

TRANSIÇÃO DOADOR-ACEITADOR E RÉPLICAS DE FONONS

SOLON PEREIRA DA CRUZ FILHO

ORIENTADOR

PROF. NICOLAO JANNUZZI

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

FEVEREIRO DE 1974

À Neusa e ao Solonzinho
com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Nicolao Jannuzzi pela efetiva orientação, pelo apoio constante, pela dedicação ilimitada, pelo incentivo e por sua amizade.

Ao Prof. R.C.C. Leite, pela sugestão do trabalho e pelas proveitosas discussões.

Ao Prof. Nelson de J. Parada, pela sua colaboração teórica.

Ao Elieirmes, ao Marco, ao Farah e ao Jorge, pelas inúmeras sugestões e contribuições na parte experimental.

Ao Prof. D.G. Pinatti e aos amigos Faio e Dainesi, pela valiosa assistência na parte de criogenia.

Ao Geraldo pela indispensável assistência técnica.

A todos os amigos, professores e funcionários deste Instituto, pelo ótimo ambiente de trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Ministério do Planejamento, pelo suporte financeiro.

A minha esposa Neusa, pelo ótimo trabalho de datilografia.

A Neusa, pelo seu amor.

INDICE

INTRODUÇÃO	-	1
CAPÍTULO I	- Teorias	
I-1	- Introdução	3
I-2	- Distribuição Estatística de Pares(D-A).....	4
I-3	- Estados Eletrônicos e Transições Radiativas de Pares (D-A)	11
I-4	- Probabilidade de Transição Radiativa	22
I-5	- Intensidade de Emissão como Função da Distancia (D-A)	25
CAPÍTULO II	- Parte Experimental	
II-1	- Descrição do Aparilhamento	35
II-2	- Materiais Utilizados	36
II-3	- Resultados Experimentais	37
CAPÍTULO III	- Comparação entre os Resultados Teóricos e Experimentais	46
CAPÍTULO IV	- Resumo e Conclusões	55
REFERÊNCIAS	-	56

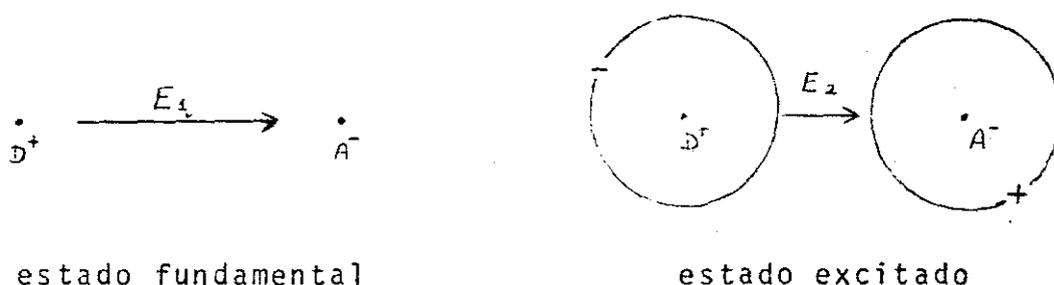
INTRODUÇÃO

Nosso trabalho consiste no estudo das transições doador-aceitador em diversos semicondutores e na análise das deformações sofridas pelas assim chamadas réplicas de fonon que acompanham tais transições.

O que motivou este trabalho foi a hipótese de R.C.C. Leite de que as réplicas devem se apresentar alargadas na região de altas energias, uma vez que as transições responsáveis por esta parte do espectro introduzem maiores variações de polarização na rede e portanto tem uma probabilidade maior de darem origem a fonons óticos longitudinais. Isto pode ser visto da seguinte maneira.

O estado fundamental de um par doador-aceitador é aquele em que ambas as impurezas estão ionizadas e o estado excitado aquele em que ambas estão neutras.

É claro que a interação coulombiana entre as impurezas é máxima quando no estado fundamental e mínima no estado excitado como mostra a figura:



Logo, uma transição doador-aceitador (D-A) envolve uma variação na polarização da rede na região do par e portanto, tal transição pode dar origem a fonons óticos longitudinais.

As transições que envolvem maiores variações na polarização são aquelas que ocorrem entre pares de menor separação e portanto é de se esperar que tais transições tenham uma probabili-

dade maior de ocorrerem acompanhadas de fonons. Uma vez que a energia de transição de um par (D-A) é dada por

$$h\nu = E_G - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r}$$

onde

E_G é a energia do gap

E_A a energia de ionização do átomo aceitador

E_D a energia de ionização do átomo doador

$h\nu$ a energia do foton proveniente da recombinação (D-A)

r a separação (D-A)

Vemos que os pares de menor separação são responsáveis - pela parte de altas energias do espectro e portanto as réplicas de fonon devem se apresentar alargadas nesta região.

Os trabalhos teóricos e experimentais a respeito são descritos no próximo capítulo, depois, apresentamos nossos resultados experimentais, comparamos as teorias existentes com o que foi observado experimentalmente e finalmente mostramos a necessidade que existe de serem introduzidas certas modificações nas teorias atuais.

CAPÍTULO ITEORIASI-1) Introdução

A existência de pares de ions de cargas opostas foi pela primeira vez identificada em eletrolitos líquidos já há algumas décadas e a influência da formação de pares nas diversas propriedades de tais eletrolitos foi analisada nesta época. (1) e (2)

Diversas teorias que atualmente são aceitas para semicondutores e isolantes tiveram suas origens nestes trabalhos desenvolvidos para os eletrolitos.

A existência de defeitos carregados em semicondutores e seus efeitos nos estados eletrônicos são, também há algumas décadas, reconhecidas como de capital importância para as propriedades elétricas de semicondutores. Entretanto, somente nos últimos dez anos é - que a correlação entre defeitos de cargas opostas, isto é, a formação de pares doador-aceitador (D-A), tem sido estudada e os pares - responsabilizados pela luminescência de muitos cristais e semicondutores. Reiss, Fuller e Morin (3) notaram a existência de pares (D-A) em Ge dopado em Li e discutiram o efeito da correlação nas propriedades eletrônicas deste cristal. Na mesma época, Prener e Williams - (4) observaram a existência de pares (D-A) no ZnS ativado com Cu e analisaram a contribuição destes pares para a emissão luminescente. Deve-se também a Reiss (5) a determinação da função de distribuição de pares para doadores intersticiais e aceitadores substitucionais.

Evidências experimentais de transições radiativas de pares (D-A) foram obtidas por R.C.C. Leite e A. E. DiGiovanni (6) para GaAs tipo n, relativamente puro e por Apple e Williams (7) para ZnS com Cu ou Ag como aceitadores e Ga ou In como doadores. Na mes -

ma época, a estrutura dos níveis de energia dos pares (D-A) foi determinada quanticamente por teoria de perturbação de primeira ordem. (8).

Entretanto, a mais conclusiva evidência para a recombinação radiativa de pares (D-A) foi encontrada por Hopfield, Thomas e Gershenzon (9) para o Gap que identificaram a série de linhas finas características deste cristal como sendo originadas de pares específicos, calculando, a partir da função de distribuição de pares, as energias de transição correspondentes àquelas linhas.

O primeiro problema na interpretação de resultados experimentais que envolvem transições entre pares (D-A) é determinar a parte da distribuição de pares, caracterizadas por diferentes distâncias entre as impurezas que é responsável pelo espectro observado e o segundo problema é a determinação dos estados destes pares. Em outros termos, existe o problema estatístico de função de distribuição de pares e o problema quântico dos estados eletrônicos de um par arbitrário, caracterizado por uma específica distância entre impurezas.

I-2) Distribuição Estatística de Pares (D-A)

O problema estatístico da função de distribuição para defeitos carregados foi principalmente desenvolvida para eletrolitos líquidos onde a distância interiônica pode assumir qualquer valor. Tal função de distribuição será uma função contínua da separação. Em cristais semicondutores, as separações são normalmente discretas a não ser no limite de grandes separações e portanto a função de distribuição será ao menos parcialmente discreta. Apesar disto, tal função é obtida da contínua introduzindo-se algumas aproximações.

Mostraremos aqui, cronologicamente, como foram sendo in-

introduzidas as diversas aproximações que nos levaram a uma expressão para a função de distribuição no caso de eletrólitos líquidos e, mais tarde, como esta teoria foi adaptada para descrever sistemas em que doadores e aceitadores ionizados estão vinculados a posições precisas em uma rede cristalina.

O primeiro trabalho teórico a respeito é a teoria clássica de Debye e Hückel (10) que leva em conta a interação iônica em eletrólitos líquidos diluídos em um limite de fraca interação. É assumido que cada ion está envolvido por uma atmosfera de ions de ambos os sinais, cuja carga total é justamente a necessária e suficiente para contrabalançar a carga do ion central, e ainda que existe uma distância mínima a ser mantida entre dois ions, que aqui chamaremos R_0 .

O potencial de interação em cada ponto da atmosfera sendo $V(r)$, a densidade de ions em cada ponto é expressa como uma função de Boltzmann daquele potencial.

A aproximação de fraco acoplamento é feita assumindo-se que $Ze V(r) < KT$ onde Ze é a carga iônica.

Como vemos, na teoria de Debye e Hückel não existe lugar para uma função de distribuição de pares, pois o que domina é o efeito total de muitos ions ao invés de uma interação de par. Por outro lado, devido à aproximação de fraco acoplamento a teoria não é aplicável para separações menores do que uma separação crítica -

$$R_c = \frac{|Z_i Z_j e^2|}{2 \epsilon KT}$$

A teoria de Debye e Hückel ainda é usada com êxito para a descrição de diversas propriedades elétricas de eletrólitos líquidos que não envolvem o conceito de par.

Foi Bjerrum (11) quem introduziu o conceito de formação de pares para ions com separações menores do que R_c e Fuoss (12) - quem desenvolveu a idéia, de modo mais geral, da seguinte maneira.

Ions de cargas opostas possuem atmosferas também de cargas opostas. Se os ions estão suficientemente próximos suas atmosferas se superpõem e portanto a parte do potencial devido às mesmas se cancelam, deixando somente a interação entre ions individuais, qual seja :

$$U(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{er} \quad (1)$$

Fuoss assume que a função de distribuição de pares $G(R)$ está baseada em duas probabilidades simultâneas que são : estando um ion do tipo A em $r=0$ e sendo A e B de cargas opostas,

1. a probabilidade de um ion do tipo B estar entre as camadas concêntricas de raios R e $R + \Delta R$

2. a probabilidade de não existir outro ion do tipo B dentro da esfera de raio R

A probabilidade de outros ions do tipo A estarem dentro da esfera de raio $R + \Delta R$ e a de dois ou mais ions do tipo B estarem a uma mesma distância de A são desprezadas. $G(R)$ é portanto descrita em termos do produto das duas probabilidades 1 e 2 :

$$G(R) = 4\pi R^2 N(R) \cdot \left[1 - \int_{R_0}^R G(R') dR' \right] \quad (2)$$

onde $N(R)$ é a concentração de ions de carga oposta a uma distância R e inclui efeitos de interação. $N(R)$ ainda contém uma constante de normalização determinada por $\int_{R_0}^{\infty} G(R) dR = 1$

A solução da equação integral 2 é :

$$G(R) = 4\pi R^2 N(R) \exp \left[-4\pi \int_{R_0}^R R'^2 N(R') dR' \right] \quad (3)$$

Desprezando-se todas as interações entre os ions, quaisquer sejam: a interação coulombiana, que faz $N(R)$ ser função de R ; e a interação responsável pela existência de uma distância mínima a -

ser mantida entre ions, encontramos a seguinte função de distribuição :

$$G(R) = 4\pi R^2 N \exp \left[-4\pi \int_0^R R'^2 N dR' \right]$$

ou

$$G(R) = 4\pi R^2 N \exp \left[-\frac{4}{3} \pi N R^3 \right] \quad (4)$$

que é uma distribuição aleatória ou uniforme.

Anos mais tarde, Reiss (5) propôs que a distribuição que inclui a interação coulombiana deve levar em conta a repulsão do ion B na camada $4\pi R^2 dR$ com outro ion B no volume $\frac{4}{3} \pi R^3$.

Note-se que $N(R)$ só leva em conta a interação entre ions de cargas opostas e é dado por uma distribuição de Boltzmann $N(R) = N \exp \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon R K T}$ (5)

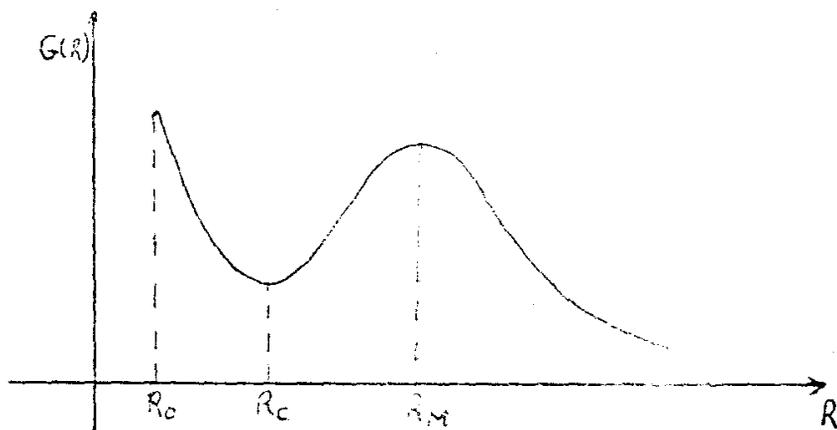
A interação entre ions do mesmo sinal é repulsiva e portanto irá diminuir a probabilidade de, estando um ion B em $4\pi R^2 dR$ existir outro ion B em $\frac{4}{3} \pi R^3$, desta forma, Reiss escreve a probabilidade de não existir outro ion B no volume $\frac{4}{3} \pi R^3$ como

$$\left[1 - \int_{R_0}^R G(R') \exp \left(-\frac{Z_j^2 e^2}{\epsilon R' K T} \right) \frac{dR'}{C} \right] \quad (6)$$

Desta forma a função de distribuição fica sendo :

$$G(R) = 4\pi R^2 N C \exp \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon R K T} \right) \left[1 - \int_{R_0}^R G(R') \exp \left(-\frac{Z_j^2 e^2}{\epsilon R' K T} \right) \frac{dR'}{C} \right] \quad (7)$$

onde $C \rightarrow 1$ para uma solução diluída, mas em geral é determinado pela normalização de $G(R)$. Plotando-se $G(R)$ contra R obtemos :



onde $R_M = \sqrt[3]{\frac{1}{2\pi N}}$.

A parte da distribuição que vai de R_0 a R_C descreve aqueles pares que chamaremos pares associados uma vez que estes sofrem efetivamente os efeitos da interação coulombiana, de R_C a ∞ chamaremos pares distantes ou não-associados.

Para tratar o equilíbrio entre as duas partes da distribuição muitos investigadores têm usado o princípio de ação de massa. No caso de altas concentrações de impurezas a separação em parte associada e não associada fica menos precisa.

A expressão (7) foi deduzida, como vimos, para eletrólitos líquidos, entretanto, muitas vezes, tem sido usada para descrever cristais em casos, por exemplo, de uma das impurezas ser pequena em tamanho e entrar intersticialmente na rede, quase como uma função contínua da separação com a outra impureza substitucional.

Para o caso de cristais, onde as impurezas estão vinculadas a posições precisas na rede Prener (13) escreve a função de distribuição em analogia com a equação (7) da seguinte maneira, onde está incluída explicitamente a interação coulombiana :

$$g_i = A Z_i \exp\left(\frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon R_i K T}\right) \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} g_k \frac{\exp\left(\frac{-Z_i Z_k e^2}{\epsilon R_k K T}\right)}{A} \frac{n}{\sum_s Z_s} \right] \quad (8)$$

onde g_i é a fração de pares de ions com separação R_i ;

Z_i é o número de posições permitidas a uma impureza positiva a uma distância R_i de outra negativa;

A é uma constante de normalização, determinada por $\sum_i g_i = 1$, onde a soma é feita sobre todas as posições da rede cristalina;

n é o número total de impurezas e

$\sum_s Z_s$ é o número total de pontos da rede ocupáveis por doadores e aceitadores.

Como em (7) $G(R)dR$ significa a fração de pares de ions - com separação entre R e $R + \Delta R$, a aproximação que Prener introduz é a de considerar

$$\int_{a_i}^{b_i} G(R)dR = g_i, \quad 4\pi \int_{a_i}^{b_i} r^2 dr / V = \frac{Z_i}{\sum_s Z_s}$$

e ainda a condição de baixa densidade $\frac{n}{\sum_s Z_s} Z_i \ll 1$; onde V é o volume do cristal e a_i e b_i são bastante próximos. Com estas aproximações Prener encontra a seguinte solução para a equação (8) a partir da equação (7):

$$g_i = A \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R_i K T}\right) \exp\left(-C \sum_{j=1}^i Z_j\right) [\exp(C Z_i) - 1] \quad (9)$$

onde $C = \frac{n}{\sum_s Z_s}$.

A solução acima pode ainda ser encontrada diretamente da equação (8) como se segue :

O termo $Z_i \frac{n}{\sum_s Z_s} = C Z_i$ pode ser escrito como :

$$CZ_i = 1 - \exp(-CZ_i)$$

pois estamos considerando $CZ \ll 1$.

Desta forma a equação (8) pode ser escrita como :

$$g_i = A \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R_i K T}\right) \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} g_k \frac{\exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R_k K T}\right)}{A} \right] \cdot (1 - \exp(-CZ_i)) \quad (10)$$

Desenvolvendo-se o termo entre colchetes obtemos :

$$\left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} g_k \exp\left(\frac{-e^2}{\epsilon R_k K T}\right) \frac{1}{A} \right] = 1 - \sum_{k=1}^{i-1} \exp\left(\frac{-e^2}{\epsilon R_k K T}\right) \frac{1}{A} \cdot$$

$$\begin{aligned} & A \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R_k K T}\right) \left[1 - \sum_{j=1}^{k-1} g_j \exp\left(\frac{-e^2}{\epsilon R_j K T}\right) \frac{1}{A} \frac{nZ_k}{\sum_s Z_s} \right] \\ &= 1 - \sum_{k=1}^{i-1} \frac{nZ_k}{\sum_s Z_s} + \sum_{k=1}^{i-1} \sum_{j=1}^{k-1} g_j \exp\left(\frac{-e^2}{\epsilon R_j K T}\right) \frac{1}{A} \frac{nZ_k}{\sum_s Z_s} \\ &= 1 - \sum_{k=1}^{i-1} \frac{nZ_k}{\sum_s Z_s} + \sum_{k=1}^{i-1} \frac{nZ_k}{\sum_s Z_s} \cdot \sum_{j=1}^{k-1} g_j \exp\left(\frac{-e^2}{\epsilon R_j K T}\right) \frac{1}{A} \\ &= 1 - C \sum_{k=1}^{i-1} Z_k + C^2 \sum_{k=1}^{i-1} Z_k \sum_{j=1}^{k-1} Z_j + \dots \\ &= \exp\left(-C \sum_{k=1}^{i-1} Z_k\right) \end{aligned}$$

Desta forma a equação (10) fica :

$$g_i = A \exp\left(\frac{-e^2}{\epsilon R_i K T}\right) (1 - \exp(-CZ_i)) \exp\left(-C \sum_{k=1}^{i-1} Z_k\right) \quad \text{ou}$$

$$= A \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R_i K T}\right) (1 - \exp(-CZ_i)) \exp\left(-C \sum_{k=1}^i Z_k + CZ_i\right)$$

$$= A \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R_i K T}\right) \left[\exp\left(-c \sum_{k=1}^i Z_k\right) \exp(CZ_i) - \exp(-CZ_i) \cdot \exp(CZ_i) \exp\left(-c \sum_{k=1}^i Z_k\right) \right]$$

ou finalmente

$$g_i = A \exp\left(\frac{e}{\epsilon R_i K T}\right) \exp\left(-c \sum_{k=1}^i Z_k\right) \left[\exp(CZ_i) - 1 \right] \quad (9)$$

O conjunto dos R_i e dos Z_i é determinado pela geometria do cristal, substituindo-se estes conjuntos na equação (9), vemos que as principais características da distribuição g_i são idênticas às aquelas obtidas para o caso, isto é, a distribuição é dividida em pares associados e não associados com um mínimo em R_c . A temperatura T em (9) é uma temperatura efetiva que caracteriza a distribuição e depende das condições de crescimento ou tratamento sofrido pelo cristal. Esta temperatura será diferente, dependendo do tipo de lugar que as impurezas ocupam no cristal.

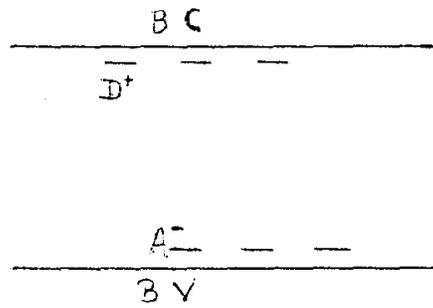
A formação de pares em semicondutores compostos e cristais luminescentes têm sido estudado principalmente em materiais nos quais ambas as impurezas ocupam posições substitucionais.

Como vimos anteriormente, desprezando-se as interações, a função de distribuição será uniforme e independente da temperatura.

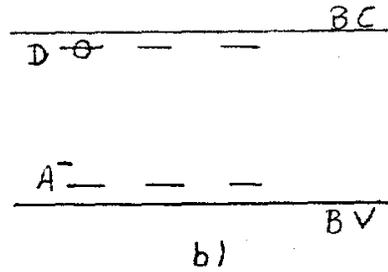
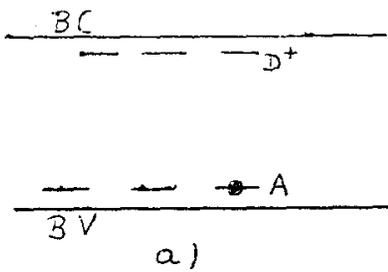
I-3) Estados Eletrônicos e Transições Radiativas de Pares (D-A)

Dependendo das concentrações relativas dos portadores, cada par na distribuição dada por (9) pode existir em diversos tipos de estados eletrônicos, quais sejam :

1. Em um semicondutor com concentrações equivalentes de átomos doadores, o estado eletrônico fundamental é aquele em que ambos os defeitos pontuais estão ionizados.



2. Em um semiconductor não compensado, ou um compensado em que portadores de um tipo foram injetados, estes portadores podem existir em estados ligados de cada par, como mostra a figura abaixo, onde no caso a foram injetados buracos e no caso b eletrons.



3. Com fotoexcitação ou injeção dupla, os portadores podem existir em estados ligados de cada par. Neste caso temos um par neutro em um estado excitado que pode decair espontaneamente para o estado fundamental mostrado no item 1, o que corresponderia à transferência eletrônica entre doador e aceitador ou ainda à aniquilação de um exciton ligado ao par.

A descrição deste par neutro excitado como sendo um exciton ligado aos caroços ionizados ou como um doador e um aceitador-neutros perturbados pela presença um do outro, depende do poder relativo das interações entre as partículas eletrônicas e a interação entre cada partícula eletrônica e o seu ion..

Para analisarmos os estados dos pares, revisaremos primeiro a teoria da massa efetiva para doadores e aceitadores separadamente.

Os estados eletrônicos de defeitos doadores e aceitadores podem ser considerados como estados das bandas respectivas perturbados pelos campos coulombianos dos caroços carregados destas imper

feições. Os portadores carregados irão portanto ter um comportamento de acordo com suas massas efetivas.

Kohn (14) desenvolveu uma base rigorosa para a teoria da massa efetiva de estados doadores e aceitadores "rasos" para semicondutores elementares e mais tarde a teoria foi estendida para incluir estados "profundos" desde que o campo perturbador fosse conhecido na cela central que contém a impureza.

Na aproximação da massa efetiva, a função de onda da impureza é expandida em funções de Bloch, da seguinte maneira :

$$\phi_n = \sum_{n,k} C_n(\vec{k}) \phi_{n,k}(\vec{r}) \quad (11)$$

onde

$$\phi_{n,k}(\vec{r}) = V^{-1/2} \exp\{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}\} U_{n,k}(\vec{r})$$

e

$$U_{n,k}(\vec{r}) = U_{n,k}(\vec{r} + \vec{a})$$

A soma em (11) é feita em n bandas e nos vetores de quase momentum \vec{k} .

Quando o hamiltoniano

$$H = H_0 - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (12)$$

(onde H_0 é o potencial periódico e $\frac{e^2}{\epsilon r}$ a perturbação) é aplicado a ϕ_n e o resultado transformado para a representação de quase-momentum, podemos mostrar que a expansão pode ser feita em uma única banda.

Por outro lado, os autovalores de energia podem ser assumidos, tendo a forma $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$.

A volta para a representação de coordenadas é facilitada

definindo-se uma função de massa efetiva:

$$F(\vec{r}) = V^{-1/2} \sum_k C_{ok} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (13)$$

Desta forma obtêm-se a equação de massa efetiva

$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m^*} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) F_n(\vec{r}) = E_n F_n(\vec{r}) \quad (14)$$

onde

$$E_n = - m^* e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2 n^2 \quad n=1,2,3 \dots$$

análogo ao átomo de hidrogênio exceto que m^* substitui m e ϵ substitui 1.

O estado fundamental ($n=1$) terá a seguinte função de massa efetiva

$$F_1(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad (15)$$

onde o raio médio a vale

$$a = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2}$$

Tomando-se a transformada de Fourier das equações (13) e (15) para obter C_{ok} , notamos que estes coeficientes estão fortemente confinados à região $\vec{k} \leq \frac{1}{a}$, isto é, à primeira zona de Brillouin. Deste modo é razoável limitar a expansão de (11) ao extremo da banda, isto é, expandimos a parte periódica da função de Bloch $U_{ok}(r)$ em uma série de Taylor e retemos somente o primeiro termo $U_{ok}(r)$ obtendo então:

$$\phi_n = U_{00}(\vec{r}) F_n(\vec{r}) \quad (16)$$

que é a função de onda completa de uma partícula.

O que foi feito até aqui é válido para semicondutores elementares, para semicondutores compostos o e a ser usado na equação : $H = H_0 - \frac{e^2}{\epsilon r}$ depende da relação entre o período do movimento orbital τ_e e o período dos modos polares de vibração da rede τ_r . No caso de $\tau_e > \tau_r$, a polarização segue o movimento orbital eletrônico e portanto ϵ_s (estático) substitui ϵ pois a vibração da rede praticamente não é afetada pelo movimento eletrônico. No caso contrário, em que o período do movimento orbital é menor do que o da polarização da rede, a rede vê uma distribuição eletrônica estacionária característica do estado eletrônico ocupado. Levando em conta isto, Lehovc (15) e Curie (16) estenderam a análise de Simpson (17) para centros F para o caso de doadores e aceitadores em semicondutores polares e encontraram que $\epsilon_e \epsilon_0$ substitui ϵ^2 em $E = - \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}$ com ϵ_e uma função de ambos ϵ_s e ϵ_0 (constantes dielétricas estática e ótica respectivamente).

Como vimos, o estado de polarização da rede, e portanto a energia dos estados doador e aceitador depende da ocupação dos estados eletrônicos dos defeitos, se $\tau_e < \tau_r$.

Analisemos agora os estados dos pares. Tal análise pode ser feita de duas maneiras distintas, quais sejam :

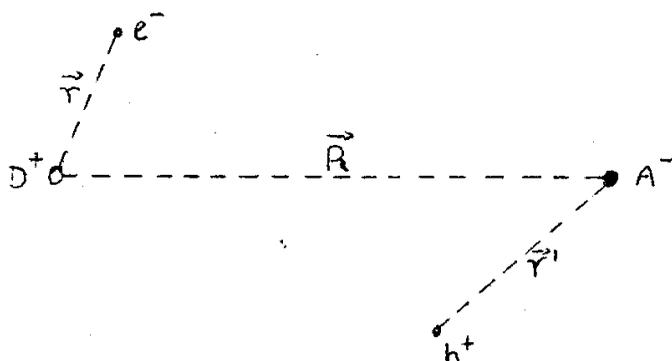
- a) usando-se um tratamento semelhante ao de Heitler-London para a molécula de hidrogênio que é o chamado modelo de duas partículas ou
- b) usando-se o ponto de vista de partícula única.

Daremos aqui os dois tratamentos e faremos comentários a respeito da validade e conveniência de cada um.

Segundo o modelo de duas partículas, trataremos o par doador aceitador de modo análogo ao tratamento dado à molécula de hidrogênio ou seja, temos um sistema que consiste de dois ions carregados separados por uma distância R_i e duas partículas eletrônicas

de massas m_e^* e m_h^* todos interagindo entre si através de seus campos coulombianos em um meio de constante dielétrica ϵ .

A diferença em relação à molécula de hidrogênio é que os ions têm cargas opostas e massas diferentes e as partículas eletrônicas também. O modelo é mostrado na figura abaixo :



Nesta aproximação os estados do elétron e do buraco são descritos por uma função de onda de duas partículas que é aproximada em termos das funções de onda do doador e do aceitador não perturbados, da seguinte maneira

$$\phi(\vec{r}, \vec{r}') = \phi_{Dn}(\vec{r}) \phi_{An'}(\vec{r}') \quad (17)$$

Isto é possível de ser feito uma vez que as duas partículas são distinguíveis.

O hamiltoniano efetivo para o par doador-aceitador é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} \nabla_e^2 + \frac{1}{m_h^*} \nabla_h^2 \right) + \frac{e^2}{\epsilon} \left(-\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} + \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} - \frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{r}'+\vec{R}|} \right)$$

onde

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \phi(\vec{r}, \vec{r}') = E_{Dn} \phi(\vec{r}, \vec{r}') \quad (18)$$

e

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_n^*} - \frac{e^2}{\epsilon \vec{r}}\right) \phi(\vec{r}, \vec{r}') = E_{An'} \phi(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{logo} \quad (19)$$

$$H\phi(\vec{r}, \vec{r}') = E_{\text{tot}} \phi(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{onde}$$

$$E_{\text{tot}} = E_{Dn} + E_{An'} + \frac{e^2}{\epsilon} \iint \phi_{Dn}^*(\vec{r}) \phi_{An'}^*(\vec{r}') \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{r}'+\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} - \frac{1}{\vec{R}} \right] \cdot \phi_{Dn}(\vec{r}) \phi_{An'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (20)$$

é a energia total do sistema.

A energia necessária para a ionização dos átomos doador e aceitador será a diferença entre a energia total E_{tot} e a energia que resta após a ionização que é simplesmente a interação coulombiana entre os ions, isto é, $-\frac{e^2}{\epsilon R}$, logo

$$E_I = E_{\text{tot}} - \left(-\frac{e^2}{\epsilon R}\right) = E_{Dn} + E_{An'} + \frac{e^2}{\epsilon} \iint \phi_{Dn}^*(\vec{r}) \phi_{An'}^*(\vec{r}') \cdot \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{r}'+\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} \right] \cdot \phi_{Dn}(\vec{r}) \phi_{An'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

pois

$$\frac{e^2}{\epsilon} \iint \phi_{Dn}^*(\vec{r}) \phi_{An'}^*(\vec{r}') \left(-\frac{1}{R}\right) \phi_{Dn}(\vec{r}) \phi_{An'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = -\frac{e^2}{\epsilon R}$$

devido à ortonormalidade das $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$.

Sendo a energia total E_{tot} negativa, a energia de ionização também o será, logo a energia de transição que chamaremos $h\nu$ será dada por

$$h\nu = E_G + E_I = E_G + E_{Dn} + E_{An'} + \frac{e^2}{\epsilon} \iint \phi_{Dn}^*(\vec{r}) \phi_{An'}^*(\vec{r}') \cdot$$

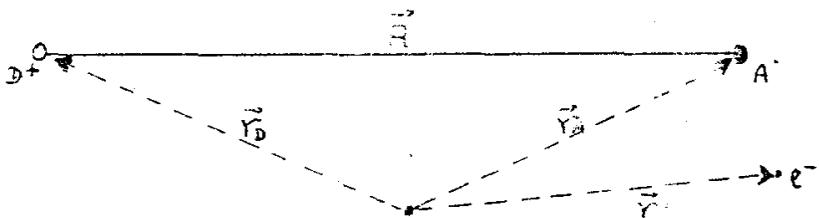
$$\left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{r}'-\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} \right] \cdot \phi_{Dn}(\vec{r}) \phi_{An}(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (21)$$

A outra maneira de analisar o problema foi desenvolvida por Shaffer e Williams (18) do ponto de vista de partícula única. Nesta análise, considera-se o estado fundamental como sendo o estado de um aceitador com um eletrón perturbado pelo campo do doador ionizado. A energia do estado fundamental, em primeira ordem, será:

$$E_f = \int \phi_A^*(\vec{r}') \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}'} + U(\vec{r}') + \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}'-\vec{r}_A|} - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}'-\vec{r}_D|} \right] \phi_A(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (22)$$

onde \vec{r}' é a posição do eletrón como mostra a figura abaixo, ϕ_A é a função de onda de partícula única completa e $U(\vec{r}')$ o potencial periódico.

O modelo é mostrado na figura abaixo.



Na equação (22), os três primeiros termos, na aproximação de massa efetiva, nos dão a energia do estado aceitador em primeira aproximação, pois estamos desprezando as forças de Van der Waals, logo, podemos escrever :

$$E_f = E_v - E_A - \int \phi_A^*(\vec{r}') \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}'-\vec{r}_D|} \phi_A(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (23)$$

Analogamente, para o estado excitado que é aquele em que temos um eletrón no átomo doador e um buraco no aceitador, obtemos:

$$E_e = E_c + E_D + \int \phi_D^*(\vec{r}) \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}_A|} \phi_D(\vec{r}) d\vec{r} - \iint \phi_D^*(\vec{r}) \phi_A^*(\vec{r}') .$$

$$\frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_D(\vec{r}) \phi_A(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

onde, a primeira integral representa a interação do caroço aceitador com o eletrón no átomo doador e a segunda representa a interação do buraco do átomo aceitador com o eletrón do doador. Para a energia de transição teremos então :

$$h\nu = E_e - E_f = E_c + E_D + \int \phi_D^*(\vec{r}) \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}_A|} \phi_D(\vec{r}) d\vec{r} - \iint \phi_D^*(\vec{r}) \phi_A^*(\vec{r}') .$$

$$\cdot \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_D(\vec{r}) \phi_A(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' - E_v + E_A + \int \phi_A^*(\vec{r}') .$$

$$\frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}' - \vec{r}_D|} \phi_A(\vec{r}') d\vec{r}'$$

ou, reagrupando os termos e lembrando que $E_c - E_v = E_G$ (energia do gap) temos

$$h\nu = E_G + E_A + E_D + \int \phi_D^*(\vec{r}) \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}_A|} \phi_D(\vec{r}) d\vec{r} + \int \phi_A^*(\vec{r}') \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}' - \vec{r}_D|} .$$

$$\phi_A(\vec{r}') d\vec{r}' - \iint \phi_A^*(\vec{r}') \phi_D^*(\vec{r}) \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_D(\vec{r}) \phi_A(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

(24)

Usando-se agora as funções de onda completas de partícula única escritas em termos das funções de massa efetiva, ou seja,

$$\phi_A(\vec{r}') = U_{v0}(\vec{r}') F_A(\vec{r}') ; \quad \phi_D(\vec{r}) = U_{c0}(\vec{r}) F_D(\vec{r})$$

onde U_{vo} , e U_{co} são as partes periódicas da função de Bloch para as bandas de valência e de condução respectivamente; assumindo um único extremo no espaço \vec{k} para cada banda, não necessariamente no mesmo valor de \vec{k} ; e assumindo-se que todas as outras quantidades nas integrais em (24) dependam de \vec{r} de uma maneira bastante suave, comparadas com a dependência das funções periódicas $U_{vo}(\vec{r}')$ e $U_{co}(\vec{r})$ nós obtemos:

$$\begin{aligned} h\nu = & E_G + E_A + E_D + \frac{e^2}{\epsilon} \sum_j \frac{F_D(\vec{R}_j) F_D(\vec{R}_j)}{|\vec{R}_j - \vec{r}_A|} \int_j U_{co}^*(\vec{r}) U_{co}(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{e^2}{\epsilon} \sum_j \frac{F_A(\vec{R}'_j) F_A(\vec{R}'_j)}{|\vec{R}'_j - \vec{r}_D|} \int_j U_{vo}^*(\vec{r}') U_{vo}(\vec{r}') d\vec{r}' - \\ & - \frac{e^2}{\epsilon_{i,j}} \sum_{i,j} \frac{F_A(\vec{R}_j) F_D(\vec{R}_i) F_A(\vec{R}'_j) F_D(\vec{R}'_i)}{|\vec{R}_j - \vec{R}'_i|} \int_j U_{co}^*(\vec{r}) U_{co}(\vec{r}) d\vec{r} \cdot \\ & \int_i U_{vo}^*(\vec{r}) U_{vo}(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned}$$

onde os índices se referem às celas e as integrais são em celas individuais. Pela ortonormalidade das funções $U(\vec{r})$, as integrais nas celas são iguais a um. Portanto teremos, voltando para integrais:

$$\begin{aligned} h\nu = & E_G + E_A + E_D + \frac{e^2}{\epsilon} \left\{ \int \frac{F_D(\vec{r}) F_D(\vec{r}) d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} + \int \frac{F_A(\vec{r}') F_A(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}_D|} d\vec{r}' - \right. \\ & \left. - \int \int F_A(\vec{r}') F_D(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} F_A(\vec{r}) F_D(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \right\} \end{aligned}$$

Levando em conta a ortonormalidade das F podemos ainda -

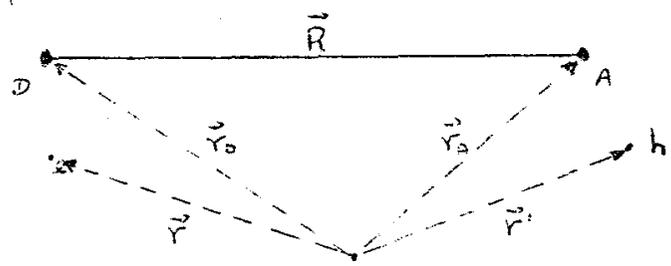
escrever

$$\begin{aligned}
 h\nu = & E_G + E_A + E_D + \frac{e^2}{\epsilon} \iint F_D(\vec{r}) F_A(\vec{r}') \left[\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}|} + \frac{1}{|\vec{r}_D - \vec{r}'|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \\
 & \cdot F_D(\vec{r}) F_A(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} \quad (25)
 \end{aligned}$$

que é o resultado obtido por Williams pelo tratamento de duas partículas.

Nós concluímos que o cálculo da energia de transição na aproximação de duas partículas é justificável para sistemas cujos potenciais de interação, incluindo aquele responsável pela formação dos pares, variam suavemente com a posição. Uma vez que a teoria da massa efetiva tem como um critério de validade a imposição de potenciais que variam suavemente com a posição, é de se esperar que para aqueles sistemas em que a teoria da massa efetiva descreve bastante bem estados de impurezas isolados, os correspondentes pares associados sejam da mesma forma suscetíveis de uma razoável descrição.

Note-se que, na aproximação de pares bastante afastados, as distancias $|\vec{r}_A - \vec{r}|$, $|\vec{r}_D - \vec{r}'|$ e $|\vec{r} - \vec{r}'|$ podem todas serem aproximadas para R, a separação doador-aceitador, como vemos na figura



Desta forma, a equação (25) pode ser escrita, lembrando ainda que E_A e E_D são energias negativas, como :

$$h\nu = E_G - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R}$$

I-4) Probabilidade de Transição Radiativa

O método de partícula única derivada por Shaffer e Williams para a energia de transição das recombinações radiativas-em pares (D-A) permite um cálculo direto das probabilidades de transição radiativa como se segue:

Consideremos um elétron inicialmente no átomo doador, descrito por $\phi_n(\vec{r}) = U_{00}(\vec{r})F_n(\vec{r})$ e no estado final encontra-se no átomo aceitador descrito de modo análogo.

O elemento de matriz de dipolo para tal transição será portanto :

$$d_{DA} = e \int U_{00}^*(\vec{r}-\vec{R})F_A(\vec{r}-\vec{R})\vec{r} U_{00}(\vec{r})F_D(\vec{r})d\vec{r} \quad (26)$$

Como vimos anteriormente, naqueles sistemas em que a teoria da massa efetiva é aplicável podemos fazer a aproximação :

$$d_{DA} = e \sum_j F_A(\vec{R}_j-\vec{R})F_D(\vec{R}_j) \int_j U_{00}^*(\vec{r}-\vec{R})\vec{r} U_{00}(\vec{r})d\vec{r} \quad (27)$$

Diversos casos podem ser analisados, quais sejam:

- \vec{r} , o operador de posição, é considerado variar suavemente e \vec{R} , a separação entre as impurezas, é um vetor de translação da rede.
- \vec{r} é considerado variar suavemente mas \vec{R} não é um vetor de translação da rede.
- \vec{r} não varia suavemente e \vec{R} é um vetor de translação da rede, e finalmente ;
- \vec{r} não varia suavemente e nem \vec{R} é um vetor de translação da rede.

Analisemos agora cada caso :

- Como \vec{r} varia suavemente, ele pode ser tomado como constante em cada cela, portanto sai para fora da integral em(27), por outro

lado, com \vec{R} é um vetor de translação da rede temos que

$$U_{v_0}^*(\vec{r}-\vec{R}) = U_{v_0}^*(\vec{r}) \quad \text{e a equação (27) fica :}$$

$$d_{DA} = e \sum_j F_A(\vec{R}_j - \vec{R}) F_D(\vec{R}_j) \vec{R}_j \int_i U_{v_0}^*(\vec{r}) U_{c_0}(\vec{r}) d\vec{r} = 0$$

pois as funções $U_{v_0}^*$ e U_{c_0} são ortogonais.

b) Fazendo-se a seguinte substituição :

$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{R}_j$, onde \vec{R}_j é um vetor de translação da rede que liga o ponto \vec{r} ao ponto equivalente na cela que contém o doador, então:

$$U_{v_0}^*(\vec{r}-\vec{R}) = U_{v_0}^*(\vec{r}_0 + \vec{R}_j - \vec{R}) = U_{v_0}^*(\vec{r}_0 - \vec{R})$$

$$U_{c_0}(\vec{r}) = U_{c_0}(\vec{r}_0 + \vec{R}_j) = U_{c_0}(\vec{r}_0)$$

$$d\vec{r} = d\vec{r}_0$$

Logo

$$\int_j U_{v_0}^*(\vec{r}-\vec{R}) U_{c_0}(\vec{r}) d\vec{r} = \int_0 U_{v_0}^*(\vec{r}_0 - \vec{R}) U_{c_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0$$

o que mostra ser esta integral independente da cela em que a calculamos. Desta forma, trocando a soma sobre as celas por uma integral e colocando em evidência a parte independente da cela, obtemos :

$$d_{DA} = \left[e \int_0 U_{v_0}^*(\vec{r}_0 - \vec{R}) U_{c_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 \right] \int_0 F_A(\vec{r}-\vec{R}) \vec{r} F_D(\vec{r}) d\vec{r}$$

c) Transformando novamente os vetores para a $0^{\text{ésima}}$ cela temos

$$\int_j U_{v_0}^*(\vec{r}-\vec{R}) \vec{r} U_{c_0}(\vec{r}) d\vec{r} = \int_0 U_{v_0}^*(\vec{r}_0) \vec{r}_0 U_{c_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0$$

pois \vec{R} agora é um vetor de translação da rede e as funções periódicas são ortogonais. Desta forma temos:

$$d_{DA} = e \int_0^{\infty} F_A(\vec{r}-\vec{R}) F_D(\vec{r}) d\vec{r} \int_0^{\infty} U_{V_0}^*(\vec{r}_0) \vec{r}_0 U_{C_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 \quad \text{ou}$$

$$d_{DA} = e S_{DA} \int_0^{\infty} U_{V_0}^*(\vec{r}_0) \vec{r}_0 U_{C_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0$$

onde a soma das F'_s foi trocada por uma integral que é definida como a integral de superposição

$$S_{DA} = \int_0^{\infty} F_A(\vec{r}-\vec{R}) F_D(\vec{r}) d\vec{r}$$

Finalmente consideremos o caso mais geral:

d) Novamente transformando os vetores para a j ésima. cela obtemos:

$$\int_j U_{V_0}^*(\vec{r}-\vec{R}) \vec{r} U_{C_0}(\vec{r}) d\vec{r} = \int_0^{\infty} U_{V_0}^*(\vec{r}_0-\vec{R}) \vec{r}_0 U_{C_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 +$$

$$+ R_j \int_0^{\infty} U_{V_0}^*(\vec{r}_0-\vec{R}) U_{C_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0$$

Trocando a soma das F'_s em (27) por uma integral, obtemos:

$$d_{DA} = e S_{DA} \int_0^{\infty} U_{V_0}^*(\vec{r}_0-\vec{R}) \vec{r}_0 U_{C_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 + e \int_0^{\infty} F_A(\vec{r}-\vec{R}) \vec{r} F_D(\vec{r}) d\vec{r} \cdot$$

$$\int_0^{\infty} U_{V_0}^*(\vec{r}_0-\vec{R}) U_{C_0}(\vec{r}_0) d\vec{r}_0$$

A dependência da probabilidade de transição com o fato de \vec{R} ser ou não ser um vetor de translação da rede é que torna inte-

ressante enumerar as possibilidades que podem surgir nas situações físicas reais.

É de se esperar, dependendo da dopagem e preparação dos materiais, que existam pares doador-aceitador que estão ou não em posições equivalentes na rede cristalina.

Em todos os casos ainda, fonons podem reduzir a simetria, causando uma dependência da probabilidade de transição com a temperatura.

I-5) Intensidade de Emissão Como Função da Distancia (D-A)

a) Sem Interação Eletron-Fonon

Consideremos um meio de constante dielétrica ϵ no qual existe uma concentração total N de doadores, de carga $Z_1 e$ e aceitadores, de carga $Z_2 e$. Assumindo-se uma distribuição influenciada pela interação coulombiana entre as impurezas, a probabilidade de encontrarmos um par doador-aceitador com uma separação entre r e $r + dr$ é escrita como (19) :

$$G(r)dr \propto 4\pi N r^2 \exp\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r K T}\right) \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N r^3\right) dr \quad (28)$$

Quando não estamos impondo uma separação mínima entre as impurezas.

Vamos considerar ainda que as impurezas que formam cada par estejam suficientemente afastadas, de modo que podemos escrever

$$E = h\nu = E_G - (E_A + E_D) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r} \quad \text{e} \quad \frac{dE}{dr} \propto \frac{1}{r^2}$$

para a energia de transição.

Por outro lado, vamos considerar que as funções de onda que descrevem as impurezas são do tipo hidrogenóides $\phi_A \propto r^m \exp\left(-\frac{r}{a_A}\right)$ de modo que a probabilidade de transição radiativa (20) pode ser -

escrita como :

$$d_{DA} \propto r^{2m} \exp\left(-\frac{r}{R_D}\right) \quad (29)$$

onde R_D é a metade do raio do Bohr da impureza mais fracamente ligada, que assumiremos ser o doador.

Necessitamos ainda, para escrevermos uma expressão para a intensidade de emissão, saber a fração de pares, separados por uma distância r que em um determinado instante estão no estado excitado.

Isto é dado pela equação :

$$\frac{df_e}{dt} = (1-f_e)g\sigma(r) - f_e d_{DA}(r) \quad (30)$$

onde f_e é a fração de pares excitados a uma distância r , g mede a intensidade de excitação; $\sigma(r)$ é a secção de choque de captura para pares de separação r que é assumido ter a forma:

$$\sigma(r) = Ar^p \quad A = \text{cte} \quad (31)$$

e $d_{DA}(r)$ a probabilidade de transição radiativa para pares de separação r .

Para excitação pulsada a equação (30) nos dá

$$f_e = 1 - \exp(-g\sigma(r))$$

e para excitação contínua, o lado esquerdo de (30) é zero e temos

$$g\sigma(r) = f_e(d_{DA} + g\sigma) \quad \text{onde}$$

$$f_e = \frac{g\sigma(r)}{d_{DA} + g\sigma(r)}$$

A intensidade de emissão por unidade de energia E , a uma dada energia \bar{e} dada por

$$I(E) \propto G(r) d_{DA}(r) f_e(r) \frac{dr}{dE} \quad \text{ou}$$

$$I(E) \propto 4\pi r^4 \exp[\alpha/r] \exp[-\frac{4}{3}\pi N r^3] r^{2m} \exp[-\frac{r}{R_D}]$$

$$\frac{Ar^P g}{r^{2m} \exp[-\frac{r}{R_D}] + Ar^P g} \quad (32)$$

$$\text{com } \alpha = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon K T}$$

A energia do pico de emissão é encontrada diferenciando-se esta relação com respeito a r e igualando-se a zero. Teremos:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dr} = 0 = & \sigma(r)(4+2m) + r \frac{\partial \sigma(r)}{\partial r} + r \sigma(r) \left[\frac{-\alpha}{r^2} - \frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] - \\ & - r \sigma(r) \left(\frac{\frac{\partial d_{DA}}{\partial r} + g \frac{\partial \sigma(r)}{\partial r}}{d_{DA} + g \sigma(r)} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

No limite de $g \rightarrow 0$ teremos

$$\sigma(r)(4+2m) + r \frac{\partial \sigma(r)}{\partial r} + r \sigma(r) \left[\frac{-\alpha}{r^2} - \frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] = \frac{r \sigma(r)}{d_{DA}} \frac{\partial d_{DA}}{\partial r}$$

Se assumirmos que as transições ocorram entre estados hidrogenóides 1S e que a distribuição de pares é aleatória, isto é, não é influenciada pela interação coulombiana, então devemos tomar $m=0$ e $\alpha=0$ na equação acima.

Desta forma ficamos com

$$4\sigma(r) + r \frac{\partial \sigma(r)}{\partial r} + r\sigma(r) \left[-\frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] = \frac{r\sigma(r)}{d_{DA}} \frac{\partial d_{DA}}{\partial r}$$

com $\sigma(r) = Ar^p$ e $d_{DA} \propto 2^0 e^{-\frac{r}{R_D}} \propto e^{-\frac{r}{R_D}}$ teremos ,

$$4Ar^p + rApr^{p-1} + rAr^p \left[-\frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] = \frac{rAr^p}{e^{-\frac{r}{R_D}}} \left(-\frac{1}{R_D} \right) e^{-\frac{r}{R_D}}$$

ou

$$4+p+r \left[-\frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 + \frac{1}{R_D} \right] = 0 \quad \text{de onde}$$

$$r^3 = \frac{4+p}{4\pi N} \quad (34)$$

que nos dá o r correspondente ao pico de emissão no limite de baixas excitações.

Para determinarmos o r correspondente ao pico de emissão no limite de altas excitações voltemos à equação (33), fazendo as substituições $\sigma(r) = Ar^p$ e $d_{DA} = Br^{2m} e^{-\frac{r}{R_D}}$ logo ficamos com:

$$4+2m+p+r \left[-\frac{\alpha}{r^2} - \frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] = r \left(\frac{\frac{\partial d_{DA}}{\partial r} + g\sigma(r)p/r}{d_{DA} + g\sigma(r)} \right)$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{\partial d_{DA}}{\partial r} &= B2m r^{2m-1} e^{-\frac{r}{R_D}} - Br^{2m} \frac{1}{R_D} e^{-\frac{r}{R_D}} = \frac{2m}{r} d_{DA} - \frac{d_{DA}}{R_D} = \\ &= d_{DA} \left(\frac{2m}{r} - \frac{1}{R_D} \right) \end{aligned}$$

logo ficamos com :

$$4+2m+p+r \left[-\frac{\alpha}{r^2} - \frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] = \frac{2m-r/R_D + g\sigma p/d_{DA}}{1 + g\sigma/d_{DA}}$$

Chamando $\frac{g\sigma}{d_{DA}} = \beta$ e novamente considerando $m=0$ temos,

$$4 + p + r \left[-\frac{\alpha}{r^2} - \frac{1}{R_D} - 4\pi N r^2 \right] = \frac{\beta p - r/R_D}{1 + \beta}$$

No limite de $\beta \rightarrow \infty$ ou seja $g \rightarrow \infty$ o membro da direita na equação acima resulta p e portanto teremos

$$\frac{\alpha}{r} + \frac{r}{R_D} + 4\pi N r^3 = 4 \quad (35)$$

que nos fornece r no limite de altas excitações.

O desenvolvimento feito até aqui nos dá uma expressão para a intensidade de emissão de uma banda doador-aceitador entretanto nesta análise não foi levada em conta a interação eletrôn- fonon, que, além de ser responsável pelas réplicas, influencia também a banda de zero fonon.

O termo de interação eletrôn-fonon para o caso de transições doador-aceitador foi deduzida por Malm e Haering (20) baseada nos trabalhos de Keil (21) e Toyozawa (22) da seguinte maneira.

b) Interação eletrôn-fonon

Usando a aproximação adiabática, podemos escrever a função de onda combinada eletrôn-rede como

$$\psi_{j\alpha} = \phi_j(\vec{r}, \vec{q}) \chi_{j\alpha}(\vec{q}) \quad (36)$$

onde ϕ_j refere-se à parte eletrônica e $\chi_{j\alpha}$ refere-se à dependência com as coordenadas normais da rede.

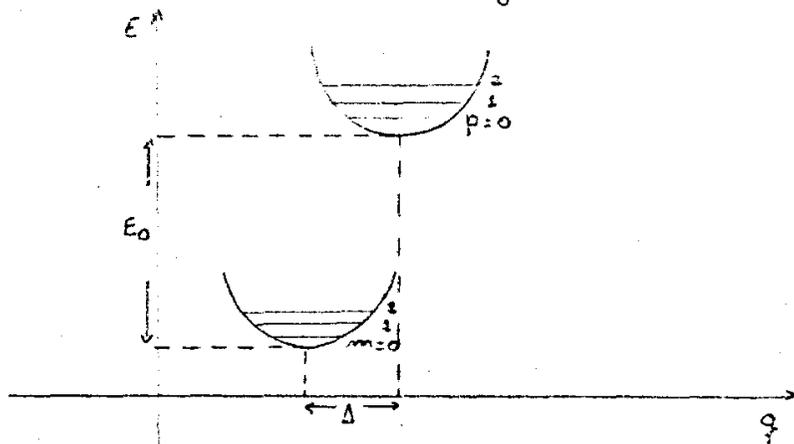
O potencial adiabático para os estados fundamental e excitado são escritos como

$$E_g(\vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 q_i^2$$

e

$$E_e(\vec{q}) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 (q_i \Delta_i)^2 \quad (37)$$

o potencial do estado excitado está deslocado segundo \vec{q} de uma distância Δ e em energia de uma E_0 como mostra a figura



As soluções de nosso problema quântico serão as bem conhecidas funções de onda do oscilador harmônico e os autovalores de energia serão

$$E_{gm} = \hbar(m + \frac{1}{2})\omega_0 \quad \text{e} \quad E_{ep} = E_0 + \hbar(p + \frac{1}{2})\omega_0 \quad (38)$$

onde ω_0 é tomado como a frequência do fonon LB uma vez que as interações eletrônicas são principalmente através de tais fonons.

Uma vez que a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do elemento de matriz de dipolo $\langle \psi_{ep} | \vec{r} | \psi_{gm} \rangle$ que pode ser escrito como

$$\langle \psi_{ep} | \vec{r} | \psi_{gm} \rangle = \langle \phi_e | \vec{r} | \phi_g \rangle \langle \chi_{ep} | \chi_{gm} \rangle$$

vemos que o espectro de emissão bem como o de absorção serão constituídos de uma série de linhas a intervalos $\hbar\omega_0$ com intensidades relativas dadas por:

$$|\langle \chi_{ep} | \chi_{gm} \rangle|^2$$

que \bar{e} a integral de superposição vibracional entre o estado fundamental e o estado excitado. Para dois osciladores harmônicos deslocados de Δ temos

$$W_{pm} = \frac{1}{2} |\langle \chi_{ep} | \chi_{gm} \rangle|^2 = e^{-S} S^{p-m} \frac{m!}{p!} L_m^{p-m}(S) \quad (39)$$

onde

$S = \frac{\omega_0 \Delta^2}{2\hbar}$ e $L_m^{p-m}(S)$ é um polinômio associado de Laguerre.

Para temperaturas extremamente baixas \bar{e} de se supor que teremos somente o nível $m=0$ ocupado. Nestas condições a equação (33) nos dá :

$$W_{p0} = e^{-S} \frac{S^p}{p!}$$

Malm e Haering calculam o parâmetro do acoplamento S para o caso de excitons livres, excitons ligados e transições doador - aceitador.

De modo geral o Δ que aparece na definição de S é dado por

$$\Delta_i = \frac{1}{\omega_i^2} \int (|\phi_g|^2 - |\phi_e|^2) I_i(\vec{r}) d\vec{r}$$

onde ϕ_g é a função de onda do estado fundamental, ϕ_e do estado excitado e $I(\vec{r})$ é o termo de Frölich

$$I_i(\vec{r}) = \left[\frac{4\pi\omega_0^2 e^2}{NV_0} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \right]^{1/2} \frac{1}{K_i} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

Para o caso de uma transição doador-aceitador, considerando um doador em $r=0$ e um aceitador em $r=R$ e as funções de onda de ambos como sendo do tipo hidrogenóide, encontra-se o parâmetro de acoplamento como sendo:

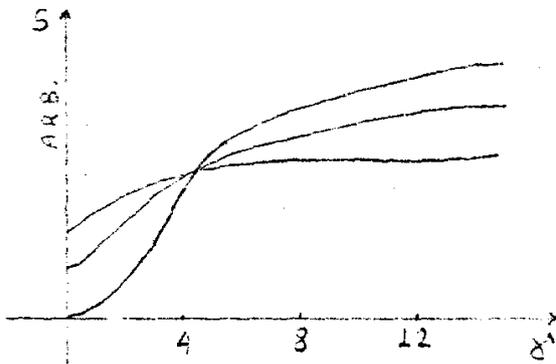
$$S = \frac{e^2}{\hbar \omega_0} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left[\frac{5}{16a_h} + \frac{5}{16a_e} + T \right] \quad \text{onde } T \text{ é dado por}$$

$$T = \frac{-2}{a_h \alpha \gamma} \frac{1}{(\alpha^2 - 1)^2} \left[(\alpha^2 - 1)^2 - \frac{(3\alpha^2 - 1)}{(\alpha^2 - 1)} e^{-\alpha \gamma} - \frac{\alpha \gamma}{2} e^{-\alpha \gamma} - \frac{\alpha^4 (\alpha^2 - 3)}{(\alpha^2 - 1)} e^{-\gamma} - \frac{\alpha^4 \gamma}{2} e^{-\gamma} \right]$$

sendo

$$\alpha = \frac{a_e}{a_h} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{2R}{a_e}$$

Analisando a expressão de $S(r)$ encontrada, Malm e Haering concluem que $S(r)$ é uma função monotonicamente crescente de r e que esta dependência é tão mais pronunciada quanto mais próximos forem os valores de a_e e a_h como mostra a figura abaixo.



Coube a K. Kreher (23) entretanto a introdução do termo de interação elétron-fonon na expressão para a intensidade de emissão $I(E)$ que ficou sendo escrita como :

$$I(E) \propto 4\pi r^4 \exp\left(\frac{\alpha}{r}\right) \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N r^3\right) \frac{g(r) d_{DA}(r)}{d_{DA}(r) + g(r)} \cdot W_n(r)$$

onde $W_n(r) = e^{-S(r)} \frac{S(r)^n}{n!}$

Vemos da expressão de $I(E)$ que a banda de zero fonon, com a introdução do termo de acoplamento, fica renormalizada por um fator $e^{-S(r)}$ que, por ser função de r , implica em uma forma diferente para a banda do que aquela prevista anteriormente.

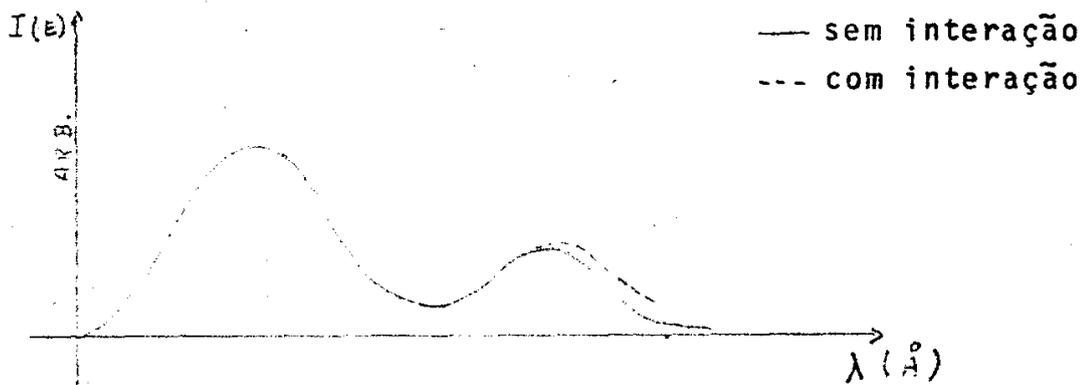
As principais consequências da introdução do termo de interação são:

1. As formas das réplicas de fonon são diferentes daquela de zero fonon.

A expressão $I(E)$ para a primeira réplica estará multiplicada por um fator $S(r)$, que segundo Malm e Haering cresce com r e portanto as réplicas devem se apresentar alargadas na região de maior r .

2. A diferença de energia entre o pico de zero fonon e na $n^{\text{ésima}}$ réplica é diferente de $n\hbar\omega_{L0}$.

Realmente é de se esperar que as distâncias sejam maiores do que $n\hbar\omega_{L0}$, uma vez que as réplicas devem estar alargadas na região de maiores r 's.



3. O deslocamento do pico de zero fonon e das réplicas de fonon com a excitação é influenciado pelo acoplamento eletrôn-fonon.

O pico se desloca com a excitação, significando que outros

pares, de r 's diferentes, estão se tornando mais efetivos como centros de recombinação e como o acoplamento é mais influente nas réplicas é claro que estas irão se deslocar de maneira diferente daquela da banda de zero fonon. O que esta teoria prevê é que aumentando-se a excitação a banda de zero fonon desloca-se mais do que as réplicas para a região de altas energias.

Kreher faz uma análise numérica em que é assumido o caso simétrico, isto é, $a_e = a_h$, desta forma a expressão de $S(r)$ reduz-se a:

$$S(r) = \frac{e^2}{\hbar\omega_0} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{5}{16a} \left\{ 2 + \frac{16}{5} \left[\frac{2}{\gamma} (e^{-\gamma} - 1) + e^{-\gamma} + \left(\frac{11}{8} + \frac{3}{8} \gamma + \frac{1}{24} \gamma^2 \right) \right] \right\}$$

Encontrando para o GaP: Cd, S uma variação da posição do pico de zero fonon de 9mev., da primeira réplica de 6mev e da segunda de 4mev quando a excitação varia de 1 para 250 em unidades arbitrárias.

Kreher afirma ainda que estes resultados estão de acordo com medidas experimentais ainda não publicadas.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II-1) Descrição do Aparelhamento

Como fonte excitadora foi utilizado um laser de Argônio model 52-B da Coherent Radiation. Para cada amostra usou-se uma linha do laser conveniente, na maioria dos casos entretanto, a linha de 5145 Å era possível ser utilizada.

A potência do laser empregada foi quase sempre 30mW e utilizávamos filtros de densidade neutra para reduzi-la, alcançando-se assim potencias de 9,3,(0,9),(0,3),(0,09),(0,03),(0,009) e 0,003mW.

As medidas foram efetuadas, estando as amostras à temperatura de 1,8°K, para tanto elas eram montadas em um criostato onde ficavam imersas em Hélio superfluido.

O sinal de luminescência dos cristais era focalizado em um espectrômetro da Jarrel-Ash, nº 466 de 0,75m com rede de difração de 590 ranhuras por milímetro.

As fendas utilizadas no espectrômetro eram escolhidas de forma a obtermos a melhor resolução possível em cada caso e variaram desde 150 até 5µ.

A fotomultiplicadora usada era escolhida de acordo com a região em que cada amostra apresentava o seu sinal luminescente. Em alguns casos usou-se a fotomultiplicadora S-1 e em outros a S-20 da E.M.I.

O sinal da fotomultiplicadora era enviada para um eletrômetro da Keithley -610C e este era acoplado a um registrador Hewlett Packard modelo 7100.

Lentes foram utilizadas para :

- Convergir o feixe incidente sobre a amostra, aumentando-se assim a intensidade de radiação por unidade de área. Desta forma obtínhamos, para cada Watt de potência de saída do laser, aproximadamente $40\text{KW}/\text{cm}^2$ sobre a amostra.
- Focalizar o sinal luminescente emitido pela amostra sobre a fenda do espectrômetro.

Os deslocamentos das partes óticas, necessários ao alinhamento do sistema, eram feitos através de um sistema mecânico de precisão (X,Y,Z).

II-2) Materiais Utilizados

Para desenvolver nosso trabalho utilizamos os seguintes materiais : GaP, GaAs, InP, CdS, CdSe, CdTe, sendo que os cristais de GaAs e InP não nos forneceram espectros passíveis de serem analisados nos termos a que nos propomos.

As características dos outros materiais estão tabeladas abaixo

	gap(eV)	estrutura	$a(\text{Å})$	$h\omega_{LO}$ (meV)	m_e^*/m	m_h^*/m	ϵ_0	ϵ_∞
CdS*	2.41	Wurtzite	4.137	38	0.204	5/11c 0.71c	9.02	5.17
CdS* _e	1.67	Wurtzite	4.298	27	0.13	>11c 0.451c	10.2	5.96
CdT* _e	1.44	Zinc Blende	6.481	22.3	0.096	0.35	10.6	7.21
GaP*	2.32	Zinc Blende	5.45	49.9	0.13	0.14	10.18	8.46

Tabela I

* Physics and Chemistry of II-VI Compounds, M.Aven and J.S.Prener.
 + Semiconductors and Semimetals, R.K.Willardson and Albert C.Beer.

II-3) Resultados Experimentais

Uma vez que resultados semelhantes foram obtidos para os diversos cristais, faremos um relatório geral dos mesmos, onde salientaremos características particulares de cada cristal nas situações ^{em} que estas sejam singulares.

Os espectros de luminescência que obtivemos nos mostram, de modo geral, uma banda doador-aceitador e diversas outras de intensidades menores e distantes da primeira, para a região de menor energia, de quantidades aproximadamente iguais a 1,2,3... vezes a energia do fonon ótico longitudinal característico de cada cristal.

O cristal de GaP foge da generalização, uma vez que, além da banda de zero fonon e das réplicas nos mostra ainda, na parte de altas energias, uma série de linhas finas que são atribuídas (24) às transições radiativas que ocorrem em pares de pequenas separações.

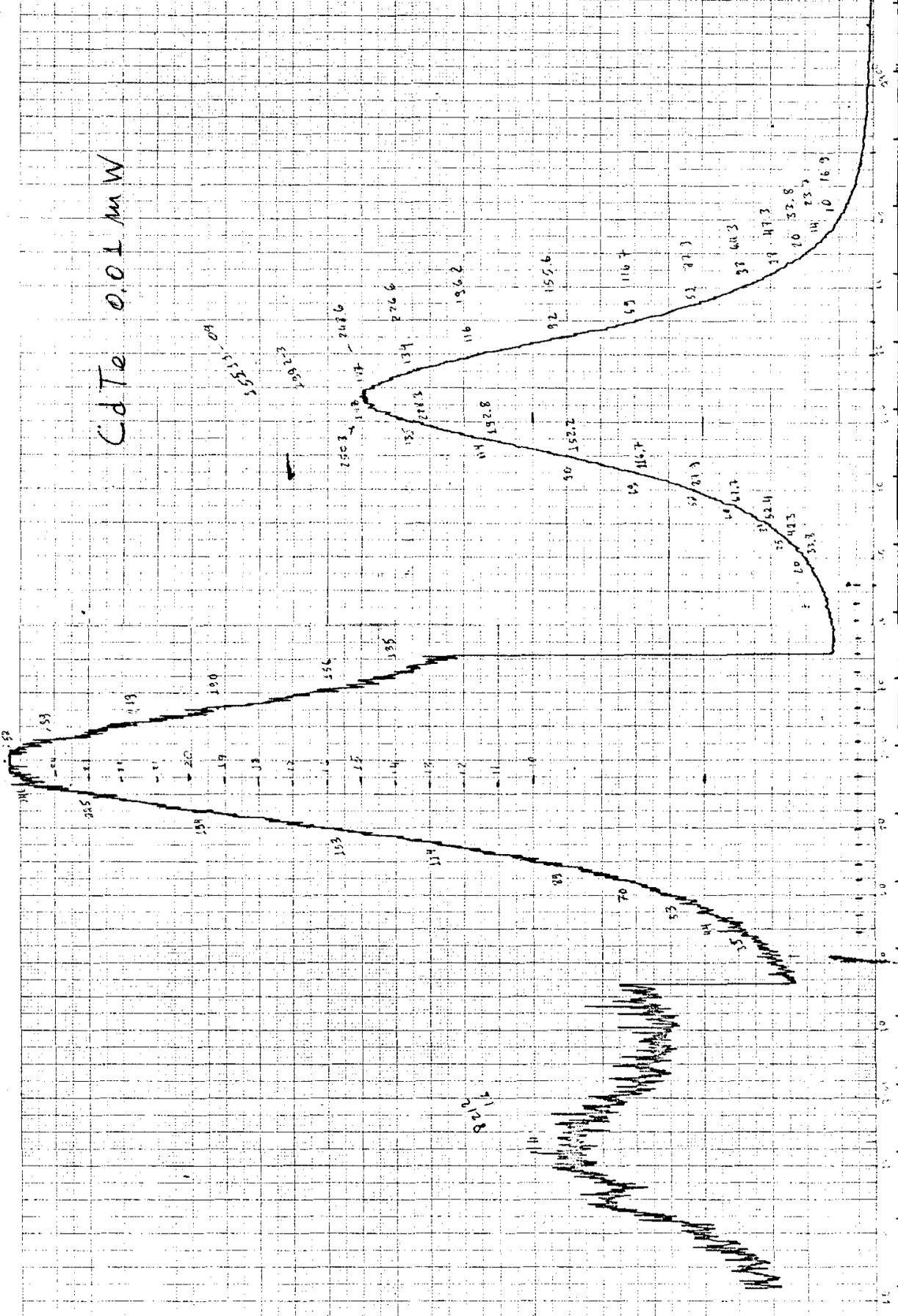
Estas linhas sã aparecem em excitações relativamente altas, uma vez que nestas condições temos uma saturação das transições em pares afastados.

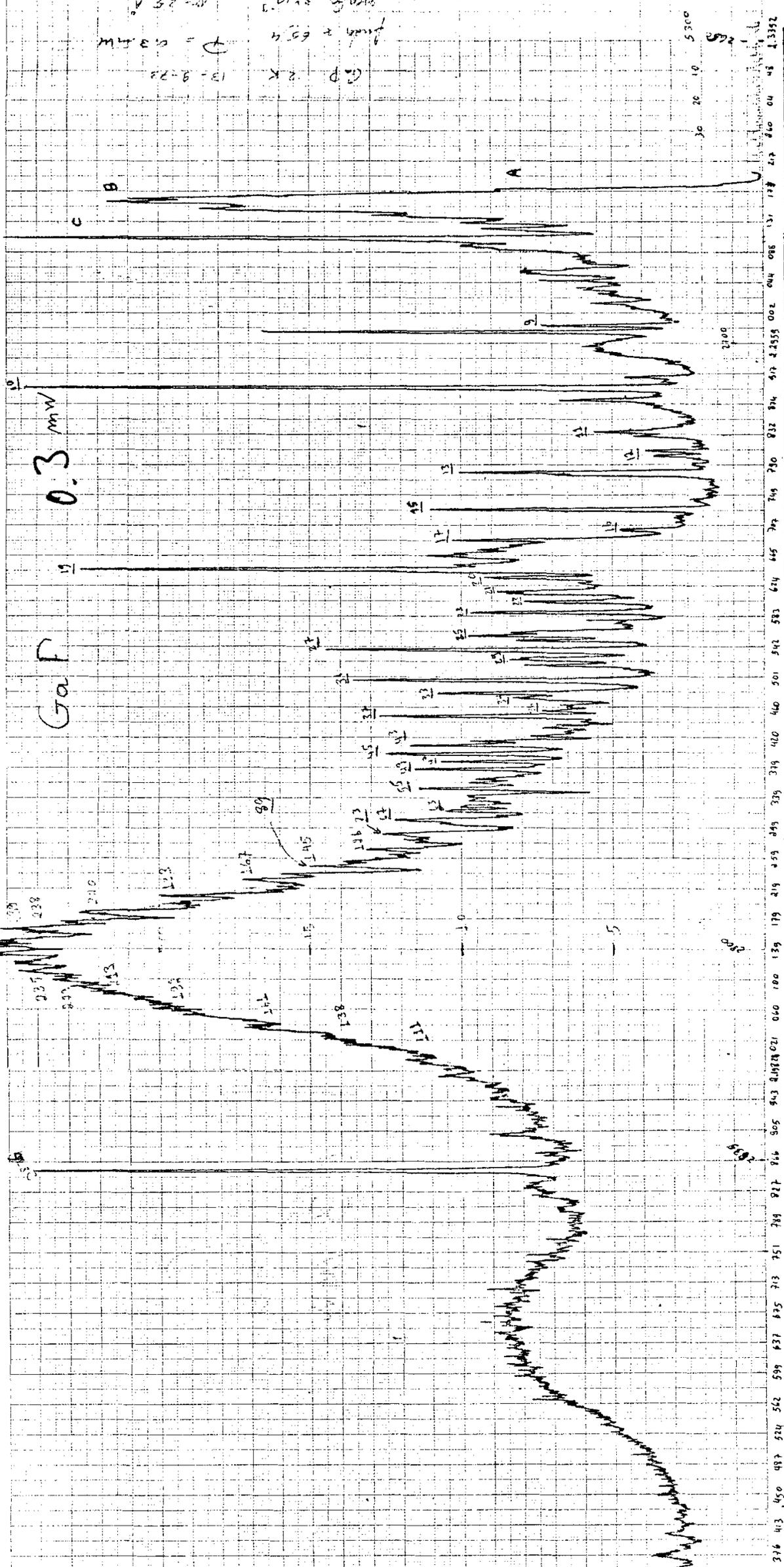
Tentamos encontrar as réplicas de fonons de duas destas linhas do GaP (as mais pronunciadas) baseando-nos na identificação das mesmas feitas por Thomas, Gershenzon e Trumbore.

Vimos então que ou as réplicas não existem ou estão mascaradas por outras linhas já identificadas.

Uma vez que para cada amostra foram obtidos espectros a diversas potências de excitação, apresentaremos alguns deles e a seguir, tabelas que nos dão as energias dos picos em função da intensidade de excitação.

CdTe 0.01 mW





0.3 mW

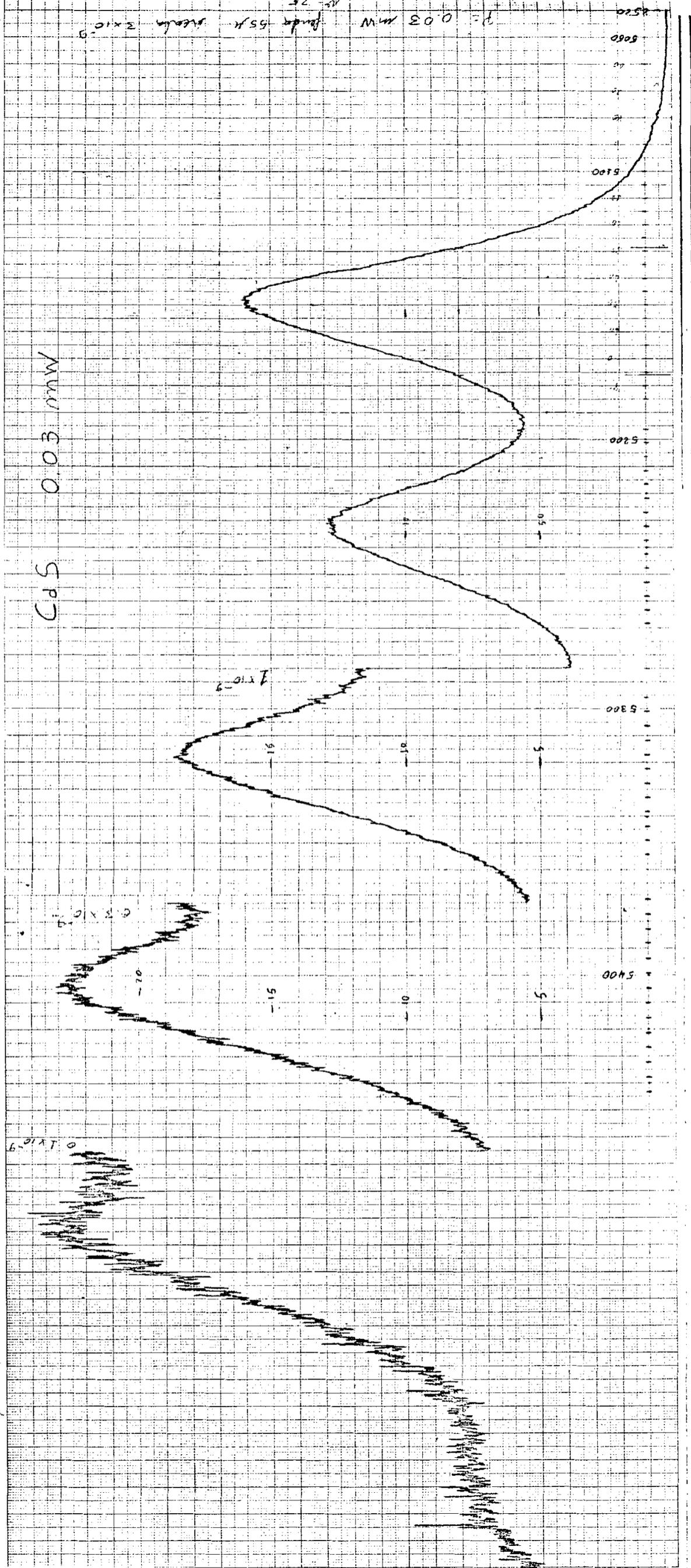
GaP

$\lambda = 0.71 \text{ \AA}$
 $d = 0.34 \text{ nm}$
 $\theta = 9.23^\circ$
 $2\theta = 18.46^\circ$
 $n = 1$
 $m = 1$
 $h = 1$
 $k = 1$
 $l = 1$

30 20 10 5360

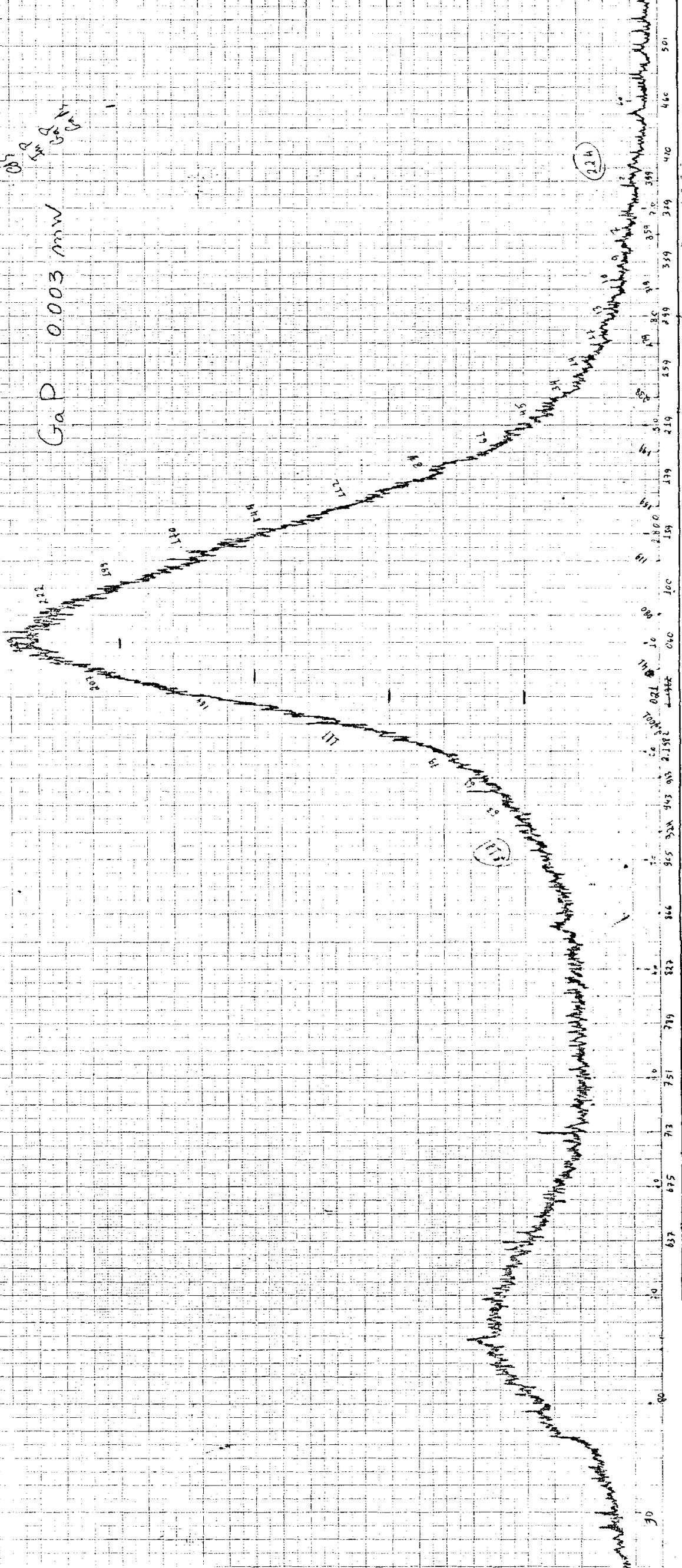
$P = 0.03 \text{ mW}$ $f = 15 \text{ Hz}$ $\text{Scale } 3 \times 10^{-9}$

CPS 0.03 mW



205
ITP
30 May

GAP 0.003 mm



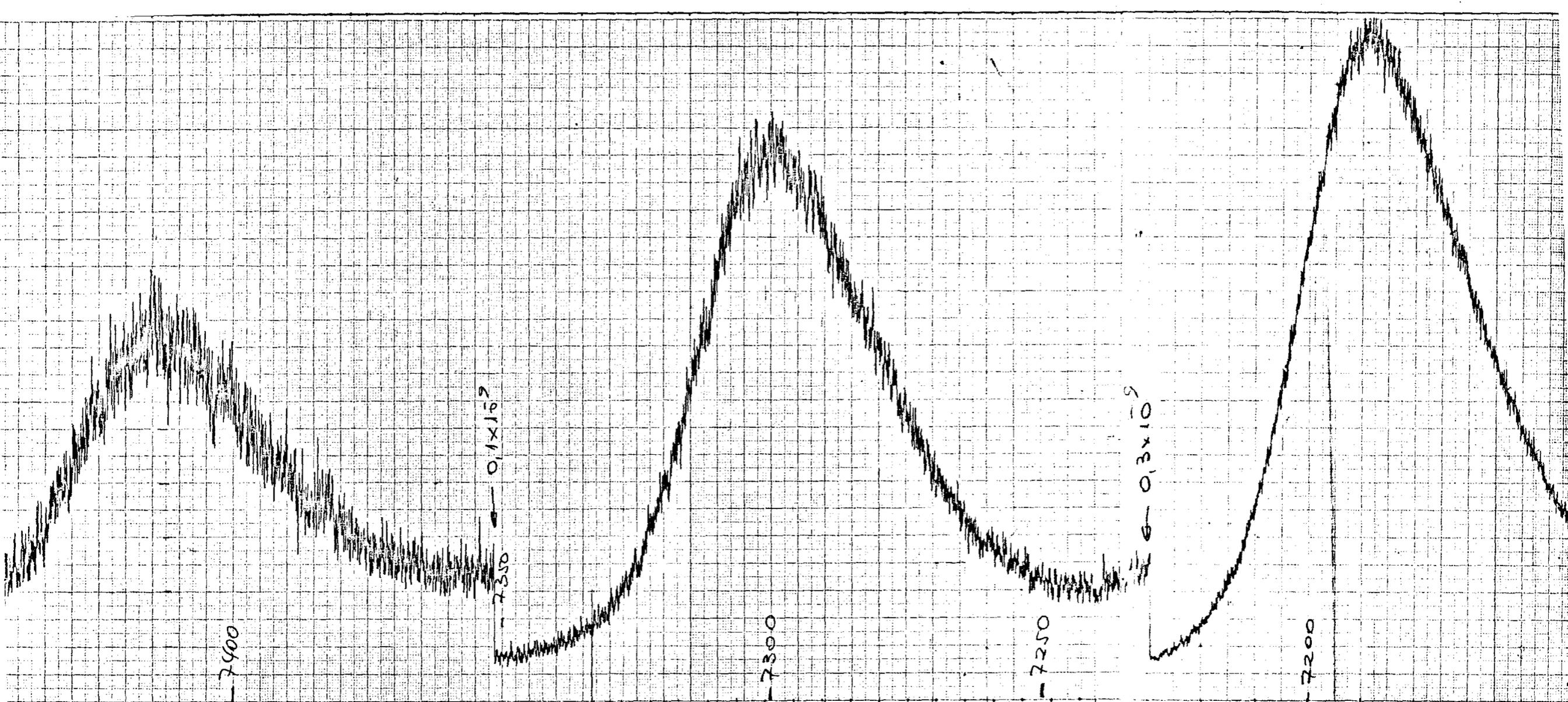


Tabela II

$n \backslash P \text{ (mW)}$	0.001	0.01	0.1	1	10	
0	1.5501 ± 0.0002	1.5508 ± 0.0002	1.5519 ± 0.0002	1.5527 ± 0.0002	1.5527 ± 0.0002	
1	1.5293 ± 0.0002	1.5300 ± 0.0002	1.5314 ± 0.0002	1.5329 ± 0.0004	1.5329 ± 0.0004	
2	1.5085 ± 0.0004	1.5092 ± 0.0004	1.5107 ± 0.0004	1.5125 ± 0.0004	1.5125 ± 0.0008	

CdTe

Tabela II

P (mW) n	0.003	0.009	0.03	0.09	0.3	0.9
0	2.4045 ± 0.0002	2.4063 ± 0.0002	2.4077 ± 0.0002	2.4105 ± 0.0002	2.4124 ± 0.0002	2.4162 ± 0.0002
1	2.3664 ± 0.0002	2.3677 ± 0.0002	2.3691 ± 0.0002	2.3731 ± 0.0002	2.3745 ± 0.0002	2.3782 ± 0.0002
2	2.3290 ± 0.0004	2.3316 ± 0.0004	2.3312 ± 0.0004	2.3343 ± 0.0004	2.3369 ± 0.0004	2.3409 ± 0.0004
3	2.2911 ± 0.0004	2.2941 ± 0.0004	2.2933 ± 0.0004	2.2975 ± 0.0004	2.2996 ± 0.0004	2.3039 ± 0.0004

CdS

Tabela II

$n \backslash P \text{ (mW)}$	0.003	0.009	0.03	0.09	0.3	
0	2.2059 ± 0.0002	2.2067 ± 0.0002	2.2110 ± 0.0002	2.2134 ± 0.0004	2.2134 ± 0.0004	
1	2.1572 ± 0.0002	2.1583 ± 0.0002	2.1628 ± 0.0002	2.1658 ± 0.0006	2.1658 ± 0.0006	
2	2.1087 ± 0.0004	2.1105 ± 0.0004	2.1152 ± 0.0004	2.1188 ± 0.0006	2.1188 ± 0.0006	

GaP

Tabela II

$n \backslash P \text{ (mW)}$	0.1	1	10	100		
0	1.7470 0.0002	1.7500 0.0002	1.7515 0.0002	1.7519 0.0002		
1	1.7205 0.0002	1.7234 0.0002	1.7248 0.0002	1.7255 0.0002		
2	1.6945 0.0002	1.6975 0.0003	1.6989 0.0003	1.6996 0.0003		
3	1.6685 0.0004	1.6715 0.0003	1.6727 0.0004	1.6735 0.0004		

CdSe

CAPÍTULO III

III-1) Comparação Entre os Resultados Teóricos e Experimentais

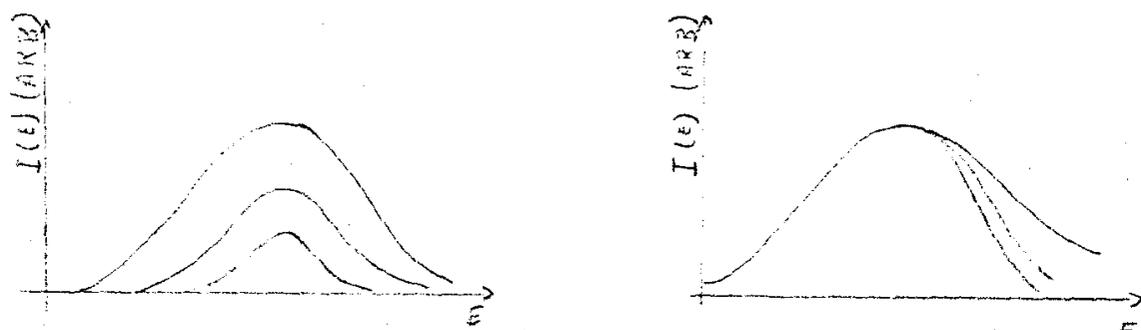
Como foi visto anteriormente, nossos espectros consistem de um pico doador-aceitador e outros picos a que chamamos "réplicas de fonon". Este nome é devido ao fato de as transições que contribuem para estes picos serem, na realidade, as mesmas que são responsáveis pelo pico doador-aceitador, mas que ocorreram dando origem a fonons óticos longitudinais.

Em uma primeira aproximação é de se esperar que as réplicas tenham a mesma forma que os picos doador-aceitador, entretanto levando-se em conta a interação elétron fonon, já mostramos que, teoricamente, é previsto que as réplicas não sejam exatamente réplicas e sim apresentem um alargamento na região de baixas energias, ou seja, na região de grandes separações $(D-A)(20)$. O que mostramos experimentalmente é que tal alargamento ocorre exatamente na região oposta àquela esperada teoricamente, ou seja, na região de altas energias.

Este comportamento das réplicas foi visto da seguinte maneira: Em primeiro lugar diminuimos ponto a ponto da banda doador-aceitador a energia de um fonon $L0$, em segundo lugar, normalizamos as bandas 0 e 1 $L0$ para que tivessem a mesma altura. Desta forma observamos que a banda $n=1$ ($n=n^o$ de fonons envolvidos na transição) estava alargada, em relação a banda zero fonon, na região de altas energias.

De modo análogo, vimos que a banda $n=2$ estava alargada em relação à $n=1$ e assim por diante, como mostra a figura. Por outro lado tal alargamento aumenta com a excitação.

Figura III-1



Nossos resultados não concordam portanto com a teoria, - mas estão plenamente de acordo com a hipótese original de que pares de menor separação têm maior probabilidade de se recombinarem emitindo fonons LO.

Como mostramos na figura III-2 da página seguinte, o cristal de CdS, particularmente, apresenta além do alargamento em altas energias, um suave alargamento na região de baixas energias que é bem menos significativo do que o primeiro e que não existe em baixas excitações. Os demais cristais apresentam uma superposição bastante boa na região de baixas energias.

As energias dos fonons LO que usamos foram aquelas encontradas na literatura de espalhamento Raman e que correspondem aos fonons do centro da zona de Brillouin ou seja $\vec{k}=0$. Notamos entretanto que mesmo levando-se em conta a curva de dispersão dos fonons os alargamentos continuam existindo. Realmente trabalhamos com a máxima e a mínima energia dos fonons LO, uma vez que não temos critérios para associar a cada separação doador-aceitador um valor de energia diferente. Os valores das energias dos fonons que utilizamos estão mostrados na tabela 1.

Com o aumento de excitação é previsto teoricamente o deslocamento dos picos para a região de altas energias devido à saturação dos pares mais afastados. Experimentalmente comprovamos tal deslocamento como mostra a tabela 2.

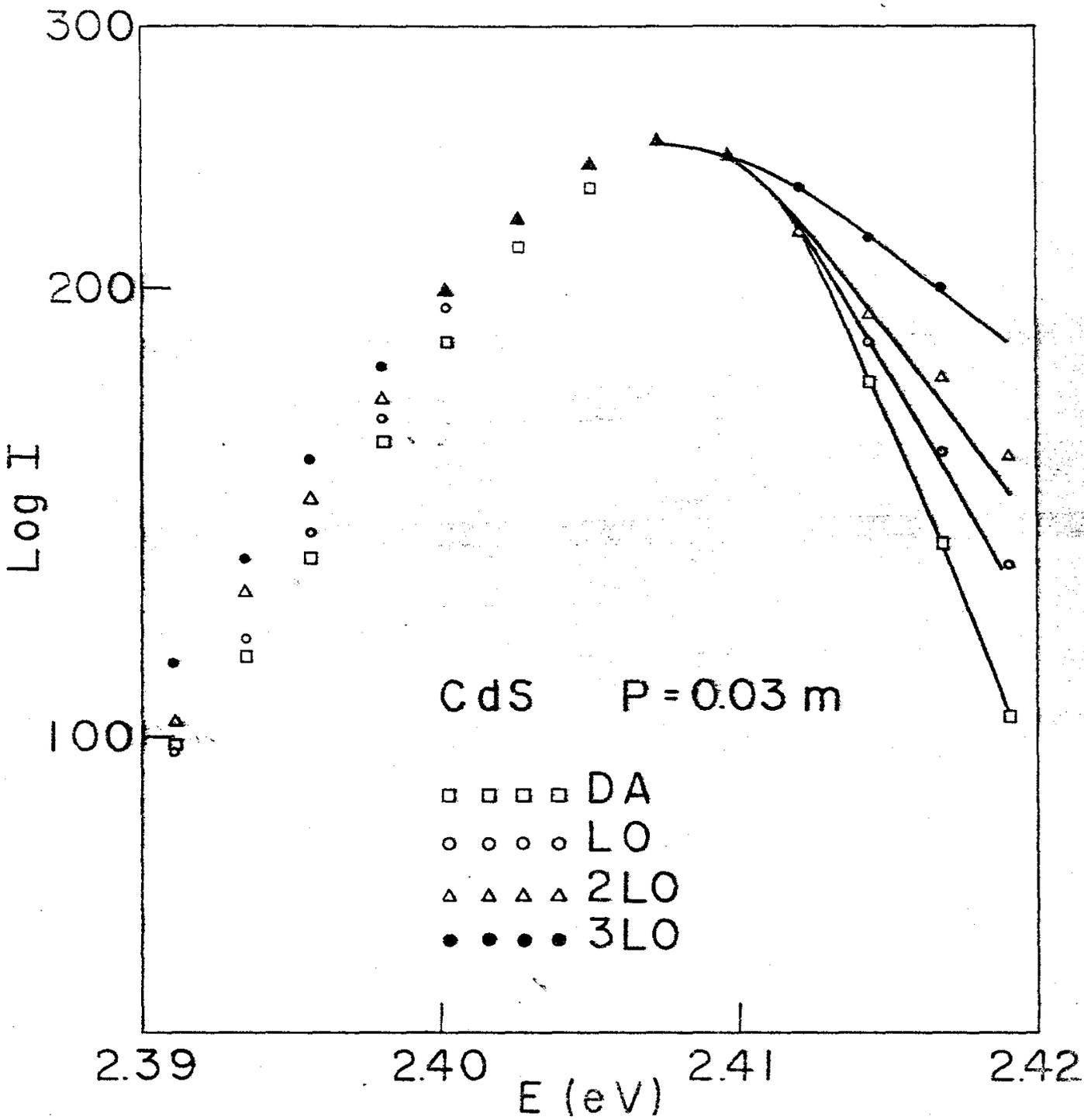


FIGURA III-2

Por outro lado a teoria prevê que as réplicas deslocam-se menos com a excitação em comparação com o quanto a banda doador aceitador zero fonon se desloca.

Isto é proveniente da dependência de S com r como deduzido por Malm e Haering como vimos anteriormente.

O que observamos experimentalmente é exatamente o oposto, ou seja, as réplicas deslocam-se mais com a excitação do que a banda zero fonon, o que está de acordo com a hipótese original de que os pares mais próximos tem maior probabilidade de se recombinarem dando origem a fonons LO.

Estão tabelados abaixo os deslocamentos das bandas $n=0,1,2$ para os diversos cristais e as correspondentes variações na intensidade de excitação (ΔI)

	ΔI	$\Delta(n=0) *$	$\Delta(n=1) *$	$\Delta(n=2) *$
CdSe	10^3	8.1 ± 0.1	$8,8 \pm 0.3$	9.0 ± 0.3
CdS	3×10^2	9.38 ± 0.02	9.47 ± 0.04	9.54 ± 0.04
GaP	10^2	0.9 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.7 ± 0.4
CdTe	10^4	2.3 ± 0.1	3.0 ± 0.2	3.9 ± 0.4

* Os valores apresentados são proporcionais aos deslocamentos em energia.

Tabela III

A teoria proposta por Malm e Haering nos diz ainda que a razão entre as intensidades de emissão para um dado r é dada por

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{S(r)^n}{n!}$$

onde $S(r)$ é uma função crescente de r .

Para analisarmos esta dependência de S com r o que fizemos foi calcular a razão I_1/I_0 , que segundo a expressão acima é igual a $S(r)$, para uma série de pontos, ou seja, uma série de valores de r , para cada cristal, e o que encontramos é que $S(r)$ cresce com a energia ou decresce com r da seguinte maneira

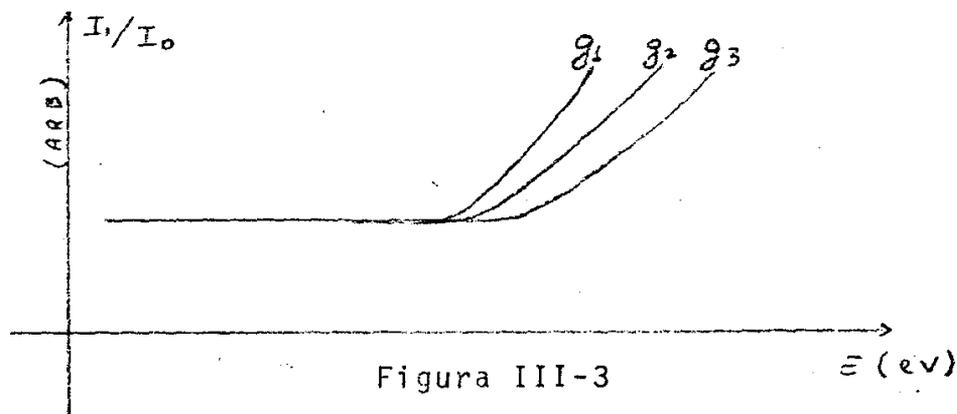
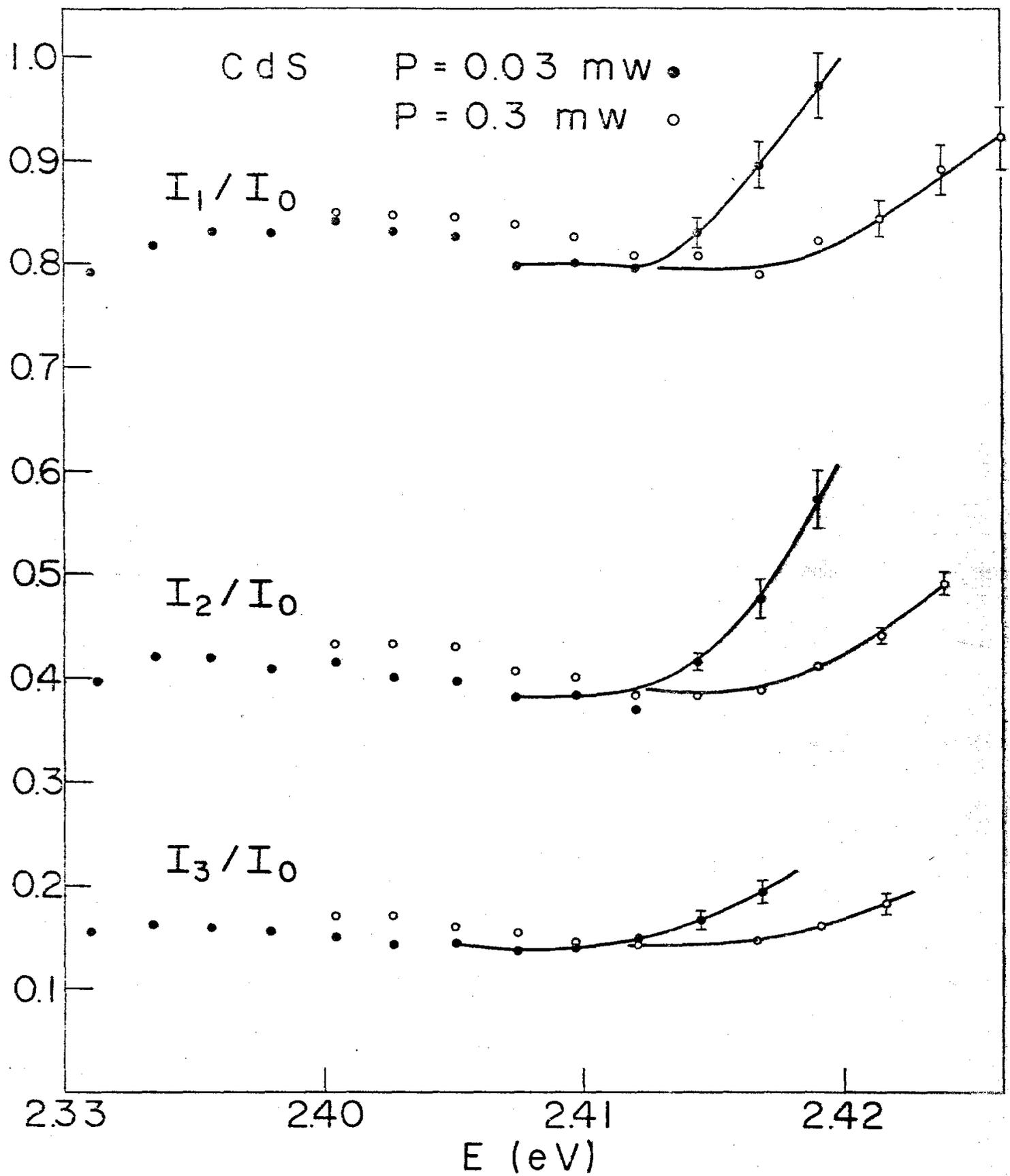


Figura III-3

onde plotamos $S(r)$ contra E para diversas intensidades de excitação. Na realidade o gráfico acima é uma outra maneira de vermos o alargamento das réplicas em relação a banda de zero fonon.

Vemos ainda, pelo gráfico acima, que para um dado r a razão I_1/I_0 diminui a medida que aumentamos a excitação, o que significa que a probabilidade de a transição vir acompanhada de fonons é função da excitação. Na fig. III-4 mostramos o mesmo gráfico para o CdS. Por outro lado, a expressão $I_n/I_0 = S(r)^n/n$ foi deduzida por outros pesquisadores (25) além de Malm e Haering onde não é assumido que S seja função de r e sim que I_n e I_0 se refiram aos máximos das bandas n e 0 respectivamente. Tais trabalhos assumem que S é constante, inclusive independente da excitação.

O que mostramos experimentalmente, tomando I_n e I_0 como as intensidades máximas das bandas n e 0 é que a razão I_1/I_0 , que deve nos fornecer S , cresce com a excitação como mostra a fig. III-5 para o CdTe e a fig. III-6 de modo geral



Razão entre as intensidades
tomadas ponto a ponto em energia.

FIGURA III-4

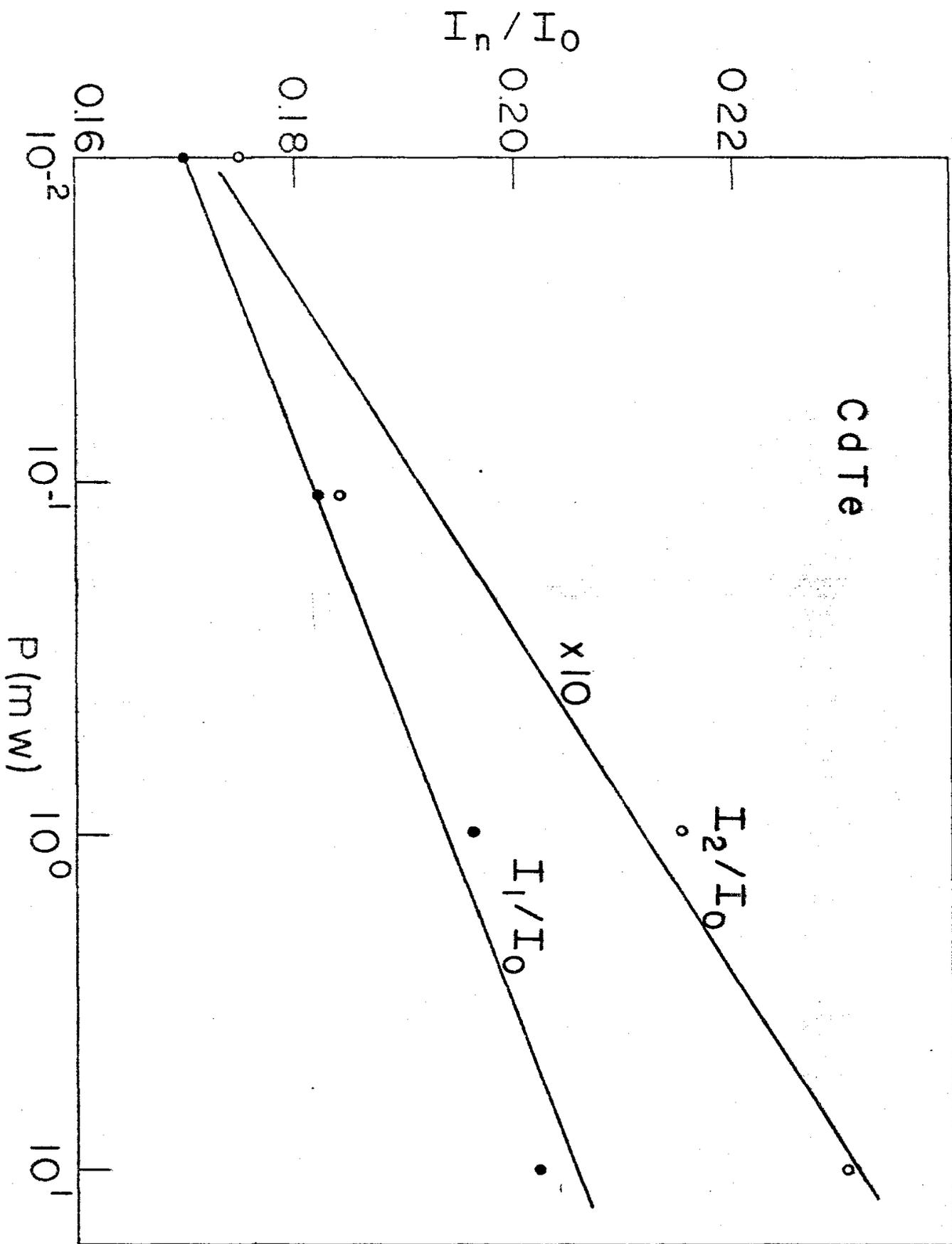
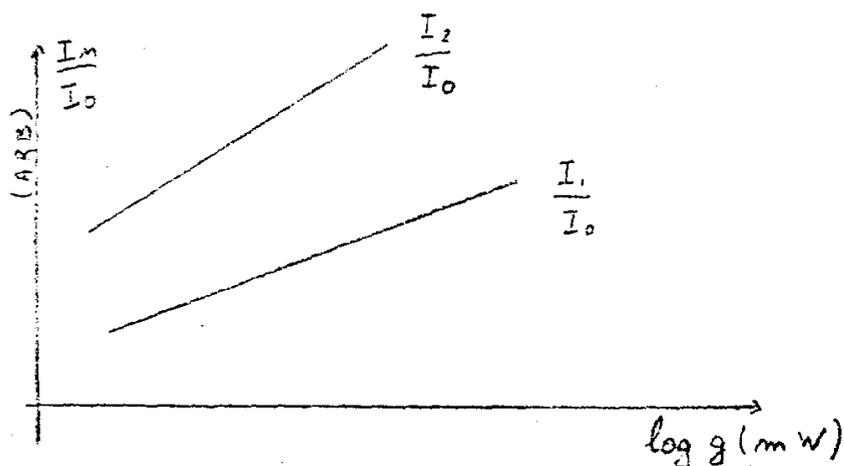


FIGURA III-5

Figura III-6



Portanto tal resultado está em desacordo com o previsto por esta teoria.

Na realidade, sendo S função de r e de g não tem sentido calcularmos a razão $\frac{I_n}{I_0}$ tomando as intensidades máximas das bandas n e 0 pois os dois máximos não correspondem a um mesmo valor de r . Como já vimos, em potências diferentes as distâncias entre os máximos das bandas n e 0 são diferentes de $n\lambda_{L0}$.

Analisamos ainda a dependência de σ com r que teoricamente supõe-se ser do tipo $\sigma(r) = Ar^p$ onde p foi calculado por Thomas, Hopfield e Augustyniak (26) e encontrado como tendo o valor 2. Por conveniência realmente testamos a razão

$$\frac{\sigma(r)}{d_{DA}(r)} = \frac{Ar^p}{r^{2m} e^{-r/R_D}} = Ar^2 e^{r/R_D}$$

onde estamos supondo que as transições ocorram entre estados hidrogenóides $1s$ ou seja, estamos tomando $n=0$ uma vez que trabalhamos em temperaturas bastante baixas. Considerando ainda que $S(r)$ não seja função da excitação, das expressões de $I_0(E)$ para potências de excitação diferentes, encontramos:

$$\frac{\sigma}{d_{DA}} = \frac{g_1/g_2 - I_0(g_1)/I_0(g_2)}{(I_0(g_1)/I_0(g_2) - 1)g_1}$$

Dando valores para g_1 , g_2 e $I_0(g_1)$, $I_0(g_2)$ encontramos

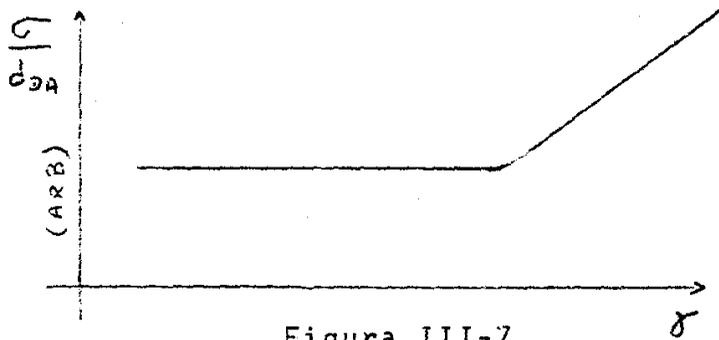


Figura III-7

ou seja, d_{DA}^σ é constante em um grande intervalo de r e varia linearmente com r para r 's grandes.

CAPÍTULO IV

IV-1) Resumo e Conclusões

Nossos resultados experimentais mostraram que as réplicas de fonon não são realmente réplicas, mas sim, estão alargadas na região de altas energias e que se deslocam mais efetivamente do que a banda zero fonon com a variação da intensidade de excitação. Por outro lado vimos que a razão $\frac{I_1}{I_0} = S(r)$ decresce com r e é função da excitação. E ainda $\frac{\sigma(r)}{d_{DA}(r)}$ não tem o comportamento previsto teoricamente.

Todos os nossos resultados experimentais estão qualitativamente de acordo com a hipótese original de que os pares de menor separação tem uma maior probabilidade de se recombinarem dando origem a fonons LO e estão em frontal oposição aos resultados previstos por Malm e Haering e K.Kreher.

Notamos portanto a necessidade que existe de uma reformulação da teoria, principalmente, no que se refere ao termo de interação eletrôn-fonon ($S(r)$) e na sua dependência com a separação e a intensidade de excitação.

É nossa intenção futura chegar a resultados quantitativos acerca da dependência de S com a separação ($D-A$), analisando em detalhes as linhas finas que aparecem no espectro do GaP e de outros cristais.

REFERÊNCIAS

- 1* N. BJERRUM, Kgl. Danske Vidensk. Selskab 7,9 (1926)
- 2* R.M. FUOSS, Trans. Faraday Soc. 30,967 (1934)
- 3* H. REISS, C.S. FULLER e F.J. MORIN, Bell Syst.Tech. J. 35,535 (1956)
4. J.S. PRENER e F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. 101,1427 (1956)
5. H. REISS, J. Chem. Phys. 25,400 (1956)
6. R.C.C. LEITE e A.E. DIGIOVANNI, Phys. Rev. 153,841 (1967)
- 7* E.A. APPLE e F.E. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc. 106,224 (1959)
8. F.E. WILLIAMS, J.Phys. Chem. Solids, 12,265 (1960)
9. J.J. HOPFIELD, D.G. THOMAS e M.GERSHENZON, Phys. Rev. Letters. 10,
162, (1963)
- 10* P. DEBYE e E. HÜCKEL, Phys. Z. 24,195 (1923)
- 11* R.H. FOWLER e E.A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, Cambridge
Press 1939 (p.409)
- 12* R.M. FUOSS e C.A. KRAUS, J. Amer. Chem. Soc. 55,476 (1933), 55,1019
(1933), 55,2387 (1933)
13. J.S. PRENER, J.Chem. Phys. 25,1294 (1956)
- 14* W. KOHN, Solid State Phys. 5,257 (1957)
15. K. LEHOVEC, Phys. Rev.92, 253 (1953)
- 16* D. CURIE, C.R. Acad. Sci. (France) 238, 579 (1954).
- 17* J. SIMPSON, Prog. Roy. Soc. A197,269 (1949), A231,308 (1955)
18. J. SHAFFER e F. WILLIAMS, Internt. Conf. Semiconductors, Dunod,
Paris 1964 (p.811)
19. F.J. BRYANT, C.J. RADFORD e W.E. HAGSTON, Prog. Roy. Soc. Lond.
A.323, 127-148 (1971)
20. H.L. MALM e R.R. HAERING, Can. J. Phys. 49, 23, 2970 (1971)
21. KEIL, T.H. Phys. Rev. 140, A601, (1965)
22. TOYOZAWA, Y. Dynamical Processes in Solid State Optics, editado

por R. Kubo e H. Kamimura (Syokabō, Tokyo e W. A. Benjamin, New York), 90

23. K. KREHER, Phys. Stat. Sol. (b) 56,K75 (1973)

24. D.G. THOMAS, N. GERSHENZON e F. A. TRUMBORE, Phys. Rev. 133, A269 (1964)

25. J.J.HOPFIELD. J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, vol: 10. pp. 110-119, (1959)

* Referências citadas em :

F. WILLIAMS, Phys. Stat. Sol. 25,493 (1968)