  $\hbar \Gamma = 10 \text{ meV}$  corresponde a uma vida média de  $\sim 4 \times 10^{-13}$  segundos dos estados eletrônicos. Este valor é da mesma ordem de grandeza dos tempos médios de colisão entre portadores (56), em semicondutores dopados, com concentrações de impurezas

da ordem de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . O fato da temperatura efetiva dos portadores ser maior que a de banho em  $\sim 15^\circ \text{ K}$ , está de acordo com as estimativas feitas a partir da inclinação do espectro de luminescência, no lado de alta energia, tiradas a  $77^\circ \text{ K}$  (47) e, também, com as estimativas da temperatura a partir da variação de  $\mu(N,T)$ .

A concordância entre os espectros, teórico e experimental, reforça bastante a validade do modelo de EHP com uma alta frequência de colisão entre as excitações elementares. Esta validade se evidencia, ainda mais, pelo fato dos dados experimentais de absorção induzida na região espectral, compreendida entre o potencial químico e a linha do exciton, comprovarem a existência de estados fotoinduzidos acima dos níveis de Fermi, que ainda não estão populados.

#### Falhas no modelo de plasma de eletrons e buracos(EHP):

Apesar da análise acima apresentar uma série de resultados compatíveis com as observações experimentais, existem alguns pontos conflitantes, que indicam a necessidade de incrementação do modelo de EHP até agora utilizado: i) os espectros de ganho-absorção obtidos, experimentalmente, são medidas dos valores médios de  $\alpha(\omega, N)$ , sobre possíveis distribuições espaciais ou temporais de  $N$ . Entretanto, para se obter a concordância entre os espectros, experimental e teórico, mostrada na fig.18, não houve necessidade de fazer tal média, teoricamente; ii) a concentração de portadores,  $N=0.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , obtida pela concordância dos espectros da fig.18, é menor, por uma ordem de grandeza, do que aquela estimada através da densidade de excitação e dos parâmetros do CdS; iii) considerando que cada foton do laser analisador, absorvido pela amostra, gera um par eletrôn-buraco, é de se esperar uma concentração de portadores proporcional à excitação. Consequentemente, a posição energética do potencial químico deve ser uma função muito mais sensível do que aquela mostrada na figura 16.

Tais fatos não satisfeitos com o modelo de EHP podem ser explicados, admitindo uma condensação do sistema de plasma , como mostrado a seguir. Antes porém, convém analisar os dados de variação relativa no índice de refração, fotoinduzidos no CdS , que também apresentam problemas semelhantes aos dos espectros de ganho-absorção não explicáveis pelo modelo de EHP.

#### III.4 - Índice de refração de um EHP fotoinjetado em CdS

Como foi descrito no capítulo anterior, as observações experimentais dos deslocamentos das franjas de interferência, nos espectros de transmissão do CdS em condições de ADE0, podem ser explicadas, somente admitindo uma diminuição no índice de refração do material. Foi mostrado, também, que tal mudança não pode ser atribuída a efeitos térmicos, pois estes causariam, justamente, o contrário do fato observado, isto é, um aumento no índice de refração. Contudo, considerando a mudança no índice de refração como sendo uma consequência do aumento no número de portadores fotoinjetados, pode-se explicar as observações experimentais em questão.

O índice de refração de um sólido não magnético, como no caso do CdS, geralmente, se trata de uma função complexa, definida por

$$n^2(\omega, N) = \epsilon(\omega, N) \quad (45)$$

onde  $\epsilon(\omega, N)$  é a constante dielétrica complexa do material e  $N$  é a concentração de portadores. Neste trabalho, pretende-se calcular a constante dielétrica apenas num pequeno intervalo de frequência, centrado em  $\omega_L = 6.09 \times 10^{14}$  Hz , correspondente a uma franja de interferência, onde foram feitas as observações experimentais de  $\Delta n/n$  . Como esta frequência,  $\omega_L$  , escolhida foi menor que aquela correspon

dente ao "gap" de energia renormalizado do CdS,  $\tilde{\omega}_g = \tilde{E}_g/h = 6.11 \times 10^{14}$  hertz, as contribuições, devido às transições interbanda, podem ser desprezadas. Por outro lado, as frequências de plasma dos eletros ou dos buracos, dadas por

$$\omega_{pe}^2 = (4\pi e^2 N_e) / (\epsilon_0 m_e) \quad (46a)$$

$$\omega_{ph}^2 = (4\pi e^2 N_h) / (\epsilon_0 m_h) \quad (46b)$$

são da ordem de  $6 \times 10^{12}$  hertz, muito menor que  $\omega_L$ . Assim, as duas condições acima podem ser expressas por

$$\omega_p \ll \omega_L < \tilde{\omega}_g \quad (47)$$

Além disto, desprezando as transições interbanda, dentro das bandas de valência A, B, C (ou  $\Gamma_9$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_7$ ) e, também, os efeitos de campo da radiação do laser excitador, a constante dielétrica  $\epsilon(\omega, N)$  pode ser dada, simplesmente, pela forma de Drude para um gás de eletrons e buracos, ou seja

$$\epsilon(\omega_L, N) = \epsilon_0 - (4\pi e^2 / \omega_L) \{ [N_e \tau_e / (m_e (1 - i\omega_L \tau_e))] + [N_h \tau_h / (m_h (1 - i\omega_L \tau_h))] \} \quad (48)$$

onde  $e$  é a carga eletrônica,  $\tau_{e,h}$  são os tempos de relaxação dos eletrons e buracos,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica, devido aos ions do cristal e  $i = \sqrt{-1}$ . Os demais símbolos já foram definidos, anteriormente.

Os tempos de relaxação  $\tau_{e,h}$  são maiores ou, pelo menos, iguais aos tempos médios de colisão entre eletron-eletron ou eletron-fonon LO, que possam existir no sistema em observação. Como estes últimos são da ordem de  $10^{-13}$  segundos e  $\omega_L \sim 3 \times 10^{15}$  rad., por segundo, tem-se

$$\omega_L \tau_{e,h} \approx 10^2 \quad (49)$$

Assim, a constante dielétrica da equação 48 pode ser aproximada para

$$\epsilon(\omega, N) = \epsilon_0 - (4\pi e^2 N / \omega_L^2) \{1/m_e + 1/m_h\} \quad (50)$$

onde  $N = N_e = N_h$  é a concentração de cada tipo de portadores de carga no EHP.

Como a constante dielétrica de interesse, dada pela equação acima, é uma quantidade real, o índice de refração complexo, escrito na forma

$$n(\omega_L, N) = \eta(\omega_L, N) + i\kappa(\omega_L, N) \quad (51)$$

apresenta a sua parte imaginária nula. Esta parte imaginária do índice de refração é definida como coeficiente de extinção, o qual está relacionado com o coeficiente de absorção, dado por

$$\alpha(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c \quad (52)$$

Como era de se esperar, foi observado um  $\alpha(\omega_L, N) = 0$  nas condições experimentais em questão.

Para analisar os dados experimentais obtidos, necessita-se calcular

$$\Delta n/n = (\partial\epsilon/\partial N)(\Delta N/2n^2) \quad (53)$$

onde  $\Delta N$  é a diferença na concentração de portadores, devido à ADEO. Como a concentração inicial,  $N_0$ , é bem menor do que a final, pode-se fazer  $\Delta N \approx N$ . Assim, das equações 50 e 53, pode-se mostrar que

$$\Delta n/n = -(2\pi e^2 / n^2 \omega_L^2) \{1/m_e + 1/m_h\} N \quad (54)$$

tomando os seguintes valores:  $m_e = 0.205 m_0$ ;  $m_h = 0.7 m_0$ ;  $n = 2.8$ ;

$$\omega_L = 2\pi c/\lambda_L; \lambda_L = 0.49 \mu m$$

e para  $\Delta K_m / K_m$  o seu máximo valor, ou seja  $1.2 \times 10^{-4}$ , obtêm-se um valor de  $N = 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . O  $\Delta n/n$ , utilizado no cálculo acima, é um valor médio da variação relativa do índice de refração, pois, na realidade, foi medida a variação média na espes

sura óptica da amostra. Assim, a concentração de  $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , obtida através da equação 54, é, também, um valor médio da concentração de portadores ao longo do caminho óptico. Entretanto, considerando um tempo de recombinação dos portadores, em regime de ADEO, da ordem de  $3 \times 10^{-10}$  seg. (43b), e um comprimento de difusão normal dos portadores de  $\sim 10^{-4} \text{ cm}$ , obtém-se uma estimativa da concentração da ordem de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , para uma densidade de excitação de  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Foi utilizada uma densidade de excitação máxima de  $\sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ , obtendo uma concentração de portadores de  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Por outro lado, admitindo que todo o volume cilíndrico, de altura igual a espessura da amostra e a área da base igual ao diâmetro da região excitada, é preenchido com os portadores fotoinjetados, tem-se uma concentração de  $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , fato este bem mais razoável. Então, de alguma forma, o coeficiente de difusão dos portadores aumenta à medida que se eleva a densidade de excitação, <sup>(57)</sup> mantendo a concentração de portadores com um valor constante de  $\sim 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , para densidades de excitações acima de  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ .

### III.5 - Condensação do EHP fotoexcitado

Os portadores num semicondutor se interagem, via potencial Coulombiano. Quando a concentração destes portadores de carga é pequena, os eletrons e buracos podem se ligar, formando excitons. Entretanto, quando a concentração é, suficientemente, alta, os excitons deixam de existir (9), havendo a formação de um fluido quântico de alta densidade. Em 1969, Keldysh (3) previu a formação de uma fase líquida deste fluido de eletrons e buracos, com características metálicas, quando a temperatura do sistema é menor que o valor crítico,  $T_c$ . Desde, então, muitas observações experimen -

tais (1) , principalmente, em Ge e Si, bem como cálculos teóricos (2) , vêm confirmando a existência de tais sistemas.

A verificação teórica da previsão de Keldysh consiste em estudar o comportamento da energia,  $E_{e,h}(N)$ , do par eletron-buraco, em função da sua concentração ou do parâmetro  $r_s$ , estando este par colocado no interior do sistema de portadores. Os diversos cálculos apresentados (2) , diferindo nas aproximações usadas, mostram que a função,  $E_{e,h}(N)$ , apresenta um mínimo a uma concentração,  $N_{eq}$ , a qual corresponde a uma fase metálica, localmente, estável. As características deste mínimo dependem, sensivelmente, da natureza detalhada da estrutura de banda do material. Por exemplo, num sistema ideal (isotrópico com massas efetivas dos eletrons e buracos iguais) o valor de  $E_{e,h}(N_{eq})$  está bem próximo da energia do exciton livre (2d) . No caso do Ge e Si, os cálculos teóricos e as observações experimentais(1,2) mostram que os mínimos de  $E_{e,h}(N)$  situam-se em posições energéticas menores do que as do exciton livre, em  $\sim 2$  meV e  $\sim 8$  meV, para valores da concentração  $N_{eq}$  de  $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $\sim 3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente. Além disso, estas observações experimentais mostram a coexistência de duas fases distintas do EHP, caso a temperatura do sistema seja menor que  $T_c$ . A primeira correspondendo à fase gasosa de excitons livres e a segunda, às "gotas" de EHP condensadas.

(58)

Recentemente, Keldysh e Silin mostraram que a inclusão dos termos de interação entre portadores de carga com fonons LO, nos cálculos de  $E_{e,h}(N)$ , aumentam a estabilidade do sistema condensado, em relação a um gás de excitons, principalmente, nos materiais polares. Similarmente, Beni e Rice (17) chegaram a mesma conclusão, em especial, no semiconductor CdS, onde mostraram que o valor mínimo de  $E_{e,h}(N)$  ocorre a  $\sim 13$  meV abaixo da energia do exciton livre e com  $N_{eq} \approx 2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . A figura 19 mostra o

gráfico da função  $E_{e,h}(N)$ , calculado por Beni e Rice. Nestes cálculos, não se levou em conta os efeitos dos tempos de recombinação dos portadores,  $\tau_r$ , nem os tempos de formação dos estados condensados,  $\tau_f$ .

É interessante notar que os semicondutores, Ge e Si, materiais com "gap" de energia indireto, apresentam um tempo de recombinação dos portadores  $\tau_r \approx 10^{-5}$  seg., enquanto os materiais com "gap" de energia direto (por exemplo, o CdS) apresentam  $\tau_r \approx 10^{-9}$  seg. No primeiro caso, os portadores de carga permanecem em estado de quase-equilíbrio térmico, durante vários microssegundos, permitindo uma observação detalhada sem o uso de técnicas sofisticadas. No segundo caso, a situação é bastante complicada, devido aos tempos,  $\tau_r$  e  $\tau_f$ , serem da mesma ordem (14). De qualquer forma, segundo as observações feitas durante esta pesquisa (15,16) e, também, as mais recentes de Lysenko e outros (14), juntamente com as de Shah e Leheny (18), indicam que, realmente, existe a formação de estados condensados de elétrons e buracos (EHL).

Neste contexto, a diferença em energia das posições espectrais do exciton livre e do potencial químico,  $E_{e,h}^b(N_{eq}) = E^{ex} - \mu(N,T)$ , definem a energia de ligação do sistema condensado, que é tanto mais estável, quanto maior o valor de  $E_{e,h}^b(N_{eq})$ . Além disto, como os portadores no sistema condensam-se para uma concentração  $N_{eq}$ , os valores da largura do "gap" de energia e do potencial químico devem permanecer constantes, frente às variações na densidade de excitação. O mesmo deve acontecer com as medidas de variações do índice de refração,  $\Delta n/n$ , pois estas são proporcionais às concentrações de portadores.

As observações experimentais de  $\Delta n/n$  mostram que estes valores se mantêm, praticamente, constantes no intervalo de excitação, desde  $\sim 10^6$  W/cm<sup>2</sup> até  $\sim 10^7$  W/cm<sup>2</sup>, como apresentado na figura 20. Para intensidades de excitações menores que  $\sim 10^6$  W/cm<sup>2</sup>, o valor

de  $|\Delta n / n|$  é uma função crescente da excitação, indicando que as concentrações de portadores são baixas e insuficientes, para a formação de estados condensados, ou que esta técnica de observação não é capaz de medir pequenas regiões da amostra, que, por ventura, possam conter estados condensados (14,59) (formação de "gotas" de elétrons e buracos).

Quanto às medidas de espectros de ganho-absorção, mostradas na figura 16, nota-se a existência de ganho (amplificação) e absorção induzida em todo o intervalo das excitações utilizadas,  $\sim (0.5 \text{ a } 13) \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ , com consequente ponto de transição de ganho para absorção. Estes pontos de transição, definidos como o potencial químico do sistema, apresentam pequenos deslocamentos para o lado de menor energia do espectro, desde 2.5426 eV, na mais baixa excitação, até 2.5400 eV, na mais alta.

A variação máxima de apenas  $\sim 2.6 \text{ meV}$  no potencial químico do sistema, ou da sua energia de ligação, com o aumento na densidade de excitação, por um fator de  $\sim 25$ , não pode ser explicada com base em modelos de EHP sem condensação, pois os valores, tanto do "gap" de energia renormalizado,  $\tilde{E}_g$ , como dos quase-níveis de Fermi são funções muito mais sensíveis da concentração de portadores (2,17,51).

Por outro lado, os estudos das propriedades termodinâmicas dos sistemas condensados de elétrons e buracos (60) mostram, que todos estes parâmetros, tais como a concentração de equilíbrio, os quase-níveis de Fermi, o potencial químico são funções da temperatura efetiva dos portadores, ou seja

$$N_{eq}(T) = N_{eq}(0^0K) - \delta_N T^2 \quad (55)$$

$$\tilde{E}_F(T) = \tilde{E}_F(0^0K) - \delta_F T^2 \quad (56)$$

$$\mu(T) = \mu(0^0K) - \delta_\mu T^2 \quad (57)$$

onde os  $\delta_i$  são independentes da temperatura, dados por (19,60)

$$\delta_N = - (N_{eq}(0)) K_B^2 / \{ 2 E_{e,h}'(N_{eq}(0)) \} \quad (58)$$

$$\delta_F = \pi^2 \tilde{E}_F(0) K_B^2 / [ 12 E_F^e(0) E_F^h(0) ] -$$

$$- \{ \gamma'(N_{eq}(0)) K_B^2 \tilde{E}_F(0) / [ E_{e,h}'(N_{eq}(0)) N_{eq}(0) ] \} \quad (59)$$

$$\delta_\mu = \{ \gamma(N_{eq}(0)) K_B^2 \} / 2 \quad (60)$$

com  $N_{eq}(0)$  (a concentração de equilíbrio) a temperatura zero;

$E_F^e(0)$ ;  $E_F^h(0)$ ;  $\tilde{E}_F(0)$  (os correspondentes valores das funções) a temperatura zero;  $\gamma'(N_{eq}(0))$ ;  $E_{e,h}'(N_{eq}(0))$ , significando a primeira e a segunda derivada das correspondentes funções em relação à concentração, calculada no seu valor de equilíbrio e, finalmente,

$\gamma(N)$  é dado por

$$\gamma(N) = (\pi/3)^{2/3} h^{-2} (m_{de} + m_{dh}) N^{-2/3} \quad (61)$$

onde  $m_{de}, m_{dh}$  são as massas efetivas derivadas da densidade de estado, para elétron e buraco, respectivamente. Usando a equação 61,  $m_{de} = 0.205 m_0$ ,  $m_{dh} = 1.348 m_0$  e  $N = 2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , calculada por Beni e Rice (17) para CdS a  $T=0$ , tem-se

$$\gamma(N_{eq}(0)) = 1.11 \times 10^3 \text{ eV}^{-1} \quad (62)$$

$$\delta_\mu = 4.13 \times 10^{-6} \text{ eV } ^\circ K^{-2}$$

Assim, considerando que os deslocamentos do potencial químico, observados, experimentalmente, são devido apenas ao aumento da temperatura efetiva dos portadores, obtêm-se

$$\Delta\mu \approx -\delta_\mu (\Delta T)^2 \quad (63)$$

tomando  $\Delta\mu = -2.6 \text{ meV}$  e  $\delta_\mu = 4.13 \times 10^{-6} \text{ eV } ^\circ K^{-2}$  tem-se

$$\Delta T \approx 25^\circ \text{ K}.$$

Este aumento na temperatura efetiva dos portadores es-

tã coerente com os outros dados obtidos em GaAs (61), CdSe (62) ou CdS (47) , em condições semelhantes de excitação . Contudo , levando em conta que as excitações para as medidas foram feitas com laser de corante, sintonizado muito perto do "gap" do material, obteve-se um menor aquecimento dos portadores(47).

Comparando os diversos dados experimentais de  $N_{eq}$  e  $E_{e,h}(N_{eq})$ , obtidos, recentemente, por diversos autores, obtem-se a seguinte tabela:

| Referência             | $N_{eq}(\times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ | $E_{e,h}^b(N_{eq})$ | T(amostra) | T(efetivo) |
|------------------------|--|---------------------|------------|------------|
| Lysenko e outros (14)  | $\sim 1.0$                               | $\sim 12$           | 4.2-100 K  | (30-90) K  |
| Motisuke e outros (15) | 1.4                                      | -                   | 2 K        | -          |
| Leheny e Shah (18)     | 2.6                                      | 13                  | 2 K        | -          |
| Motisuke e outros (16) | 0.8                                      | 12.7                | 2 K        | 15 K       |
| Müller e outros (59)   | 1.0                                      | $12 \pm 1$          | 1.4 K      | 30 K       |
| Leheny e Shah (63)     | 2.0<br>(T=25 K)                          | -                   | (2-100) K  | -(2-100) K |

É interessante notar, que o valor da energia de ligação do estado condensado de EHP em CdS, obtido por diversos autores , praticamente, coincidem, enquanto que os valores de  $N_{eq}$  diferem por um fator de 3. Entretanto, na situação atual, estas divergências não podem ser consideradas como resultados conflitantes, devido as dificuldades experimentais envolvidas causarem uma razoável indeterminação no valor de  $N_{eq}$  . Estas dificuldades provêm do pequeno tempo de recombinação dos portadores,  $\tau_r$ , que complicam as observações experimentais e das ADEO requeridas, que causam um aumento , praticamente, incontrollável na temperatura efetiva dos portadores.

### III.6 - Conclusões e Sugestões

A existência de estados condensados de plasma de elétrons e buracos, em semicondutores com "gap" de energia direto, em particular no CdS, fica comprovada com as observações aqui apresentadas (15,16) e com as recentes verificações experimentais (14,18, 59,63) e cálculos teóricos (17,58) de outros grupos de pesquisa. A análise das medidas experimentais mostrou que a vida média dos estados eletrônicos fotoinduzidos contribui bastante na forma espectral do ganho-absorção, em especial na região de baixa energia, explicando, assim, o aparecimento de processos de RR com emissão de fôtons, energeticamente, menores do que a largura do "gap" renormalizado,  $\tilde{E}_g$  (16).

Pode-se verificar, também, que a largura do espectro de ganho foi maior que a soma das energias de Fermi dos elétrons e buracos, principalmente, nas mais altas densidades de excitações. Assim, os cálculos das concentrações de portadores a partir da hipótese - largura do espectro de ganho-absorção igual a soma das energias de Fermi,  $\tilde{E}_F$  - podem conduzir a valores de  $N_{eq}$  superiores aqueles obtidos através dos cálculos aqui apresentados. Em consequência disto, acredita-se que os valores de  $N_{eq} \approx 2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , obtidos por Leheny e Shah (18,63), foram superestimados por não terem levado em consideração efeitos da vida média dos estados eletrônicos fotoinduzidos.

As observações experimentais dos espectros de ganho - absorção indicaram um pequeno deslocamento do potencial químico do sistema em função da densidade de excitação, contrariando as observações de Leheny e Shah (18), que afirmam ser tal parâmetro estável mesmo com a variação da potência do laser em uma ordem de grandeza. Por outro lado, medidas de fotoluminescência em materiais com "gap" de energia direto, nas condições semelhantes de ADEO, mostraram que

as temperaturas efetivas dos portadores são superiores às da rede cristalina (47,62), em várias dezenas de  $^{\circ}\text{K}$ .

Então, fazendo uma analogia do comportamento do potencial químico dos sistemas de EHP condensados em CdS, com aquele do sistema de "gotas" de eletrons e buracos em Ge ou Si (1g), nota-se que as observações de  $\Delta\mu_{\text{max}} \approx -2.6 \text{ meV}$  foram bastante coerentes, desde que se admita um aquecimento de  $25^{\circ}\text{K}$  dos portadores na máxima excitação. Entretanto, para se fazer este tipo de analogia, envolvendo, além do potencial químico, os demais parâmetros que caracterizam o estado condensado de EHP em CdS, são necessárias investigações mais detalhadas em função da temperatura.

Uma medida complementar da variação do índice de refração, em função da excitação, mostrou, também, a formação de estados condensados de EHP.

O modelo teórico apresentado neste trabalho, leva em conta as interações, eletron-eletron ou eletron-fonon, de uma maneira fenomenológica, introduzindo o tempo de vida média dos estados eletrônicos fotoinduzidos e o "gap" de energia renormalizado,  $\tilde{E}_g$ . Um estudo teórico mais detalhado destas interações entre as excitações elementares, bem como comprovações experimentais dos tempos envolvidos é um campo de pesquisa passível de novos trabalhos.

Apesar das dificuldades experimentais, uma análise do sistema EHP condensado, utilizando técnicas de espalhamento de luz, semelhantes àsquelas utilizadas no estudo de "gotas" de EHP em Ge ou Si (64), é de grande utilidade para confirmar a existência de estados condensados e, talvez, a sua mobilidade dentro da amostra.

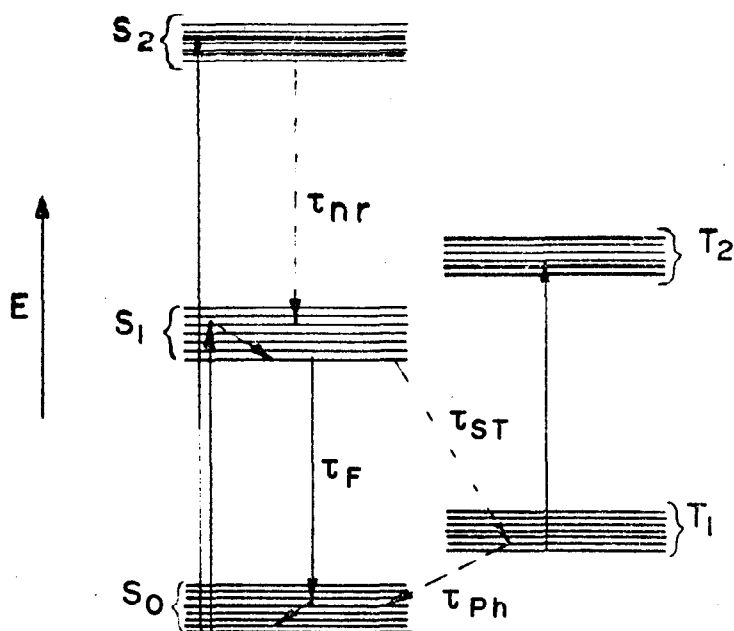


Fig.1- Esquema de energia típico de uma macromolêcula. Cada estado eletrônico, singleto ( $S_i$ ), ou tripleto ( $T_i$ ), é, altamente, degenerado. A emissão estimulada efetua-se através da transição  $S_1 \rightarrow S_0$ .

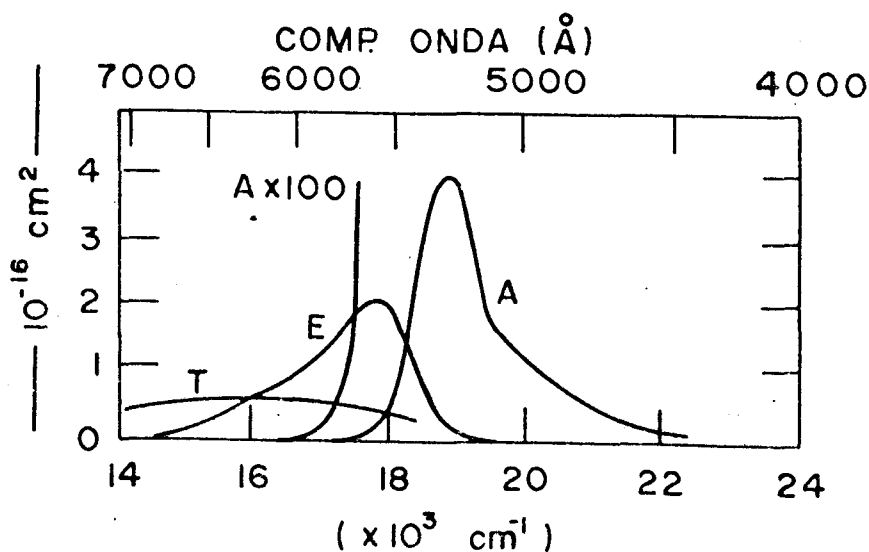


Fig.2- Espectros de absorção: (A) devido à transição  $S_0 \rightarrow S_1$ ; (T) devido à transição  $T_1 \rightarrow T_2$ ; espectro de emissão (E), devido à transição  $S_1 \rightarrow S_0$ . ( Numa solução alcoólica de Rh6G).

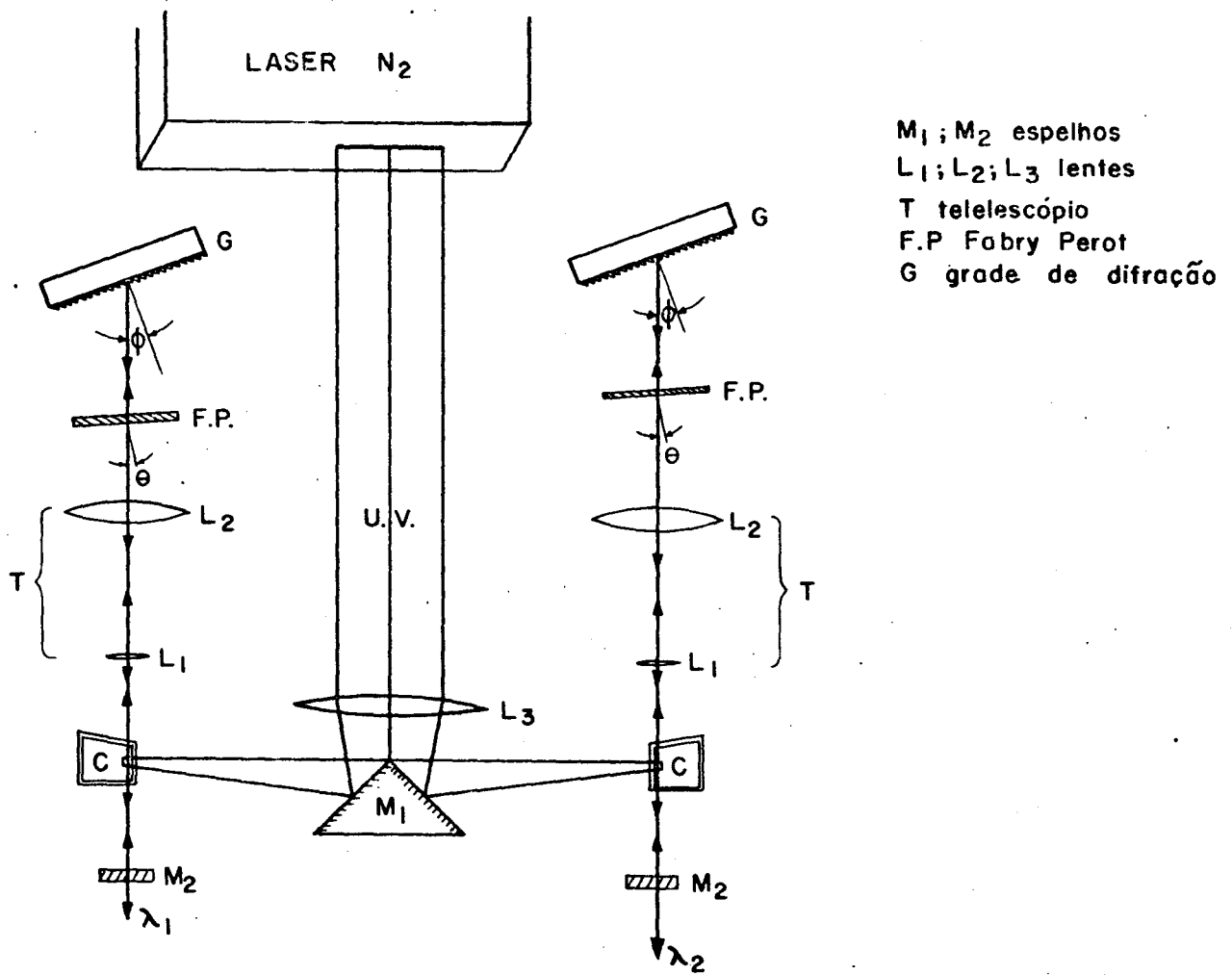


Fig.3- Esquema típico da cavidade do laser de corante, com os elementos selecionadores de frequência. A sintonia da frequência de operação do laser se faz mudando os ângulos  $\theta$  e  $\phi$ .

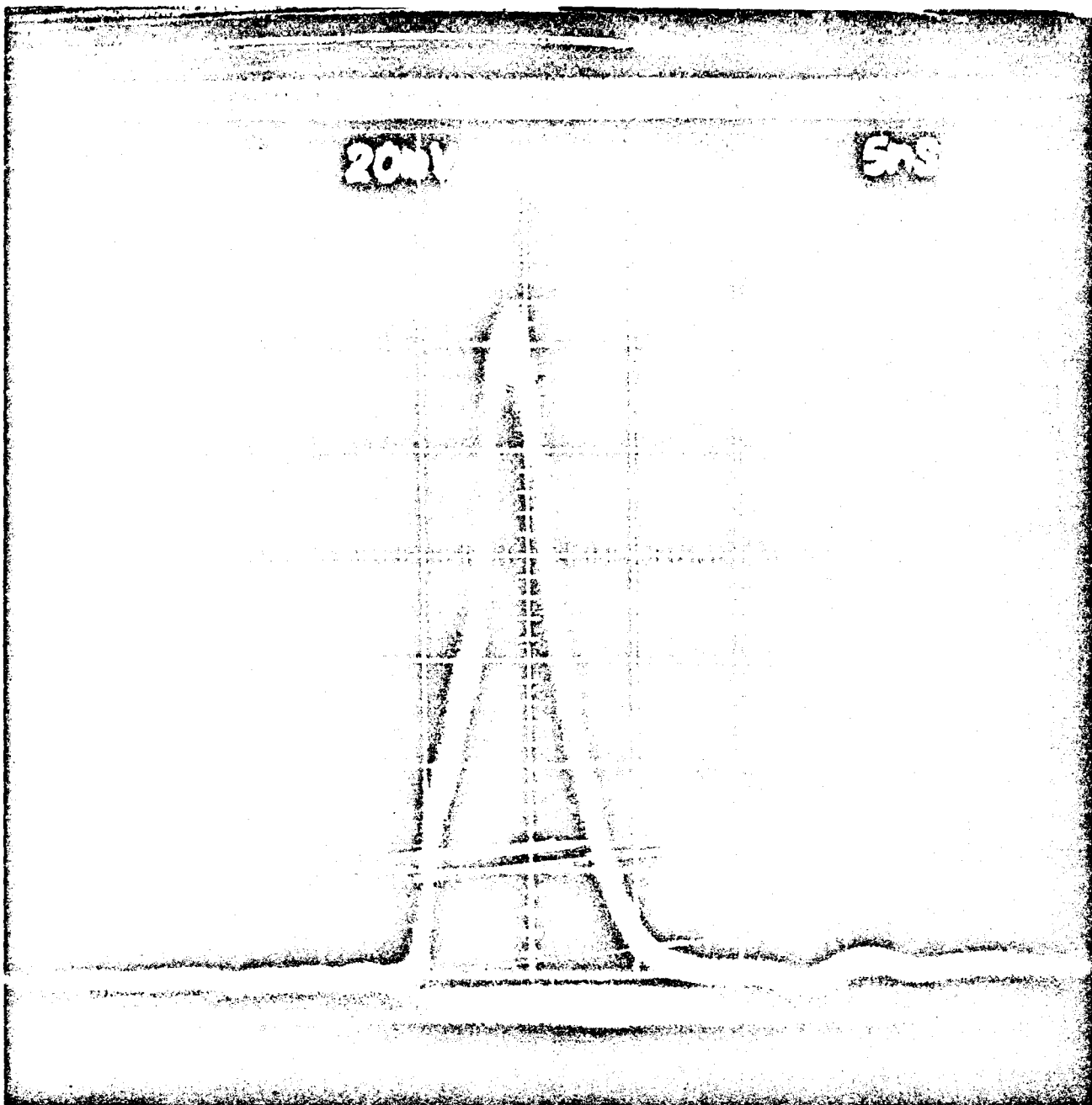


Fig.4 - Pulsos do laser de corante, visto no osciloscópio. O tempo de exposição desta fotografia foi de ~ 2 segundos, com o laser operando a ~ 50 Hertz. As flutuações das intensidades dos pulsos são menores que ~ 15%.

|  |   |                     |
|--|---|---------------------|
| SPD Espectrômetro duplo                | GP Gerador de Pulso                     | L Lentes            |
| FTE Fonte c/ Tensão Estab.             | SFN Sist. Refrig. LN <sub>2</sub>       | G Grade de difração |
| CLN Monitor do Laser de N <sub>2</sub> | LN <sub>2</sub> Laser de N <sub>2</sub> | D Diafragma         |
| INT Integrador de pulso                | DY Laser de corante                     | E Espelhos          |
| REG Registrador                        | SFM Sist. Refrig. da FM                 | A Amostra           |
| LOG Conversor Logaritmico              | MSP Monitor do SPD                      |                     |
| OSC Osciloscópio                       | FM Fotomultiplicadora                   |                     |
| PD Fotodiodo                           | CR Criostato                            |                     |
| FD Filtro de densidade neutra          | LD Lâmina de Vidro                      |                     |

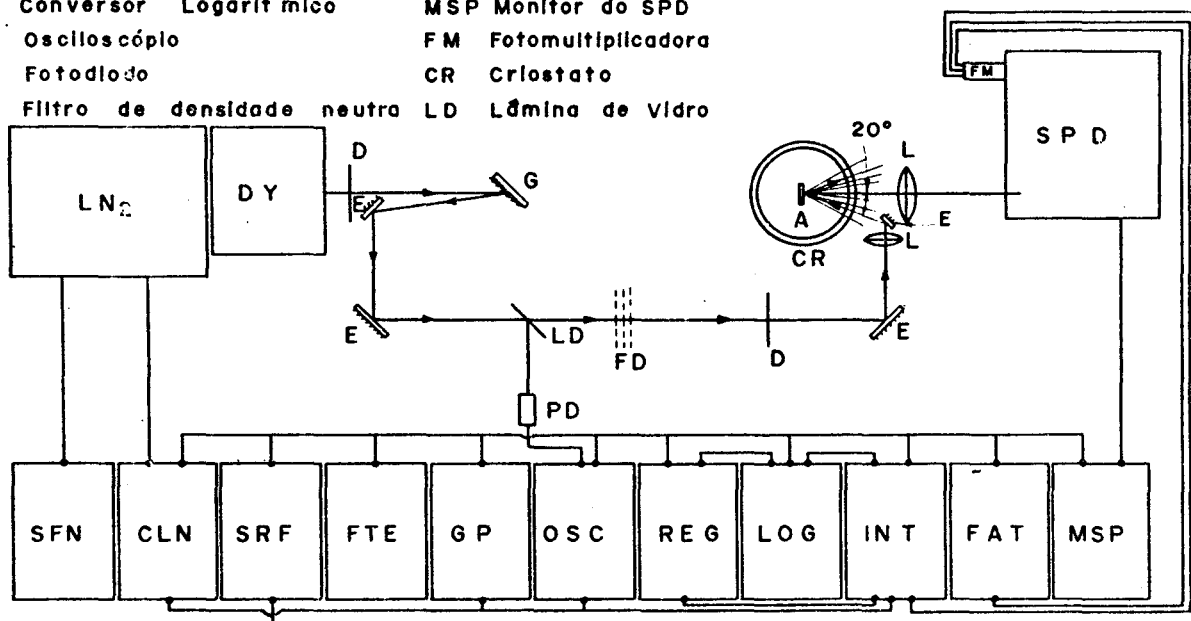
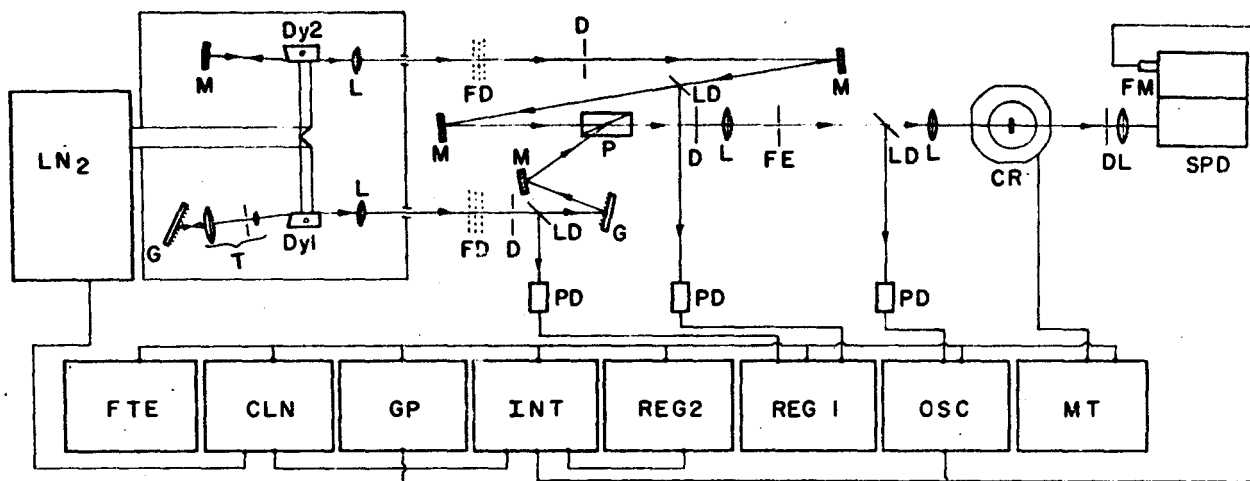


Fig.5- Esquema da montagem experimental para medidas de fotoluminescência. Excitação feita a um ângulo de  $\sim 20^\circ$  em relação à normal à superfície da amostra. Radiação de fotoluminescência coletada, perpendicularmente, à superfície excitada num ângulo sólido de  $\sim 0.1$  esferoradianos.



SPD ESPECTRÔMETRO DUPLO.  
 FTE FONTE C/ TENSÃO ESTAB.  
 CLN MONITOR DO LASER N<sub>2</sub>.  
 GP GERADOR DE PULSO.  
 INT INTEGRADOR DE PULSO.  
 REG REGISTRADOR.  
 OSC OSCILOSCÓPIO  
 MT MONITOR DE TEMP.  
 PD FOTO DIODO.  
 LN<sub>2</sub> LASER DE N<sub>2</sub>.  
 Dy1, Dy2 LASER DE CORANTE.  
 M ESPELHO

L LENTES  
 T TELESCÓPIO  
 G GRADE DE DIFRAÇÃO  
 FD FILTRO DE DENSIDADE NEUTRA  
 D DIAFRAGMA  
 P PRISMA  
 FE FILTRO ESPACIAL  
 LD LÂMINA DE VIDRO  
 CR CRIOSTATO  
 FM FOTOMULTIPLICADORA

Fig.6- a) Esquema da montagem experimental para medidas de transmissão.

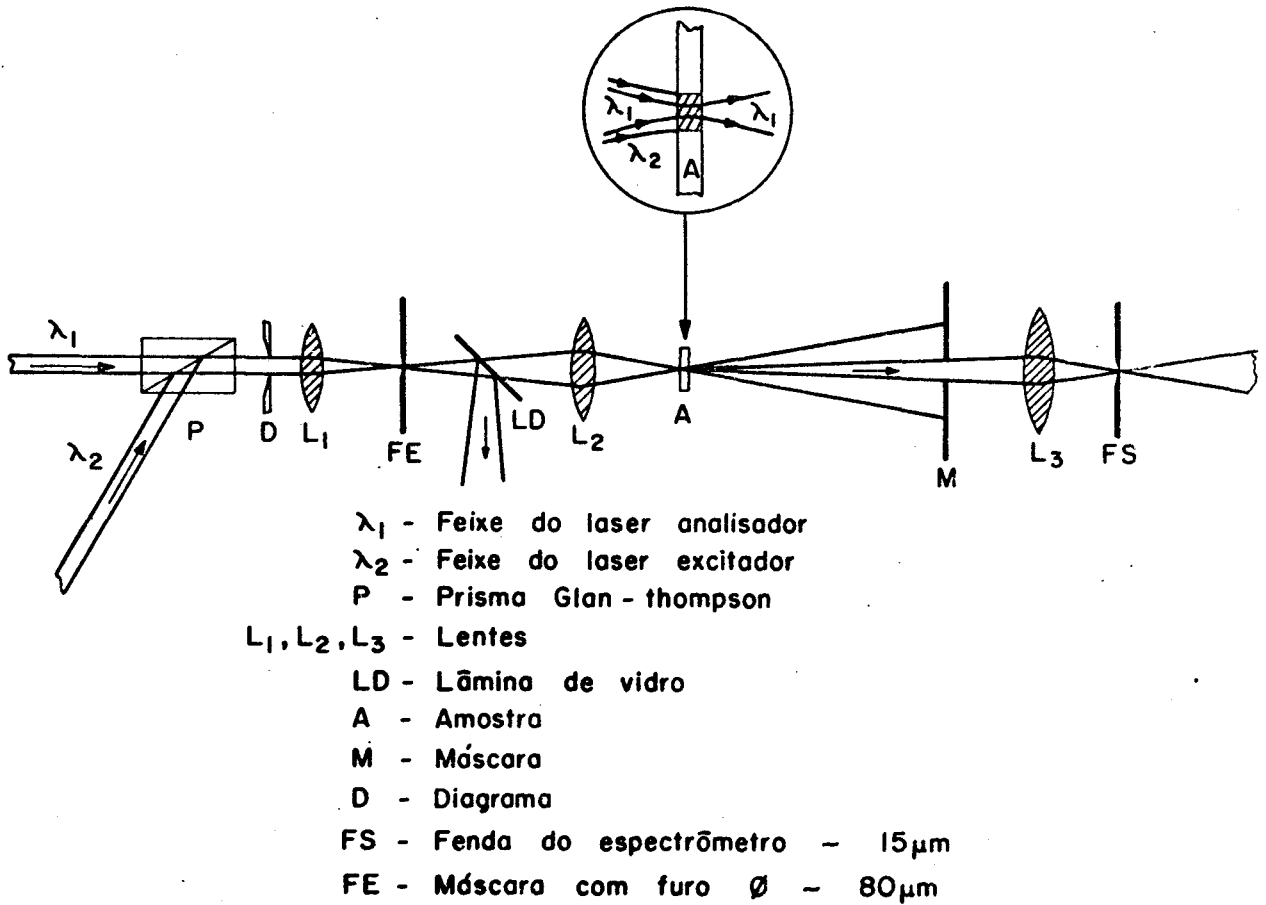


Fig.6- b) Detalhes para superposição dos dois feixes de luz, conforme explicado no texto (p. 29). As polarizações dos dois feixes são consequências das características do prisma Glan-Thom-  
pson.

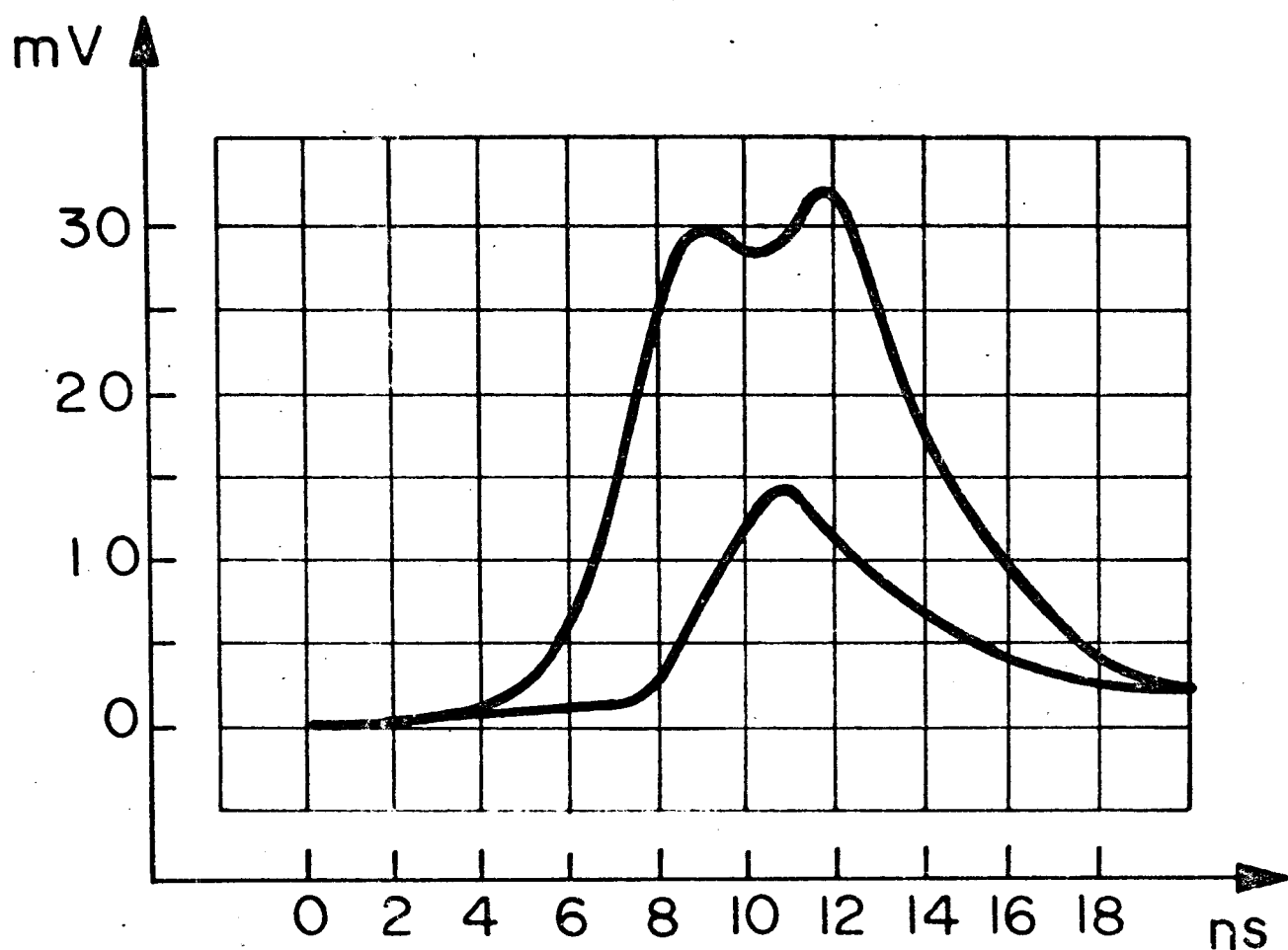


Fig.7- Cópia da fotografia com dupla exposição. A primeira com os pulsos do laser analisador (curva inferior) e a segunda com os pulsos do laser excitador (curva superior). Nota-se que os pulsos do laser excitador apresentam dois máximos, separados de  $\sim 3 \times 10^{-9}$  segundos, ocasionando pulsos analisadores mais curtos.

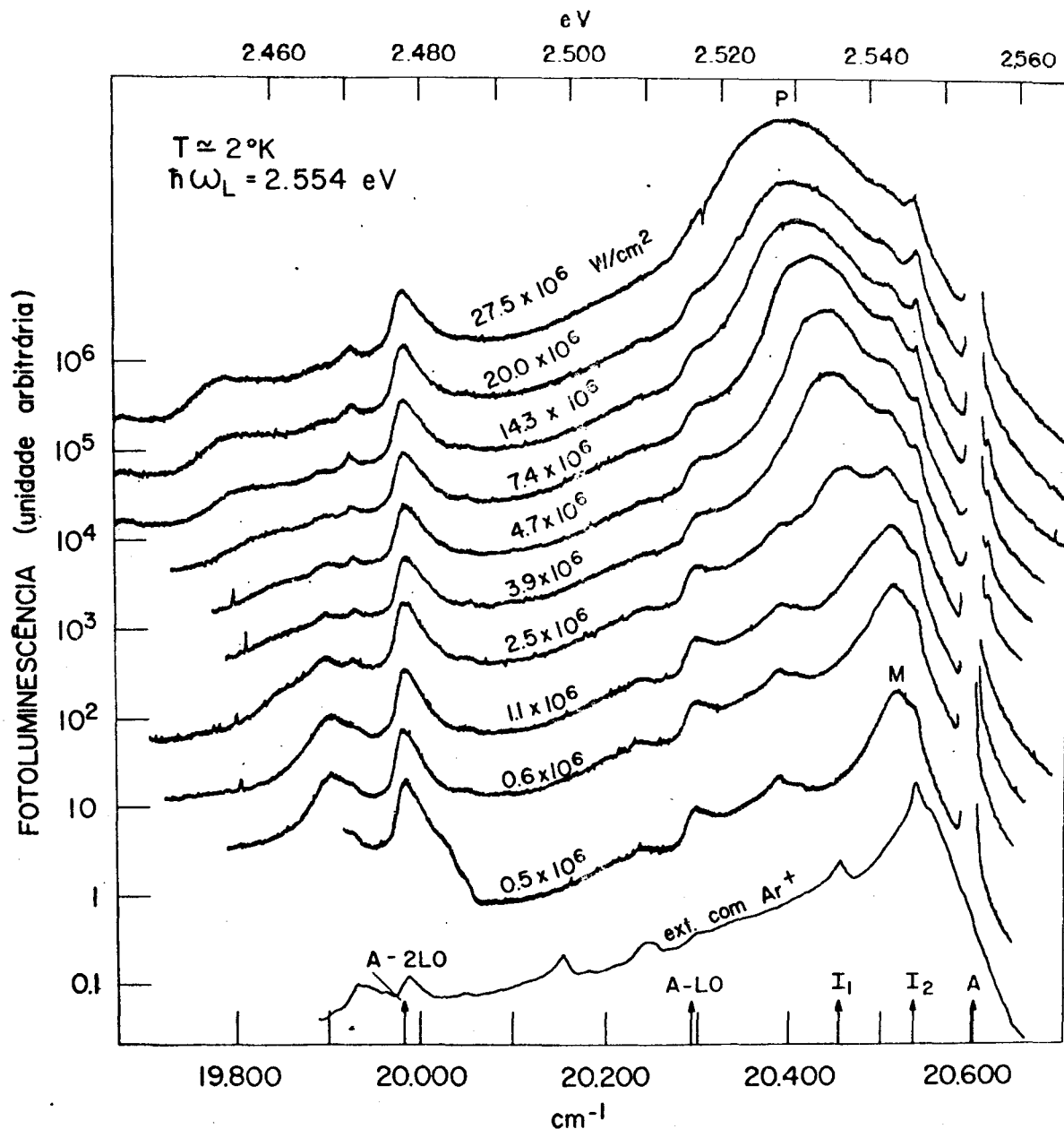


Fig.8- Evolução dos espectros de fotoluminescência, de amostras de CdS, em função das densidades de excitações indicadas. A temperatura foi de  $T \approx 2^\circ\text{K}$  e a energia do foton excitante foi de  $\hbar\omega \approx 2.554 \text{ eV}$ .

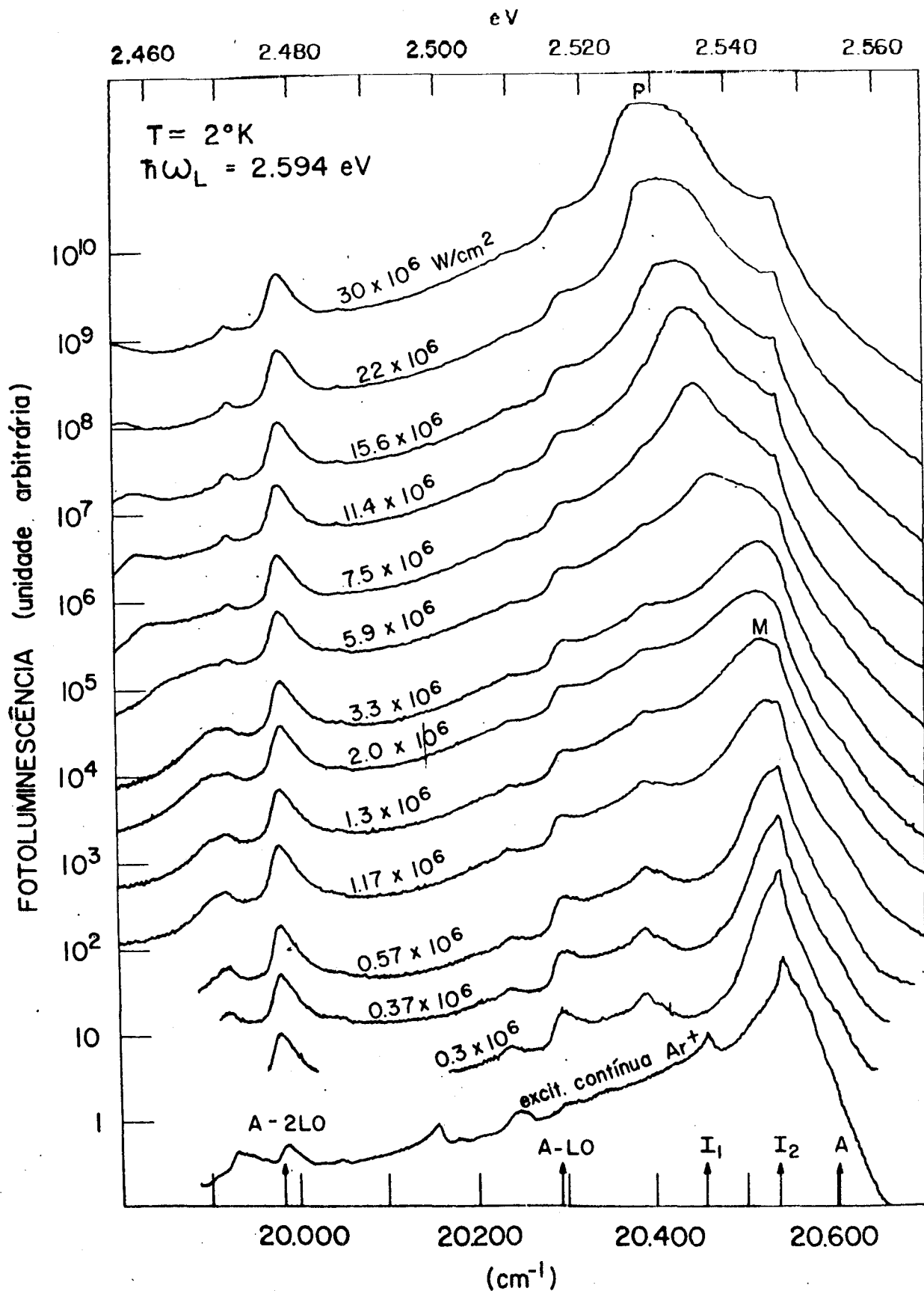


Fig.9- Evolução dos espectros de fotoluminescência, de amostras de CdS, em função das densidades de excitações indicadas. A temperatura foi de  $T=2^{\circ}\text{K}$  e a energia do foton excitante foi de  $\hbar\omega = 2.594 \text{ eV}$ .

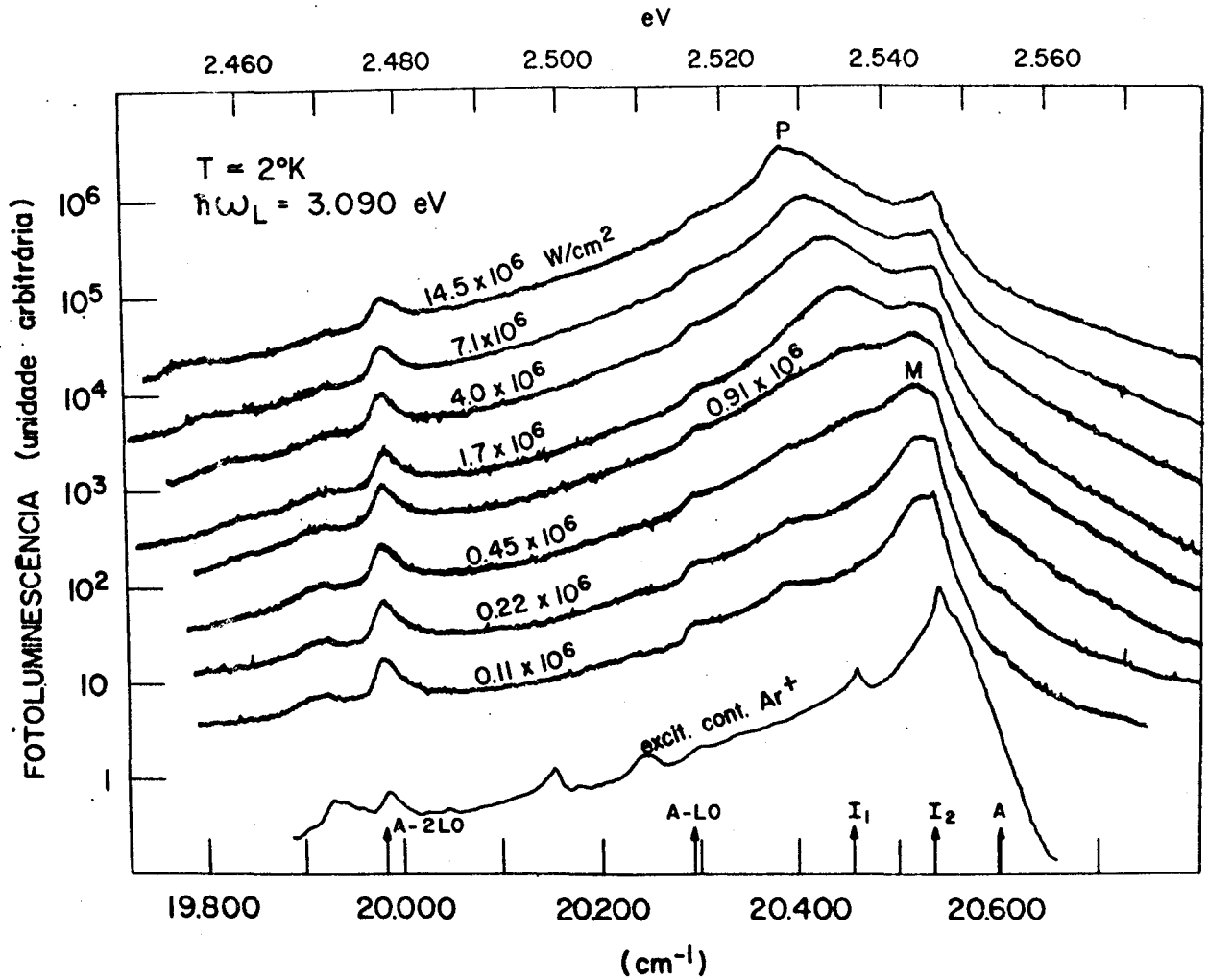


Fig.10- Evolução dos espectros de fotoluminescência, de amostras de CdS, em função das densidades de excitações indicadas. A temperatura foi de  $T \approx 2^\circ\text{K}$  e a energia do foton excitante foi de  $\hbar\omega = 3.090\text{ eV}$ .

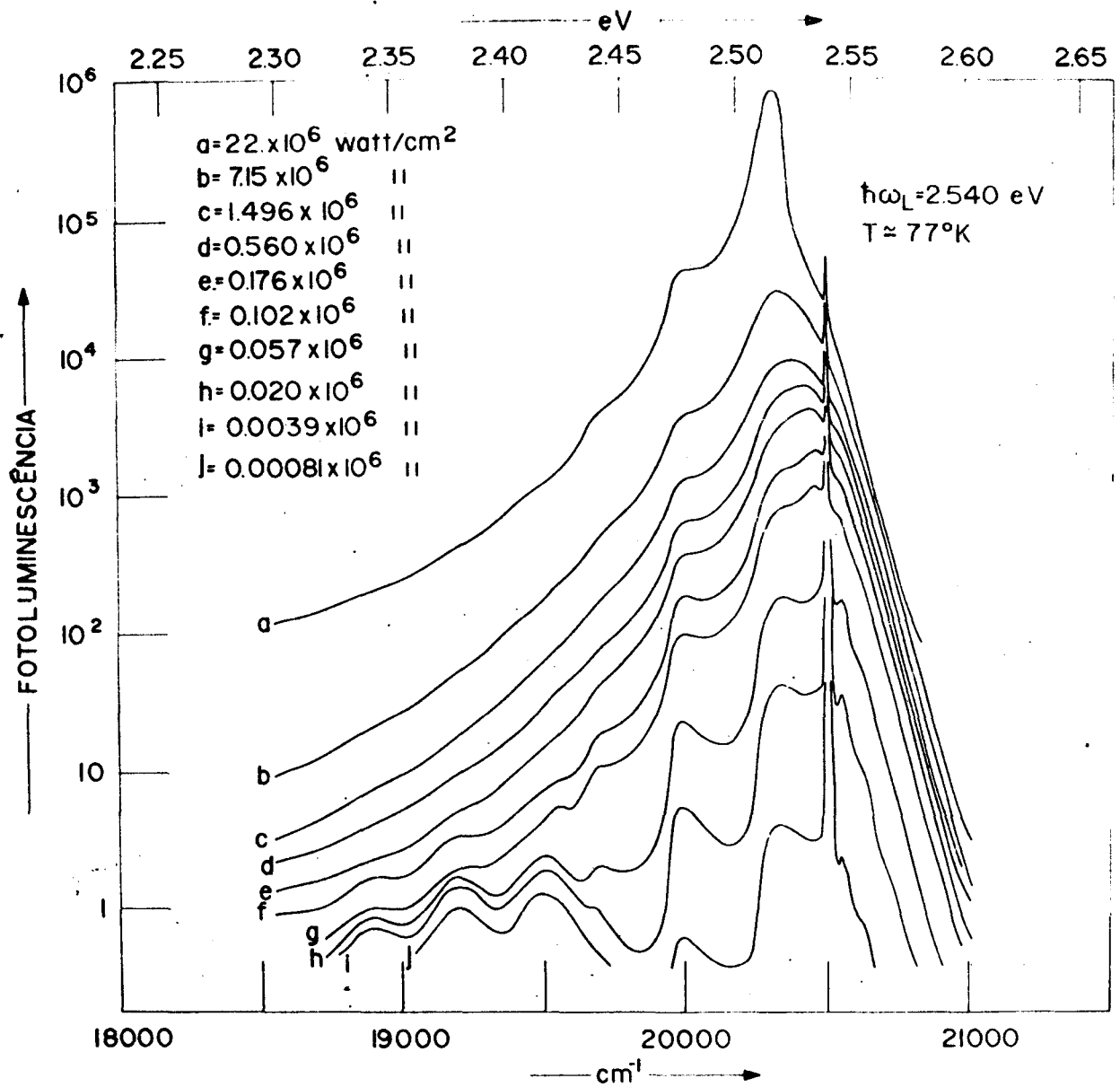


Fig.11- Evolução dos espectros de fotoluminescência, de amostras de CdS, em função das densidades de excitações indicadas. A temperatura foi de  $T \approx 77^\circ\text{K}$  e a energia do foton excitante foi de  $\hbar\omega = 2.541 \text{ eV}$ .

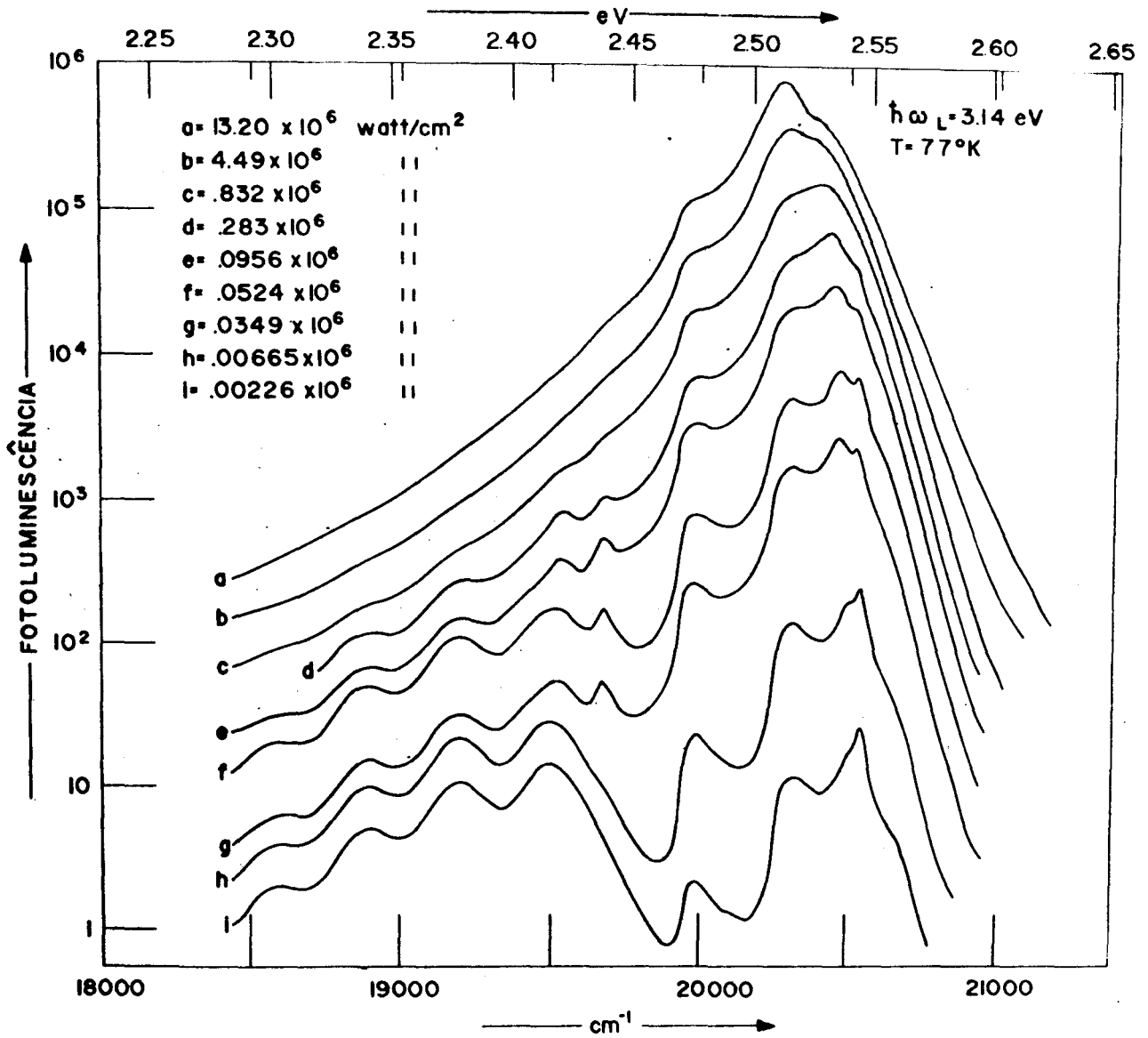


Fig.12- Evolução dos espectros de fotoluminescência, de amostras de CdS, em função das densidades de excitações indicadas. A temperatura foi de  $T=77^\circ\text{K}$  e a energia do foton excitante foi de  $\hbar\omega = 3140 \text{ eV}$

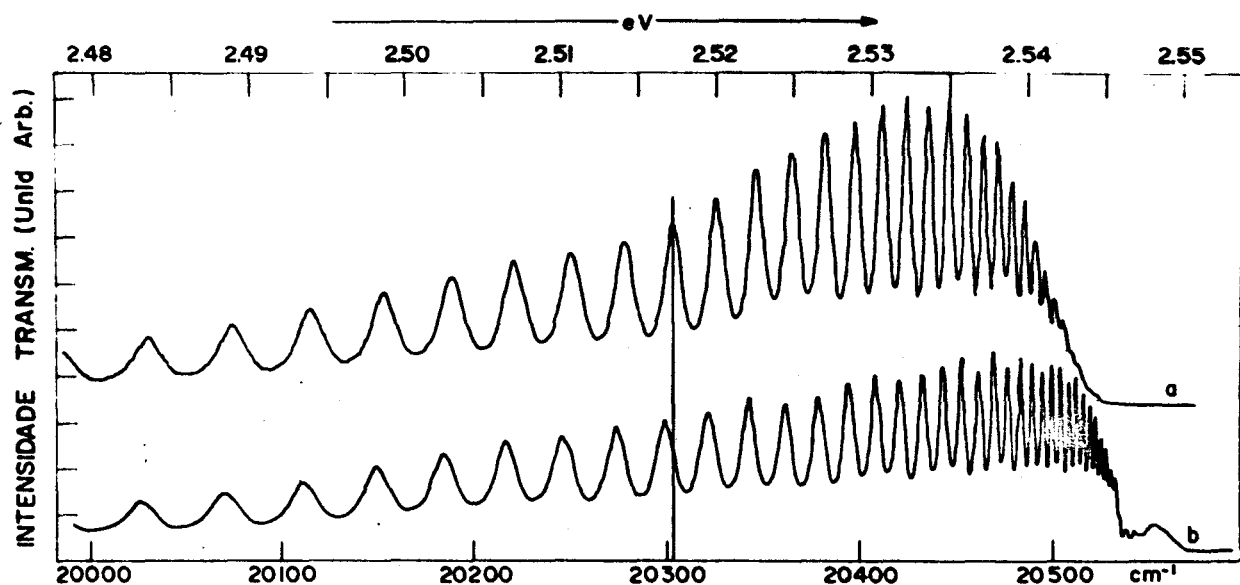


Fig.13- Espectros típicos de transmissão da amostra A de CdS (faces paralelas e, ópticamente, planas), com excitação de  $\sim 3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  (curva a) e sem excitação (curva b). O espectro a foi deslocado, verticalmente, para cima. A parte horizontal na extrema direita de cada espectro corresponde, aproximadamente, ao valor zero da intensidade transmitida. O comportamento oscilatório destes espectros são devido às múltiplas reflexões internas do feixe analisador, formando as franjas de interferências.

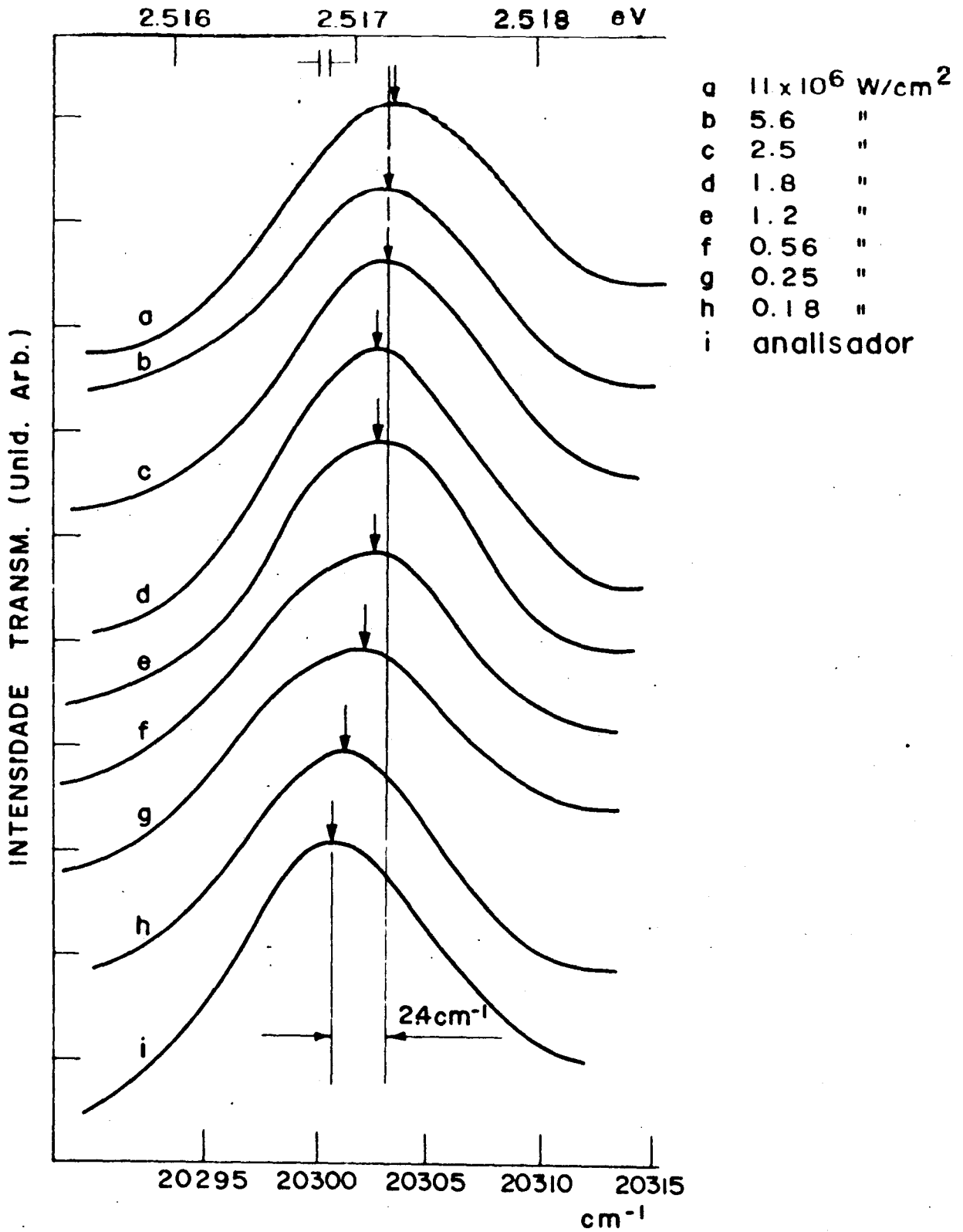


Fig.14- Evolução de uma franja de interferência, em função da densidade de excitação. O deslocamento total da franja, iê, a distância espectral entre a posição inicial e a estacionária final foi de  $-2.4 \text{ cm}^{-1}$ .

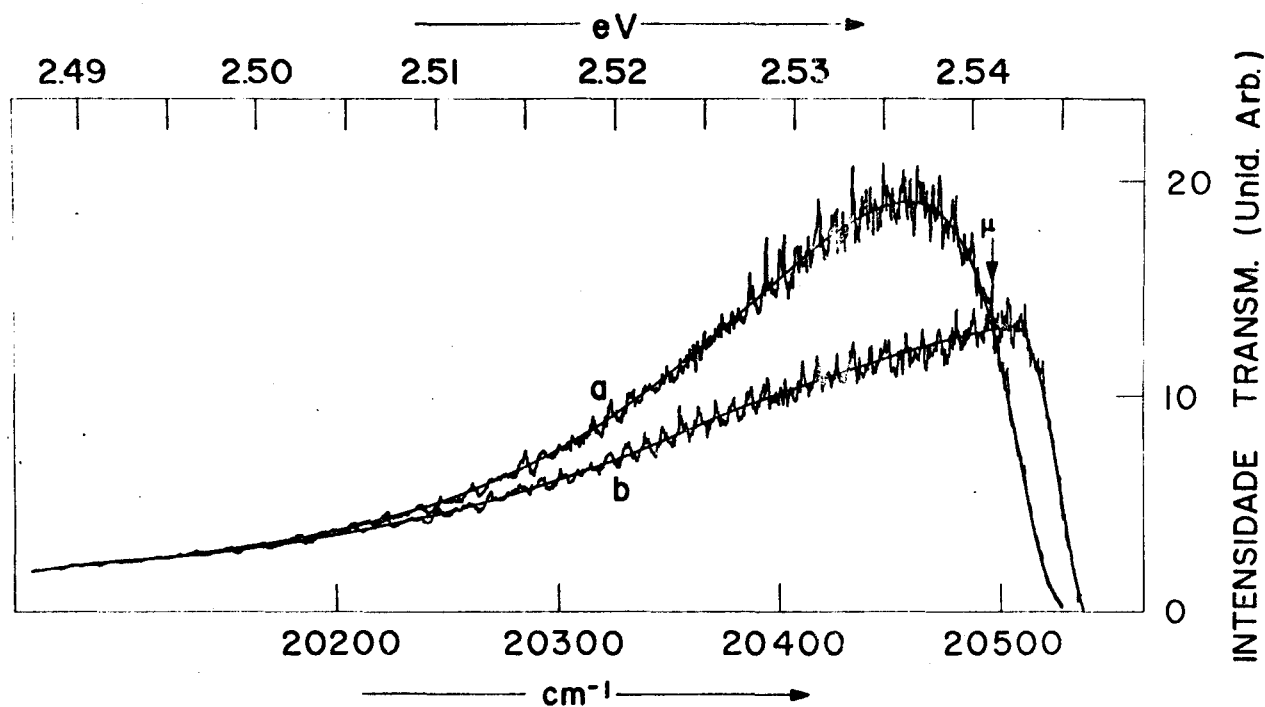


Fig.15- Espectros típicos de transmissão da amostra B de CdS, com excitação de  $\sim 7 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  (espectro a) e sem excitação (espectro b). O espectro de ganho-absorção foi obtido, fazendo  $\log_e I_a(\omega)$  menos  $\log_e I_b(\omega)$ , onde  $I_a(\omega)$  e  $I_b(\omega)$  são os espectros de transmissão com excitação e sem excitação, respectivamente.

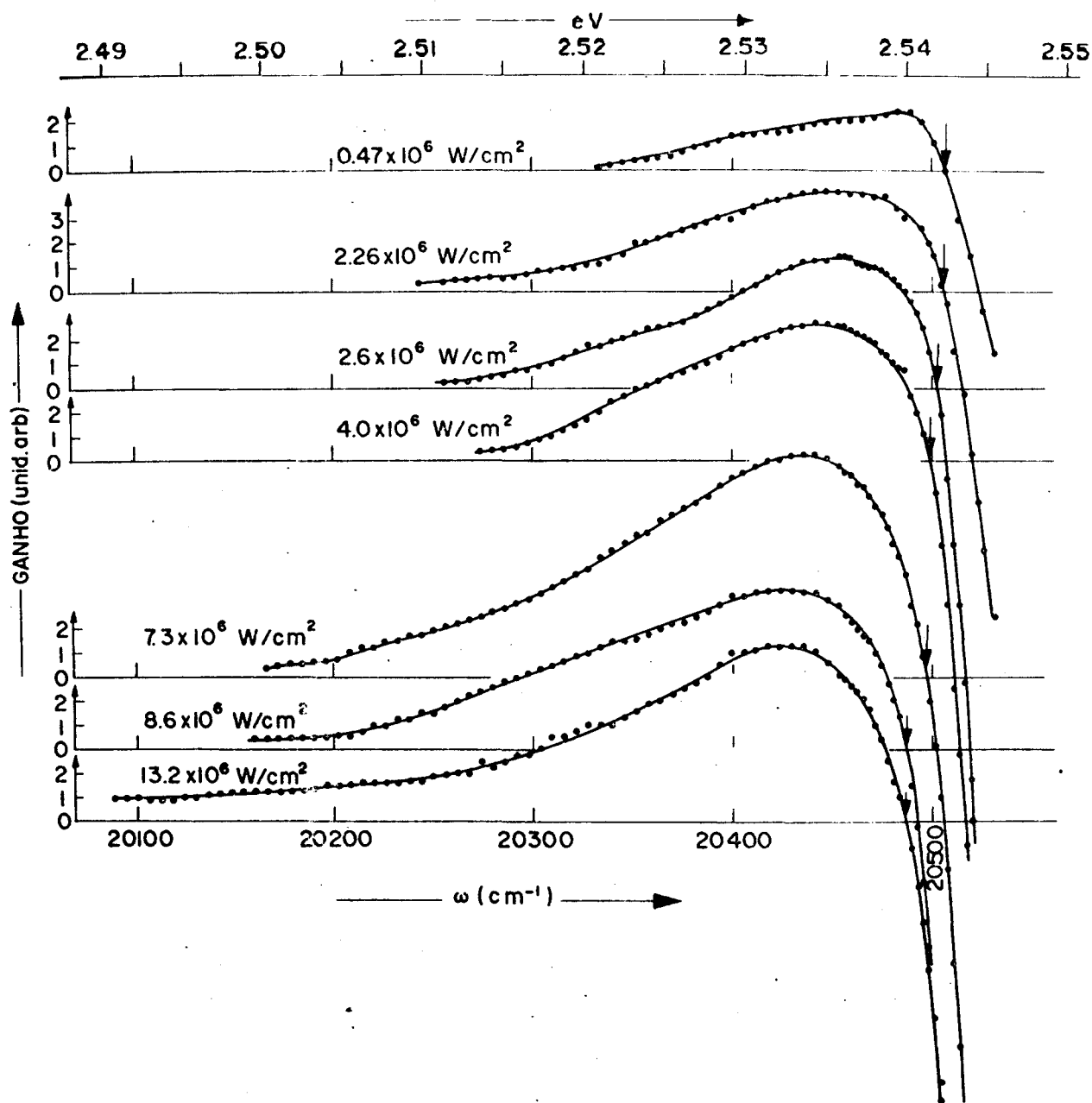


Fig.16- Espectros de ganho-absorção para diferentes densidades de excitações. Os pontos de transição ganho-absorção, em cada espectro, estão indicados por uma seta. Nota-se o aparecimento de uma longa cauda no espectro de ganho, que se estende para energias menores, principalmente, nas mais altas excitações.

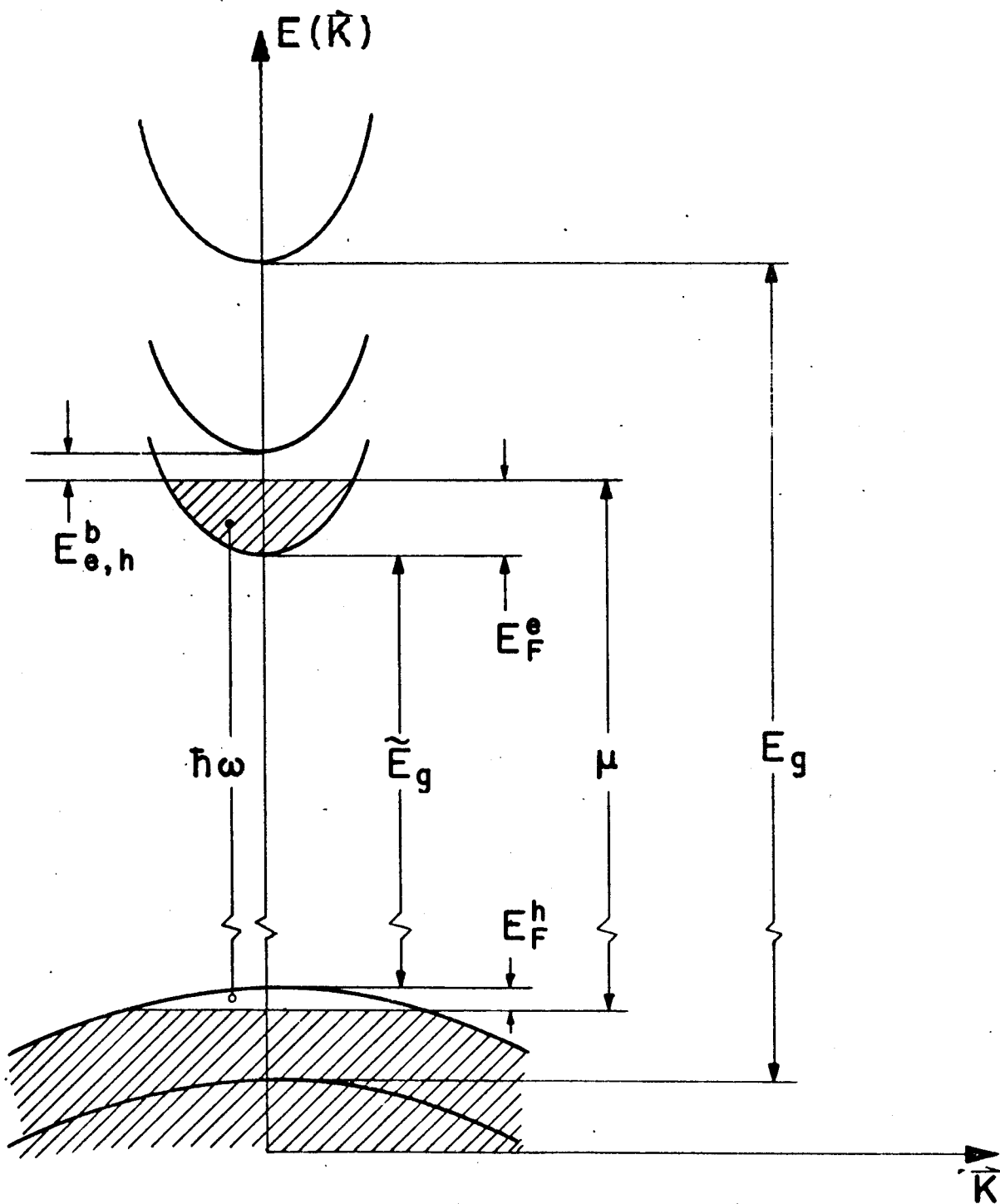


Fig.17- Esquema de banda de energia de um semiconductor com "gap" de energia direto, contendo um plasma de eletrons e buracos.  $E_g$ : largura do "gap" de energia normal;  $\tilde{E}_g$ : largura do "gap" renormalizado;  $E_F^e, E_F^h$ : energias de Fermi dos eletrons e buracos, respectivamente;  $E^e(\vec{k}), E^h(\vec{k})$ : energias cinéticas dos eletrons e buracos, respectivamente;  $\mu$ : potencial químico.

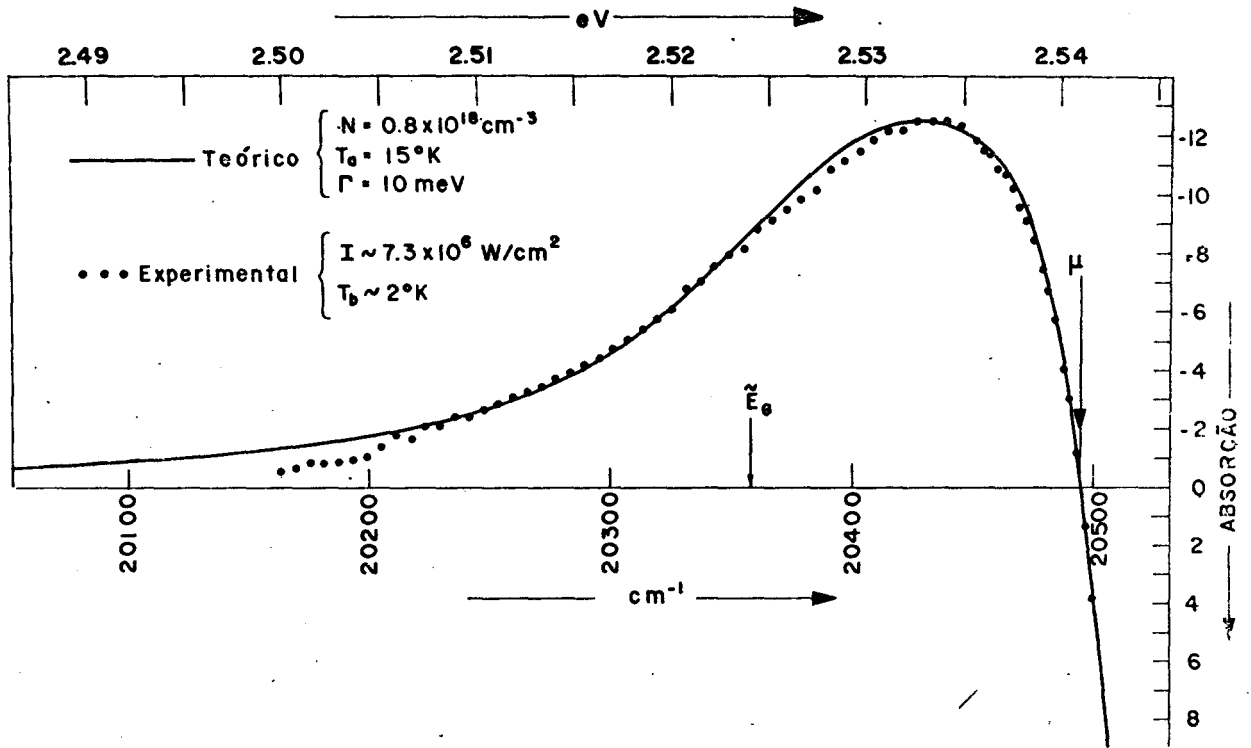


Fig.18- Comparação entre espectros de ganho-absorção, experimental e teórico. Os valores dos parâmetros, que levaram a uma melhor concordância dos espectros, estão indicados. A posição do "gap" renormalizado,  $\bar{E}_g \approx 20358 \text{ cm}^{-1}$ , está indicado por uma seta.

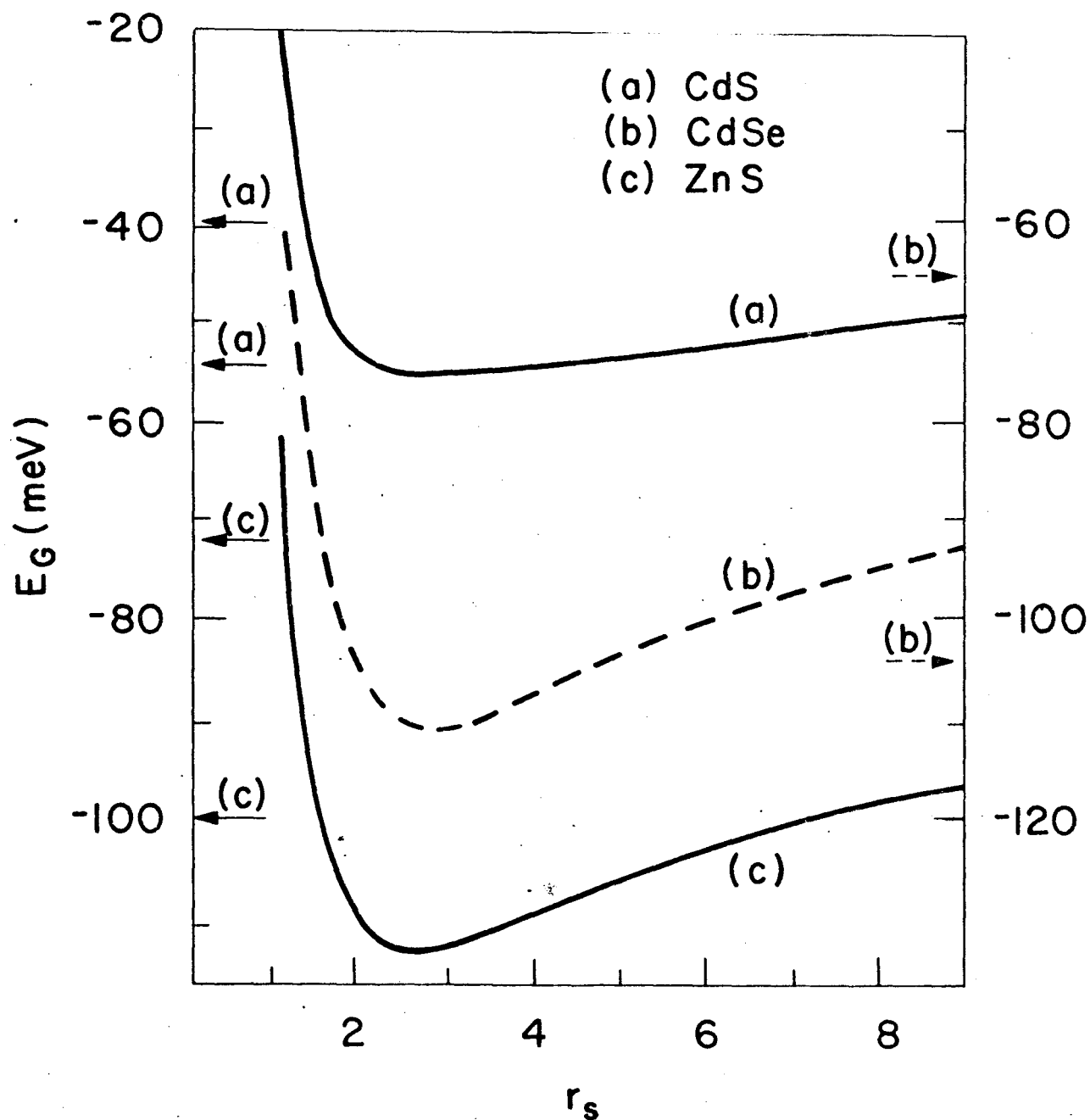


Fig.19- Gráfico da função  $E_{e,h}(N)$  (energia por par eletrôn-buraco), em função do parâmetro  $r_s = (4\pi r_B^3 N/3)^{-1/3}$ , conforme apresentado na referência 17.

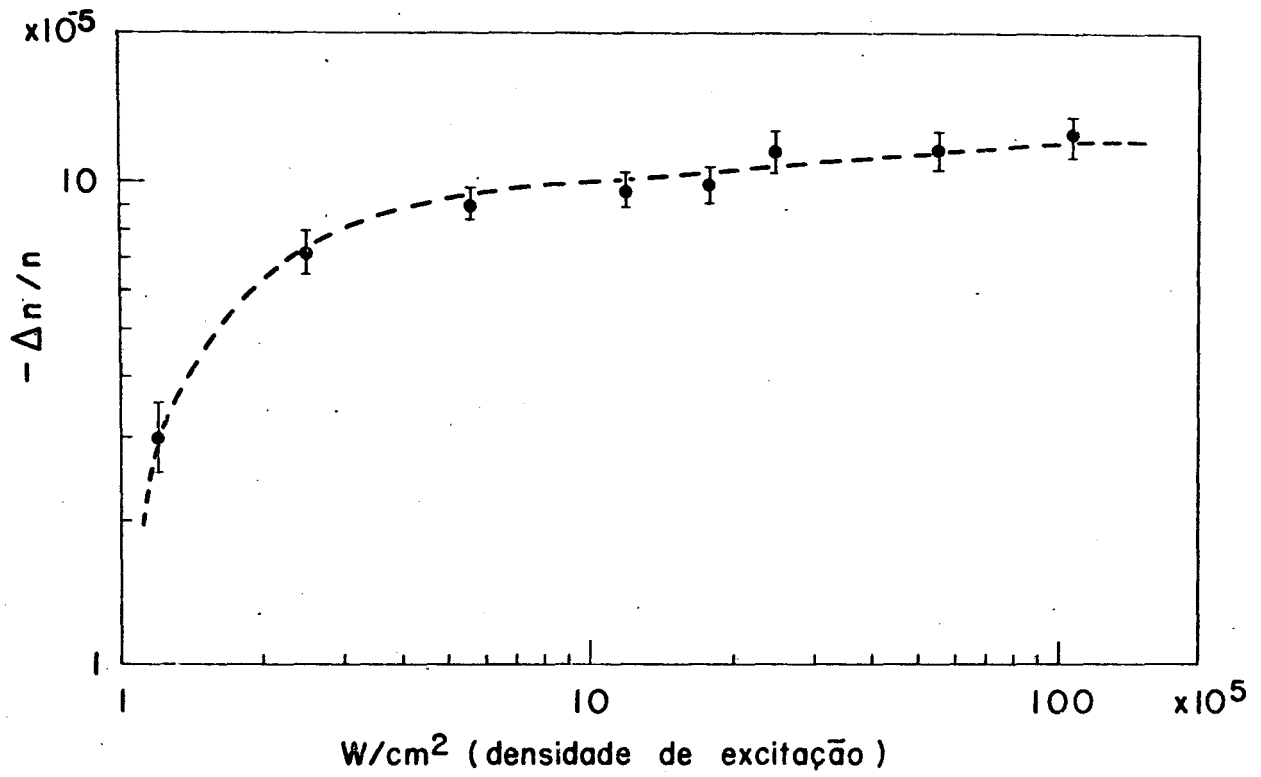


Fig.20- Gráfico da variação relativa do índice de refração,  $\Delta n/n$ , em função da excitação.

## REFERÊNCIAS

1. a- Asnin, V.M.; Rogachev, A.A. and Sablina, N.I.  
JETP Letters 11, 99. (1970)
- b- Pokrovskii Y.E. and Svistunova, K.I.  
JETP Letters 13, 212 (1971)
- c- Benoit à la Guillaume, C. and Voos M.  
Phys. Review B7, 1723 (1973)
- d- Pokrovskii, Y.E.  
Phys. Stat. Sol. A11, 385 (1972)
- e- Pokrovskii, Y.E.; Svistunova, K.I. and Alkeev, N.V.  
Soviet Phys. Sol. Stat. 14, 2805 (1973)
- f- Wolfe, J.P.; Makiewicz, R.S. and Jeffries, C.D.  
Proceeding of Third Int. Conf. on Light Scattering in Solids  
Campinas - Brasil (1975), p. 173 (veja tambem p. 178 a 189)
- g- Hammond, R.B.; McGill, T.C. and Mayer, J.W.  
Phys. Review B13, 3566 (1976)
2. a- Combescot, M. and Nozières, P.  
Journal of Phys. C5, 2369 (1972)
- b- Vashita, P.; Bhattacharyya, P. and Singwi, K.S.  
Phys. Review Letters 30, 1248 (1973)
- c- Brinkman, W.F.; Rice, T.M.; Anderson, P.W. and Chui, S.T.  
Phys. review letters 28, 961 (1972)
- d- Brinkman, W.F. and Rice, T.M.  
Phys. Review B7, 1508 (1973)
- e- Inoue, M. and Hanamura, E.  
Journal of the Phys. Soc. Jap. 35, 643 (1973)
3. Keldysh, L.V.  
Proceeding of Ninth Int. Conf. on Phys. of Semicon., Moscow  
(1968) , p.1303. .

4. a- Benoit à la Guillaume, C.; Debever, J.M. and Salvan, F.  
Phys. Review 177, 567 (1969)
- b- Madge, D. and Mahr, H.  
Phys. Review B2, 4098 (1970)
- c- Levy, R. and Grun, J.B.  
Phys. Statu Solidi A22, 11 (1974)
- d- Liebing, H.; Mengel, P. and Ruppel, W.  
Phys. Statu Solidi B72, 431 (1975)
5. Shionoya, S.; Saito, H.; Hanamura, E. and Akimoto, O.  
Solid State Communications 12, 223 (1973)
6. Saito, H.; Shionoya, S. and Hanamura, E.  
Solid State Communications 12, 227 (1973)
7. Dutton, D.  
Phys. Review 112, 785 (1958)
8. Basov, N.G.; Bogdankevich, O.V.; Goncharov, V.A.; Lavrushin, B.M. and Sudzilovskii, V.Yu.  
Soviet Phys.- DOKLADY - 11, 522 (1966)
9. Gay, J.G.  
Phys. Review B4, 2567 (1971)
10. Mott, N.F.  
Canadian Journal of Phys. 34, 1356 (1956)
11. Hwang, C.J.  
Journal of Applied Phys. 41, 2668 (1970) e ref. ali citadas.
12. Menezes, E.A. and Luzzi, R.  
Solid State Communications 12, 447 (1973)
13. a- Ramos J.G.P. and Luzzi, R.  
Solid State Communications 14, 1275 (1974)
- b- Menezes, E.A.; Jannuzzi, N.; Ramos, J.G.P.; Luzzi, R.  
and Leite, R.C.C.  
Phys. Review B11, 3313 (1975)

14. Lysenko, V.G.; Revenko, V.I.; Tratas, T.G. and Timofeev, V.B.  
Soviet Phys. JETP 41, 163 (1975)
15. Motisuke, P.; Argdello, C.A.; Luzzi, R. and Shaklee, K.L.  
Solid State Communications 21, 397 (1977)
16. Motisuke, P.; Argdello, C.A. and Luzzi, R.  
Submetido para publ. em Sol. State Comm.
17. Beni, G. and Rice, T.M.  
Phys. Review Letters 37, (1976)
18. Leheny, R.F. and Shah, J.  
Phys. Review Letters 37, 871 (1976)
19. a- Stockman, D.L.; Mallory, W.R. and Tittel, F.K.  
Proc. IEEE 52, 318 (1964)  
b- Sorokin, P.P. and Lankard, J.R.  
IBM Journ. of Res. and Develop. 10, 162 (1966)  
c- Schäfer, F.P.; Schmidt, W. and Vlze, J.  
Applied Phys. Letters 9, 306 (1966)  
d- Stepanov, B.I.; Rubinov, A.N. and Mostavnikov, V.A.  
Journal of Spectr. 7, 116 (1967)  
Soviet Phys. JETP Letters 5, 117 (1967)
20. Hänsch, W.T.  
Topics in Applied Phys., Dye Lasers, 1 , p. 194  
Springer-Verlag New York. Hedelberg-Berlin, 1973.
21. a- Soffer, B.H. and McFarland, B.B.  
Applied Phys. Letters 10, 266 (1967)  
b- Kogelnik, H.; Shank, C.V.; Sosnowski, T.P. and Dienes, A.  
Applied Phys. Letters 16, 499 (1970)  
c- Bjorkholm, J.E.; Damen, F.C. and Shah, J.  
Optics Communications 4, 283 (1971)  
d- Schäffer, F.P. and Müller, H.  
Optics Communications 2, 407 (1971)  
e- Hansh, W. T.  
Applied Optics 11, 895 (1972)

- f- Marotta A. and Argüello C.A.  
Optics Communications 13 (1975)
22. a- Kogelnik, H. and Shank, C.V.  
Applied Phys. Letters 18, 152 (1971)
- b- Shank, C.V.; Byorkholm. J.E. and Kogelnik, H.  
Applied Phys. Letters 18, 395 (1971)
- c- Chin, S.L.  
IEEE, Journal of Quantum Electronics QE-9, 574 (1973)
23. Pappalardo, R. and Ahmed, S.  
Journal of Chemical Phys. 56, 5135 (1972)
24. Drexhage, K.H.  
Topics in Applied Phys., Dye Lasers 1, p. 86  
Springer-Verlag New York. Heidelberg-Berlin (1973)
25. Snavely, B.B.  
Topics in Applied Phys., Dye Lasers 1, p. 86  
Springer-verlag New York. Heidelberg-berlin (1973)
26. Baltakov, F.N.; Barikhin, B.A. and Sukhanov, L.V.  
Soviet Phys. JETP Letters 19, 174 (1974)
27. Snavely, B.B. and Schäffer, F.P.  
Phys. Review Letters 28A, 728 (1968)
28. Pappalardo, R.; Samelson, H. and Lempicki, A.  
a- Applied Phys Letters 16, 267 (1970)  
b- IEEE Journal of Quantum Electronics QE-6, 716 (1970)
29. Schmidt, W.; Appt, W. and Wittekindt, N.  
Z. Naturfordsdt, 272, 37 (1972)
30. Hildebrand O.  
Optics Communications 10, 310 (1974)
31. Shank, C.V.; Dienes, A. and Silfvast, W.T.  
Applied Phys. Letters 17, 307 (1970)
32. Kogelnik, H.  
Bell Syst. Tech. Journal 44, 455 (1965)

33. Spectra Physics Instructions Manual  
Issue A/332/333/334/336 (1969)
34. Born, M. and Wolf, E.  
Principles of Optics, Pergamon Press - New York (1959)
35. Thomas, D.G. and Hopfield, J.J.  
Phys. Review 128, 2135 (1962)
36. Hopfield, J.J. and Thomas D.G.  
Phys. Review 122, 35 (1961)
37. Shank, C.V.; Dienes, A.; Trozzollo, A.M. and Myer, J.A.  
Applied Phys. Letters 16, 405 (1970)
38. Shah, J.; Leheny, R.F. and Brinkman, W.F.  
Phys. Review B10, 659 (1974)
39. Keune, D.L.; Holonyak, N.Jr.; Dapkus, P.D. and Burnhan, R.D.  
Applied Phys. Letters 17, 42 (1970)
40. Leite, R.C.C. and Porto, S.P.S.  
Proc. IEEE 51, 606 (1963)
41. Mahan, G.D. and Segall, B.  
Proc. of International Conference on II-VI Semiconducting Compounds, 1967, edited by Thomas, D.G. ( W. A. benjamin. Inc., N. Y. 1968) p. 349.
42. Langer, D.W.  
Journal of Applied Phys. 37, 3530 (1966)
43. Burnhan, R.D.; Holoyank, N.Jr.; Keune, D.L. and Scifres, D.R.  
Applied Phys. Letters 18, 160 (1971)
44. a- Shay, J.L.; Johnston. W.D.Jr.; Buehler, E. and Wernick, J.H.  
Phys. Review Letters 27, 711 (1971)  
b- Shay, J.L.; Schiavone, L.M.; Buehler, E. and Wernick, J.H.  
Journal of Applied Phys. 43, 2805 (1972)
45. Jannuzzi, N.; Menezes, E.A. and Leite, R.C.C.  
Solid State Communications 10, 517 (1972)

46. a- Göbel, E.

Applied Phys Letters 24, 492 (1974)

b- Göbel, E. and Pilkuhn, M.H.

Journal de Phys. 35-C, 191 (1974)

47. Motisuke, P.; Argēllo, C.A. and Leite, R.C.C.

Solid State Communications 16, 763 (1975)

48. Dite, A.F.; Revenko, V.I.; Timofeev, V.B. and Altukhov, P.D.

Soviet Phys. JETP 18, 341 (1973)

49. Shaklee, K.L.; Nahory, R.E. and Leheny, R.F.

Journal of Luminescence 7, 284 (1973)

50. a- Shah, J.; Leite, R.C.C. and Scott, F.

Solid State Communications 8, 1089 (1970)

b- Mattos, J.C.V. and Leite, R.C.C.

Solid State Communications 12, 465 (1973)

51. Blakemore, J.S.

Semiconductor Statistics, Pergamon Press, N.Y. (1962)

52. Bernard, M.G.A. and Durafourg

Physica Status Solidi 1, 699 (1961)

53. Lasher, G. and Stern, F.

Phys. Review 133, A553 (1964)

54. Willardson, R.K. and Beer, A.C.

Semiconductors and Semimetals 1 (Phys. of III-V Compounds),

Academic Press N.Y. (1966), p. 167 e as ref. ali citadas.

55. Toyozawa, Y.

Progress of Theoretical Physics 20, 53 (1958)

56. a- Arai, T.

Proc. Phys Soc. of London 84, 25 (1964)

b- Pines, D.

Elementary Excitations in Solids, W. Acad. Benjamin,

Inc. New York (1964), p. 227

57. Auston, D.H. and Shank, C.V.

Phys Review Letters 32, 1120 (1974)

58. Keldysh, L.V. and Silin, A.P.

Soviet Phys. JETP Letters 42, (1976)

59. Müller, G.O.; Weber, H.H.; Lysenko, V.G.; Revenko, V.I. and Timofeev, V.B.

Solid State Communications 21, 217 (1977)

60. Vashita, P.; Das, S.G. and Singwii, K.S.

Phys. Review Letters 33, 911 (1974)

61. Shah, J. and Leite, R.C.C.

a- Phys. Review Letters 22, 1304 (1969)

b- Coments in Phys. Review B10, 3697 (1974)

62. Shah, J.

Phys. Review B9, 562 (1974)

63. Leheny, R.F. and Shah, J.

Phys. Review Letters 38, 511 (1977)

64. Shaklee, K.L.

Proceeding of 3<sup>rd</sup> International Conference on Light Scattering in Solids (1975), edited by Balkanski, M.; Leite, R.C.C. and Porto, S.P.S.; p. 160.