

AUTOR : EDUARDO ABRAÃO MURAI

TÍTULO : ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DA
RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM CIGOS

ORIENTADOR : CARLOS ALFREDO ARGUELLO

Tese apresentada ao Instituto
de Física Gleb Wataghin da
Universidade Estadual de Cam-
pinas para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

" Os experimentos são os únicos meios
de conhecimento ao nosso alcance.
O resto é poesia, imaginação. "

Max Planck

Aos Meus, com

Amor e

Carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alfredo Argüello pela orientação e pelo grande estímulo dado durante o transcorrer deste trabalho e, pela sua demonstração de paciência e perseverança.

Aos Profs. Drs. Rogério Cezar de Cerqueira Leite e Nicolao Jannuzzi pelas sugestões apresentadas no decorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Luzzi pelo árduo trabalho de correção.

Aos Colegas Sérgio A. B. Bilac e Eliermes A. Meneses por terem colaborado na obtenção de alguns dados importantes deste trabalho.

Ao Sr. Geraldo F. Mendes por sua preciosa colaboração na parte técnica do trabalho e na instalação do Laboratório.

Ao Sr. Orlando G. Feriani pelos excelentes desenhos que confeccionou.

Ao CNP_q, FAPESP, BNDE e MINI-PLAN pela ajuda e apoio financeiro deste trabalho.

A Todos, o

Meu Muito Obrigado

ÍNDICE

Resumo	IV
Introdução	V
Capítulo I - Luminescência	1
Capítulo II - Teoria de Shockley-van Roosbroeck	5
Capítulo III - Cálculo da Reabsorção da Fotolu- minescência	8
Capítulo IV - Fotoluminescência a dois fótons	11
Capítulo V - Medida do Coeficiente de Absorção	19
Capítulo VI - Variação do Coeficiente de Absorção- com o nível de excitação	43
Referência Bibliográficas	50
Sugestões para trabalhos futuros	52

RESUMO

Este trabalho consta fundamentalmente do estudo da re absorção da fotoluminescência, principalmente na região de energias mais baixas do que o "gap" de semicondutores e, mais particularmente no CdSe ("gap" de 1,72 eV à temperatura ambiente).

Quando a luz do Laser for muito absorvida pelo semicondutor podemos determinar o coeficiente de absorção através da - relação entre os espectros de luminescência por reflexão e por transmissão, medidos simultaneamente. A comprovação dos resultados obtidos pode ser feita com o auxílio da Teoria de Shockley-van Roosbroeck.

Quando a luz do Laser for muito pouco absorvida pelo cristal (excitação com energias abaixo do "gap"), para que haja luminescência, podemos fazer uma excitação com absorção de dois fotons e nesse caso a luminescência é gerada no interior do material (" bulk "), onde os cálculos teóricos mostram que os espectros de luminescência por reflexão e por transmissão devem - ser iguais.

Medimos experimentalmente o coeficiente de absorção do CdSe à temperatura ambiente e medimos a luminescência produzida pela absorção de dois fotons. Com essas medidas podemos provar que os processos de reabsorção da luminescência podem modificar a forma dos espectros. Todos os dados experimentais foram obtidos à temperatura ambiente.

Tendo conseguido a determinação do coeficiente de absorção de um semicondutor por métodos mais eficientes do que os obtidos por métodos espectrofotométricos, determinamos a variação do coeficiente de absorção do CdSe com a variação da intensidade do nível de excitação e comprovamos, para a temperatura - de 77 K, que o coeficiente de absorção aumenta, em certas regiões do espectro, com o aumento do nível de excitação.

INTRODUÇÃO

A luminescência é um processo de recombinação radiativa em geral bastante intenso, sendo por isso eficaz para conhecermos algumas características de um semiconductor.

A luminescência é produzida pela recombinação de portadores do interior do cristal ("bulk") e, sua distribuição volumétrica depende da forma de excitação e dos comprimentos de difusão dos portadores. Como a fotoluminescência é detetada fora do material, devemos sempre considerar a absorção produzida na luminescência desde que ela é gerada até ser detetada através das faces do cristal. Este processo é conhecido como Reabsorção.

A forma dos espectros de luminescência ($I_r \times E$) pode se modificar por causa dos processos de reabsorção, sendo necessário um estudo mais cuidadoso para readquirirmos a forma exata da luminescência.

O efeito da reabsorção depende de vários fatores geométricos e parâmetros físicos do cristal, mas estudaremos, em particular, a influência da reabsorção nas curvas de fotoluminescência em cristais finos ("platelets") que têm espessuras entre 50 e 150 microns. Utilizamos um cristal semiconductor de CdSe que foi excitado com diferentes tipos de Laser. A intenção do trabalho foi estudar experimentalmente os efeitos da reabsorção na fotoluminescência. Para tanto, dividimos o trabalho em várias partes, a saber :

1. Absorção de dois fotons : A luminescência produzida por uma fonte de luz que emite fotons com energia menor do que a energia do "gap" de um semiconductor pode ser conseguida com a absorção de dois fotons no cristal para produzir uma luminescência onde os processos de reabsorção constituem parte fundamental.

Este estudo nos levou à determinação da luminescência por Reflexão e por Transmissão, onde os espectros calculados teoricamente devem ser iguais. Nesta parte do trabalho prático utili

zamos um Laser YAG " Q-switched " e o semiconductor foi o CdSe - cujo "gap" vale 1,72 eV à temperatura ambiente.

Os resultados encontrados confirmaram o cálculo teórico realizado.

2. Medida do Coeficiente de absorção : Quando a luminescência for gerada principalmente na superfície de um semiconductor a reabsorção não será tão intensa como no caso anterior - por causa do comprimento de difusão dos elétrons (1 a 2 microns).

Se conseguirmos uma fonte excitadora de alta energia (ultra-violeta) podemos fazer da luminescência uma fonte de luz de alta potência, de forma que podemos detetá-la depois de a travessar todo o cristal (luminescência por transmissão). Considerando-se a reabsorção e conhecendo-se a forma dos espectros a serem obtidos podemos determinar o coeficiente de absorção do semiconductor com grandes vantagens em relação aos métodos espectrofotométricos. Nesta circunstância a luminescência funciona como uma fonte de luz de alta potência, o que nos permite a determinação de Densidades Óticas até 10,0 (dez). Os métodos espectrofotométricos são ineficientes pelo fato de usarem uma lâmpada de tungstênio como fonte de luz, e no caso não existe a possibilidade de iluminarmos uma pequena área do cristal para que a energia luminosa por unidade de área seja grande.

Devido à variação da potência do Laser durante o transcorrer do experimento precisamos determinar os dois espectros - simultaneamente, para que tal variação pudesse ser sentida nos dois espectros. Nesta parte experimental do trabalho usamos - um Laser de Nitrogênio e um cristal de CdSe. A comprovação da - determinação do Coeficiente de Absorção pode ser feita com o auxílio da Teoria de Shockley - van Roosbroeck, quando deveros reencontrar o espectro de luminescência por reflexão conhecendo-se o coeficiente de absorção e a temperatura da amostra.

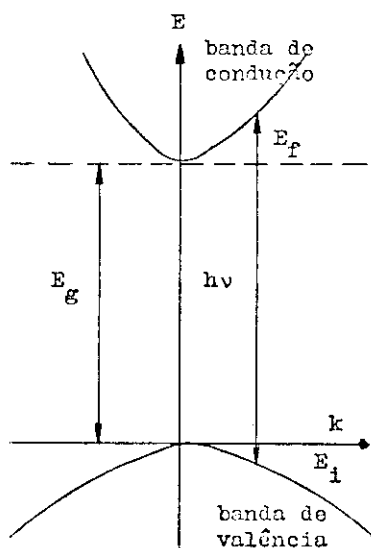
3. Variação do Coeficiente de Absorção com a variação da Intensidade da Fonte Excitadora : Como conseguimos um método eficiente para medirmos o coeficiente de absorção de semicondu-

tores, podemos utilizá-lo para verificarmos a variação do mesmo com a variação do nível de excitação¹⁶. Desta forma colocamos o cristal de CdSe imerso no nitrogênio líquido e medimos a luminescência por reflexão e por transmissão,^e a partir desses dados calculamos o coeficiente de absorção.

O método empregado serviu para medirmos o coeficiente de absorção em regiões do cristal onde a densidade de excitação ótica era muito intensa, sendo que essa variação com o nível de excitação foi conseguida pela primeira vez em forma direta. Os resultados encontrados mostraram que houve um aumento do coeficiente de absorção em certas regiões do espectro quando aumentamos o nível de excitação e, para a explicação deste efeito propomos vários modelos. Acreditamos que uma nova frente de pesquisas pode se abrir com estes resultados.

CAPÍTULO I - LUMINESCÊNCIA

Quando um semicondutor é excitado com uma energia - suficiente para levar elétrons da banda de valência para a - banda de condução, existe uma probabilidade finita dos elétrons se recombinarem com os buracos da banda de valência. Quando essa recombinação for feita com emissão de luz, temos o que chamamos de LUMINESCÊNCIA. Esse fenômeno pode apresentar di - versas formas dependendo do material que é utilizado. Se o ma - terial for puro, haverá apenas uma recombinação radiativa ban - da a banda. Tal recombinação apresenta características dife - rentes para materiais de "gap" direto ou indireto. Estudare - mos o caso em que o semicondutor é de "gap" direto, isto é, o - o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão na mesma posição para o vetor de onda k igual a zero. Esquemáticamente temos :

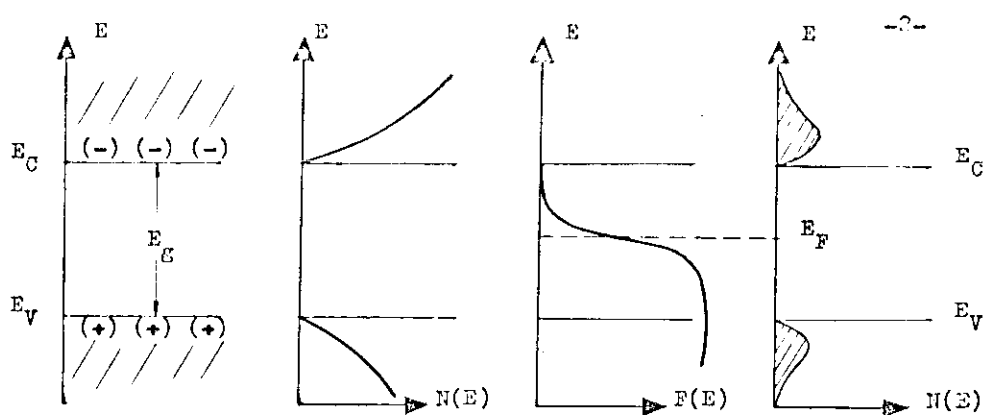


Se as bandas forem considera - das parabólicas teremos :

$$E_f - E_g = \hbar^2 k^2 / 2 m_e^* \quad e$$

$$E_i = -\hbar^2 k^2 / 2 m_b^* \quad ,$$

onde m_e^* e m_b^* são, respectiva - mente, as massas efetivas dos elétrons e dos buracos. Para semicondutores intrínsecos po - demos fazer uma configuração - onde mostramos, respectivamente, o diagrama de bandas, a densida - de de estados, a distribuição - de Fermi-Dirac e a concentra - ção de portadores¹.



Para a concentração de portadores podemos escrever que é a seguinte :

$$\text{Banda de Condução : } n = N_C \exp \{-(E_C - E_F)/KT\}$$

$$\text{Banda de Valência : } n = N_V \exp \{-(E_F - E_V)/KT\}$$

O espectro de emissão para transições banda a banda pode ser dado por:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 \langle M \rangle^2 F_C(E) F_V(E) \rho(h\nu)$$

onde $\langle M \rangle$ é o elemento da matriz transição, $F_C(E)$ e $F_V(E)$ são, respectivamente, as funções de distribuição de Fermi-Dirac para o elétron e para o buraco, e $\rho(h\nu)$ é a densidade de estados por unidade de intervalo de energia de transição $h\nu$. Se considerarmos que o elemento da matriz transição é aproximadamente constante e, que as bandas de energia tem massas efetivas constantes, podemos calcular o espectro de emissão por :

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g)^{1/2} \exp \{-(h\nu - E_g)/KT\}$$

onde E_g é a energia do "gap", K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Esta equação nos mostra que o pico da luminescência ocorre próximo ao "gap" e, que a largura do espectro, na sua meia altura, é proporcional a KT . Além dessa dependência da luminescência com a temperatura, a energia do "gap" do semiconductor também varia com a temperatura², de acordo com a expressão :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + T_0)$$

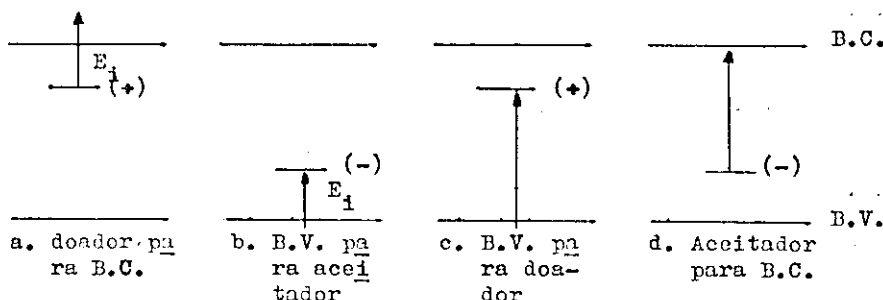
onde $E_g(0)$ é a energia do "gap" para o zero absoluto.

No nosso caso específico estudamos uma das formas - de luminescência empregando como fonte excitadora um Laser. A esse processo damos o nome de FOTOLUMINESCÊNCIA e, dependendo do tipo de excitação utilizado podemos ter outros processos, tais como eletroluminescência, triboluminescência, etc. Podemos ainda classificar a luminescência de acordo com o tempo de vida do estado excitado, que se for menor ou igual a 10^{-8} segundos recebe o nome de Fluorescência e, se for da ordem de minutos, podendo chegar até horas, é chamado Fosforescência.

Nossos estudos se referem à FLUORESCÊNCIA, pois os - tempos de vida dos estados excitados são da ordem de nano-segundos (10^{-9} segundos).

Se o material apresentar uma certa concentração de impurezas, as recombinações podem ser feitas também através de níveis de energia intermediários, correspondendo ao nível de - impureza do material estudado. Além desse tipo de recombinação, podem aparecer linhas devido a excitons livres ou ligados a impurezas. Os excitons são formados por um elétron e um buraco livre, ligados por uma atração Coulombiana, onde o elétron pode entrar em órbita ao redor do buraco^{2,3}, semelhantemente a um átomo de Hidrogênio. Pelo fato do exciton ter uma grande - mobilidade, não fica localizado na rede cristalina e pode percorrer todo o cristal livremente ou se ligar a algum tipo de impureza.

Esquematicamente, as transições devido a impurezas podem ser dos tipos ; para processos de absorção :



Para materiais contendo uma baixa concentração de - impurezas (considerados puros) a luminescência pode ser con siderada como uma recombinação direta ou de banda a banda, pois à temperatura ambiente os níveis de energia das impurezas são muito largos e se confundem uns com os outros por causa da su perposição de estados e, pelo fato de serem muito pequenos (10^{-3} eV) não aparecem nos espectros. Resfriando-se o material à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) esses níveis co meçam a ficar mais estreitos e podem ser resolvidos, isto é, - tornam-se mais discretos e aparecem nos espectros de lumines cência em forma de picos, para energias mais baixas do que - "gap" do material. Esses picos correspondem às transições es quematizadas acima. De maneira análoga, essas considerações - são também válidas para o estudo dos excitons livres ou liga dos a impurezas.

Nosso trabalho constará do estudo da reabsorção da luminescência e, num dos capítulos estudaremos e mediremos o - coeficiente de absorção de semicondutores. Essas medidas de - vem ser comparadas com as efetuadas empregando-se outros méto dos experimentais, para que possamos considerar a validade do nosso método. Uma das maneiras de comprovarmos nossas medidas do coeficiente de absorção será através da Teoria de Shockley van Roosbroeck, que analisaremos a seguir².

CAPÍTULO II - TEORIA DE SHOCKLEY - van ROOSBROECK

De acordo com o trabalho original dos autores¹¹ a teoria proposta é desenvolvida para a recombinação radiativa no germânio, mas pode ser aplicada a qualquer tipo de semicondutor puro, que será o caso que estudaremos experimentalmente.

A partir do princípio do balanceamento detalhado⁵, a razão de recombinação no equilíbrio térmico para um intervalo de frequência dv numa dada frequência ν é igual à razão de geração de pares de elétrons-buracos pela radiação térmica.

Essa recombinação pode ser calculada pela relação :

$$R(\nu)dv = \rho(\nu) dv P(\nu)$$

onde $P(\nu)$ é a probabilidade por unidade de tempo de um fóton de frequência ν ser absorvido ; $\rho(\nu)$ é a densidade de fótons de frequência ν num dado intervalo de frequência dv e é dada por :

$$\rho(\nu)dv = \left(8\pi\nu^2 n^3 / c^3 \right) \{ \exp (h\nu/KT) - 1 \}^{-1} dv$$

A probabilidade de absorção está relacionada com o tempo de vida do fóton no semicondutor pela relação² :

$$P(\nu) = 1/\tau(\nu)$$

Esse tempo de vida pode ser calculado a partir do caminho livre médio de um fóton $1/\alpha(\nu)$ que tem uma velocidade dada por $v=c/n$, onde n é o índice de refração do material, que para o nosso estudo será considerado constante¹³. Com essas considerações podemos escrever a probabilidade de absorção como sendo :

$$P(\nu) = \alpha(\nu)v = \alpha(\nu)c/n$$

Substituindo-se na expressão da razão de recombinação ficamos com :

$$R(\nu)dv = \left(8\pi/c^2 \right) (KT/h)^3 n^2 \alpha(\nu) u^2 / (e^u - 1) du$$

onde $u = h\nu / KT$.

Esta expressão nos mostra que o espectro de luminescência pode ser determinado pelo produto de tres funções, sendo que duas delas caracterizam o semiconductor, o coeficiente de absorção $\alpha(\nu)$ e o índice de refração n , e a outra é uma função independente do material e que depende somente da temperatura do material e da frequência.

Desta forma podemos reescrever o número de recombinações de uma maneira mais util, como sendo :

$$R(\nu)d\nu = n^2 \alpha(\nu) U dU, \text{ onde}$$

$$U = \left(3\pi/c^2 \right) \left(KT/h \right)^3 \cdot U^2 / (e^U - 1)$$

Para que possamos utilizar esta teoria, basta conhecermos o coeficiente de absorção do material, que será medido, e a temperatura da amostra, uma vez que o índice de refração n pode ser considerado constante para o intervalo de frequência que iremos estudar ¹³. Assim, esses dados nos permitem conhecer a forma da luminescência no equilíbrio térmico, mas como pode ser medida experimentalmente, iremos utilizá-la para comprovar a forma do coeficiente de absorção medido por outro método que iremos descrever detalhadamente posteriormente.

O nosso trabalho consistirá fundamentalmente no estudo da reabsorção da fotoluminescência em cristais semicondutores e, sua importância está baseada em diferentes considerações, tais como :

A) As considerações sobre a luminescência se referem ao fato de que ela é gerada na superfície do semiconductor, o que provoca um erro no espectro obtido, havendo a necessidade de ser corrigido, pois realmente a luminescência também é gerada no interior do cristal ("bulk") e a correção corresponde a uma auto-absorção ^{2,12}. Esses processos são importantes de serem conhecidos para podermos corrigir o espectro medido, e

em muitos casos¹² essa correção é necessária pois deforma o -
espectro, podendo-nos levar a interpretações errôneas.

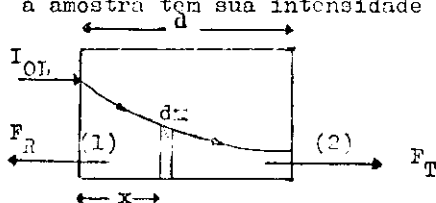
B) As medidas da reabsorção da luminescência podem
se converter em medidas de coeficiente de absorção de semicon-
dutores para regiões próximas ao "gap", onde podemos conside -
rar a luminescência como uma fonte de luz muito intensa, pois
a análise da luz que atravessa o cristal pode ser facilmente
feita. Proporemos mais adiante um método baseado nessas con-
siderações que será importante para o estudo da variação do -
coeficiente de absorção sob alto nível de excitação .

CAPÍTULO III - CÁLCULO DA REABSORÇÃO DA FOTOLUMI- NESCÊNCIA

Considerando-se o cálculo da reabsorção da luminescência podemos determinar a forma do espectro que deveremos obter^{2,14}, pois o mesmo será diferente se não a considerarmos.

Suponhamos um cristal semiconductor de espessura d no qual incide uma luz de intensidade I_{OL} . A luz atravessando a amostra tem sua intensidade dada por

$$I_L(x) = I_{OL} \exp(-\alpha_L x)$$



Para um semiconductor, α_L será o coeficiente de absorção para a luz incidente, que no caso específico será a luz emitida por um Laser, correspondendo a uma intensidade I_{OL} . A intensidade da luminescência gerada na superfície de incidência do Laser será chamada de $L_0(\nu)$. Devido à reabsorção, o espectro de luminescência pode ser gerado no interior do cristal, dentro de um elemento de comprimento denominado dx indicado no esquema acima. A luz detetada na face (1) do cristal receberá o nome de LUMINESCÊNCIA POR REFLEXÃO, e a detetada na face (2) será LUMINESCÊNCIA POR TRANSMISSÃO, ou, em símbolos, de $F_R(x)$ e $F_T(x)$, respectivamente.

Chamaremos de α_L ao coeficiente de absorção do semiconductor para a luminescência, sendo que depende da frequência da luz. Calcularemos então os espectros de luminescência produzidos no semiconductor quando detetados nas faces (1) e (2).

Sabemos que $I_L(x) = I_{OL} \exp(-\alpha_L x)$, ou

$dI_L(x) = -\alpha_L I_L(x)$. Para a luminescência podemos escrever -

que na face (2) temos :

$$dF_T(x) = - \alpha_L I_{OL} \exp(-\alpha_L x) L_0(v) \exp(-\alpha_v(d-x)) dx$$

e analogamente para a face (1) temos :

$$dF_R(x) = - \alpha_L I_{OL} \exp(-\alpha_L x) L_0(v) \exp(-\alpha_v x) dx$$

Se a luminescência for gerada em qualquer parte do material, podemos calculá-la, particularmente para a transmissão, como se segue :

$$\begin{aligned} F_T &= - \alpha_L I_{OL} L_0(v) \int_0^d e^{-\alpha_L x} e^{\alpha_v x} e^{-\alpha_v d} dx = \\ &= - \alpha_L I_{OL} L_0(v) e^{-\alpha_v d} \int_0^d e^{-(\alpha_L - \alpha_v) x} dx, \end{aligned}$$

então ficamos com :

$$F_T = \frac{\alpha_L I_{OL} L_0(v) e^{-\alpha_v d}}{\alpha_v - \alpha_L} \left\{ 1 - \exp[-(\alpha_L - \alpha_v) d] \right\}$$

O cálculo para F_R segue o mesmo desenvolvimento, e dá o seguinte resultado:

$$F_R = \frac{-\alpha_L I_{OL} L_0(v)}{\alpha_L + \alpha_v} \left\{ 1 - \exp[-(\alpha_L + \alpha_v) d] \right\}$$

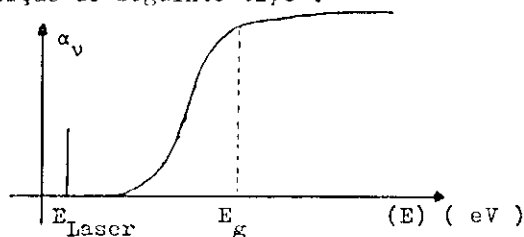
Estas expressões encontradas são completamente gerais, mas mostram claramente que existem diferenças entre F_T e F_R , e que a reabsorção foi considerada, influenciando no resultado final, mostrando ainda que os coeficientes de absorção para a luz do Laser e para o semiconductor estão envolvidos

nessas expressões gerais, de forma que dependendo do valor de um deles em relação ao outro podemos encontrar certos casos limites onde as expressões ficarão mais simples. Esses casos limites se referem ao fato de um dos coeficientes de absorção ficar desprezível em relação ao outro ou vice-versa.

Diferenciaremos esses casos particulares da seguinte maneira : 1) Luminescência a dois fotons e 2) Medida do coeficiente de absorção .

CAPÍTULO IV - FOTOLUMINESCÊNCIA A DOIS FÓTONS

Consideraremos inicialmente o caso em que $\alpha_L \ll \alpha_v$, isto é, o cristal absorve pouco a luz do Laser, devendo haver uma configuração de energias em função dos coeficientes de absorção do seguinte tipo :



Com esta aproximação podemos recalcular os valores dos espectros de luminescência, e obteremos o resultado :

$$F_T = \frac{\alpha_L I_{OL} L_o(\nu) e^{-\alpha_v d}}{\alpha_v - \alpha_L} \{ 1 - \exp [-(\alpha_L - \alpha_v) d] \}$$

e

$$F_R = \frac{-\alpha_L I_{OL} L_o(\nu)}{\alpha_L + \alpha_v} \{ 1 - \exp [-(\alpha_L + \alpha_v) d] \}$$

Efetuada-se a aproximação proposta chegamos aos valores dos espectros de luminescência :

$$F_T = \frac{\alpha_L I_{OL} L_o(\nu) e^{-\alpha_v d}}{\alpha_v} \{ 1 - \exp(\alpha_v d) \} \quad e$$

$$F_R = \frac{-\alpha_L I_{OL} L_o(\nu)}{\alpha_v} \{ 1 - \exp(-\alpha_v d) \} \quad \text{ou}$$

$$F_R = \frac{\alpha_L I_{OL} L_o(\nu) e^{-\alpha_v d}}{\alpha_v} \{ 1 - \exp(\alpha_v d) \}$$

Podemos observar que estas duas expressões são exatamente iguais, logo concluímos que :

$$F_R = F_T$$

Propomo-nos agora estudar esta aproximação experimentalmente. Desde que α_L deva ser bem menor do que o coeficiente de absorção do semicondutor (α_v) para qualquer frequência, a excitação deve se dar para energias menores do que o "gap" do semicondutor. Como poderemos produzir luminescência excitada por luz de energia menor do que a emitida ?

Este problema tem solução se empregarmos uma fonte suficientemente intensa para produzirmos absorção de dois fótons⁶. O sistema que estudamos consiste em excitar um cristal de CdSe ("gap" de 1,72 eV a 300 K) pela absorção de dois fótons empregando um Laser YAG de alta potência (emissão em 1,17 eV) " Q-switched " .

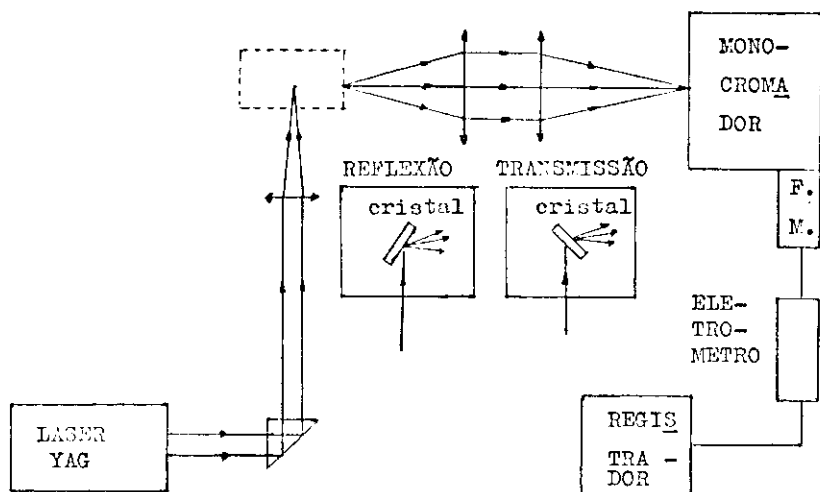
A eficiência para a produção da absorção de dois fótons é muito baixa, portanto o decréscimo da intensidade no feixe do Laser, devido a este tipo de absorção, é desprezível. Por outro lado, desde que a luminescência é um processo eficiente, a pequena quantidade de fótons absorvidos produz uma emissão facilmente detetável.

Encontramos então uma forma de excitar o cristal - com uma energia de 2,34 eV com uma intensidade uniforme ao longo do feixe excitador.

Realmente, o α_L é nulo para os processos de absorção linear e muito pequeno para os de absorção quadrática.

A comprovação experimental da aproximação consiste em medirmos o espectro de transmissão e de reflexão, e depois compará-los.

Usamos então a seguinte montagem experimental :



A luz emitida pelo " Quantronix 112 YAG Laser System da Quantronix Corporation " que pode ser usado numa faixa de frequência que varia desde 500 até 50.000 Hz , com um pulso de duração de 500 nano-segundos, passa por um prisma de reflexão total onde é desviado e, depois por uma lente que o colima sobre a amostra de CdSe, como indicado na figura acima. A luminescência produzida é coletada por uma objetiva e concentrada na rede de um espectrômetro duplo tipo " Czerney Turney " da " Jarrell-Ash " (*).

Uma fotomultiplicadora S-20 da EMI tendo um fotocatodo de 44 mm de diâmetro de 11 dinodos de CsSb amplifica o sinal recebido que é medido por um eletrômetro (detecção DC) Keittley e, a variação da luminescência com frequência é medida num registrador potenciométrico da Hewlett- Packard. A fotomultiplicadora utilizada apresenta sua máxima eficiência - quântica na região do visível, que é a região da luminescência observada (da ordem de $7.000 \text{ \AA}$) e estava sendo resfriada pa

(*) Não há necessidade absoluta da utilização de um espectrômetro duplo pois não existem problemas de rejeição de luz pelo monocromador.

ra baixar o nível de ruído, isto é, aumentar a relação sinal-ruído. Utilizamos um sistema de detecção DC por ser o mais simples e perfeitamente compatível com a intensidade da luminescência observada, como provam as figuras obtidas, que se encontram mais adiante.

A maior dificuldade encontrada foi no alinhamento ótico do sistema, pois a luminescência era gerada numa pequena área do cristal onde o feixe do Laser estava concentrado. Este problema foi resolvido por meio de um sistema mecânico de alinhamento, que nos permitia deslocamentos dos instrumentos - nas direções (x, y, z).

Os resultados experimentais foram medidos sempre nas mesmas condições para podermos compará-los mais rigorosamente. Desta forma, para os espectros de transmissão e de reflexão, utilizamos as seguintes condições :

Eletrômetro : escala de 30×10^{-10} Ampères

Espectrômetro : fendas de $200 \times 200 \times 200$ microns
velocidade de "scanning" - $125 \text{ \AA}/\text{min}$

Registrador: velocidade de registro - $2,5 \text{ cm}/\text{min}$.

Para que as comparações dos dois espectros fique - bastante clara, mostramos os resultados de várias formas, sendo que em cada uma delas poderemos apresentar certos tipos de resultados que poderão ser comparados posteriormente com outros dados obtidos com o mesmo cristal, mas por processos de excitação diferentes.

1) A figura 1 mostra uma superposição dos espectros de luminescência por reflexão e por transmissão extraídos diretamente da folha do registrador. No eixo das ordenadas está representada a intensidade da luminescência em unidades relativas arbitrárias e, no eixo das abcissas está representado o comprimento de onda da radiação em angstroms. Os valores de λ foram medidos em segunda ordem por causa da rede de difração usada no espectrômetro e, aparecem em ordem crescente, corres -

pendendo a uma ordem decrescente da energia em eletrons-volts.

A superposição mostra claramente a coincidência dos dois espectros, como foram previstos teoricamente, mostrando que a aproximação feita pode ser realmente estudada e comprovada experimentalmente.

2) A figura 2 mostra a luminescência por reflexão e por transmissão, onde nas abcissas representamos as energias em eletrons-volts e nas ordenadas as intensidades relativas, sendo que ambos os eixos estão em escala linear.

3) A figura 3 mostra a luminescência por reflexão (R) e por transmissão (T), onde nas abcissas estão representadas as energias em eletrons-volts e, nas ordenadas estão representadas as intensidades relativas em escala logarítmica.

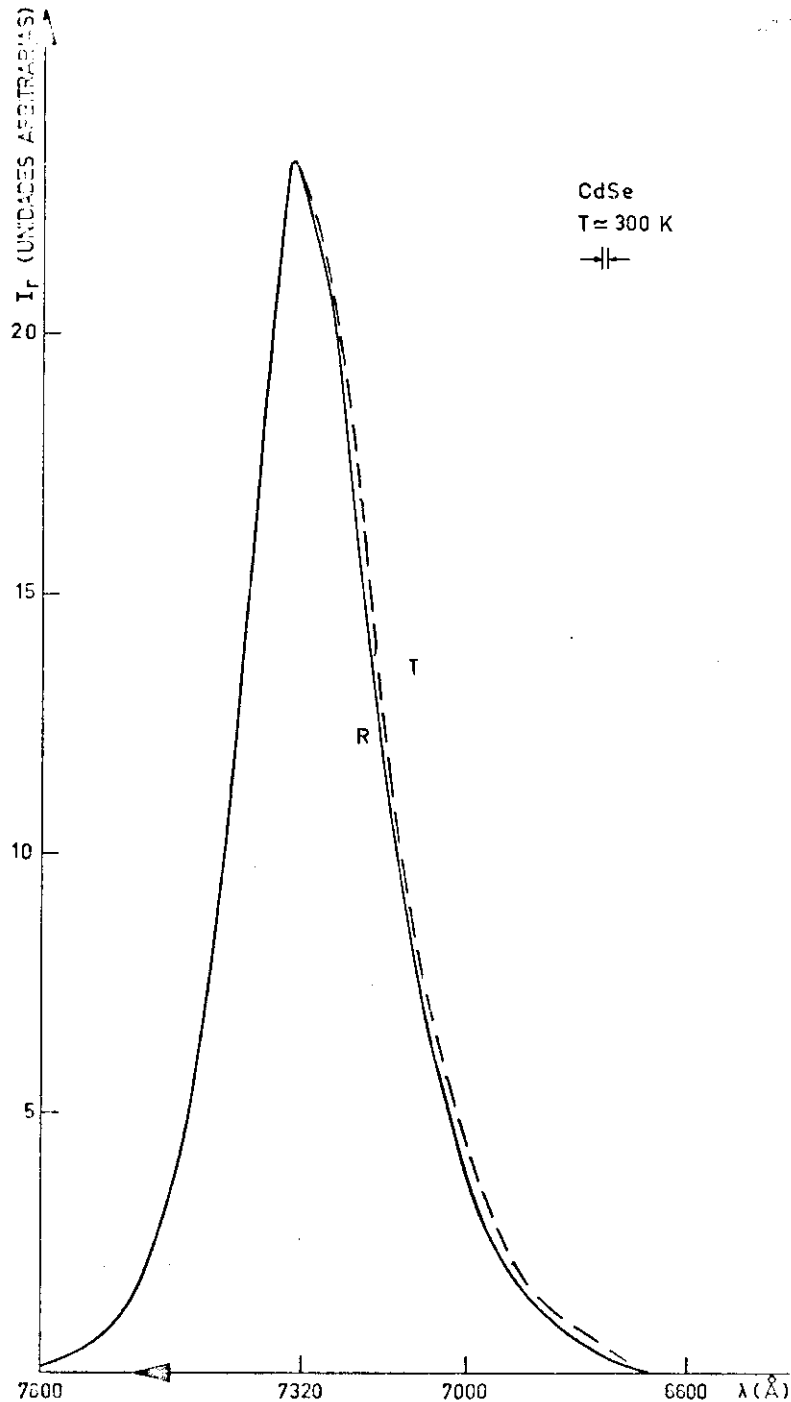


FIGURA 1

Luminescência por Reflexão (R) e por Transmissão (T)
no CdSe empregando-se absorção a dois fótons.

CdSe
 $T \approx 300 \text{ K}$
 $\frac{I_r}{I_0}$

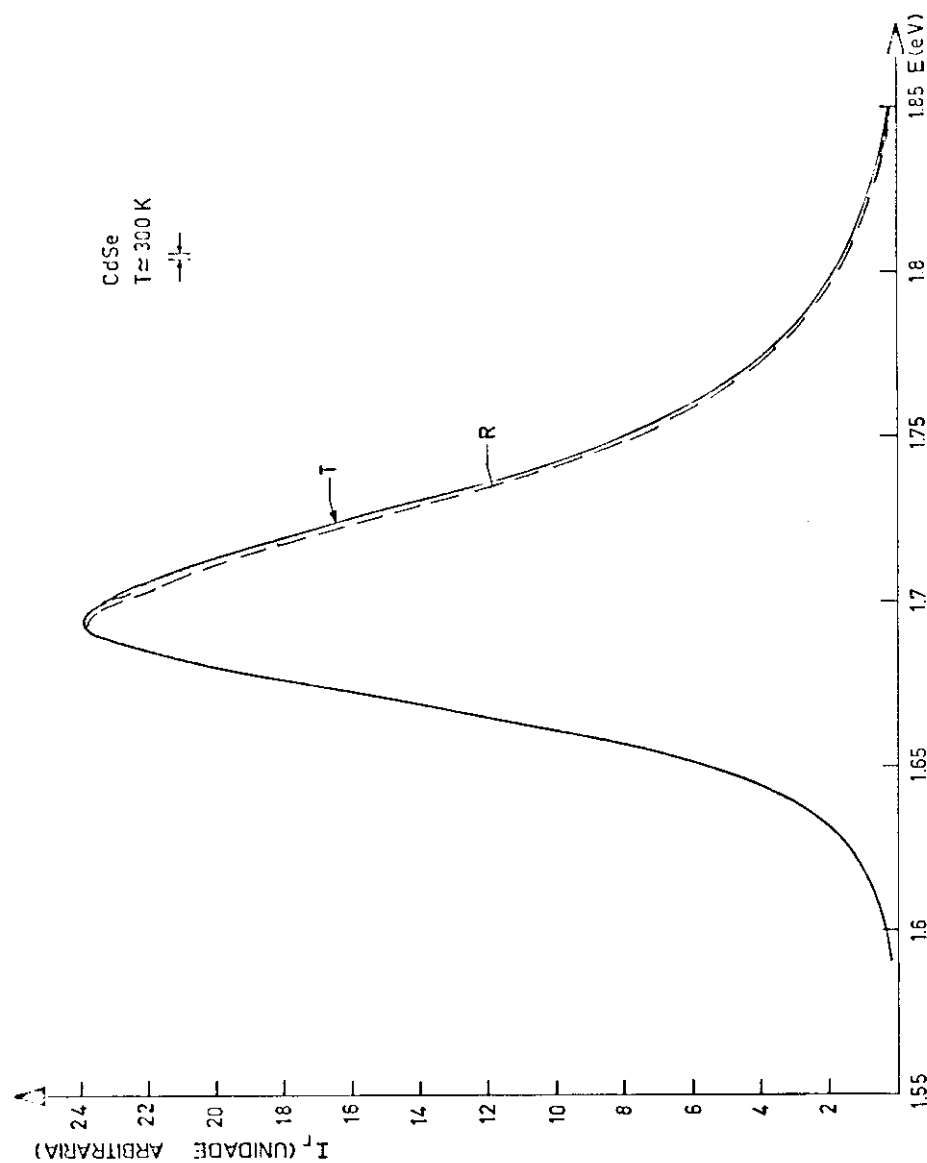


FIGURA 2

Luminescência por Reflexão (R) e por Transmissão (T)
 no CdSe.

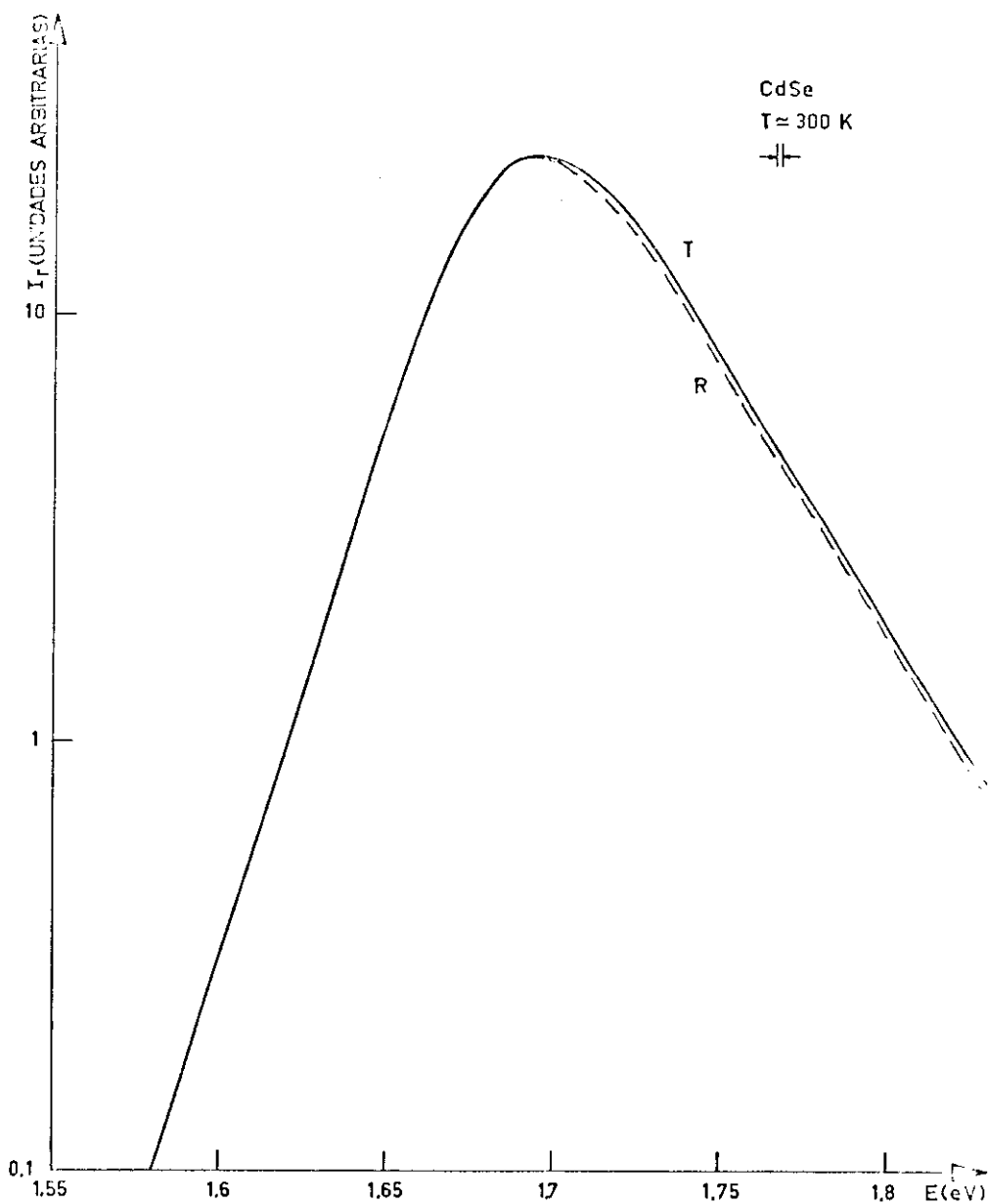


FIGURA 3

Luminescência por Reflexão (R) e por Transmissão (T)
no CdSe.

CAPÍTULO V - MEDIDA DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

O outro caso limite a ser considerado é aquele em - que o cristal absorve muito a luz do Laser, e para a análise - desta aproximação consideraremos que a penetração da luz é pe quena, sendo da ordem de alguns microns onde $\alpha_L = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, o que equivale a considerarmos $\alpha_L \gg \alpha_v$. Nas expressões gerais da reabsorção da luminescência poderemos fazer simplificações que nos darão os seguintes resultados :

$$F_T = \frac{\alpha_L I_{OL} L_O(\nu) e^{-\alpha_v d}}{\alpha_v - \alpha_L} \{ 1 - \exp - (\alpha_L - \alpha_v) d \}$$

e

$$F_R = \frac{- \alpha_L I_{OL} L_O(\nu)}{\alpha_L - \alpha_v} \{ 1 - \exp - (\alpha_L + \alpha_v) d \}$$

Se $\alpha_L \gg \alpha_v$, podemos desprezar α_v para qualquer fre quência, introduzindo modificações nas expressões gerais, que - ficam na forma :

$$F_T = \frac{\alpha_L I_{OL} L_O(\nu) e^{-\alpha_v d}}{- \alpha_L} \{ 1 - \exp (- \alpha_L d) \} \quad e$$

$$F_R = \frac{- \alpha_L I_{OL} L_O(\nu)}{\alpha_L} \{ 1 - \exp (- \alpha_L d) \}$$

Podemos notar que independentemente de qualquer geo metria do cristal, a relação entre F_R e F_T nos dará :

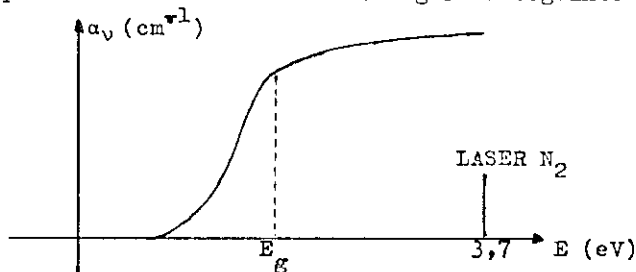
$$F_R / F_T = \exp(\alpha_v d)$$

o que significa que podemos determinar o coeficiente de absorção de semicondutores conhecendo-se apenas os espectros de luminescência por transmissão e por reflexão e a espessura da amostra utilizada.

Propomo-nos estudar esta aproximação para medirmos o coeficiente de absorção.

Se empregarmos uma fonte de luz suficientemente intensa cujos fótons tenham energia na região em que o semicondutor absorva praticamente toda a luz incidente (absorção da ordem de 10^4 cm^{-1}) teremos conseguido a solução do problema proposto.

Esquemáticamente deveremos conseguir a seguinte configuração :

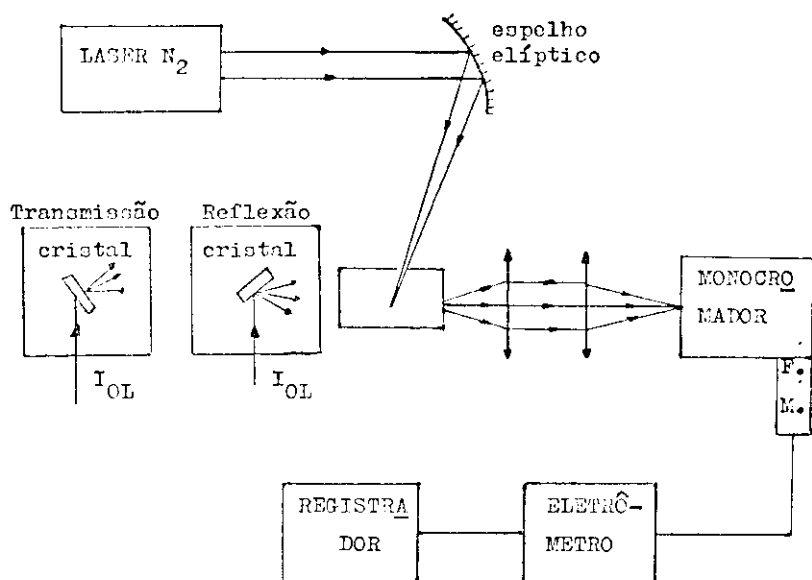


Se empregarmos um Laser de Nitrogênio que emita luz ultra-violeta para excitar um cristal de CdSe ("gap" de 1,72 eV à temperatura ambiente) estaremos nas condições acima mencionadas, pois a energia correspondente para a emissão ocorre em 3,7 eV.

Desta forma usamos o " Model C 950 Pulsed Gas Laser System da AVCO Everett Research Laboratory " com as seguintes características :

Emissão ultra-violeta em	3.371 Å (3,7 eV)
Potência de pico	- 100 KW
Potência média	- 100 mW
Largura do pulso	- 10 nano-segundos

Para tal verificação utilizamos a seguinte montagem



Usamos um eletrômetro " Keittley " (detecção DC) a coplado a um registrador potenciométrico da " Hewlett-Packard " pois a luminescência, apesar das aberrações do espelho elíptico, era muito intensa e, a relação sinal - ruído era bastante alta. O sistema de amplificação do sinal era feito através de - uma fotomultiplicadora S-20 já descrita anteriormente. Foi usado um monocromador simples da Jarrell-Ash, de 50 cm e, que era muito útil devido à sua grande mobilidade.

A medida dos espectros de transmissão e de reflexão feita inicialmente foi realizada sem muitos cuidados óticos e os espectros apresentavam dois picos distintos, quando era previsto apenas um. Esse fato nos levou a mudar a geometria do sistema utilizado, isto é, mudamos o ângulo de incidência da luz do Laser sobre o cristal o que provocou uma variação na -

intensidade num dos picos existentes. Quando medimos a reflexão, o pico que aparecia em energias mais baixas ia diminuindo com a variação da geometria adotada e, quando medimos a transmissão, variava o pico que estava em energias mais altas. Além disso, o espectro de transmissão mostrava que o pico que aparecia em energias mais altas não mudava de posição e deveria ser provocado pela luminescência gerada nas bordas do cristal e, que posteriormente foi eliminado colocando-se máscaras no mesmo, onde a luminescência não podia ser vista pelo monocromador. Desta forma colocamos o cristal numa peça metálica com um orifício central que dava passagem somente para a luminescência por transmissão. O outro pico que aparecia era o que queríamos observar e, a variação de sua posição com a geometria se devia ao fato de que estávamos mudando a espessura da amostra que a luminescência deveria atravessar.

A colocação da peça metálica com orifício era necessária porque o sistema ótico de colimação do feixe do Laser - (1 cm de altura por 10 cm de largura) era feito através de um espelho elíptico e que apresentava muitas aberrações, pois não haviam lentes cilíndricas de quartzo para colimarem o ultravioleta emitido pelo Laser.

Apesar de todas as aberrações inevitáveis a luminescência era muito intensa, sendo que desta forma conseguimos a repetição dos espectros, provando que eliminamos todos os problemas surgidos.

Como o espectro de transmissão é função da espessura do cristal, realizamos a experiência para várias espessuras e, os resultados encontrados estão mostrados na figura 5, onde nas ordenadas está a intensidade da luminescência em unidades arbitrárias e nas abscissas está representada a energia em eV.

Ao medirmos os espectros de reflexão observamos o aparecimento de um pico fictício na região de energias mais baixas do que o "gap" do material e que será tratado posteriormente. Uma outra característica observada no espectro foi a -

a variação da potência do Laser durante as medidas, provocada pela variação da tensão na linha de alimentação. Esse tipo de variação provocava uma distorção no espectro medido e pelo fato de não obedecer a nenhuma regra geral poderia nos dar informações incorretas da luminescência medida. Esse fenômeno também era observado nos espectros de transmissão e, resolvemos - este problema quando fizemos a detecção dos dois espectros simultaneamente. Para tal usamos a montagem mostrada na figura 4, acompanhada por um circuito eletrônico especial para obtermos todas as sincronizações necessárias.

A luz do Laser, colimada por um espelho elíptico, incide no cristal que está colado numa peça metálica com um orifício já mencionado. Medimos diretamente a luminescência por transmissão por ser a menos intensa. A luminescência por reflexão era coletada por um espelho côncavo, de forma que o seu foco não estivesse muito afastado do eixo focal para não introduzir mais aberrações. Os espelhos planos desviam a luminescência para o monocromador e, as lentes colocadas no percurso serviam para concentrar a luz na rede do monocromador, como indicado no diagrama de bloco da figura 4.

Com relação à parte eletrônica, o "Chopper" separa a luminescência por transmissão e por reflexão, deixando-as defasadas de 90 graus. O sinal emitido pelo "Chopper" é amplificado para disparar e sincronizar um gerador de pulsos, que por sua vez dispara o Laser sincronizando-o simultaneamente com dois "Box Car Integrator" que apresentavam as mesmas condições de base de tempo, aberturas de "gate" e constantes de tempo, sendo que as sensibilidades eram diferentes, pois a intensidade das duas luminescências eram diferentes. Devemos notar que a luminescência por reflexão, por ser mais intensa, percorreu um caminho maior até chegar ao monocromador. O sinal dos dois "Box Car Integrator" é mandado para um registrador de duas penas, onde podemos interpretar os resultados simultaneamente e, qualquer variação na potência do Laser era sentida nos dois

DIAGRAMA DE BLOCO

MONITOR

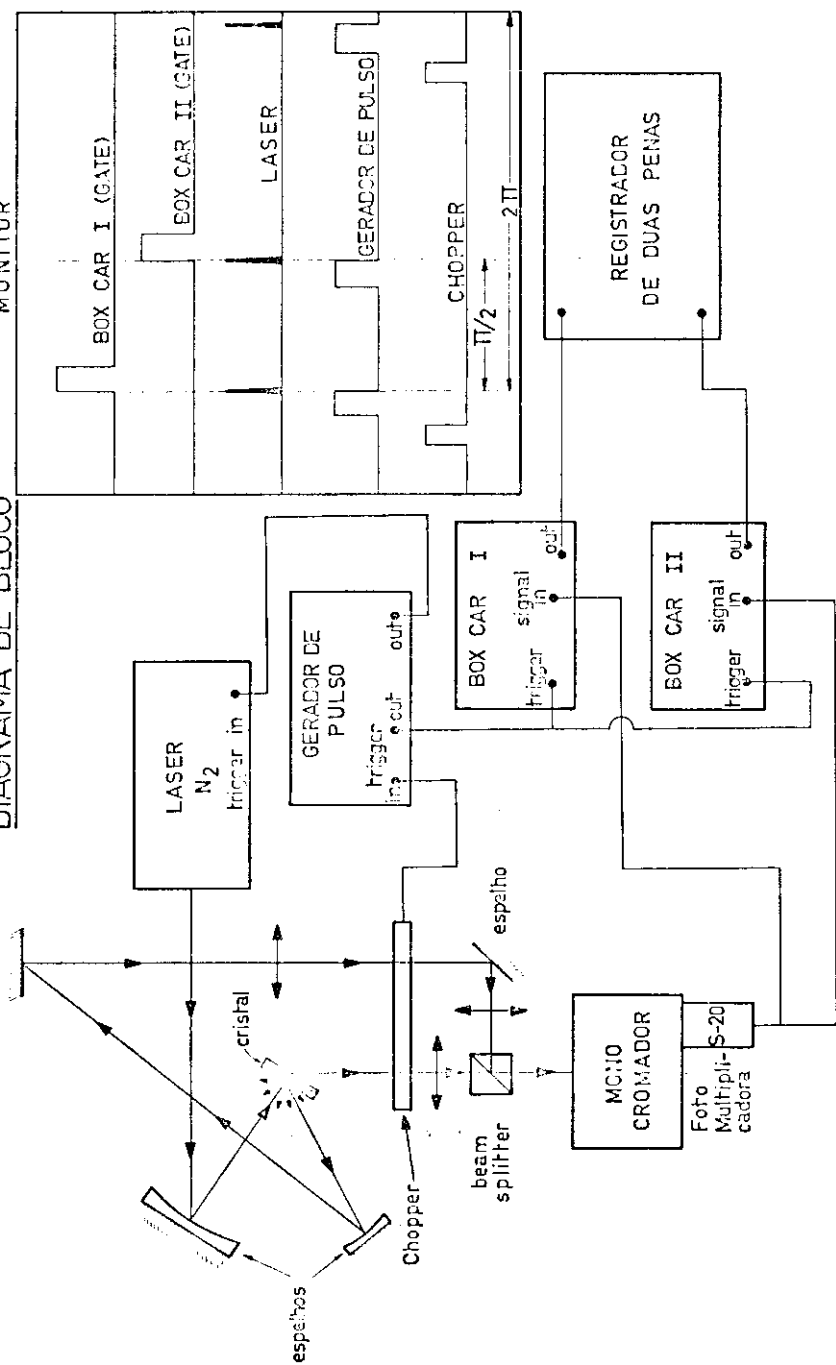


Fig. 4

Diagrama de bloco do sistema de detecção simultânea da luminescência por reflexão e por transmissão.

espectros simultaneamente, o que facilita qualquer correção nea se sentido. Todos os sinais emitidos foram monitorados por um osciloscópio, para conhecermos com exatidão a forma e a intensidade dos mesmos. O gerador de pulsos desempenha um papel - muito importante, pois é através dele que conseguimos regular a posição de disparo do Laser e das rampas dos "Box Car Integrator", sem o que não conseguiríamos realizar esta experiência.

Os resultados obtidos comprovam que o pico que aparecia no espectro de transmissão em energias mais altas correspondia à luminescência gerada nas bordas do cristal, pois essas curvas simultaneas mostram a localização dos dois picos - isoladamente e que coincidem com a posição dos anteriormente citados.

Podemos notar também que o espectro de reflexão a - apresenta um pico em frequências mais baixas e que está na - mesma posição do pico de transmissão, como mostrado na figura 5. Este pico poderia ser diminuído variando-se a posição do cristal, mas essa correção fazia desaparecer a luminescência por transmissão, o que era indesejável.

Fazendo-se o ajuste da posição do cristal para que os dois espectros pudessem ser observados com bastante intensidade, não conseguimos eliminar por completo esse defeito, por isso, tentamos interpretá-lo e corrigi-lo. Chegamos à conclusão de que estava havendo reflexão na face posterior do cristal, o que correspondia a uma parte do espectro de transmissão observado, e a nossa interpretação está baseada na posição em que ele aparece, ou seja, exatamente na mesma posição em que aparece o pico de luminescência por transmissão.

A figura 5 mostra os resultados da luminescência - por reflexão (R) e por transmissão (T) medidas simultaneamente no CdSe. As curvas (R) e (T₂) foram detetadas simultaneamente para um cristal de 150 microns de espessura, mostrando claramente uma deformação na curva (R) na região de energias a-

baixo do "gap" (em torno de 1,67 eV). Essa deformação se deve à reflexão da luminescência na face posterior do cristal, sendo essa deformação que provocou as correções feitas. A curva (T_1) aparece apenas para mostrarmos as diferenças provocadas pela variação da espessura da amostra, visto que esta curva corresponde a uma espessura de 50 microns.

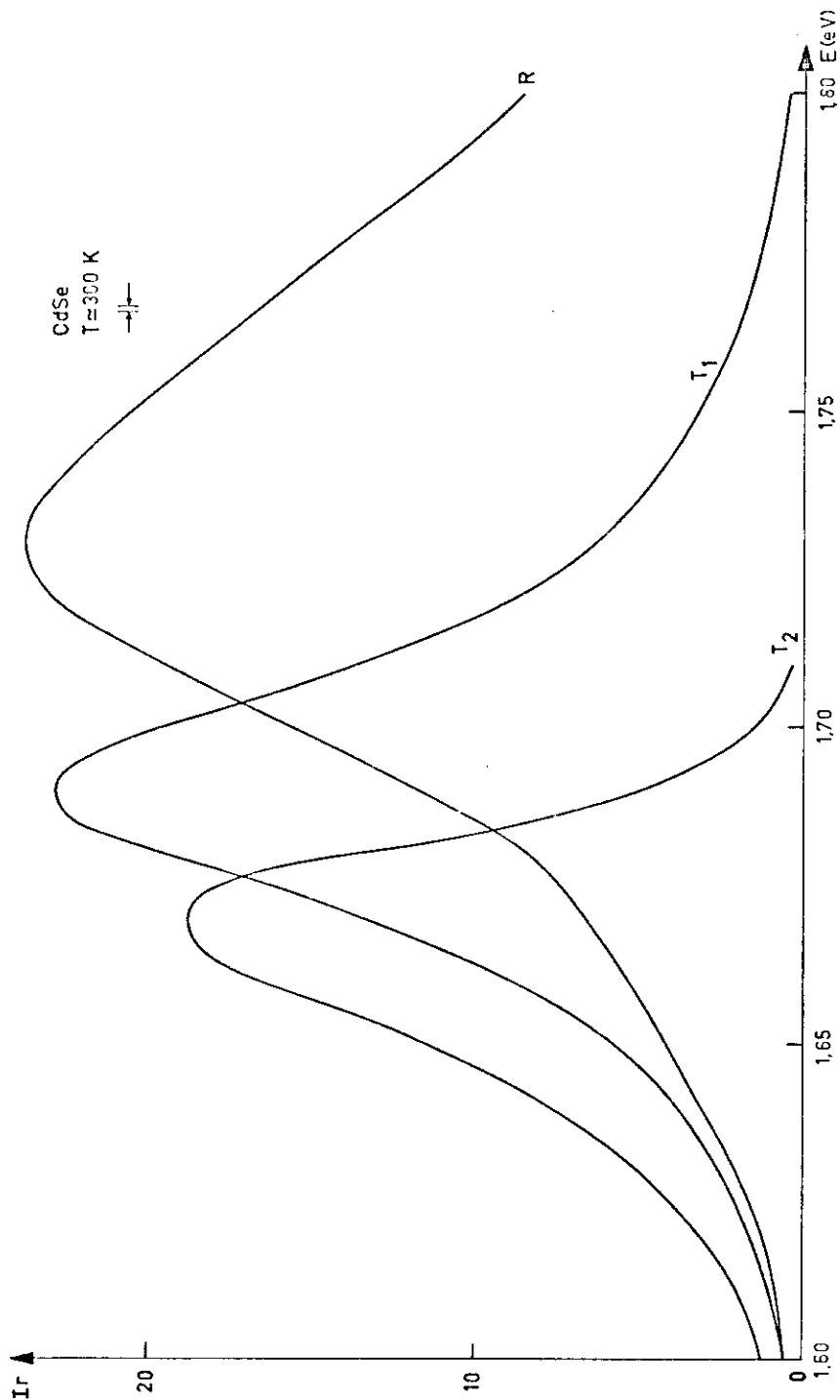


FIGURA 5

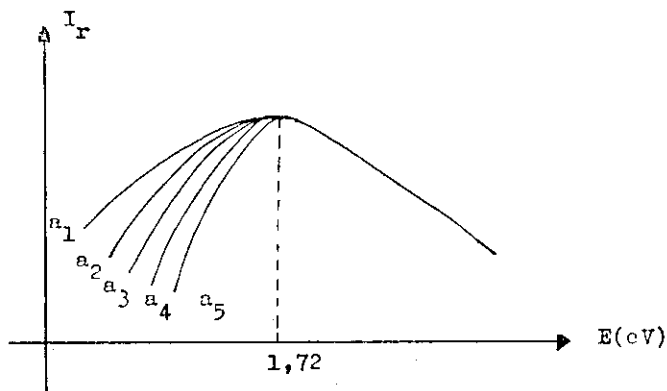
Curvas simultâneas de luminescência por reflexão (R) e por transmissão (T_2) no CdSe (gap 1,73 eV), com excitação por um Laser de Nitrogênio, a 400°K. Espessura de R e T_2 de 150 microns e de T_1 de 50 microns.

Precisamos então encontrar uma correção adequada para eliminarmos a influência desse pico, pois seu aparecimento nos dá informações errôneas sobre a luminescência que estamos estudando. Desta forma tentamos uma correção, que constava do seguinte :

Admitiremos que parte da luminescência por transmissão reflete na face posterior do cristal e é novamente reabsorvida pelo cristal, podendo ser somada à luminescência por reflexão medida. Como a luminescência é um processo seletivo de frequências, esse pico aparece nitidamente no espectro global. Assim sendo, seja R e T , respectivamente, a luminescência por reflexão e por transmissão medidas, e seja a um fator constante a ser determinado mas independente da frequência e que ajusta o valor de T que se soma a R' (luminescência sem correção). Teremos então uma expressão do seguinte tipo :

$$R' = R - aT$$

A determinação mais correta desse fator a foi feita num computador IBM, onde a escolha mais acertada estava condicionada a um cálculo de desvio quadrático médio. Para vários valores de a encontramos a seguinte deformação no espectro de reflexão :



onde $a_1 < a_2 < a_3 \dots \dots < a_5$

Desta forma, para determinarmos o coeficiente de absorção do CdSe deveríamos usar o espectro corrigido R' . Para isso fizemos o seguinte cálculo :

$$F_R / F_T = \exp (\alpha_v d) , \text{ onde queremos determinar } \alpha_v$$

$$\text{Fazemos então : } \ln \left[F_R / F_T \right] = \alpha_v d = \text{densi-}$$

dade ótica, e de acordo com a correção necessária,

$$F_R = R' = R - aT, \text{ pois } T = F_T . \text{ Obteremos então o seguinte resultado :}$$

$$\ln (R/T - a) = \alpha_v d$$

Podemos notar que essa correção introduz apenas um fator que deve ser subtraído do resultado direto da relação - entre R e T . Para a escolha acertada de a utilizamos a teoria de Shockley - van Roosbroeck¹¹ para comprovarmos a validade do coeficiente de absorção determinado. De acordo com esta teoria

$R'' = n^2 \alpha(v) \frac{8\pi}{c^2} (KT/h\nu)^3 u^2 / (e^u - 1)$ mas, pelos valores de K e T , o valor da exponencial é muito maior do que um (1) e englobando todas as constantes numa única forma podemos escrever que :

$$R'' = A \alpha(v) u^2 e^{-u}$$

mas R'' pode ser escrito com relação ao coeficiente de absorção dado acima, da seguinte maneira :

$$R'' = A u^2 e^{-u} \ln (R/T - a)$$

Considerando a validade da teoria de Shockley - van Roosbroeck, devemos ter que :

$$R'' = R' - aT \quad \text{e desta maneira po}$$

deemos escrever que :

$$R - aT = A u^2 e^{-u} \ln (R/T - a) ,$$

onde, nesta expressão determinamos o valor de a, pois os demais parâmetros já são conhecidos, sendo R e T os valores experimentais. O processo de escolha de a feito pelo computador, consistia em tornar essa igualdade a mais próxima possível, o que era feito através do cálculo de desvio quadrático médio mínimo entre R" e R'.

Os resultados dessa aproximação não foram muito satisfatórios, pois, determinado a, R" não coincide bem com R' - para energias maiores do o "gap" do CdSe, como mostra a figura 6, onde R' é a curva de luminescência por reflexão corrigida a partir da expressão $R' = R - aT_2$, onde T_2 é a curva experimental por transmissão medida simultaneamente com R.

A curva T_1 corresponde à luminescência por transmissão quando variamos a espessura da amostra de CdSe (50 mícrons neste caso) e que foi utilizada para determinarmos o coeficiente de absorção para energias mais altas do que a determinada para a curva T_2 .

A curva $E^2 e^{-R/RT}$ é paralela à curva R' e representa a função exponencial que multiplicada pelo coeficiente de absorção do material nos dá a curva de luminescência prevista pela Teoria de Shockley - van Roosbroeck e, que na figura 6 é a curva (R") que deveria coincidir com R' se a correção tivesse sido conveniente. A curva encontrada para a densidade ótica está representada como (D.O.) e é a curva que corresponde ao melhor fator a (0,23) encontrado pelo computador - para ajustar da melhor maneira possível os valores das curvas R' e R" .

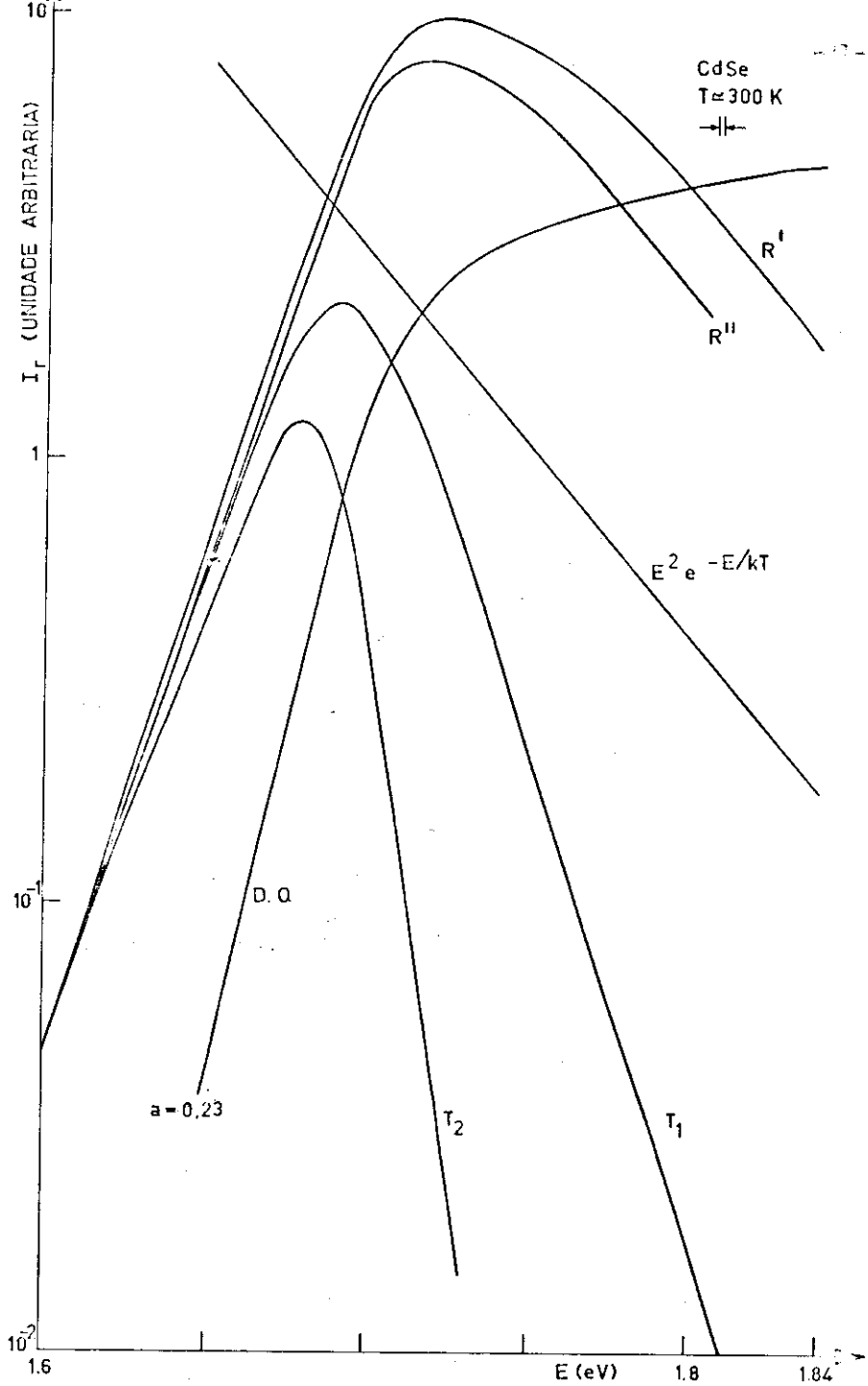
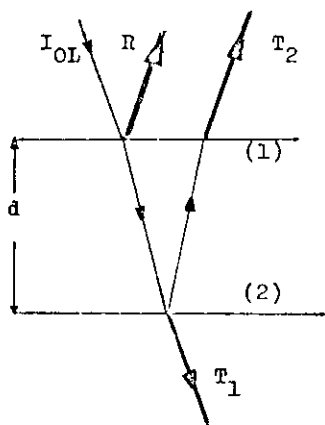


FIGURA 6

Pelo fato da aproximação não ter dado bons resultados tentamos outra aproximação, onde iremos modificar a influência da reflexão na face posterior do cristal. Consideraremos então o seguinte esquema :



Seja T_1 a luminescência por transmissão medida experimentalmente e, T_2 parte da luminescência que reflete na face (2) do cristal e retorna à face (1) onde é detectada juntamente com R , de forma que a luminescência por reflexão medida é dada por :

$$R' = R + T_2$$

Como a geometria do sistema altera o caminho a ser percorrido pela luminescência (altera a espessura), podemos dizer que :

$$T_1 = a_1 R \exp(-\alpha_v d) \quad \text{e} \quad T_2 = a_2 R \exp(-2\alpha_v d)$$

O valor $2\alpha_v d$ está aproximado, para simplificação, pois supomos que T_2 percorre o dobro do caminho de T_1 . O valor experimental que temos é T_1 e d , por isso colocamos as duas equações em termos do que pode ser medido. Ficamos então com :

$$T_2 = (a_2/a_1) T_1 \exp(-\alpha_v d)$$

Comparando esta equação com a encontrada para a aproximação que não deu resultado satisfatório podemos dizer que anteriormente fazíamos $T_2 = aT_1$ e agora o valor de a foi modificado de uma forma tal que o coeficiente de absorção do material também influi. Isto mostra, em princípio, que esta nova correção é mais completa, e que o seu resultado deve ser melhor.

De acordo com as condições impostas, $R' = R + T_2$ ou então :

$R/T_1 = R'/T_1 - T_2/T_1$ ou mais genericamente temos :

$$R'/T_1 = \exp(\alpha_v d)/a_1 + a_2/a_1 \exp(-\alpha_v d) \quad (I)$$

$$\text{Chamemos } 1/a_1 = c/2 e^k \quad e$$

$$a_2/a_1 = c/2 e^{-k}$$

Substituindo-se esses valores na expressão (I) obteremos :

$$R'/T_1 = (c/2) e^k e^{\alpha_v d} + (c/2) e^{-k} e^{-\alpha_v d} \quad \text{ou numa forma mais}$$

conveniente teremos :

$$R'/T_1 = c \cosh(\alpha_v d + K) \quad (II)$$

onde precisamos determinar as constantes c e K para obtermos o valor do coeficiente de absorção do semiconductor, uma vez que R' e T_1 são medidos experimentalmente.

Para a determinação das constantes precisamos impor certas condições, como por exemplo : Quando α_v tende a zero, isto é, o cristal não absorve luz, o que conseguimos determinar - para energias muito abaixo da energia do "gap" corresponde ao início da luminescência, tanto por reflexão como por transmissão, e nessas condições os dois espectros devem ser iguais. -

Nessas condições, R'/T_1 é praticamente constante e a equação (II) pode ser escrita sob a forma :

$$c \cosh(K) = R'/T_1 = \text{constante},$$

onde agora podemos determinar o valor de K , que será dado por :

$$K = \text{arc cosh}(R'/cT_1) \quad \text{quando } \alpha_v \rightarrow 0$$

De uma maneira mais genérica podemos então escrever a equação (II) na forma :

$$\alpha_v d + K = \text{arc cosh} (R' / cT_1)$$

mas como o valor de K , para $\alpha_v \rightarrow 0$ zero já foi calculado, teremos o seguinte resultado final :

$$\alpha_v d = \text{arc cosh} (R' / cT_1) - \text{arc cosh} ((R' / cT_1))_{\alpha_v \rightarrow 0}$$

Assim, podemos determinar a densidade ótica do semicondutor ($\alpha_v d$) fazendo-se a relação entre R' (luminescência por reflexão medida) e T_1 (luminescência por transmissão medida) a menos da constante c que ainda não foi determinada e, encontrando-se o valor de $\text{arc cosh} (R' / cT_1)$ e desse valor diminuir a constante K já determinada.

A constante c pode ser determinada com o auxílio da densidade ótica medida com um espectrofotômetro Beckmann DK-2 pois o início da absorção pode ser comparado por este outro método e, a diferença que existir entre a densidade ótica medida pelo processo descrito e o feito pelos métodos espectrofotométricos convencionais deverá dar o valor da constante c , - desde que as duas curvas de absorção assim obtidas sejam paralelas quando colocadas em escala logarítmica.

Realmente essas curvas são paralelas, o que prova a validade do método descrito. Mostramos a seguir essa concordância na figura 7, onde a densidade ótica medida pelo espectrofotômetro está em linha tracejada e em linha cheia mostramos a densidade ótica do CdSe à temperatura ambiente determinada pelo nosso método. Podemos notar que na região comum às duas curvas existe um paralelismo entre elas e está mostrado dessa forma apenas para não haver superposição, pois como estamos utilizando uma escala logarítmica, o paralelismo indica - que existe um fator constante a ser introduzido nas curvas -

que é o valor da constante c .

Como a densidade ótica medida pelo método da reabsorção da luminescência está feito a menos de fatores constantes as curvas podem ser consideradas como a mesma para a região comum entre elas (até densidades óticas de valor 2,0).

Para que a medida do coeficiente de absorção pudesse ser mais completa, isto é, para conseguirmos uma variação maior na faixa de energias usamos as duas curvas de transmissão apresentadas anteriormente na figura 5, onde a relação das espessuras das amostras utilizadas pode nos levar à ampliação mencionada, pois a amostra com menor espessura apresenta uma absorção menor, como podemos ver pela figura 8, onde em escala logaritmica, temos as curvas de luminescência por reflexão (R) e por transmissão (T_1) medidas simultaneamente, assim como a curva de transmissão (T_2) para uma amostra de 50 microns de espessura. A curva tracejada $DO(T_1)$ foi determinada usando-se apenas os valores experimentais corrigidos das curvas R e T_1 . A curva $DO(T_2)$ corresponde aos valores experimentais corrigidos de R e T_2 .

Como o coeficiente de absorção deve ser o mesmo para os dois casos, pois o material é o mesmo, a relação entre as espessuras $r = 150 / 50 = 3,0$ deve dar o fator de correção para levarmos uma das curvas até a outra e formar a densidade ótica total.

A curva representada como (o o o o o o) é a curva de luminescência por reflexão obtida a partir da Teoria de Shockley - van Roosbroeck, isto é, pelo produto da função exponencial $E^2 e^{-E/KT}$ pelo coeficiente de absorção α_v do semicondutor. Devemos notar a concordância entre essa curva de Shockley - van Roosbroeck e a curva R' que é a luminescência por reflexão corrigida (de acordo com a aproximação feita anteriormente).

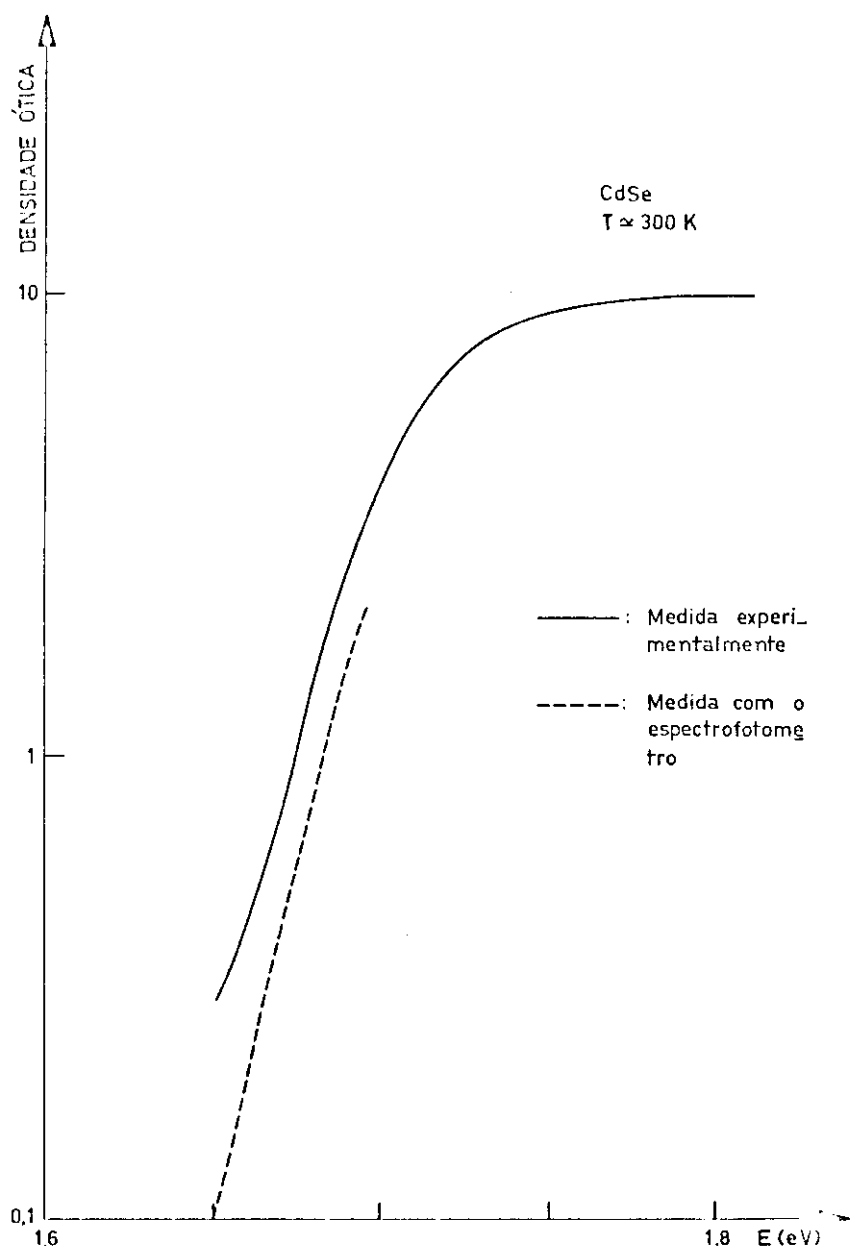


FIGURA 7

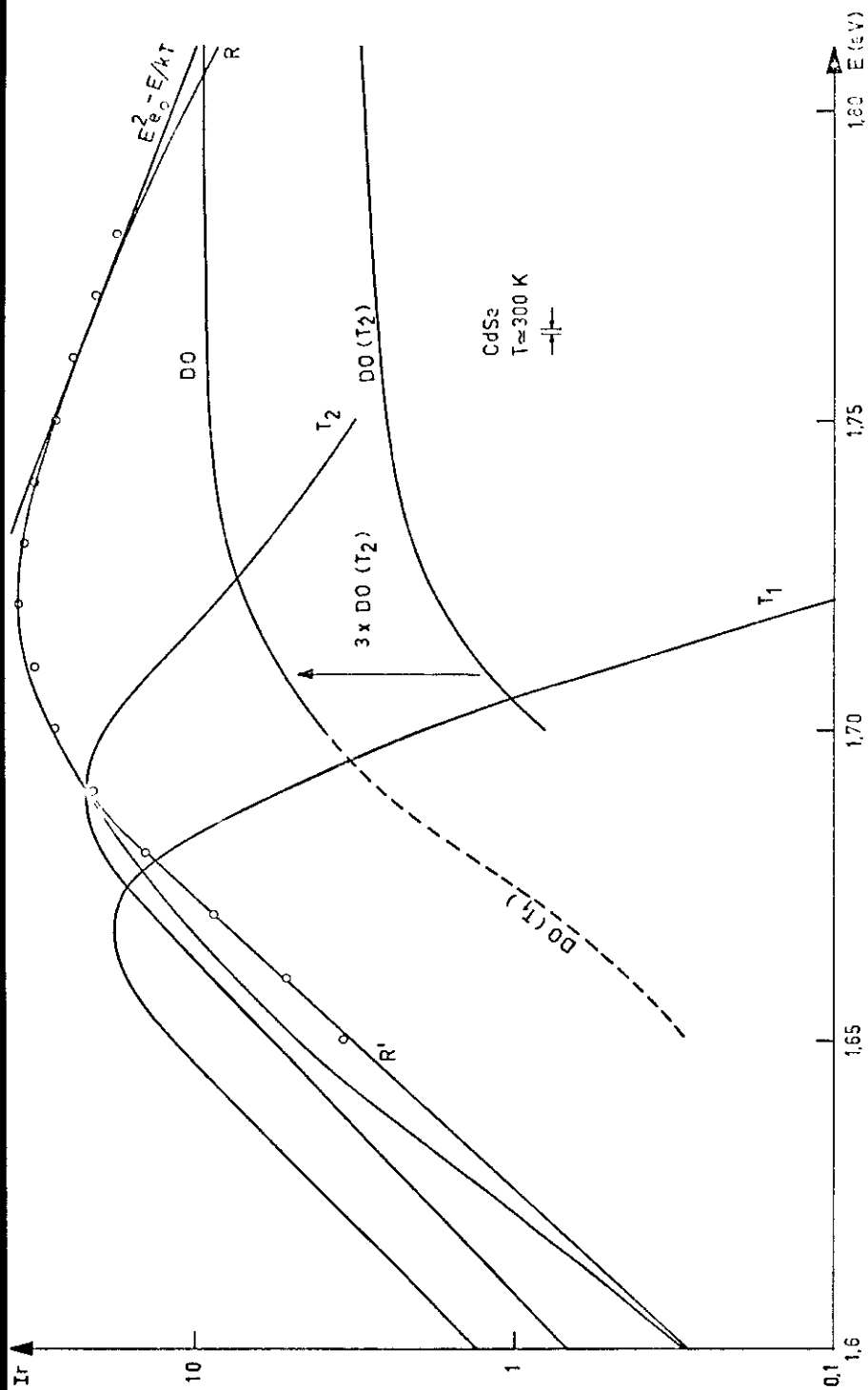


FIGURA 8

Luminescência no CdSe mostrando as mesmas curvas da figura 5.
Densidade ótica para duas temperaturas diferentes. --- curva de Shockley-van Roosbroeck.

Uma outra maneira de provarmos a validade do método proposto é obtermos o espectro de transmissão usando a curva de Shockley - van Roosbroeck determinada que coincidiu com a curva de reflexão corrigida R' , pois sabemos que :

$$T_0 = R'' \exp (- \alpha_v d)$$

Os resultados mostram mais uma vez que o coeficiente de absorção determinado satisfaz as curvas experimentais medidas, e esta última prova está na figura 9 , onde R'' é a curva obtida aplicando-se a Teoria de Shockley - van Roosbroeck , D_0 é a densidade ótica do CdSe a 300 K medida pelo método da reabsorção da luminescência e T_1 é a curva de transmissão medida experimentalmente. A curva T_0 foi determinada a partir da relação mostrada acima onde podemos notar que T_1 coincide com T_0 , provando que o coeficiente de absorção determinado é válido.

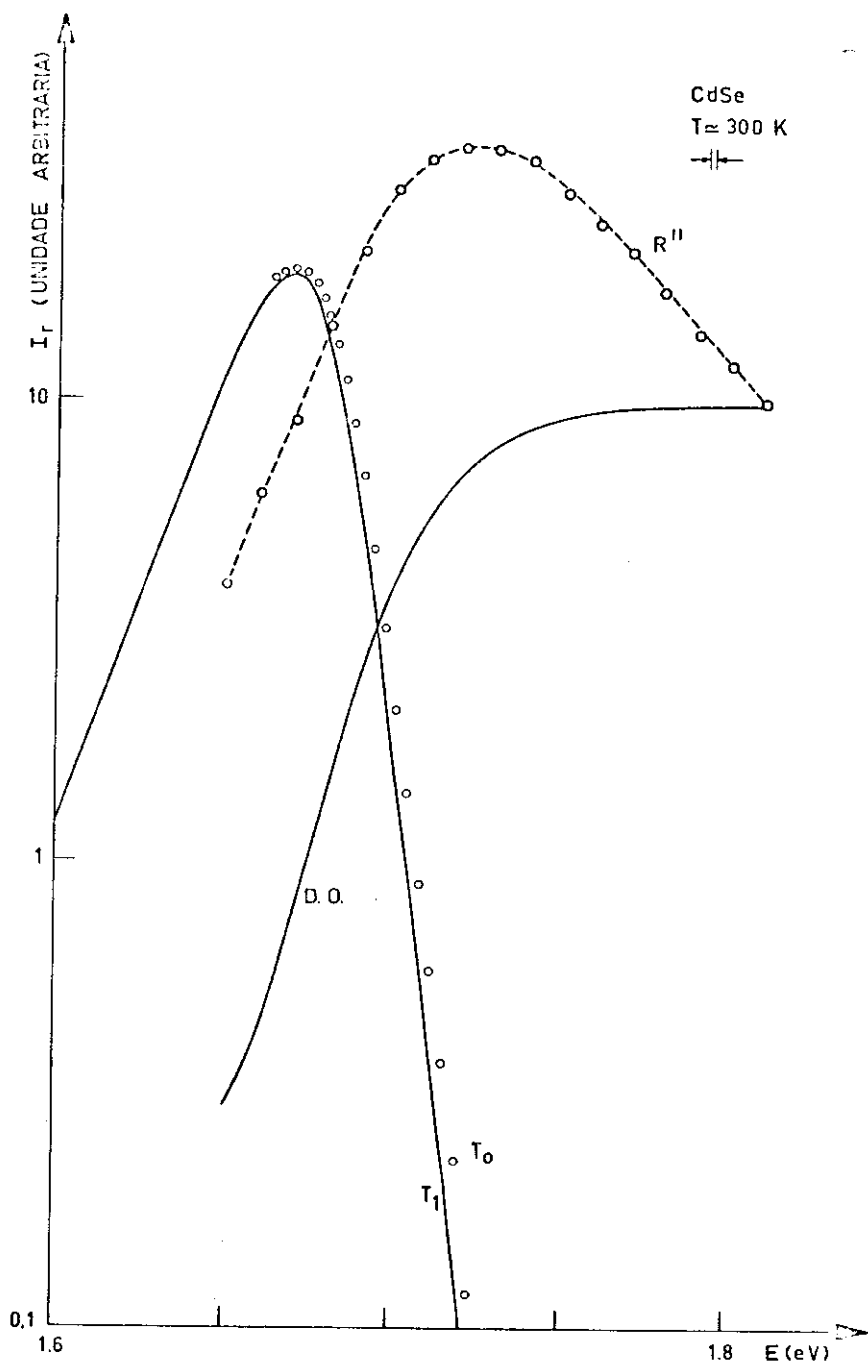


FIGURA 9

- R' Luminescência por Shockley-van Roosbroeck
- T_0 Luminescência por transmissão calculada
- T_1 Luminescência por transmissão medida
- DO Densidade ótica medida por Reabsorção

Todos os resultados encontrados mostraram que o método proposto para a determinação do coeficiente de absorção é válido e apresenta grandes vantagens em relação aos métodos espectrofotométricos conhecidos.

A maior vantagem está no fato de que podemos medir densidades óticas até pelo menos 10,0 (dez) (valor encontrado para o CdSe à temperatura ambiente) e isso é possível porque usamos como fonte de luz a luminescência produzida por um Laser, que em qualquer circunstância é muito mais intensa do que qualquer lâmpada de tungstênio que é utilizada num espectrofotômetro. Além disso, a luz do Laser pode ser concentrada numa pequena área do cristal para produzir uma luminescência intensa, ao passo que os métodos espectrofotométricos exigem que a luz deva alcançar uma área maior no cristal o que faz com que a potência da luz por unidade de área seja bem menor, provocando por isso um valor baixo na densidade ótica.

Outra vantagem importante do método é que podemos medir com grande precisão pequenas variações na densidade ótica de semicondutores puros, pois a sensibilidade do método está baseada somente na determinação da luminescência, que é um processo bastante intenso e sensível. Por esta razão podemos medir a variação do coeficiente de absorção quando variamos o nível de excitação, onde as impurezas do cristal podem contribuir de formas diferentes com relação à injeção, o que por métodos espectrofotométricos não seria possível a observação dessas variações.

O estudo da reabsorção da luminescência foi importante porque determinamos dois espectros de luminescência por reflexão por diferentes processos de excitação. Um deles foi determinado com a utilização da absorção de dois fótons, cujos resultados já foram mostrados e, o outro foi com a excitação feita com um Laser de Nitrogênio.

Qual a relação entre esses dois espectros que deveríamos encontrar ?

Podemos afirmar que a luminescência gerada pela excitação com o Laser de Nitrogênio deveria apresentar características de luminescência tipicamente gerada na superfície do cristal, isto porque o comprimento de difusão dos elétrons é da ordem de 1 a 2 microns, o que significa que existe uma reabsorção da luminescência que é desprezível comparada com a espessura da amostra (da ordem de 150 microns) e, consequentemente podemos considerá-la sem reabsorção.

Ao estudarmos a luminescência produzida por dois fótons estamos considerando que a excitação é feita no interior do cristal ("bulk") onde os processos de reabsorção não são desprezíveis, o que provoca uma diferença marcante entre estes dois tipos de excitação. Estas diferenças se tornam mais claras na região de energias mais altas do que o "gap" do material, pois existirá uma absorção da luminescência nesta região como mostra a figura 9a., onde mostramos a luminescência por reflexão medida pelos dois tipos de excitação mencionados. Está bastante clara a diferença entre os dois espectros, mostrando que a luminescência a dois fótons foi absorvida na região de energias mais altas do que o "gap" do material usado.

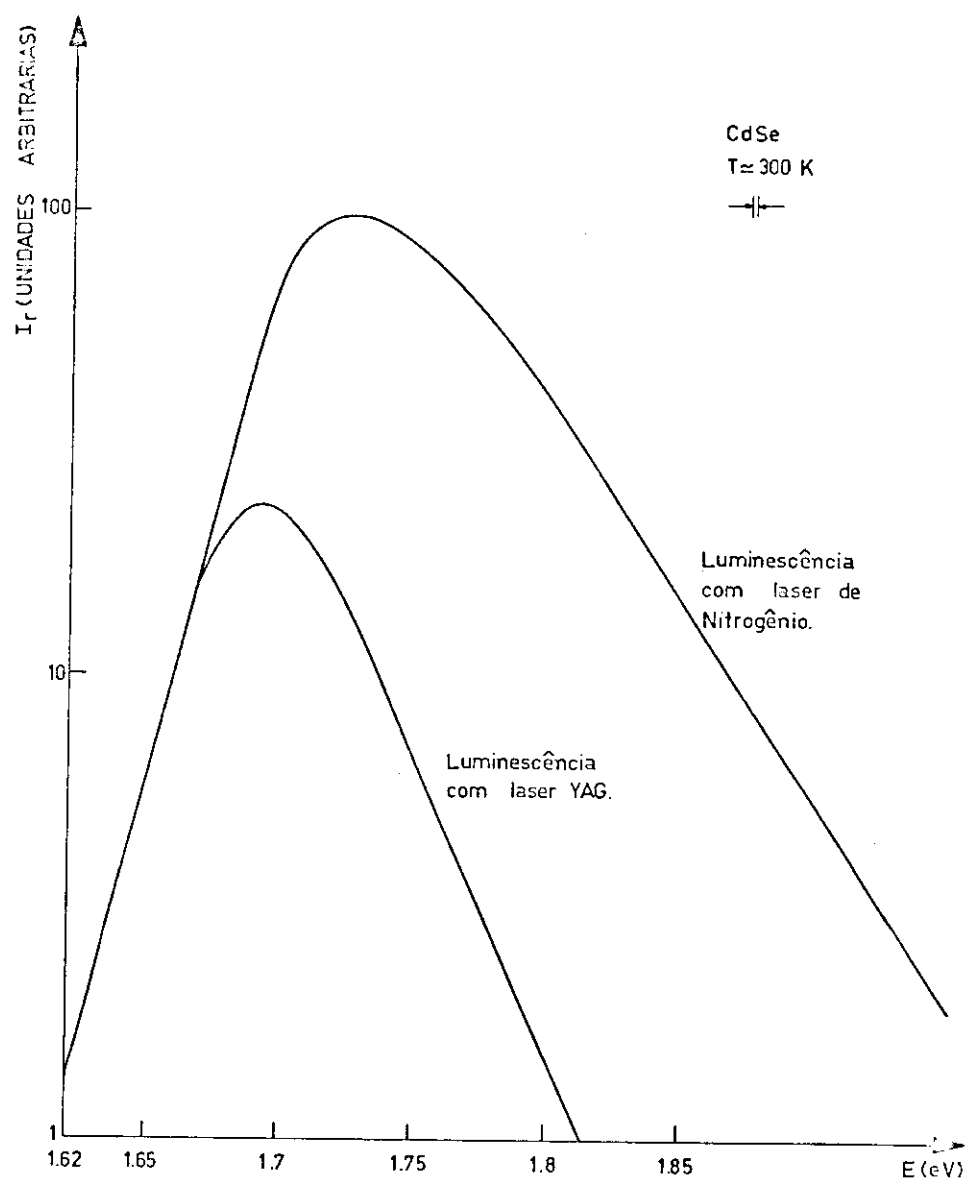


FIGURA 9A

CAPÍTULO VI - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO COM O NÍVEL DE EXCITAÇÃO

Quando consideramos um cristal puro, na verdade existem impurezas que são difíceis de serem eliminadas por completo. Se o cristal for mantido à temperatura ambiente, a absorção de luz por impurezas ou por excitons não é detectável, pois estão em níveis de energia muito próximos das bandas do semicondutor e esses níveis se tornam contínuos e se superpõem, sendo que as recombinações podem ser consideradas como diretas ou de banda a banda. À medida que o cristal vai sendo resfriado à temperaturas da ordem de 77 K, os níveis de energia devido a impurezas e a excitons começam a ficar discretos e, as recombinações ficam detectáveis nos espectros de luminescência. Além disso, a largura dos espectros vai diminuindo, pois é função da temperatura¹. Ao estudarmos a absorção de luz por um material qualquer, supostamente puro, é possível que existam modificações na sua forma dependendo do nível de excitação aplicado^{1,6}.

Queremos estudar particularmente o coeficiente de absorção na região de impurezas e excitons e, para isso usaremos o método já descrito anteriormente, ou seja, medimos os espectros de luminescência por transmissão e reflexão, empregando uma fonte de luz que seja altamente absorvida pelo cristal (CdSe). Esse método tem a grande vantagem de medir densidades óticas mais elevadas (da ordem de 10,0) e também tem a possibilidade de iluminarmos uma pequena área da superfície do cristal com uma energia muito alta, o que não conseguiríamos pelos métodos espectrofotométricos.

Ao aumentarmos o nível de excitação, estamos aumentando o número de elétrons que podem se dirigir para a banda de condução do semicondutor e que podem se recombinar por diferentes processos. Essas interações podem ser funções não line

ares do aumento do nível de excitação e podem provocar variações no coeficiente de absorção do material. Em certos casos é possível que uma quantidade muito grande de elétrons provoque uma saturação nessa interação, fazendo com que as impurezas não mais modifiquem o coeficiente de absorção. Esse tipo de estudo é realizado por V.S. Bagaev e L.I. Paduchikh¹⁶ e que será interpretado com o auxílio de outro trabalho¹⁷. Esse trabalho¹⁶ consta do estudo da fotoluminescência do GaAs sob forte excitação e a propagação da radiação produzida através do semicondutor. O material, considerado puro, tinha uma concentração de impurezas de $1,3 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ e uma mobilidade de $6,500 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ na temperatura ambiente. A descrição detalhada deste trabalho está anexada no apêndice I, mas faremos um comentário crítico dos resultados por eles obtidos.

As curvas de transmissão apresentadas não tem pontos suficientes para podermos interpretar como sendo válida a variação na forma da curva, pois exatamente na região do espectro onde deveriam aparecer modificações provocadas pelo aumento do nível de excitação não existem dados experimentais suficientes que comprovem qualquer modificação na luminescência medida. Embora estejamos interessados na medida da variação do coeficiente de absorção, este trabalho¹⁶ não realizou experiência nesse sentido, mas consta basicamente de medidas de tempo de retardo. Segundo as próprias palavras dos autores " Como a contribuição da absorção das impurezas está limitada pela quantidade e pelo grau de preenchimento dos centros de impurezas, para certo nível de excitação ótica, aparece uma saturação da absorção de impurezas e, qualquer processo envolvendo excesso de fótons atravessará o cristal com um tempo de retardo significativamente menor ". Mesmo assim, as medidas efetuadas parecem se referir a todo o espectro de luminescência integrado, como se todo ele sofresse modificação, o que não é válido, segundo nossos resultados, pois o coeficiente de absorção só se modifica na região característica das impurezas ou de ex-

citons, isto é, para energias mais baixas do que o "gap" do material considerado. Além disso, não está claro em qual região da luminescência foi medido o tempo de retardo provocado pelo excesso de fótons que atravessam o cristal, pois sabemos que a resolução em tempo da luminescência deve se modificar dependendo da região do espectro em que é medida. Pelos resultados obtidos não nos foi possível saber se o coeficiente de absorção aumentava ou diminuía com o nível de excitação, mas apenas que ele variava.

Para podermos comprovar esses fatos fizemos as medidas do coeficiente de absorção do CdSe à temperatura de 77 K, usando como fonte de excitação um Laser de Argônio com controle de variação de potência. O cristal estava mergulhado no nitrogênio líquido dentro de um "dewar", onde medimos os espectros de luminescência por reflexão e por transmissão. Os resultados encontrados estão mostrados na figura 10, onde R_{10} e T_{10} , R_{200} e T_{200} são os espectros de reflexão e transmissão onde a potência do Laser era de 10 e 200 mW, respectivamente. As curvas tracejadas são as curvas de transmissão para as duas potências utilizadas, onde fizemos uma redução das mesmas para que pudessem ser comparadas com as curvas de reflexão. Essa redução consistiu em fazermos a concordância dos espectros de transmissão para a região de energias mais altas, isto é, em torno de $6.900 \text{ \AA}$.

Podemos notar claramente que as curvas de transmissão para níveis de excitação diferentes apresentam diferenças na região próxima a $7.000 \text{ \AA}$ e é essa diferença que provoca a variação do coeficiente de absorção do CdSe, pois as curvas de reflexão são praticamente paralelas. A pequena variação na posição do pico é devida a uma ligeira variação na temperatura da amostra.

O nível de excitação aplicado no cristal variou entre 10 e 200 mW. Pelo fato da luminescência ser muito intensa utilizamos uma largura de fenda da ordem de 5 microns, que se manteve inalterada para todas as medidas efetuadas, o que é con

veniente para compararmos os espectros obtidos.

O cálculo do coeficiente de absorção foi feito apenas na região características das impurezas ou de excitons, isto porque é a região considerada de interesse, visto que para outras regiões da luminescência não existe variação na forma dos espectros como estão mostrados na figura 10. O método utilizado para a determinação do coeficiente de absorção foi o mesmo anteriormente descrito, pois acreditamos que seja o único que nos permite observar tal fenômeno sob altos níveis de excitação. Devemos ressaltar que para este caso não precisamos introduzir correções nos espectros de reflexão.

Os resultados encontrados nos mostram que o coeficiente de absorção aumenta com o aumento da intensidade do nível de excitação apenas na região de energias mais baixas do que o "gap" do cristal (impurezas ou excitons) e que para energias próximas e acima do "gap" não aparece nenhuma modificação, ficando independente do nível de excitação.

Esses resultados estão mostrados na figura 11, onde as curvas α_{10} e α_{200} representam os valores do coeficiente de absorção para a potência do Laser de 10 e 200 mW, respectivamente. Podemos notar que a partir de 1,79 eV as duas curvas coincidem, provando que a variação do coeficiente de absorção só ocorre para energias abaixo da energia do "gap" do cristal.

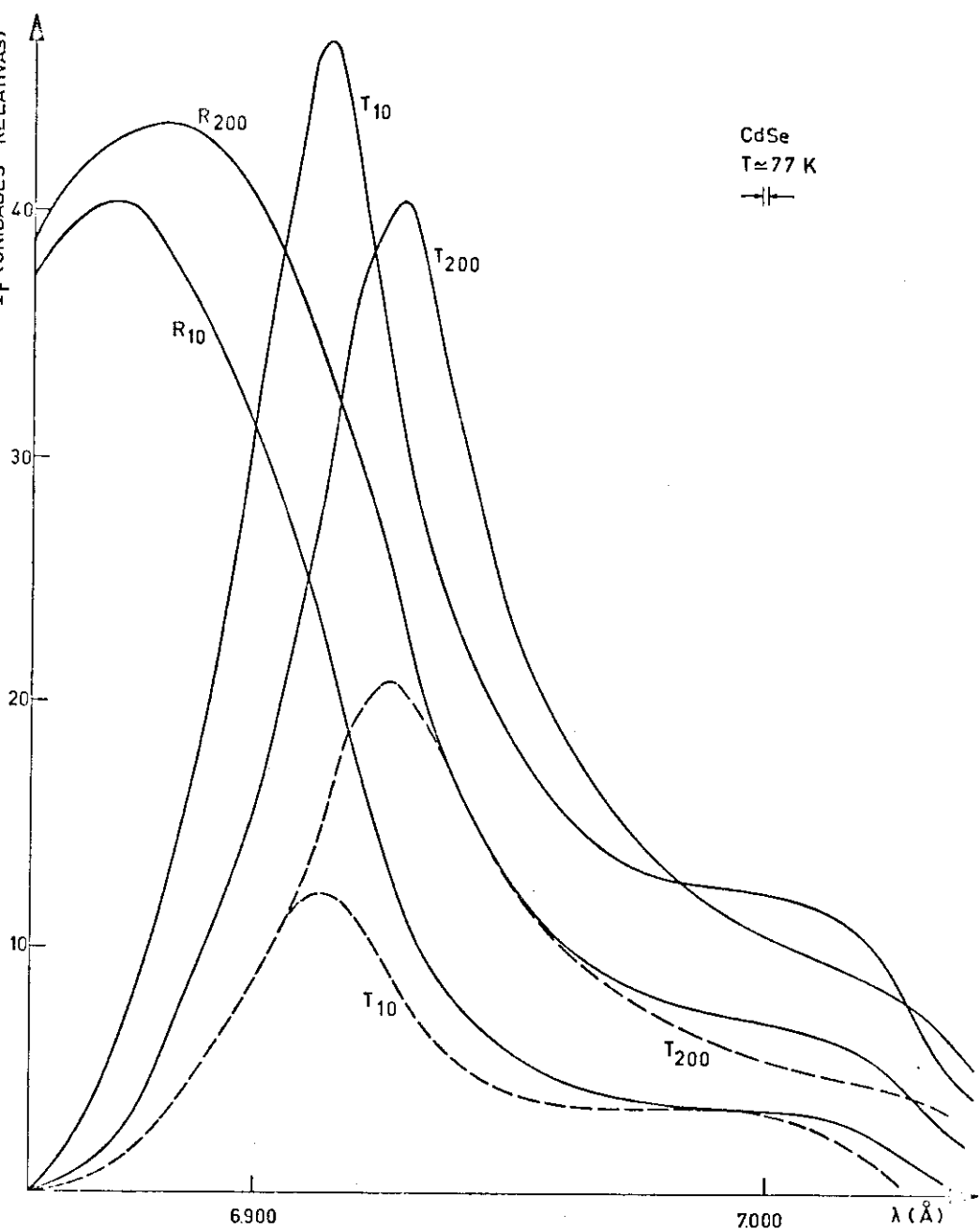


FIGURA 10

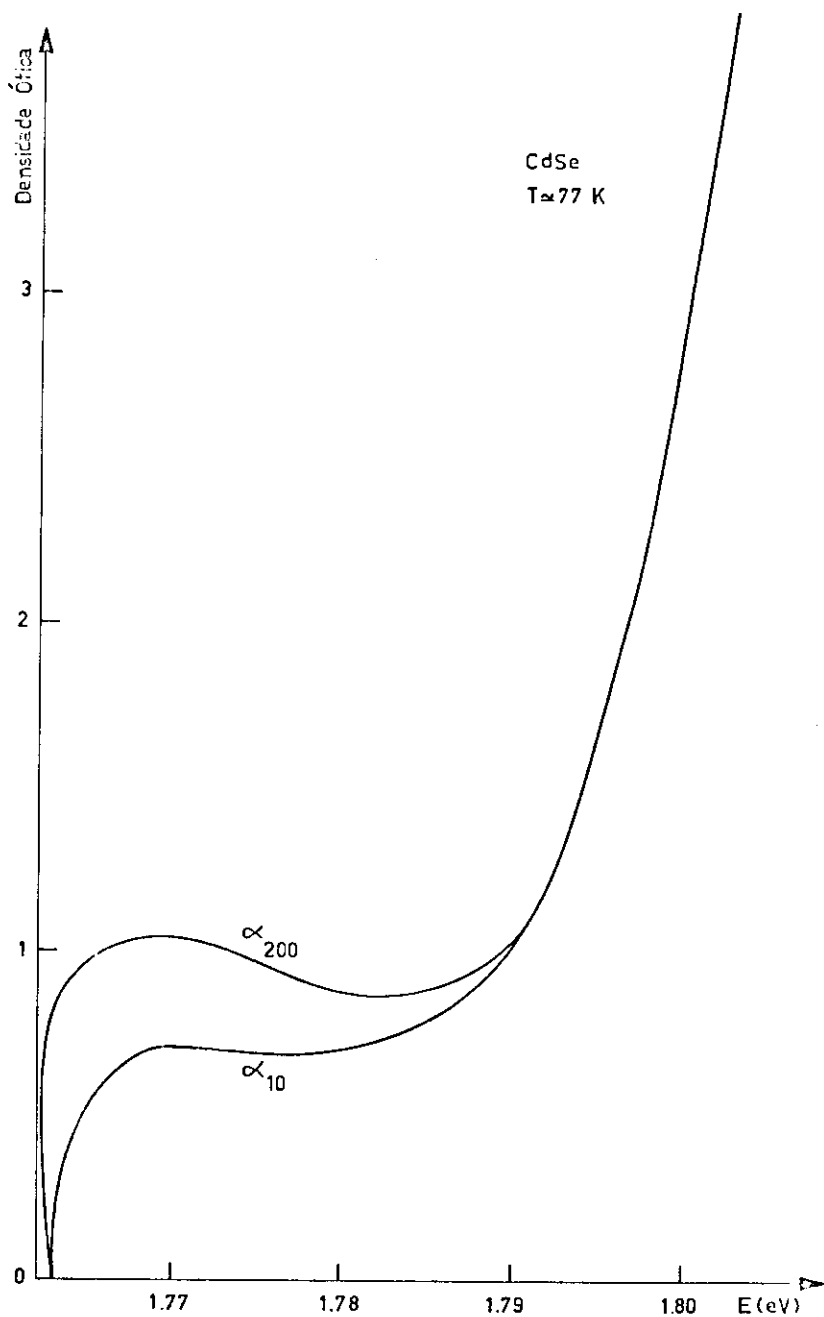


Fig: 11

Densidade ótica do CdSe à 77°K variando-se a potência de um Laser de Argônio (5.145 Å) para 10 e 200 mW.

Ao aumentarmos o nível de excitação estamos provocando uma população maior de elétrons na banda de condução do semicondutor e, esses elétrons são os responsáveis por qualquer variação no coeficiente de absorção, pois é a única partícula que teve sua concentração alterada.

Como a variação do coeficiente de absorção só ocorre na região de energias mais baixas do que o "gap" do material, podemos dizer que provavelmente as impurezas ou os excitons, mediante a absorção assistida pela captura de elétrons provenientes da banda de condução, seriam os responsáveis pelo aparecimento do pico de luminescência nessa região. Exatamente a forma desse pico é que se altera com a variação da intensidade do nível de excitação, provocando o fenômeno observado.

Se o material apresentar uma certa concentração de impurezas e, mais especificamente doadores e sabendo-se que o coeficiente de absorção aumentou (resultados experimentais) significa que houve a formação de um complexo exciton-doador neutro que tem uma grande seção de choque para absorção^{18 e 19}, sendo que o exciton se ligou ao doador que capturou um elétron da banda de condução.

O aumento da intensidade do nível de excitação facilita a absorção pelo fato de aumentarmos a concentração desses complexos.

Se a concentração das impurezas for considerada desprezível, o aumento do coeficiente de absorção fica explicado pelo fato de formarmos um complexo exciton-elétron²⁰, sendo que a probabilidade de captura de um elétron pelo exciton aumenta com o aumento da intensidade da fonte excitadora.

Todos os dados experimentais desta parte foram obtidos à temperatura de 77 K e, os picos devidos aos excitons ou impurezas não ficam bem determinados, fazendo com que qualquer interpretação dada ao efeito não seja totalmente definitiva.

Para tanto é necessário trabalharmos à temperaturas mais baixas, sendo esta a próxima etapa de trabalho a ser desenvolvida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.M.Sze , " Physics of Semiconductors Devices" (Wiley International Edition,1969) cap. 2 p. 33 e cap. 12 p. 628 .
2. J.I. Pankove," Optical Processes in Semiconductors" (Prentice.-Hall,Inc., 1971) cap. 2 p. 27 ; cap 6 p. 103 ; cap 6 p. 127
3. B.Segall and D.I.F. Marple, "Physics and Chemistry of II-VI Compounds " (John Wiley & Sons,INC. 1967) cap 7 p. 319.
4. C.H. Henry and K. Nassau,"Proceedings of the International Conference on Luminescência (Ferd Williams 1970) Session D p. 299
5. J.S. Blakemore "Semiconductor Statistics " (Pergamon Press, 1962) cap 4 p. 180.
6. Amnon Yariv " Quantum Electronics " (John Wiley & Sons,INC, 1967) cap. 21 p. 356.
7. A.J. Dekker " Solid State Physics " (Prentice Hall, Inc.)
8. C. Kittel " Solid State Physics " (John Wiley & Sons - 3ª ed. 1966)
9. Aram Mooradian and H.Y. Fan,Phys. Rev. 148,373(1966)
10. E.I. Rashba and G.E. Gurgenshvili,Soviet Physics-Solid State, 4 , 759 (1962).
11. W. van Roosbroeck and W. Shockley, Phys. Rev. 94 , 1 (1954).
12. J.R. Haynes, Phys. Rev.,93, 1866 (1955).
13. Manuel Cardona and Gunther Harbeke, Phys. Rev. 137 A 1467 (1965).
14. R.C.C. Leite , Jagdeep Shah and A.E. DiTiovanni , Phys. Rev. 40 , 3305 (1969).
15. J.C. Sarace, R.H.Kaiser, J.M. Whelan and R.C.C. Leite, Phys. Rev. 137 (1965)
16. V.S. Bagaev and L.I. Paduchikh, Soviet Physics - Solid State , 11 , 2676(1970).

17. M.D.Sturge, Phys.Rev. 127 , 768 (1962).
18. C.H. Henry and K. Nassau , Phys. Rev. B 1, 1628 ((1970).
19. Frank Stern, " Advances in Research and Applications" (Academic Press, 1963) parte V,p. 375, vol. 15 .
20. Dietrich W. Langer , "Proceedings of the International Conference on Semiconductors ", Varsóvia 1972 - a ser publicado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS :-

Apresentamos aqui algumas sugestões para possíveis trabalhos a serem desenvolvidos com a experiência alcançada com a realização deste trabalho.

1. Efetuar as medidas da variação do coeficiente de absorção à baixas temperaturas (já está sendo realizado no momento) para podermos caracterizar linhas devido a excitons.
2. Realizar a resolução em tempo da luminescência na região de variação do coeficiente de absorção para medirmos o tempo de vida dos estados¹⁶.
3. Variar a concentração de impurezas do CdSe para verificarmos a influência das impurezas na variação do coeficiente de absorção.