

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida pela aluna Maria José Santos Pompeu Brasil e aprovada pela Comissão julgadora com grau A.

23/07/85  
Paulo Motisuke

"CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLICRISTALINOS DE CdSe  
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA"

Maria José Santos Pompeu Brasil

Orientador : Paulo Motisuke

Tese apresentada ao Instituto de  
Física "Gleb Wataghin", Universi  
dade Estadual de Campinas, para  
obtenção do título de Mestre em  
Física

CAMPINAS - SÃO PAULO

1985

Agradeço ao meu orientador, Paulo, aos integrantes do Grupo de Células Fotoeletroquímicas, e a todos amigos que me deram força para completar esse trabalho.

Este trabalho foi financiado pela FAPESP, FINEP e CNPq.

## RESUMO

Fizemos um estudo de caracterização de filmes policristalinos de CdSe através da espectroscopia de fotoluminescência, da análise por difração de raios-X, das curvas IxV, e da eficiência de conversão solar de células feitas com esses filmes. Observamos que todos estes dados experimentais são fortemente dependentes da temperatura de recozimento dos filmes de CdSe, e determinamos um valor ótimo desta temperatura em torno de 650°C.

Antes do tratamento térmico, os filmes basicamente não apresentam sinal de fotoluminescência, mas o espectro de amostras recozidas apresentam estruturas finas na região excitônica que podem ser comparadas qualitativamente com as características de amostras monocristalinas. O recozimento também mostrou-se responsável por uma mudança de fase cristalina, um aumento no tamanho dos grãos que compõe o filme, e uma melhora substancial na eficiência da célula.

Medidas de fotoluminescência entre 2 e 300 K, revelaram duas bandas de emissão infravermelha bastante largas e intensas. A forma, a meia - largura e a intensidade integrada de uma destas bandas foram bastantes bem descritas por um modelo de coordenadas de configuração para centros profundos. Baseados nos resultados obtidos propomos algumas hipóteses sobre a origem destas bandas e a sua correlação com a eficiência das células feitas com estes filmes policristalinos de CdSe.

## ÍNDICE

I	-	INTRODUÇÃO .....	1
II	-	TEORIA .....	3
		II.1 - Células Solares Fotoeletroquímicas .....	3
		II.2 - Transições Radiativas .....	7
		II.3 - Recombinação de Centros bem-localizados em Cristais .....	14
		II.3.1 - Teoria Geral da Função da Forma da Banda de Emissão .....	14
		II.3.2 - Modo de Vibração Linear .....	25
		II.3.3 - Aproximação Semi-Clássica .....	29
		II.3.4 - Transições Não-radiativas .....	32
III	-	PARTE EXPERIMENTAL .....	35
		III.1 - Fabricação das Amostras .....	35
		III.2 - Montagem Experimental .....	36
		III.3 - Caracterização das Amostras .....	38
		III.4 - Resultados de Fotoluminescência .....	44
IV	-	ANÁLISE DOS DADOS .....	52
V	-	CONCLUSÃO .....	58
VI	-	REFERÊNCIAS .....	63
VII	-	APÊNDICE: PROGRAMAS DE AJUSTE .....	65

## CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

O estudo de filmes finos policristalinos de semicondutores para aplicação em células fotoeletroquímicas vem recebendo uma atenção considerável nos últimos anos <sup>(1, 2)</sup>. Esse interesse é justificado pelo fato destas células serem consideradas uma opção econômica de conversão direta da energia solar em elétrica, devido à simplicidade e baixo custo de sua fabricação, aliados a eficiências razoáveis de 7 a 8 % <sup>(3)</sup>. No nosso caso temos trabalhado com filmes policristalinos de CdSe, um material bastante promissor para este tipo de aplicação, pois sua energia de "gap" ( $E_g \approx 1,74$  eV a 300 K) está num intervalo ótimo para a absorção da radiação solar.

A otimização da eficiência desta célula depende da compreensão do seu processo de funcionamento, que está diretamente relacionado com as propriedades eletro-ópticas do semicondutor empregado. Fica assim justificado o objetivo deste trabalho, que é a caracterização de filmes policristalinos de CdSe empregando a espectroscopia de fotoluminescência, técnica bastante usada na análise de semicondutores, que apresenta a vantagem de ser não-destrutiva.

Medidas de fotoluminescência a baixas temperaturas dos filmes policristalinos de CdSe revelaram linhas relacionadadas a excitons e impurezas rasas, o que nos permitiu estabelecer a existência de um razoável grau de cristalinidade em nossas amostras, a qual é confirmada pela análise de raio-X.

Observamos também a presença de duas bandas de

emissão bastante largas e intensas no infravermelho próximo. Realizamos um estudo detalhado desta bandas características, através da análise dos espectros de fotoluminescência a temperaturas variando entre 2 e 300 K. A forma, a meia largura e a intensidade integrada de uma destas bandas puderam ser bem descritas através de um modelo de coordenadas de configuração para centros de recombinação bem localizados.

Investigamos as variações no espectro de fotoluminescência de amostras de CdSe submetidas a diferentes temperaturas de recozimento e tentamos relacionar estas variações com a eficiência das células feitas a partir destes filmes.

No Capítulo II apresentamos um resumo teórico dos assuntos envolvidos neste trabalho, quais sejam: (i) o funcionamento básico de uma célula solar fotoeletroquímica e um modelo para a junção semicondutor-eletrólito; (ii) uma análise da técnica de fotoluminescência e dos processos de recombinação radiativa em semicondutores; (iii) um modelo, baseado em coordenadas de configuração, para a recombinação de centros bem localizados em cristais.

Apresentamos no Capítulo III detalhes experimentais da preparação das amostras e das medidas para a sua caracterização. Finalizamos este trabalho com uma análise dos dados experimentais, uma interpretação dos resultados obtidos e uma discussão das questões em aberto.

## CAPÍTULO II

## TEORIA

II.1 - Células Solares Fotoeletroquímicas

A célula solar fotoeletroquímica pode ser vista como uma bateria que funciona quando um de seus eletrodos é iluminado. Ela é basicamente formada por um eletrodo semicondutor, um contraeletrodo, em geral metálico, e uma solução que serve de eletrólito (figura 01). Uma das faces do eletrodo semicondutor é iluminada e fica em contato com o eletrólito, a outra é isolada da solução e conectada ao contraeletrodo através de uma carga.

Vamos primeiro analisar a interface semicondutor-eletrólito<sup>(4)</sup>. O eletrólito, na sua versão mais simples é uma solução aquosa contendo um par redox. O par redox consiste de íons em diferentes estados de oxidação que podem ser transformados de seu estado reduzido (Red) para seu estado oxidado (Ox) por uma simples transferência de elétrons, ou seja:



O potencial eletroquímico dos elétrons no eletrólito é representado pelo potencial redox, usualmente medido em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (NHE), que corresponde a -4,73 eV se tomamos como referência o nível do vácuo.

Vamos considerar a junção entre um semicondutor ti

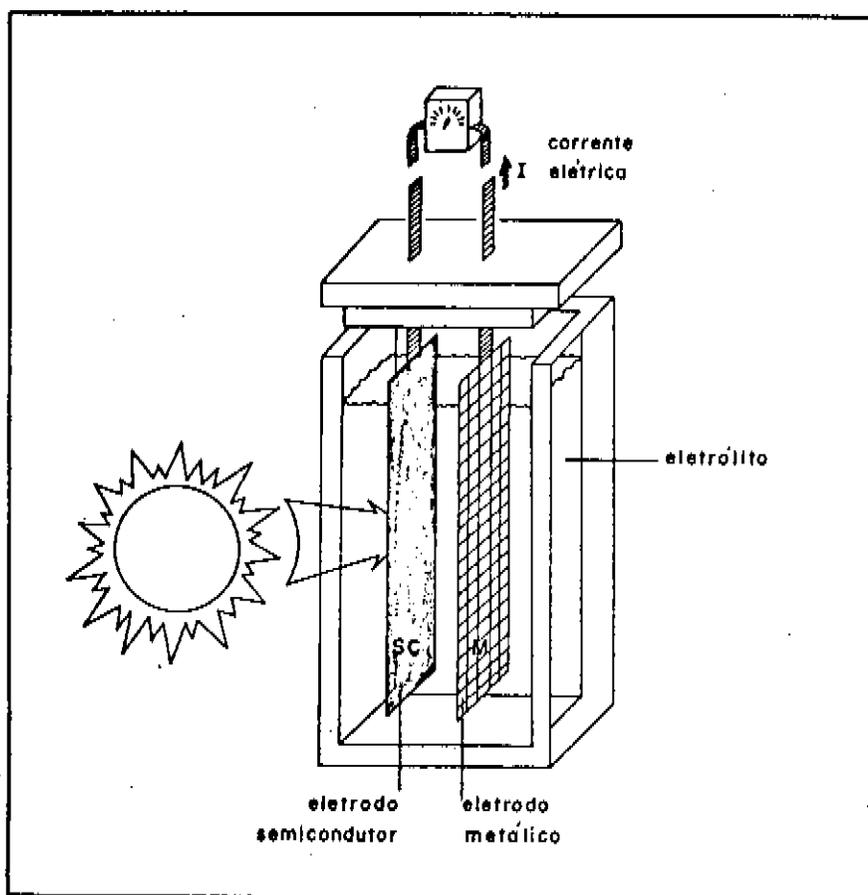


Figura 01 - Diagrama esquematizado de uma célula solar fotoeletroquímica de junção tipo líquido-semicondutor. A célula consiste basicamente de um eletrodo semicondutor, um eletrodo metálico e de uma solução servindo de eletrólito.

po - n e uma solução contendo um par redox como ilustrado na figura 02. Quando é feito o contato entre o semicondutor e a solução, o equilíbrio eletrostático deve ser atingido, de modo que o potencial redox deve se igualar ao nível de Fermi do semicondutor, que corresponde ao potencial eletroquímico dos elétrons em sólidos. Isto ocorre através da transferência de carga entre o líquido e o sólido. No caso ilustrado na figura 02, onde o nível de Fermi do semicondutor está situado acima do potencial redox, aparecerá um fluxo de elétrons do semi

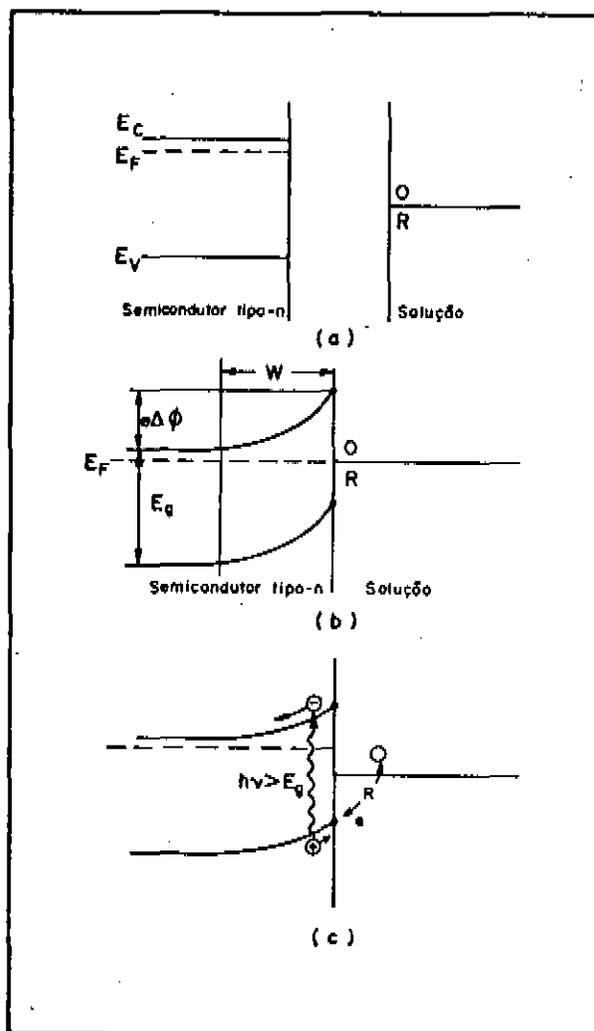


Figura 02 - Representação da formação da junção entre um semicondutor tipo-n e uma solução contendo um par redox O/R. (a) Antes do contato, no escuro. (b) Depois do contato no escuro, em equilíbrio eletrostático. (c) Sob a incidência de radiação.  $E_V$ ,  $E_C$ ,  $E_F$  e O/R, representam as energias relativas à banda de valência, à banda de condução, ao nível de Fermi e ao nível redox, respectivamente.  $W$  é a largura da região de depleção, e  $\Delta\phi$  o potencial da superfície em relação ao interior do semicondutor ("bulk").

condutor para a solução, de modo que o semicondutor ficará carregado positivamente em relação ao eletrólito com as cargas distribuídas numa região próxima da interface denominada re

gião de depleção.

Podemos considerar que a junção semicondutor-eletrólito se comporta de maneira semelhante a uma barreira Schottky (semicondutor-metal), e aplicar aqui as equações deduzidas para este caso conhecido, bastando substituir a energia de Fermi do metal pelo potencial redox do eletrólito. Portanto, a largura da região de depleção deve poder ser escrita como (semicondutor tipo-n) <sup>(5)</sup>:

$$W = \left[ \frac{2K\epsilon_s}{e^2 N_d} \left( \frac{e\Delta\phi}{KT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (01)$$

onde  $\epsilon_s$  é a permissividade que caracteriza o semicondutor,  $\Delta\phi$  é o potencial da superfície em relação ao interior do semicondutor ("bulk") e  $N_d$  é a densidade de doadores não compensados. Figura 02.

Da distribuição de cargas na região de depleção resulta o aparecimento de um campo elétrico, representado por um entortamento para cima das bandas de energia do semicondutor. Assim, um elétron livre nesta região deverá se mover em direção ao interior do semicondutor; e um buraco livre, em direção à interface, acionado pelo campo elétrico ali formado.

Podemos agora analisar o funcionamento de uma célula fotoeletroquímica feita a partir de uma junção como a descrita pela figura 02. Quando iluminamos o semicondutor com fótons de energia  $h\nu > E_g$ , excitamos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os portadores de carga fotogerados são separados pelo campo elétrico da região de depleção antes de se recombinarem. Numa célula com semicondutor tipo-n, os buracos se movem para a interface semicondutor-eletrólito, oxidando o membro reduzido do par redox; os elétrons se movem pa

ra o interior do semicondutor, passando pelo circuito externo com realização de trabalho chegando até o contraeletrodo onde reduzem o membro oxidado do par redox.

Atuam como centros de recombinação dos portadores foto gerados, os níveis de energia no interior da banda proibida ("gap"), relacionados a impurezas e defeitos no semicondutor empregado nestas células. A presença destes centros de recombinação deve significar portanto uma diminuição na eficiência do processo de separação dos portadores de carga foto gerados pelo campo elétrico na região de depleção, prejudicando o funcionamento da célula fotoeletroquímica.

Uma das vantagens das células fotoeletroquímicas, relativamente a outros tipos de células solares, é que a solução usada como eletrólito preenche as irregularidades da superfície do semicondutor, formando uma boa junção, independente da orientação dos cristais. Consequentemente torna-se possível conceber células fotoeletroquímicas feitas de materiais policristalinos com grãos orientados aleatoriamente num filme eletrodepositado ou pintado sobre um substrato conveniente, o que envolve óbvias vantagens tecnológicas.

## II.2 - Transições Radiativas

Vamos considerar um semicondutor em condições de equilíbrio. Se de alguma forma excitarmos um elétron do estado que ele ocupa em condições de equilíbrio para um estado de maior energia, ele tenderá a decair para estados vazios de menor energia. Neste decaimento, a diferença em energia dos dois estados, ou parte dela, poderá ser emitida na forma de radiação eletromagnética<sup>(6)</sup>. Geralmente esta excitação é feita pe

la absorção de fótons, injeção de corrente elétrica, incidência de um feixe de elétrons, entre outros.

Chamamos de fotoluminescência à recombinação radiativa de portadores de carga excitados por absorção de fótons. A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica não-destrutiva largamente empregada na análise de materiais semicondutores.

Para estudarmos a recombinação radiativa, partimos da condição de não-equilíbrio com portadores livres ocupando estados da banda, como ilustra a figura 03, ou seja, elétrons livres na banda de condução e buracos livres na banda de valência.

A interação coulombiana entre esses elétrons e buracos livres pode resultar na formação de pares de elétron-buracos conhecidos como excitons. A energia deste estado ligado será naturalmente menor do que a energia correspondente ao elétron e o buraco livres, respectivamente na banda de condução e na banda de valência. Esta diferença em energia corresponde à energia de ligação do exciton livre, que num modelo hidrogênico simples pode ser escrita como <sup>(7)</sup>:

$$Ex_n = \frac{\mu e^4}{2h^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (02)$$

onde  $\mu$  é massa reduzida do par ( $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_b^{-1}$ ), sendo  $m_e$  a massa efetiva do elétron e  $m_b$ , a massa efetiva do buraco; e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor.

Em materiais de gap direto, para os quais o momento é conservado em transições radiativas simples, a energia do fóton emitido na recombinação de um exciton livre é

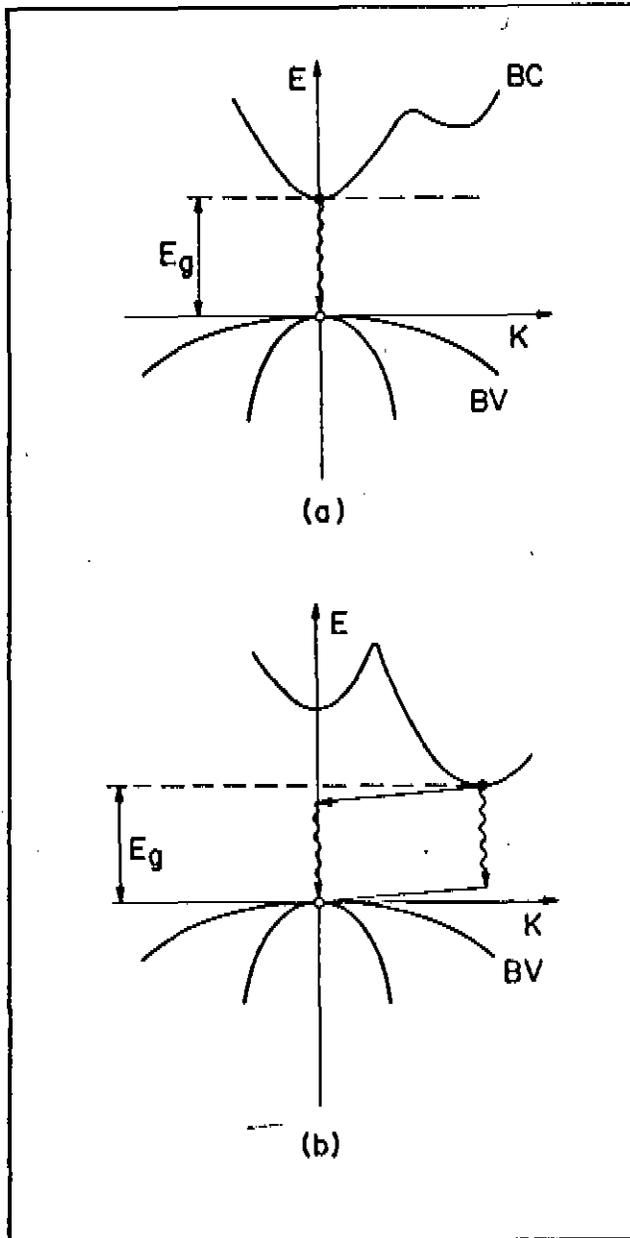


Figura 03 - Diagrama energia x momento para (a) um semicondutor de gap direto, e (b) um semicondutor de gap indireto, com portadores de carga excitados (elétrons na banda de condução BC, e buracos na banda de valência BV). No diagrama também estão esquematizadas as recombinações radiativas mais prováveis dos portadores excitados, envolvendo a emissão de fótons ( $\rightsquigarrow$ ) e fonons ( $\longrightarrow$ ).

dada por:

$$h\nu_n = E_g - E_{x_n} \quad (03)$$

onde  $E_g$  é a energia do gap.

Isto corresponde a uma série de linhas para diferentes valores do número quântico  $n$ . Mas a intensidade destas linhas diminui rapidamente com  $n$ , e em geral apenas aquela correspondente a  $n = 1$  pode ser identificada.

Para que a conservação do momento seja satisfeita em materiais de gap indireto, a recombinação do exciton livre deve ser acompanhada da emissão ou absorção de um fonon, portanto:

$$h\nu_{n,m} = E_g - E_{x_n} \pm m(\hbar\omega) \quad (04)$$

onde  $\hbar\omega$  é a energia do fonon envolvido.

Na verdade transições envolvendo fonons também são possíveis em materiais de gap direto, mas envolvem probabilidades relativamente menores.

Apesar do exciton representar um estado de menor energia para pares elétron-buraco, uma fração dos elétrons e buracos excitados em geral permanece na forma de portadores livres. Isto é verdade principalmente para altas temperaturas ( $KT > E_x$ ), onde a dissociação térmica do exciton é bastante provável, e também para materiais menos puros, ou cristais menos perfeitos, nos quais os campos locais tendem a quebrar a ligação dos excitons. Nestas condições, a recombinação banda a banda, correspondente à recombinação de portadores livres com a emissão de fótons de energia  $h\nu \sim E_g$ , será relativamente

importante. O caso de recombinação indireta, através da emissão de fonons, pode ser analisada de maneira análoga ao procedimento adotado com excitons. Ver figura 03.

A presença de impurezas ou defeitos na rede em materiais semicondutores implica no aparecimento de novos estados no interior do gap, e portanto em novos caminhos para a recombinação radiativa dos portadores excitados. As principais transições observadas estão esquematizadas na figura 04.

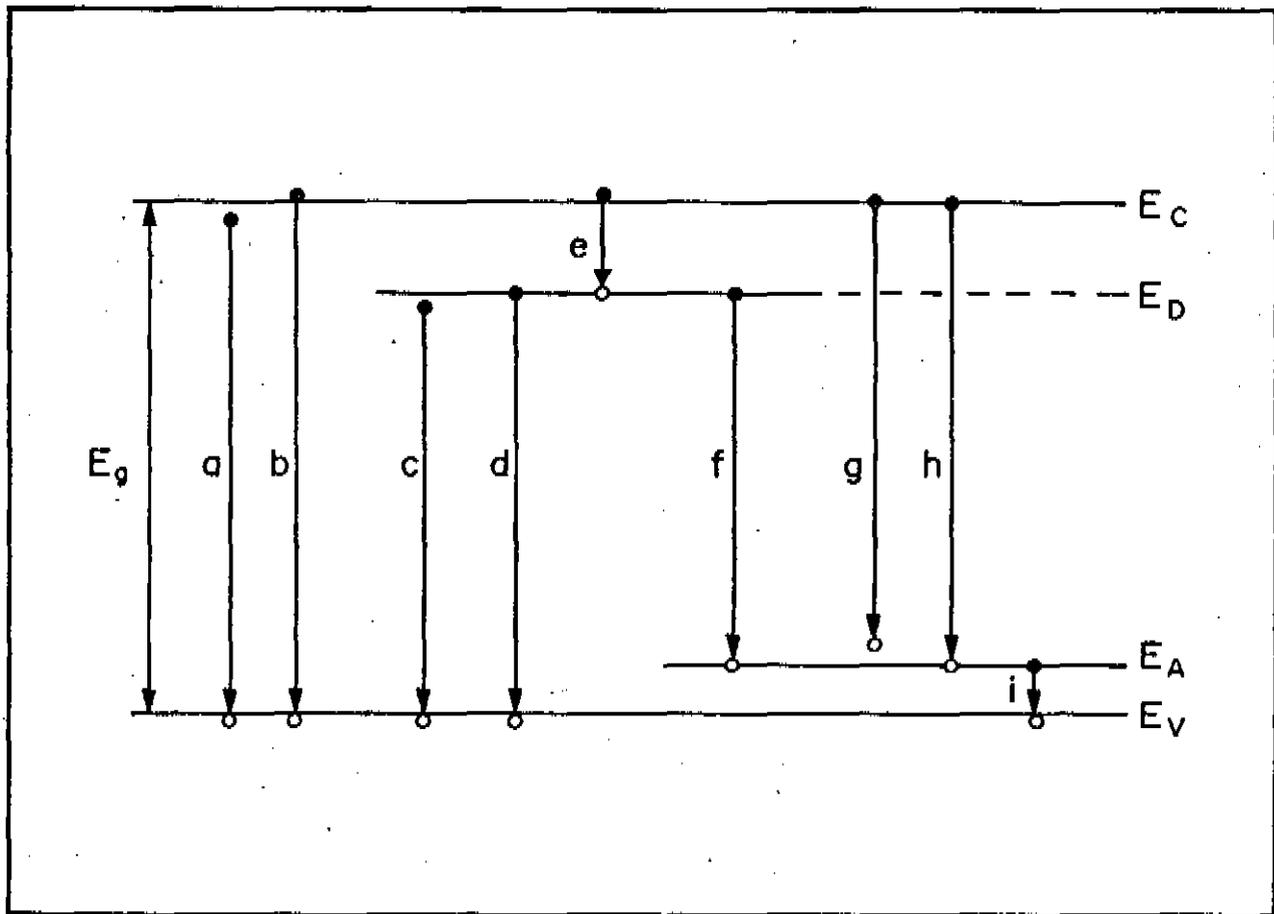


Figura 04 - Esquema dos diferentes caminhos para a recombinação radiativa dos portadores excitados num semicondutor com um estado aceitador (nível de energia  $E_A$ ) e um estado doador (nível de energia  $E_D$ ). As flechas indicam a recombinação: (a) de um exciton livre; (b) tipo banda-banda; (c) e (g) de excitons ligados; (d); (e), (h) e (i) tipo banda-impureza; (f) de um par doador-aceitador.

Vamos primeiro considerar apenas impurezas com energia de ionização ( $E_i$ ) pequenas em relação à energia do "gap", as chamadas impurezas rasas, que podem ser descritas pelo modelo de aproximação de massa efetiva<sup>(8)</sup>. Neste caso supomos que o sistema constituído pelo elétron (buraco) extra do doador (aceitador) ligado ao núcleo positivo (negativo) da impureza se comporta como um átomo de hidrogênio imerso num meio com a constante dielétrica  $\epsilon$  do cristal, de modo que a energia de ionização deste elétron pode ser calculado por:

$$E_i = \frac{m^* e^4}{2h^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (05)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron (buraco).

Podemos imaginar dois tipos de transições envolvendo uma impureza doadora (aceitadora):

- (i) uma transição de um elétron (buraco) livre para um doador (aceitador) ionizado;
- (ii) uma transição de um buraco (elétron) livre para um doador (aceitador) neutro.

Transições do primeiro tipo envolvem a emissão de fótons de baixa energia ( $h\nu = E_i$ ), na região do infravermelho longínquo ( $< 10 - 100$  meV). Mas para energias desta ordem, a recombinação através da emissão de fonons é bastante provável, de modo que a eficiência da recombinação radiativa é consideravelmente baixa.

As transições do segundo tipo envolvem a emissão de fótons de energias mais próximas à energia do gap do material, dadas por  $h\nu = E_g - E_i$ , em transições diretas, e por

$h\nu = E_g - E_i + \hbar\omega$ , em transições indiretas envolvendo um fonon de energia  $\hbar\omega$ . A probabilidade destas transições pode ser calculada<sup>(9)</sup>, e é proporcional à concentração de impurezas. Para concentrações muito altas, pode ocorrer a formação de uma "banda de impurezas", e a sua superposição à banda mais próxima, formando uma espécie de "cauda" de estados. Isto causa um alargamento no espectro de emissão característico da recombinação através dos níveis relacionados a estas impurezas.

Quando um semiconductor apresenta simultaneamente impurezas aceitadoras e doadoras, devemos levar em conta também as possíveis recombinações envolvendo um par constituído por um elétron ligado a um doador, e um buraco ligado a um aceitador (par doador-aceitador - DAP). No estado inicial, as impurezas estão neutras, mas após a recombinação tornam-se ionizadas. Assumindo uma interação coulombiana simples entre as impurezas ionizadas, e considerando que esta interação implica numa diminuição da energia do estado final, concluímos que a energia do fóton emitido, será aumentada deste valor, ou seja<sup>(10)</sup>:

$$(h\nu)(r) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (06)$$

onde  $E_A$  é a energia de ionização do aceitador;  $E_D$ , a energia de ionização do doador; e  $r$ , a distância entre as duas impurezas. O fato da distância  $r$  só poder assumir valores discretos na rede cristalina, implica numa emissão na forma de uma série de linhas discretas. Mas no limite de grandes " $r$ ", estas linhas tornam-se muito próximas, ao ponto de não poderem ser resolvidas, formando então uma banda larga. A intensidade de

emissão máxima deve corresponder a um valor de "r" intermediário que concilia o fato de que transições entre pares mais próximos são mais prováveis, com o fato do número de pares possíveis diminuir quando "r" diminui.

A recombinação de pares doador-aceitador pode também ser assistida por emissão de fonons. Neste caso, devemos ver uma série de réplicas da banda de emissão característica, deslocadas entre si, pelo equivalente à energia do fonon envolvido.

Uma impureza num semiconductor pode capturar um exciton, que neste caso é chamado de exciton ligado. A emissão proveniente da recombinação dos excitons ligados é caracterizada por linhas relativamente estreitas, uma vez que nenhuma partícula livre está envolvida neste processo, e por energias inferiores à do exciton livre.

O caso correspondente às impurezas com energias de ionização relativamente grandes, que formam níveis profundos no gap do semiconductor, será tratado mais detalhadamente no próximo capítulo. De maneira geral, podemos dizer que as grandes energias de ativação implicam em órbitas mais localizadas para os elétrons (buracos) e portanto, em forte interação com os núcleos vizinhos mais próximos na rede cristalina.

## II.3 - Recombinação de Centros Bem-Localizados em Cristais:

### II.3.1 - Teoria Geral da Função da Forma da Banda de Emissão:

O hamiltoniano que descreve a interação de uma impureza com a rede cristalina pode ser escrito como <sup>(11)</sup>:

$$H = T_N + U_N + T_E + U_E + U_{E,N} \quad (07)$$

obedecendo a equação,

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (08)$$

onde  $T_N$  é o operador da energia cinética dos núcleos.  $T_E$ , o operador da energia cinética dos elétrons;  $U_N$  descreve as interações entre núcleos;  $U_E$ , as interações entre elétrons; e  $U_{E,N}$ , as interações entre núcleos e elétrons.

Para núcleos fixos, o hamiltoniano fica reduzido ao que se conhece como parte eletrônica do hamiltoniano:

$$H_E = T_E + U_E + U_{E,N} \quad (09)$$

com

$$H_E\psi = \epsilon_E\psi \quad (10)$$

Vamos considerar a aproximação adiabática<sup>(12)</sup>, segundo a qual a função de onda do sistema,  $\psi(\vec{r}, \vec{x})$ , pode se expressar como um produto de funções:

$$\psi_{i\gamma}(\vec{r}, \vec{x}) = \chi_{i\gamma}(\vec{x})\phi_i(\vec{r}, \vec{x}) \quad (11)$$

sendo que  $\vec{r}$  descreve as coordenadas eletrônicas e  $\vec{x}$ , as coordenadas nucleares.

O segundo fator, a função de onda eletrônica  $\phi_i$ , descreve o movimento dos elétrons, que se movem como se os núcleos estivessem fixos em suas posições instantâneas. O primeiro

ro fator, a função de onda vibracional  $\chi_{i\gamma}$ , descreve o movimento dos núcleos que se movem num potencial efetivo relacionado com o estado eletrônico  $i$ .

Esta interpretação baseia-se no fato dos elétrons se movimentarem numa velocidade muito maior que os núcleos, por terem uma massa muito pequena comparada à massa nuclear, de modo que podemos considerar que, num dado momento, os elétrons percebem os núcleos essencialmente fixos em suas posições.

Usando o produto de funções temos:

$$H\psi = T_N \phi \chi + U_N \phi \chi + H_E \phi \chi = \epsilon \phi \chi \quad (12)$$

Desprezando os termos de segunda ordem, podemos considerar que <sup>(11)</sup>:

$$T_N \phi \chi = \sum_{\ell=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_\ell} \nabla_{\mathbf{x}_\ell}^2 (\phi \chi) \approx \sum_{\ell=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_\ell} \phi \nabla_{\mathbf{x}_\ell}^2 \chi, \quad (13)$$

onde  $M_\ell$  é a massa do  $\ell$ -ésimo núcleo. Partindo da equação (11) podemos então chegar à expressão:

$$T_N \chi + V_e \chi = \epsilon \chi \quad (14)$$

onde definimos o potencial efetivo  $V_e = U_N + \epsilon_E$ .

A probabilidade de transição de um estado  $\psi_{a,\alpha}$  para um estado  $\psi_{b,\beta}$  na aproximação de dipolo elétrico é da forma <sup>(13)</sup>:

$$P_{a,\alpha \rightarrow b,\beta} \propto |\langle \psi_{b,\beta} | e\mathbf{r} | \psi_{a,\alpha} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{b\beta} - \epsilon_{a\alpha} - E) \quad (15)$$

sendo  $(e\vec{r})$ , o operador de dipolo elétrico; e  $E$ , a energia do fóton envolvido na transição

Uma dada transição eletrônica  $a \rightarrow b$  envolve uma série de linhas que correspondem aos vários possíveis pares de estados vibracionais  $\alpha$  e  $\beta$ . Vamos raciocinar a partir da temperatura de zero Kelvin. Nessa temperatura, apenas o nível vibracional de menor energia ( $\alpha = 0$ ) do estado eletrônico inicial "a" pode estar ocupado; mas esta restrição não é válida para o estado final, portanto devemos fazer uma soma sobre todos os níveis vibracionais  $\beta$  do estado eletrônico final "b". Para temperaturas maiores que 0K, torna-se possível a ocupação de outros níveis vibracionais  $\alpha$  do estado eletrônico inicial "a", além do de menor energia ( $\alpha = 0$ ). Agora além da soma sobre os estados vibracionais finais  $\beta$ , devemos também somar sobre os possíveis estados vibracionais iniciais  $\alpha$  levando em conta suas respectivas probabilidades de ocupação. Assim, o espectro completo associado a uma dada transição  $a \rightarrow b$  fica descrito pela função:

$$P_{a \rightarrow b}(E) = Av_{\alpha} \sum_{\beta} |\langle \psi_{b,\beta} | e\vec{r} | \psi_{a,\alpha} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{b\beta} - \epsilon_{a\alpha} - E), \quad (16)$$

onde  $Av_{\alpha}$  é a média térmica envolvendo o fator de Boltzmann  $\exp(-\epsilon_{a\alpha}/KT)$ .

O elemento da matriz:

$$\langle \psi_{b,\beta} | e\vec{r} | \psi_{a,\alpha} \rangle = \int d\vec{x} \int d\vec{r} \chi_{b\beta}^*(\vec{x}) \phi_b^*(\vec{r}, \vec{x}) \cdot (e\vec{r}) \cdot \chi_{a\alpha}(\vec{x}) \phi_a(\vec{r}, \vec{x}), \quad (17)$$

pode ser escrito na forma:

$$\langle \psi_{b,\beta} | e\vec{r} | \psi_{a,\alpha} \rangle = \int d\vec{x} \chi_{b\beta}^*(\vec{r}) \chi_{a\alpha}(\vec{x}) \vec{r}_{ab}(\vec{x}) \quad (18)$$

com

$$\vec{r}_{ab}(\vec{x}) = \int d\vec{r} \phi_b^*(\vec{r}, \vec{x}) (e\vec{r}) \phi_a(\vec{r}, \vec{x}) \quad (19)$$

Como  $\phi_i(\vec{r}, \vec{x})$  depende de  $\vec{x}$ ,  $\vec{r}_{ab}(\vec{x})$  também será uma função de  $\vec{x}$ . Vamos considerar a aproximação de Condon<sup>(12)</sup> que despreza esta dependência, ou, mais corretamente, toma uma média:

$$\langle \psi_{b,\beta} | e\vec{r} | \psi_{a,\alpha} \rangle = \langle \vec{r}_{ab} \rangle \int dx \chi_{b\beta}^*(\vec{x}) \chi_{a\alpha}(\vec{x}). \quad (20)$$

De modo que:

$$P_{a \rightarrow b}(E) = |\langle \vec{r}_{ab} \rangle|^2 Av_{\alpha} \sum_{\beta} |\langle \chi_{b\beta} | \chi_{a\alpha} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{b\beta} - \epsilon_{a\alpha} - E), \quad (21)$$

ou, eliminando  $\langle \vec{r}_{ab} \rangle$ , que é uma constante para o espectro associado à transição  $a \rightarrow b$ :

$$I_{ab}(E) = \frac{P_{a \rightarrow b}(E)}{|\langle \vec{r}_{ab} \rangle|^2} = Av_{\alpha} \sum_{\beta} |\langle \chi_{b\beta} | \chi_{a\alpha} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{b\beta} - \epsilon_{a\alpha} - E) \quad (22)$$

Esta função, conhecida como função da forma da banda, pode ser utilizada tanto no caso de bandas de emissão ( $\epsilon_{inicial} > \epsilon_{final}$ ), quanto no caso de bandas de absorção ( $\epsilon_{inicial} < \epsilon_{final}$ ), tomando o cuidado com o fato de que a média térmica deve ser feita sempre sobre os estados iniciais,

e a somatória, sobre os finais.

Para computá-la, precisamos conhecer as funções de onda vibracionais  $\chi_{a\alpha}$  e  $\chi_{b\beta}$ , bastando para isso resolvermos a equação (12) para o estado eletrônico inicial "a", e para o final, "b".

Vamos expandir o potencial efetivo adiabático  $V_{e,a}$  para o estado inicial numa série de Taylor em torno das posições de equilíbrio dos núcleos ( $\vec{x}_0$ ), usando o índice  $\ell$  ( $\ell = 1, 2, 3, \dots, n$ ) para distinguir os  $n$  diferentes núcleos do sistema, e as coordenadas retangulares ( $i = 1, 2, 3$ ) para determinar sua localizações:

$$\begin{aligned}
 V_{e,a}(\vec{x}) &= V_{e,a}(\vec{x}_0) + \sum_{\ell=1}^n \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V_{e,a}}{\partial x_{\ell i}} \right)_0 (x_{\ell i} - x_{\ell i_0}) + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'=1}^n \sum_{i, i'=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V_{e,a}}{\partial x_{\ell i} \partial x_{\ell' i'}} \right)_0 (x_{\ell i} - x_{\ell i_0}) (x_{\ell' i'} - x_{\ell' i'_0}) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Efetuada a mudança de variáveis:

$$u_{\ell i} = x_{\ell i} - x_{\ell i_0} \tag{24}$$

utilizando a condição de equilíbrio:

$$\left( \frac{\partial V_{e,a}}{\partial x_{\ell i}} \right)_0 = 0 \tag{25}$$

desprezando os termos de ordem superior, e redefinindo o zero do potencial, chegamos a um operador potencial da forma:

$$V_{e,a}(\vec{x}) = \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'=1}^n \sum_{i, i'=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V_{e,a}}{\partial u_{\ell i} \partial u_{\ell' i'}} \right)_0 u_{\ell i} u_{\ell' i'} \tag{26}$$

e a um operador energia cinética,

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\ell=1}^n \sum_{i=1}^3 \frac{1}{M_\ell} \frac{\partial^2}{\partial u_{\ell i}^2} \quad (27)$$

Podemos simplificar a forma do nosso hamiltoniano introduzindo um novo conjunto de coordenadas, dinamicamente independentes, de modo a eliminar os termos que envolvem produtos entre coordenadas diferentes. As novas coordenadas  $q_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 3n$ ), conhecidas como coordenadas normais, são obtidas pela transformação<sup>(14)</sup>:

$$q_j = \sum_{\ell=1}^n \sum_{i=1}^3 e_{\ell i}(j) M_\ell^{1/2} u_{\ell i} \quad (28)$$

onde os coeficientes  $e_{\ell i}(j)$  ficam determinados pelas equações:

$$\omega_{aj}^2 e_{\ell i}(j) = \sum_{\ell'=1}^n \sum_{i'=1}^3 \frac{1}{(M_\ell M_{\ell'})^{1/2}} \left( \frac{\partial^2 V_{e,a}}{\partial u_{\ell i} \partial u_{\ell' i'}} \right) e_{\ell' i'}(j) \quad (29)$$

As energias potencial e cinética ficarão, em função das novas coordenadas normais:

$$V_{e,a}(\vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3n} \omega_{aj}^2 q_j^2 \quad (30)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{3n} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} \quad (31)$$

A equação para o estado inicial "a" terá a forma:

$$\sum_{j=1}^{3n} \left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \frac{1}{2} \omega_{aj}^2 q_j^2 \right) \chi_{a\alpha} = \epsilon_{a\alpha} \chi_{a\alpha} \quad (32)$$

que é satisfeita pela solução:

$$\chi_{a\alpha} = \prod_{j=1}^{3n} \chi_{a\alpha}^j(q_j) \quad (33)$$

onde  $\chi_{a\alpha}^j(q_j)$  satisfaz :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \frac{1}{2} \omega_{aj}^2 q_j^2 \right) \chi_{a\alpha}^j = \epsilon_{a\alpha}^j \chi_{a\alpha}^j \quad (34)$$

que, como vemos, é a equação de um oscilador harmônico.

Precisamos agora encontrar a função de onda vibracional para o estado final "b". Poderíamos seguir o mesmo raciocínio usado para chegar a  $\chi_{a\alpha}$ , só que neste caso trabalharíamos com um potencial efetivo diferente ( $V_{e,b}$ ), e consequentemente obteríamos um novo conjunto de coordenadas normais  $q(b)_j$ . Isto dificultaria muito o cálculo do elemento da matriz  $\langle \chi_{a\alpha} | \chi_{b\beta} \rangle$ , que envolveria uma integral multidimensional. Para contornar essa dificuldade, podemos expandir o potencial  $V_{e,b}$  nas coordenadas normais  $q(a)_j$  do estado inicial "a":

$$V_{e,b}(\vec{q}) = E_0 + \sum_{j=1}^{3n} a \hbar \omega_{bj} \left( \frac{\omega_{bj}}{\hbar} \right)^{1/2} q_j + \sum_{j=1}^{3n} \frac{1}{2} \omega_{bj}^2 q_j^2 + \sum_{\substack{\ell, j=1 \\ (\ell \neq j)}}^{3n} V_{j\ell} q_j q_\ell + \dots \quad (35)$$

onde  $a$  é uma constante dimensional.

Se considerarmos apenas os três primeiros termos da expansão, chegamos à seguinte equação para o estado final "b":

$$\sum_{j=1}^{3n} \left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \left[ \left( \frac{\omega_{bj}^2}{2} \right)^{1/2} q_j + a \left( \frac{\hbar \omega_{bj}}{2} \right)^{1/2} \right]^2 \right) \chi_{b,\beta} =$$

$$= \left( \epsilon_{b\beta} - E_0 - \sum_j \frac{a^2 \hbar \omega_{bj}}{2} \right) \chi_{b,\beta} \quad (36)$$

com solução da forma

$$\chi_{b\beta} = \prod_{j=1}^{3n} \chi_{b\beta}^j(q_j) \quad (37)$$

onde  $\chi_{b\beta}^j(q_j)$  satisfaz

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial q_j^2} + \left[ \left( \frac{\omega_{bj}^2}{2} \right)^{1/2} q_j + a \left( \frac{\hbar \omega_{bj}}{2} \right)^{1/2} \right]^2 \right) \chi_{b\beta}^j =$$

$$= \left( \epsilon_{b\beta}^j - E_0^j - a^2 \frac{\hbar \omega_{bj}}{2} \right) \chi_{b\beta}^j \quad (38)$$

que também representa a função de onda de um oscilador harmônico, só que com posição de equilíbrio e frequência diferentes das do estado inicial.

Podemos reescrever a expressão para a função da forma da banda, equação (22), usando a representação integral da função delta:

$$\delta(E - E_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{-it}{\hbar} (E_0 - E) \right] \quad (39)$$

obtendo:

$$I_{ab}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt Av_{\alpha} \sum_{\beta} |\langle \chi_{b\beta} | \chi_{a\alpha} \rangle|^2 e^{-\frac{it}{\hbar} (E + \epsilon_{a\alpha} - \epsilon_{b\beta})}$$

Se aplicarmos agora as funções de onda vibracionais  $\chi_{a\alpha}$  e  $\chi_{b\beta}$  encontradas, e o fato que:

$$Av_{\alpha} f_{\alpha}(x) = \prod_i Av_{\alpha}^i f_{\alpha}^i(x) \quad , \quad (41)$$

chegamos a expressão (15):

$$I_{ab}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\frac{it}{\hbar} E} \prod_i g_i(t) \quad (42)$$

onde

$$g_i(t) = Av_{\alpha}^i \sum_{\beta^i} |\langle \chi_{b\beta^i}^i | \chi_{a\alpha}^i \rangle|^2 e^{-\frac{it}{\hbar} (\epsilon_{a\alpha}^i - \epsilon_{b\beta^i}^i)} \quad (43)$$

Vemos pela equação (42) que a transformada de Fourier da função da forma da banda  $I_{ab}(E)$ , é um produto de funções  $g_i(t)$ . Com uma análise cuidadosa observamos que a função  $g_i(t)$  representa a transformada de Fourier da função da forma da banda  $I_{ab}^{(i)}(E)$ , no caso de existir apenas o  $i$ -ésimo modo de vibração. Portanto, aplicando o teorema da convolução<sup>(16)</sup>, isto nos permite escrever a função da forma da banda  $I_{ab}(E)$  como a convolução das  $3n$  funções da forma de banda  $I_{ab}^{(i)}(E)$  para cada modo independente:

$$I_{ab}(E) = I_{ab}^{(1)}(E) * I_{ab}^{(2)}(E) * \dots * I_{ab}^{(3n)}(E) \quad (44)$$

sendo,

$$I_{ab}^{(i)}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\frac{it}{\hbar} E} g_i(t) \quad (45)$$

Isto significa que podemos calcular a função da forma da banda total, devida a vários modos de vibração simultâneos, a partir das funções da forma da banda para cada modo individual.

Quando analisamos um centro bem localizado num sólido, para o qual as funções de onda, tanto do estado fundamental quanto do estado excitado, estão confinadas numa região da ordem de algumas distâncias interatômicas, podemos supor que apenas as interações do centro com seus vizinhos mais próximos são importantes. Isto limita o número de núcleos do nosso sistema a um valor relativamente pequeno ( $n_{vp}$ ), igual ao número de vizinhos mais próximos ao centro de recombinação. De modo que, neste caso, trabalharemos com apenas  $3 n_{vp}$  modos de vibração. Se além disso considerarmos que só os modos de vibração que envolvem movimentos radiais dos núcleos vizinhos produzem um efeito importante, reduzimos este número de  $3n_{vp}$  para  $n_{vp}$ . Finalmente podemos supor que, dentre os modos radiais, aquele conhecido como "modo de respiração" quando os núcleos oscilam radialmente e em fase, domina fortemente sobre os demais. A conclusão deste raciocínio é que a aproximação de um único modo de vibração é razoável para centros de recombinação muito bem localizados<sup>(12)</sup>.

Em geral, dividimos os modos de vibração em três categorias:

*lineares*, quando os potenciais  $V_{e,a}$  e  $V_{e,b}$  estão deslocados por um termo linear em  $q$ , mas as frequências dos

dois estados são iguais ( $a \neq 0, \omega_a = \omega_b$ );

*quadráticos*, quando os potenciais  $V_{e,a}$  e  $V_{e,b}$  diferem apenas por suas frequências de vibração ( $a = 0, \omega_a \neq \omega_b$ );

e *complexos*, quando apresentam simultaneamente o termo linear e a diferença de frequência ( $a \neq 0, \omega_a \neq \omega_b$ ).

O modo mais simples de interação de impurezas com a rede cristalina leva em conta apenas os modos lineares de vibração, e descreve com boa concordância as bandas de absorção e emissão de vários centros de impurezas. Apenas nos casos em que o sítio da impureza é um centro de inversão, a simetria do sistema faz com que o termo linear se anule para modos de paridade ímpar<sup>(15)</sup>, de modo que a interação elétron-rede fica denominada pela diferença de frequência dos osciladores correspondentes ao estado inicial e final.

### II.3.2 - Modo de Vibração Linear

Vamos desenvolver agora mais detalhadamente o caso relativo a um único modo de vibração linear. Como estamos interessados na função da forma da banda de emissão, nosso tratamento fica mais simples se escrevermos os dois potenciais em função da coordenada normal do estado excitado.

$$V_{e,exc.} = \frac{1}{2} \omega^2 q^2 \quad (46)$$

$$V_{e,fund.} = \frac{1}{2} \omega^2 q^2 + d\hbar\omega\left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q - E_0 \quad (47)$$

lembrando que para um modo linear:  $\omega_{exc.} = \omega_{fund.} = \omega$ . Estes potenciais estão esquematizados na figura 05.

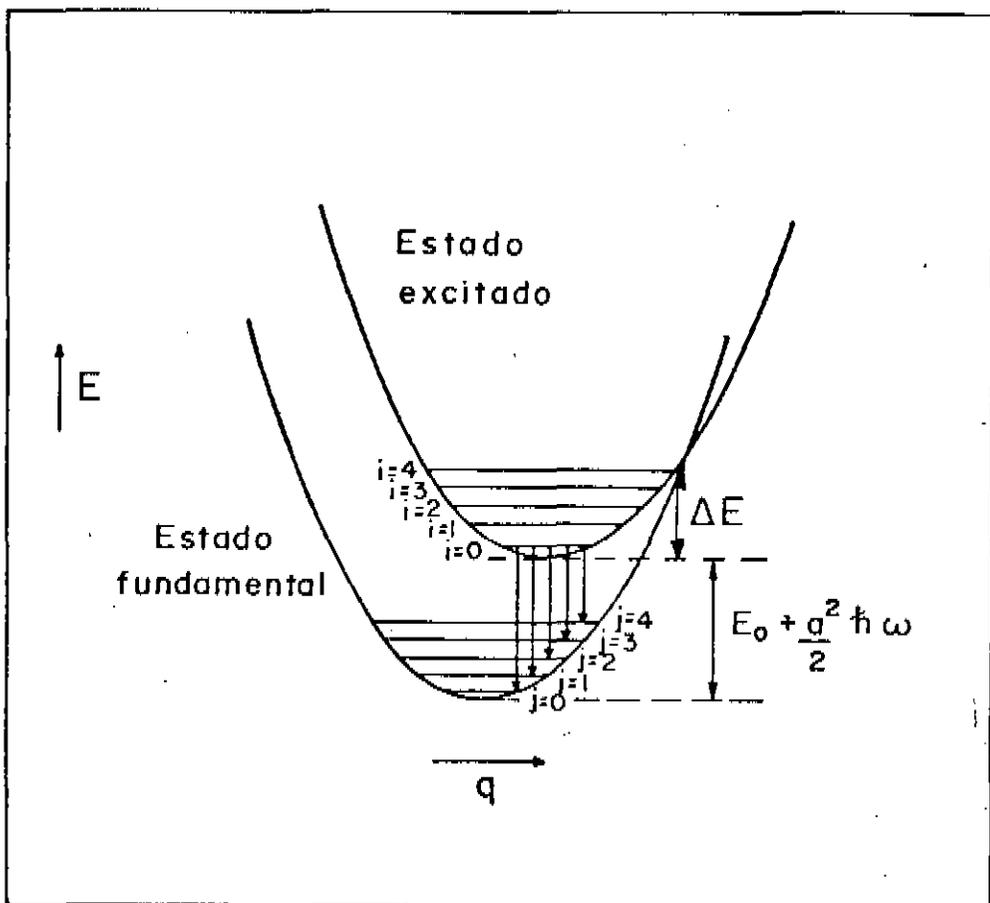


Figura 05 - Curvas esquemáticas dos potenciais relativos aos estados fundamental e excitado de um centro de recombinação, em função de uma coordenada de configuração  $q$ . As flechas indicam as possíveis transições radiativas para  $T = 0\text{K}$ .  $\Delta E$  representa a diferença em energia entre o ponto de intersecção das duas curvas e o ponto de mínimo da curva correspondente ao estado fundamental, e  $E_0 + \frac{a^2}{2} \hbar \omega$  representa a diferença em energia entre os pontos de mínimo das duas curvas.

A função de onda  $\chi_{\text{exc}}$  do estado excitado deve obedecer a equação :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} \omega^2 q^2 \right) \chi_{\text{exc}_i} = \epsilon_{\text{exc}_i} \chi_{\text{exc}_i} \quad (48)$$

cuja solução, função de onda do oscilador harmônico é bastante conhecida:

$$\chi_{\text{exc}_i} = \left[ \frac{(\omega/\hbar)^{1/2}}{(\pi)^{1/2} 2^i i!} \right]^{1/2} e^{-(\omega/\hbar)q^2/2} H_i \left( \left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q \right), \quad (49)$$

onde  $H_i(\rho)$  é o polinômio de Hermite. Os autovalores da energia são da forma:

$$\epsilon_{\text{exc}_i} = \left(i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (50)$$

Para o estado fundamental temos, de maneira análoga:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \left[ \left(\frac{\omega}{2}\right)^{1/2} q + a \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \right]^2 \right\} \chi_{\text{fund}_j} = \left( \epsilon_{\text{fund}_j} + E_0 + \frac{a^2}{2} \hbar \omega \right) \chi_{\text{fund}_j}, \quad (51)$$

que também é a equação de um oscilador harmônico com solução:

$$\chi_{\text{fund}_j} = \left[ \frac{(\omega/\hbar)^{1/2}}{(\pi)^{1/2} 2^j j!} \right]^{1/2} e^{-((\omega/\hbar)^{1/2} q + a)^2} H_j \left( (\omega/\hbar)^{1/2} q + a \right) \quad (52)$$

e autovalores de energia:

$$\epsilon_{\text{fund}_j} = \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - E_0 - \frac{a^2}{2} \hbar \omega. \quad (53)$$

Agora podemos calcular a função da forma da banda:

$$I(E) = Av_i \sum_j | \langle \chi_{\text{fund}_j} | \chi_{\text{exc}_i} \rangle |^2 \delta(\epsilon_{\text{fund}} - \epsilon_{\text{exc}} - E) \quad (54)$$

O cálculo da integral do elemento de matriz

$\langle \chi_{\text{fund}_j} | \chi_{\text{exc}_i} \rangle$  envolve o produto de dois polinômios de Hermite e resulta numa expressão da forma (15):

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\text{fund}_i} | \chi_{\text{exc}_i} \rangle &= \int \chi_{\text{fund}_j}(q) \chi_{\text{exc}_i}(q) dq = \\ &= e^{-a^2/4} \left(\frac{i!}{j!}\right)^{1/2} \left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^{j-i} L_i^{j-1}\left(\frac{a^2}{2}\right), \end{aligned} \quad (55)$$

onde  $L_n^m(\rho)$  são polinômios de Laguerre. Então:

$$\begin{aligned} I(E) &= Av_i \sum_j e^{-a^2/2} \left(\frac{i!}{j!}\right) \left(\frac{a^2}{2}\right)^{j-i} [L_i^{j-1}\left(\frac{a^2}{2}\right)]^2 \times \\ &\times \delta((j-i)\hbar\omega - E_0 - \frac{a^2}{2}\hbar\omega - E). \end{aligned} \quad (56)$$

Para  $T = OK$ , o único nível vibracional do estado excitado que pode estar ocupado é o de menor energia ( $i = 0$ ), eliminado a necessidade de realizar a média térmica sobre os estados iniciais ( $Av_i$ ). Neste caso, a função da forma da banda pode ser escrita de uma forma bastante simplificada:

$$I(E)_{T=OK} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{e^{-s_p} s_p^p}{p!} \delta((p-s)\hbar\omega - E_0 - E), \quad (57)$$

onde:

$$p = j - i, \quad (58)$$

$$s = \frac{a^2}{2}. \quad (59)$$

Esta é uma expressão muito utilizada para análise de resultados experimentais obtidos a baixas temperaturas.

### II.3.3 - Aproximação Semiclássica

A aproximação semiclássica consiste em substituir as energias  $\epsilon_{fund_j}$  e  $\epsilon_{exc_i}$  por valores médios clássicos independentes de  $i$  e  $j$  :

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_{exc_i} & \xrightarrow{\text{aproximação semiclássica}} & \epsilon_{exc}(q) \\ \epsilon_{fund_j} & \xrightarrow{\text{aproximação semiclássica}} & \epsilon_{fund}(q) \end{array}$$

Usando essa aproximação, podemos reescrever a equação (46) para a função da forma da banda:

$$I(E) = Av_i \sum_j \left| \int \chi_{fund_j}^*(q) \chi_{exc_i}(q) dq \right|^2 \cdot \delta(\epsilon_{fund}(q) - \epsilon_{exc}(q) - E).$$

$$I(E) = Av_i \sum_j \left[ \int dq \int dq' \chi_{fund_j}^*(q) \chi_{fund_j}(q') \cdot \chi_{exc_i}(q) \cdot \chi_{exc_i}^*(q') \right] \cdot \delta(\epsilon_{fund}(q) - \epsilon_{exc}(q) - E)$$

$$I(E) = Av_i \left[ \int dq \int dq' \left( \sum_j \chi_{fund_j}^*(q) \chi_{fund_j}(q') \right) \chi_{exc_i}(q) \cdot \chi_{exc_i}^*(q') \right] \cdot \delta(\epsilon_{fund}(q) - \epsilon_{exc}(q) - E) \quad (60)$$

Neste ponto, a soma em  $j$  pode ser facilmente realizada com a ajuda da relação de completicidade:

$$\sum_j \chi_{\text{fund}_j}^*(q) \chi_{\text{fund}}(q') = \delta(q - q') \quad (61)$$

obtendo:

$$I(E) = \int dq \quad (\Lambda v_i \chi_{\text{exc}_i}(q) \chi_{\text{exc}_i}^*(q)) \delta(\epsilon_{\text{fund}}(q) - \epsilon_{\text{exc}}(q) - E) \quad (62)$$

$$I(E) = \int dq P_{\text{exc.}}(q) \delta(\Delta\epsilon(q) - E)$$

$$I(E) = [P_{\text{exc.}}(q) \frac{dq}{dE}]_{\Delta\epsilon(q) = E} \quad (62)$$

onde

$$\Delta\epsilon(q) = \epsilon_{\text{fund}}(q) - \epsilon_{\text{exc}}(q) \quad (63)$$

$$P_{\text{exc.}}(q) = \Lambda v_i |\chi_{\text{exc}_i}(q)|^2 \quad (64)$$

$P_{\text{exc.}}(q)$  representa a distribuição de probabilidade quântica associada ao estado inicial exc. Sabendo que este estado corresponde a um oscilador harmônico, cuja função distribuição quântica é uma gaussiana, podemos escrever:

$$P_{\text{exc.}}(q) = (2\pi \langle q^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-\frac{q^2}{2 \langle q^2 \rangle}) \quad , \quad (65)$$

onde  $\langle q^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média do oscilador harmônico, que pode ser expressa como:

$$\langle q^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad . \quad (66)$$

Aplicando as equações (65) e (66) na equação (54), obtemos a seguinte expressão para a função da forma da banda semiclássica.

$$I(E) = \left[ \frac{\tanh(\hbar\omega/2kT)}{\pi(a\hbar\omega)^2} \right]^{1/2} \exp \left[ \frac{-(E-E_0)\tanh(\hbar\omega/kT)}{(a\hbar\omega)^2} \right] \quad (67)$$

A partir desta equação podemos calcular facilmente a meia-largura da banda de emissão em função da temperatura:

$$W(T) = 2a\hbar\omega(\ln 2)^{1/2} (\coth(\hbar\omega/2kT))^{1/2} \quad (68)$$

Trabalhando com os termos do desenvolvimento em série da transformada de Fourier da função da forma da banda, conhecidos como os momentos do espectro, numa comparação entre os momentos semiclássicos e quânticos, Lax<sup>(17)</sup> mostrou que a aproximação semiclássica torna-se válida em dois casos: quando a energia do oscilador  $\hbar\omega$  é pequena comparada com a energia térmica  $kT$ , ou quando a constante de acoplamento  $a$  é relativamente grande. Na figura 06 vemos as funções da forma da banda semiclássica e quântica para diferentes valores de  $a$ . Com o auxílio desta figura podemos delimitar os valores para os quais esta constante pode ser considerada grande.

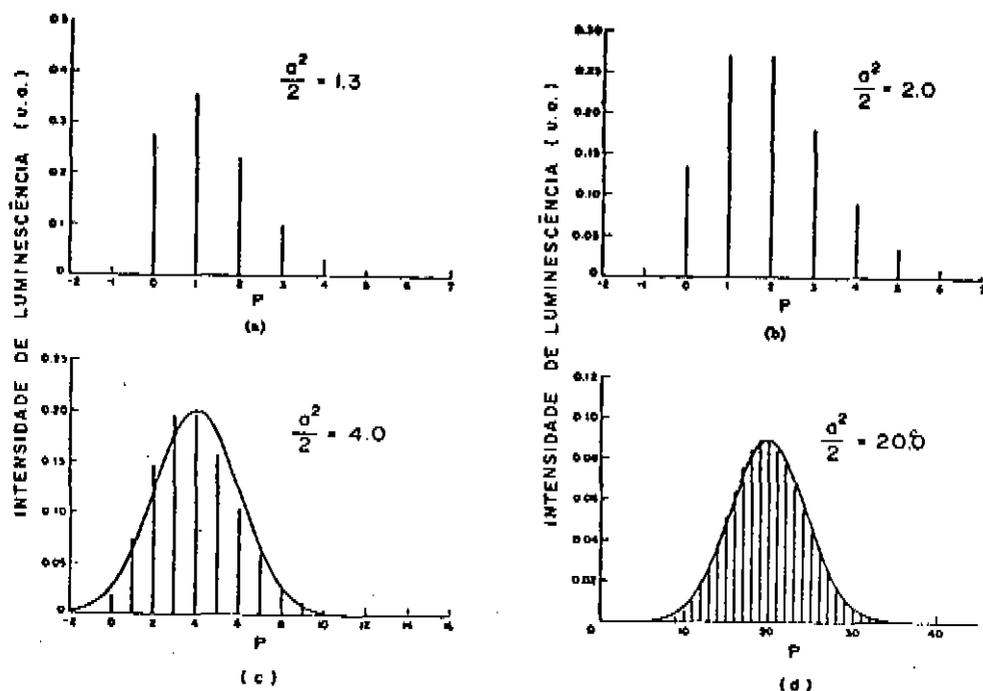


Figura 06 - Função da forma da banda quântica para um modo linear a  $T = 0K$ , para quatro valores da constante de acoplamento  $a$ : (a)  $\frac{a^2}{2} = 1,3$ ; (b)  $\frac{a^2}{2} = 2$ ; (c)  $\frac{a^2}{2} = 4$ ; e (d)  $\frac{a^2}{2} = 20$ . A coordenada de energia é  $P = (E - E_0 + \frac{a^2}{2} \hbar\omega) / \hbar\omega$ . A linha contínua em (c) e (d) representa a função da forma da banda semiclássica<sup>(15)</sup>.

#### II.3.4 - Transições Não-Radiativas

Um dos parâmetros importantes na descrição da luminescência é a eficiência quântica  $\eta$ , definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Paralelo ao fenômeno da luminescência, devem ocorrer processos não-radiativos, de modo que, em geral,  $\eta$  é menor do que um. Podemos expressar a eficiência quântica como:

$$\eta = \frac{1/\tau}{1/\tau + P_Q} \quad (69)$$

onde  $1/\tau$  é a probabilidade de emissão espontânea e  $P_Q$ , a probabilidade de transições não-radiativas.

Chamamos de "thermal quenching" à diminuição de  $\eta$  com a temperatura. Supondo numa primeira aproximação que  $1/\tau$  não depende da temperatura, o "thermal quenching" deve ser explicado por um aumento de  $P_Q$  com a temperatura.

Uma transição não-radiativa implica que a energia deve ser conservada sem a emissão ou absorção de fótons. Baseados no nosso diagrama de coordenadas de configuração, a probabilidade de transições deste tipo será particularmente alta na região do espaço de configuração onde as curvas do estado fundamental e do estado excitado se aproximam muito ou se cruzam. Assim, na figura 05, se a temperatura for suficientemente elevada para um centro no estado excitado alcançar o ponto E, uma transição não-radiativa poderá ocorrer com probabilidade relativamente alta.

Considerando que a probabilidade  $P_Q$  do processo não-radiativo seja proporcional à população no ponto de "intersecção" das duas curvas (ponto E), podemos escreve-la como:

$$P_Q = A e^{-\Delta E/kT} \quad (70)$$

onde  $\Delta E$  é a energia de ativação, e corresponde à diferença em energia do ponto E e do ponto mínimo da curva correspondente ao estado excitado, como vemos na figura 05.

Nesta aproximação, a eficiência quântica assumirá a forma:

$$\eta = \frac{1/\tau}{1/\tau + A \exp(-\Delta E/kT)} \quad (71)$$

que para altas temperaturas tem como limite:

$$\eta \cong (\tau A \exp(-\Delta E/kT))^{-1} \quad (72)$$

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Fabricação das Amostras

Os filmes policristalinos de CdSe foram fabricados segundo dois métodos de fabricação: a pintura<sup>(18)</sup> e a eletrodeposição<sup>(19)</sup>.

No primeiro método faz-se um pó de CdSe a partir do material com 99,99% de pureza. Adicionamos álcool etílico a este pó até formar uma pasta, com a qual pintamos o substrato, que é uma lâmina metálica de titânio pré-oxidado. A amostra é posta para secar numa temperatura de aproximadamente 100°C.

No segundo método, o substrato de titânio é imerso num banho que consiste numa solução aquosa de 0.2 M de  $\text{CdSO}_4$  + 0.03 M de  $\text{SeO}_2$  + 1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Após 30 minutos de eletrodeposição potencioestática num potencial de -408 mV(NHE), os eletrodos são removidos do banho e lavados abundantemente com água tridestilada. Obtemos assim filmes de CdSe com a espessura de alguns microns.

Em seguida, as amostras fabricadas por ambos os métodos são submetidas a um tratamento térmico ("annealing") num forno, numa atmosfera de nitrogênio com uma pequena porcentagem controlada de oxigênio, durante aproximadamente vinte minutos. A temperatura do forno pode variar entre 300°C e 850°C, conforme desejado.

### III.2 - Montagem Experimental

As amostras de CdSe foram caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios-X, de fotoluminescência, e através de suas curvas IxV.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro da Philips com radiação monocromática de  $\text{Cu} - k_{\alpha}$ . Estas medidas foram feitas no Instituto de Catálisis y Petroelectroquímica - C.S.I.C. em Madrid, em cooperação com o Prof. Pedro Salvador<sup>(20)</sup>.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos usando para excitação um laser de  $\text{Ar}^+$  sintonizado na linha 5145 Å, com o feixe expandido e uma potência aproximada de  $100 \text{ mW/cm}^2$  incidente sobre a amostra. A expansão do feixe é importante na medida em que isto fornece uma média da luminescência de uma área relativamente grande da amostra, compensando assim a não homogeneidade de sua superfície. Além disso este procedimento evitava problemas de aquecimento local com o laser que poderia provocar um "annealing" não intencional. A análise da radiação de luminescência foi feita utilizando um espectrômetro simples da Spex M-1870, uma fotomultiplicadora S-1, EMI 9684 B resfriada a nitrogênio líquido, um eletrômetro da Keithley Instruments M-610C e um registrador x-t, HP-710 BM. A maioria das medidas foram feitas a baixas temperaturas usando um criostato tipo dedo frio, modelo LT-3-110 da Air Products, resfriado com hélio líquido, com temperatura controlada entre 7k e 300k. Alguns dados foram obtidos usando um segundo criostato, no qual a amostra fica imersa em hélio líquido, alcançando a temperatura de 2k. Um esquema da montagem experimental está mostrado na figu

ra 07.

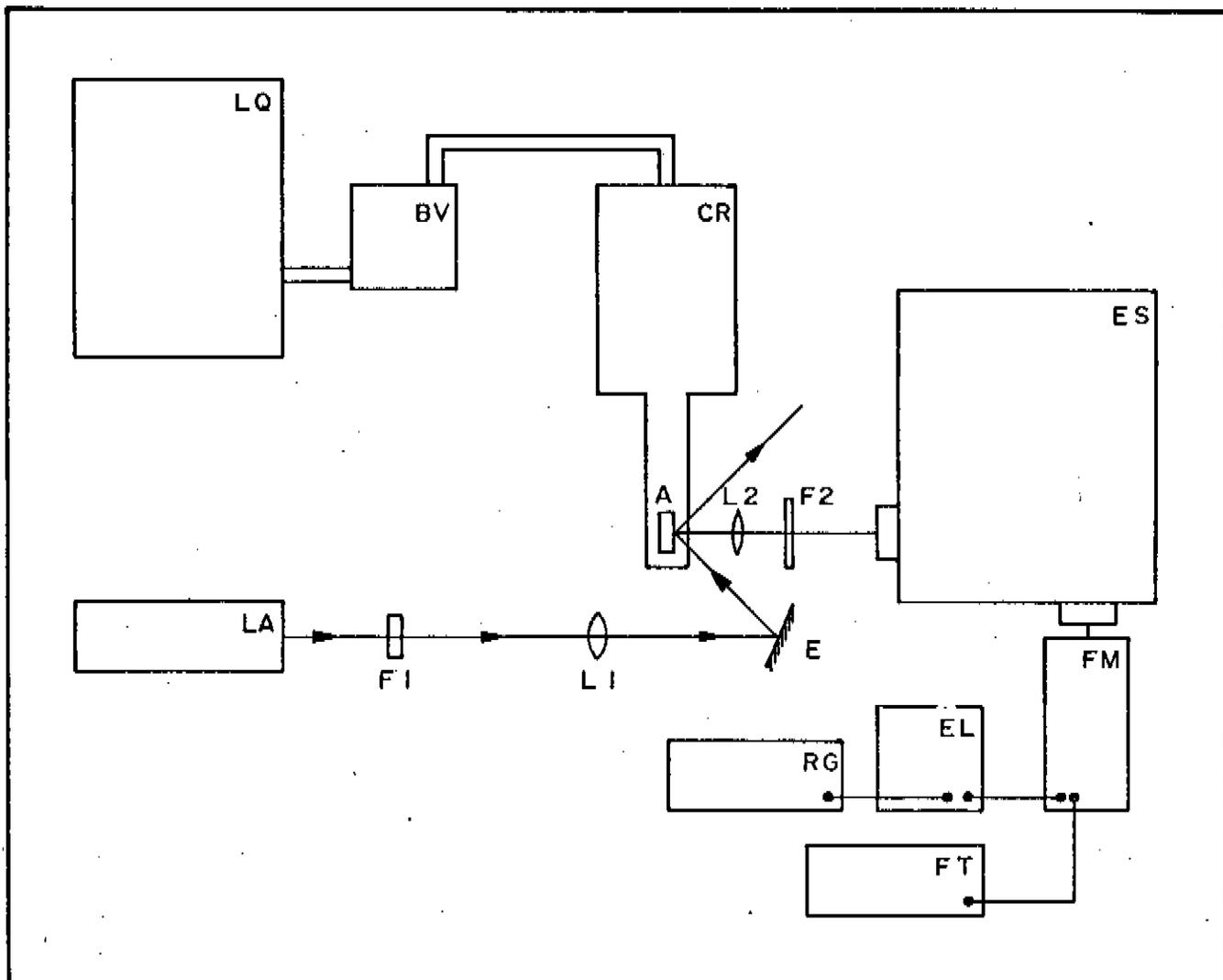


Figura 07 - Esquema da montagem experimental usada para as medidas de fotoluminescência, onde LA: Laser de argônio, F1: filtro de interferência para a linha 5145 Å, F2: filtro de vidro vermelho com transmissão para  $\lambda > 6300$  Å, L1 e L2: lentes, A: Amostra, CR: criostato, BV: bomba de vácuo, LQ: liquefator de hélio, ES: espectrômetro, FM: fotomultiplicadora, FT: fonte de tensão, EL: eletrômetro e RG: registrador.

As curvas IxV foram obtidas emergindo as amostras num eletrólito com 2M de KOH + 1,4 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  e 2,6 M de S e usando um resistor de carga entre o fotoeletrodo e o contraeletrodo de latão. Para simular a radiação solar Am-2, usamos uma lâmpada de tungstênio de 150 W e um filtro de água para eliminar a radiação infravermelha.

### III.3 - Caracterização das Amostras

As medidas de difração de raios-X revelaram que, antes de ser submetido a algum tratamento térmico, o filme de CdSe eletrodepositado apresenta-se na estrutura cúbica "zinblende", e que após um "annealing", observa-se a ocorrência da estrutura hexagonal "wurzite". A proporção de fase hexagonal para cúbica aumenta com a temperatura de "annealing", até a completa transformação para a fase hexagonal a  $-400^\circ\text{C}$ .

Constatou-se que o tratamento térmico é também responsável por uma recristalização da amostra. Os filmes não submetidos ao "annealing" apresentam grãos menores que  $100 \text{ \AA}$ , mas chegam a alcançar um alto grau de cristalinidade, com grãos maiores que  $5000 \text{ \AA}$ , após um "annealing" a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ . Ver Figura 08 e Tabela 01.

O espectro de fotolumescência dos filmes de CdSe, e a curva fotocorrente - fotovoltagem dos eletrodos feitos a partir destes filmes, seguem a mesma tendência, mantendo uma forte dependência com o tratamento térmico ao qual é submetido.

A forma do espectro de fotoluminescência dos filmes de CdSe parece estar diretamente ligada à estrutura crist

Tabela 01

Temperatura "Annealing"	Estrutura Cristalina	Tamanho do Grão (Å)
antes do "annealing"	ZB	100
200°C	ZB + (W)	180
300°C	ZB + W	350
400°C	W	>5.000

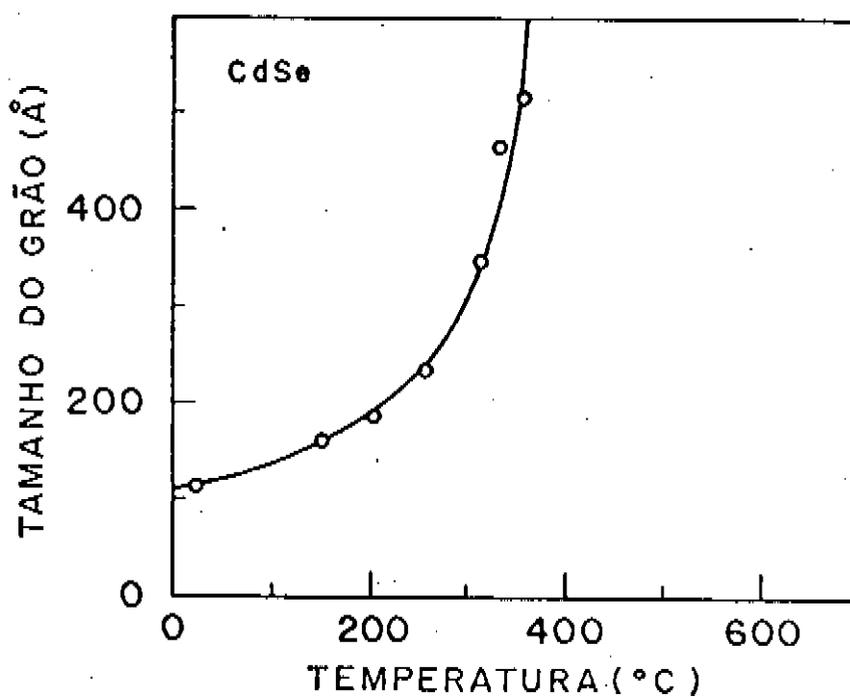


Figura 08 - Crescimento do tamanho do grão como função da temperatura de annealing, para filmes policristalinos de CdSe.

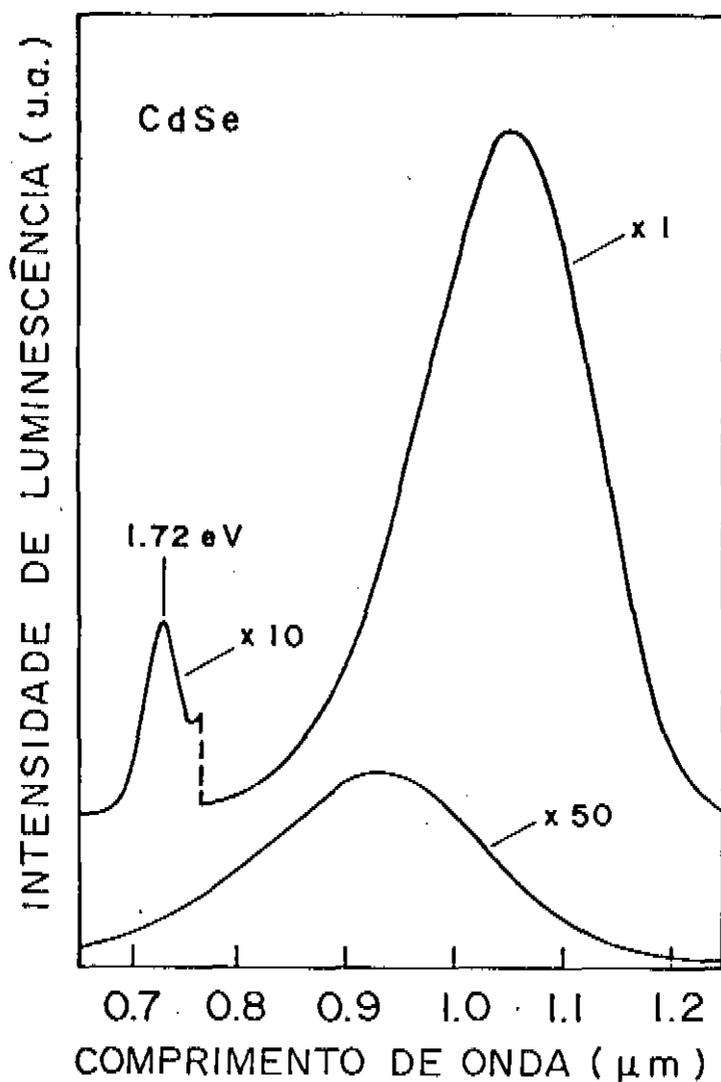


Figura 09 - Espectros de fotoluminescência não-corrígidos de um filme policristalino de CdSe, antes (curva inferior) e depois (curva superior) de ser submetido a um "annealing" a 600°C.

lina. Assim, o espectro de amostras não submetidas a "annealing", ou submetidas a "annealing" a temperaturas inferiores a  $400^{\circ}\text{C}$ , para as quais a estrutura "zincblende" é predominante, é caracterizado por uma única banda larga, centrada em  $\sim 9500 \text{ \AA}$  (1,31 eV). Por outro lado as amostras submetidas a "annealing" a temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$ , com estrutura hexagonal "wurzite", apresentam um espectro basicamente diferente, que consiste de uma banda estreita centrada em  $\sim 7200 \text{ \AA}$  (1,72 eV) e uma banda larga no infravermelho com máximo em  $\sim 10.500 \text{ \AA}$  (1,18 eV). Na Figura 09 podemos comparar os espectros de fotoluminescência tirados a temperatura ambiente, de uma amostra de CdSe eletrodepositada, antes e depois de ser submetida a "annealing" a  $600^{\circ}\text{C}$ .

A curva fotocorrente-fovoltagem dos filmes de CdSe também diferem bastante para amostras, antes e depois de serem submetidas ao "annealing" como vemos na Figura 10. Após o "annealing", todos os parâmetros das células, como voltagem de circuito aberto, corrente de curto-circuito e "fill factor" aumentam drasticamente, de modo que a eficiência da célula salta de  $\sim 0,05\%$  para  $\sim 3\%$ .

Num estudo mais detalhado, observamos que a intensidade de luminescência e os parâmetros da célula dependem da temperatura do "annealing". Na Figura 11 mostramos a intensidade relativa das bandas de emissão características, e dos parâmetros das células obtidas para amostras de CdSe submetidas a "annealing" entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ .

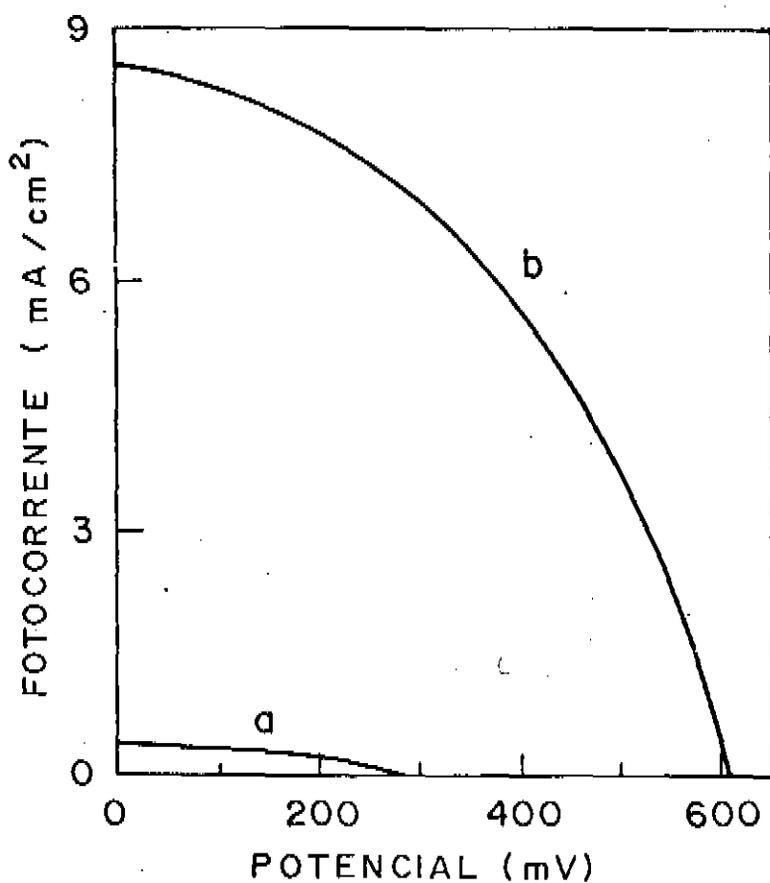


Figura 10 - Curvas I x V usando como fotoeletrodo um filme policristalino de CdSe de  $2 \text{ cm}^2$ , iluminado com uma potência de  $75 \text{ mW/cm}^2$ , e como eletrólito, uma solução de 2M de KOH + 1,4 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  + 2,6 M de S. Filme de CdSe : (a) antes de ser submetido a "annealing" (b) após "annealing" a  $640^\circ\text{C}$ .

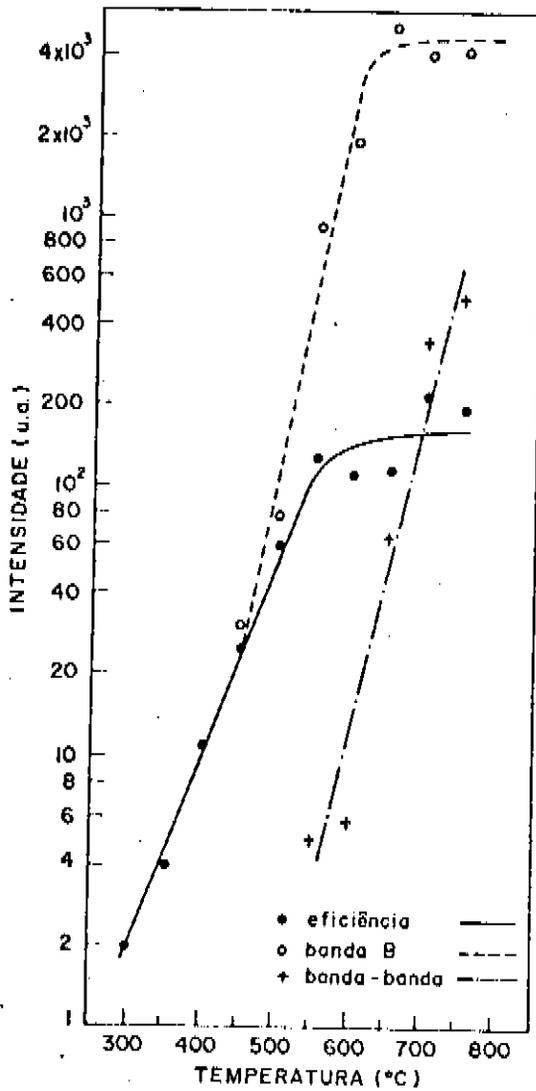


Figura 11 - Intensidade de luminescência a temperatura ambiente das bandas de emissão características dos filmes eletrodepositados de CdSe, banda-banda (+) e banda B(o), e eficiência das células feitas com estes filmes (●) em função da temperatura de "annealing"

### III.4 - Resultados de Fotoluminescência

Dividimos os nossos estudos de fotoluminescência dos filmes finos de CdSe em duas regiões do espectro: a excitônica, com energia próxima à energia do gap (1,85 - 1,70 eV), e a região infravermelha (1,70 - 1,00 eV).

#### Região Excitônica

Para analisar as linhas que aparecem nesta região do espectro de fotoluminescência do filme de CdSe, medimos a fotoluminescência de uma amostra monocristalina de CdSe crescida a partir da fase de vapor, e usamos este dado como base de comparação para os espectros das nossas amostras policristalinas.

Na Figura 12 vemos os espectros de luminescência de (a) uma amostra monocristalina de CdSe e de (b) um filme policristalino eletrodepositado de CdSe, medidos a 2 k.

No espectro da Figura 12 (a) podemos identificar a linha do exciton livre A em 1,825 eV<sup>(21)</sup>. Entre a linha do exciton A e 1,800 eV observamos três outras linhas em 1,823 eV; 1,821 eV e 1,818 eV, provavelmente associados a excitons ligados. A linha em 1,743 eV aparece acompanhada de três réplicas devido a emissão de fonons, em intervalos de 26 MeV que corresponde a energia de um fonon LO no CdSe<sup>(21)</sup>. Associamos esta linha à recombinação de um par doador-aceitador (DAP).

O espectro de fotoluminescência da amostra policristalina; Figura 12(b), apresenta uma estrutura menos detalhada, mas podemos identificar duas linhas (1,810 eV e 1,819 eV)

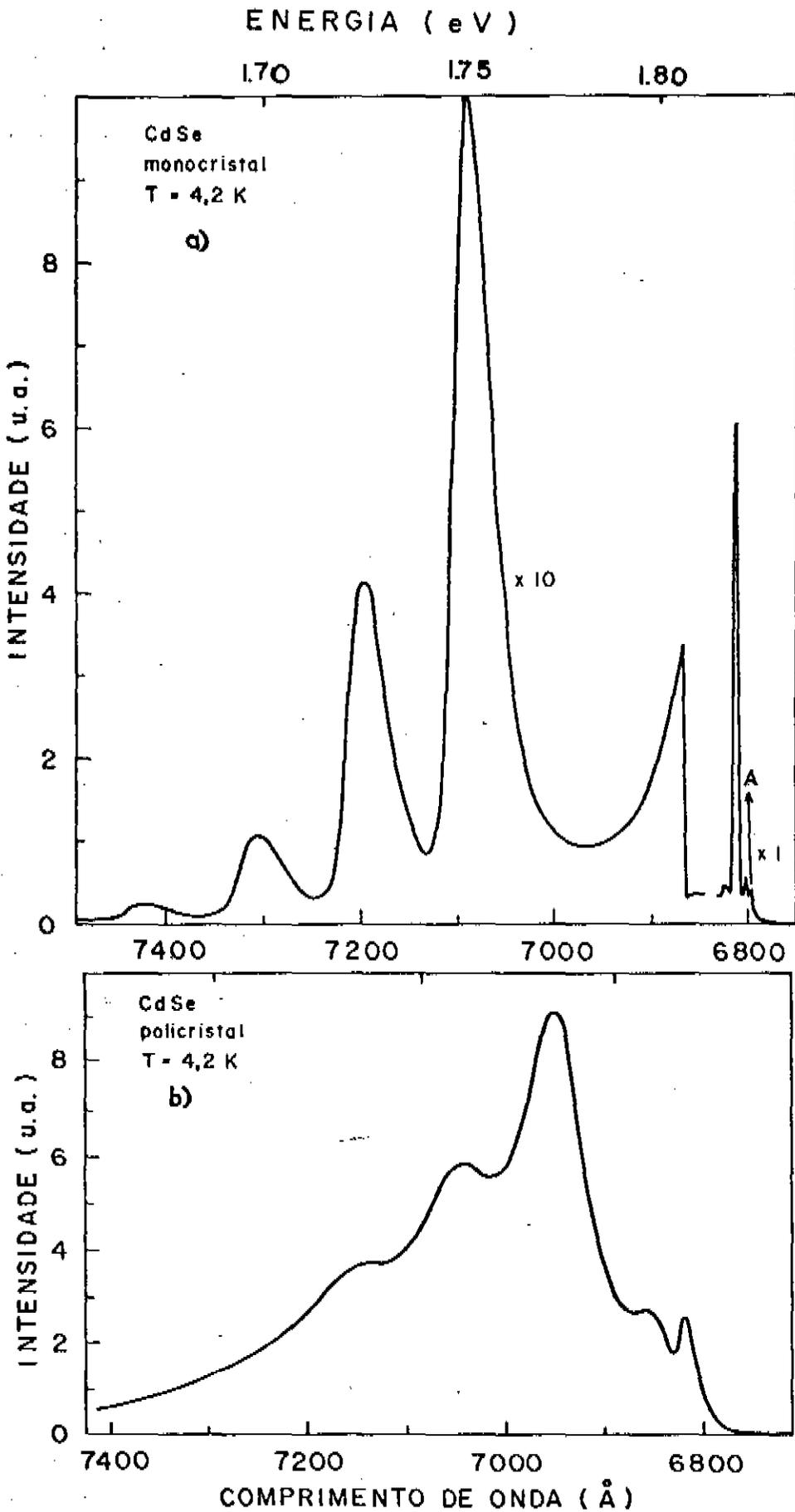


Figura 12 - Espectro de fotoluminescência não-corrigido a 7,2k de : (a) amostra monocristalina de CdSe, (b) filme policristalino eletrodepositado de CdSe submetido a "annealing" a 650°C.

no intervalo de energia característico dos excitons ligados. Além disso, observamos também uma linha em 1,784 eV acompanhada de duas réplicas de fonons em intervalos de ~26 meV. Pela similaridade com o caso da amostra monocristalina, supomos que esta banda seja proveniente de um outro par doador-aceitador formado por níveis próximos à banda de condução e valência, respectivamente.

### Região Infravermelha

Para entendermos a origem da banda infravermelha de CdSe, realizamos um estudo mais detalhado do seu comportamento em função da temperatura.

É importante salientar que estamos trabalhando num intervalo de energia (1,0 eV a 1,7 eV) no qual a eficiência da fotomultiplicadora S-1, que usamos como detetor da radiação, cai drasticamente. Somando-se a isto o fato de tratar-se de uma banda consideravelmente larga, com meia largura na ordem de 200 meV, torna-se obrigatório fazer as devidas correções nos espectros registrados levando em conta a variação da eficiência do equipamento em função do comprimento de onda.

Dividindo o espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio de 75 W, medido com a fotomultiplicadora S-1, por um espectro da mesma lâmpada, em condições idênticas ao primeiro, mas usando um detetor de resposta plana, obtemos uma curva da eficiência relativa da fotomultiplicadora. No nosso caso, o detetor de resposta plana utilizado foi um detetor fotoacústico com carvão ativado.

Para obtermos a eficiência do espectrômetro usado em nossas medidas, usamos como fonte de luz a mesma lâmpada de tungstênio e um segundo espectrômetro auxiliar em série com o primeiro, para separar a radiação da lâmpada por comprimento de onda. A montagem experimental foi tal que a saída deste espectrômetro auxiliar servia de entrada para o espectrômetro a ser analisado, de modo que pudemos medir o espectro da radiação  $I(\lambda)$  na entrada, e também o espectro de radiação  $I(\lambda)$  na saída, do espectrômetro com um mesmo detector. Isto nos garantiu que o quociente  $\frac{I(\lambda)}{I(\lambda)}$  fosse proporcional à eficiência  $\eta(\lambda)$  de nosso espectrômetro.

Na Figura 13 vemos a variação do espectro de fotoluminescência corrigido de CdSe eletrodepositado, para uma série de temperaturas entre 7,3k e 324k. Concluimos que se trata na verdade de duas bandas distintas, uma centrada em  $\sim 9200 \text{ \AA}$ , e outra centrada em  $\sim 11.000 \text{ \AA}$ . Isto fica evidente na Figura 14, onde registramos a variação da energia correspondente ao ponto de intensidade máxima destes espectros em função da temperatura.

Obtivemos dois outros dados a partir desta série de espectros: a variação da meia largura da banda em função da temperatura (Figura 15), e a variação da intensidade total de luminescência,  $\int I(\lambda)d\lambda$ , em função do inverso da temperatura (Figura 16).

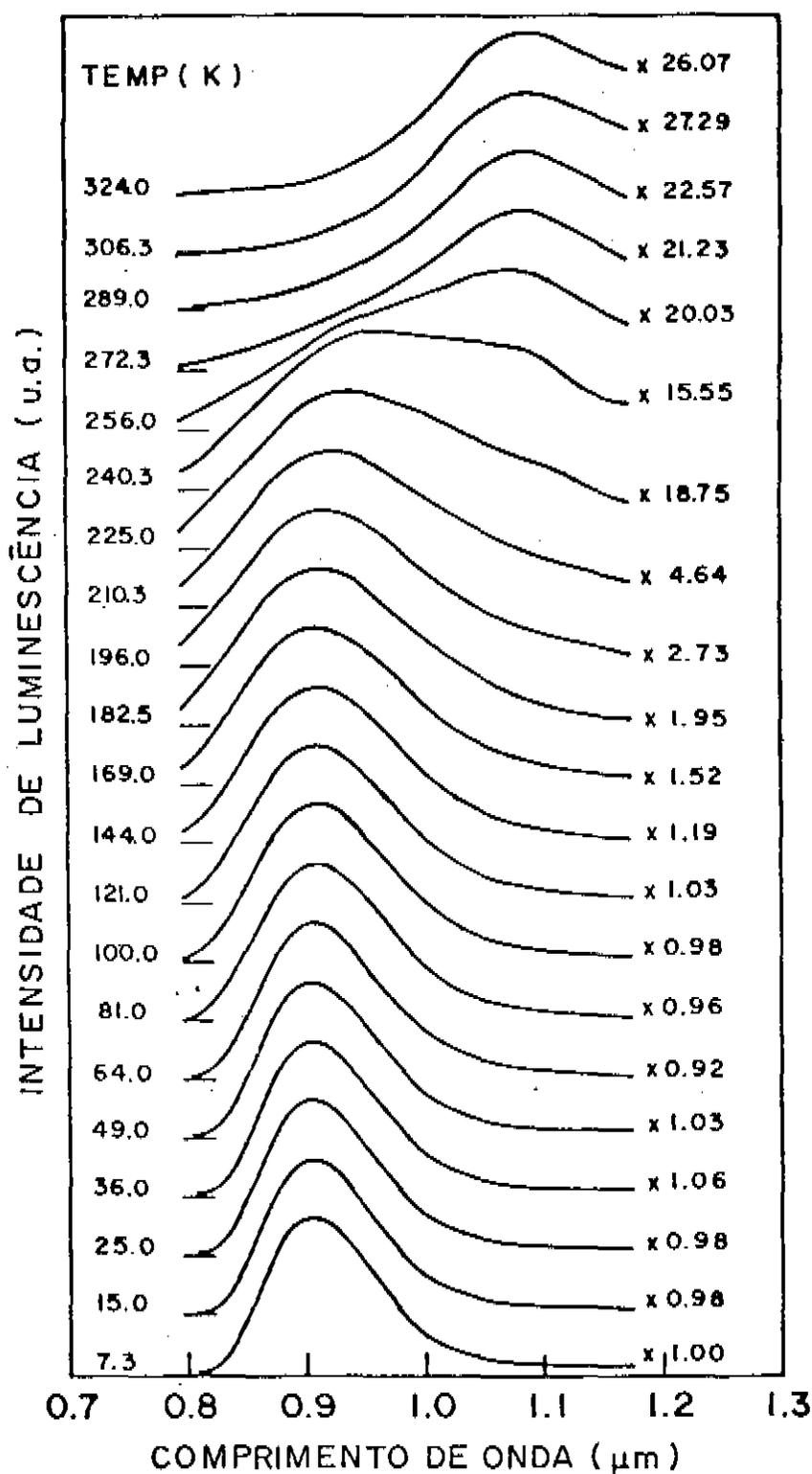


Figura 13 - Espectros de fotoluminescência corrigidos e obtidos a diferentes temperaturas entre 7 e 324k, de uma mesma amostra eletrodepositada de CdSe. Observe o fator multiplicativo relativo a cada uma.

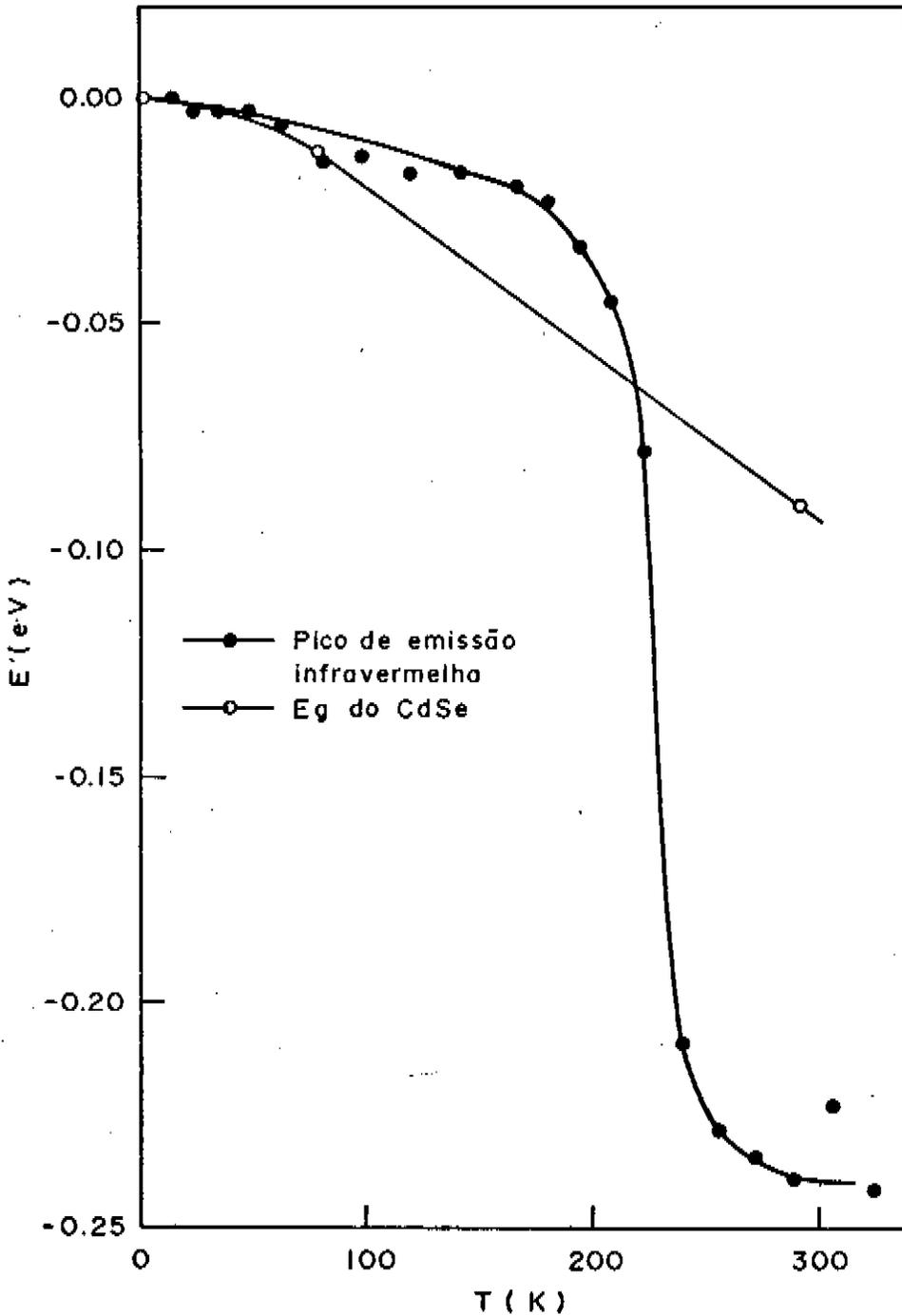


Figura 14 - Variação das energias correspondentes ao "gap" do CdSe<sup>(21)</sup> (o) e ao pico da emissão infravermelha característica dos filmes policristalinos de CdSe (●), em função da temperatura.

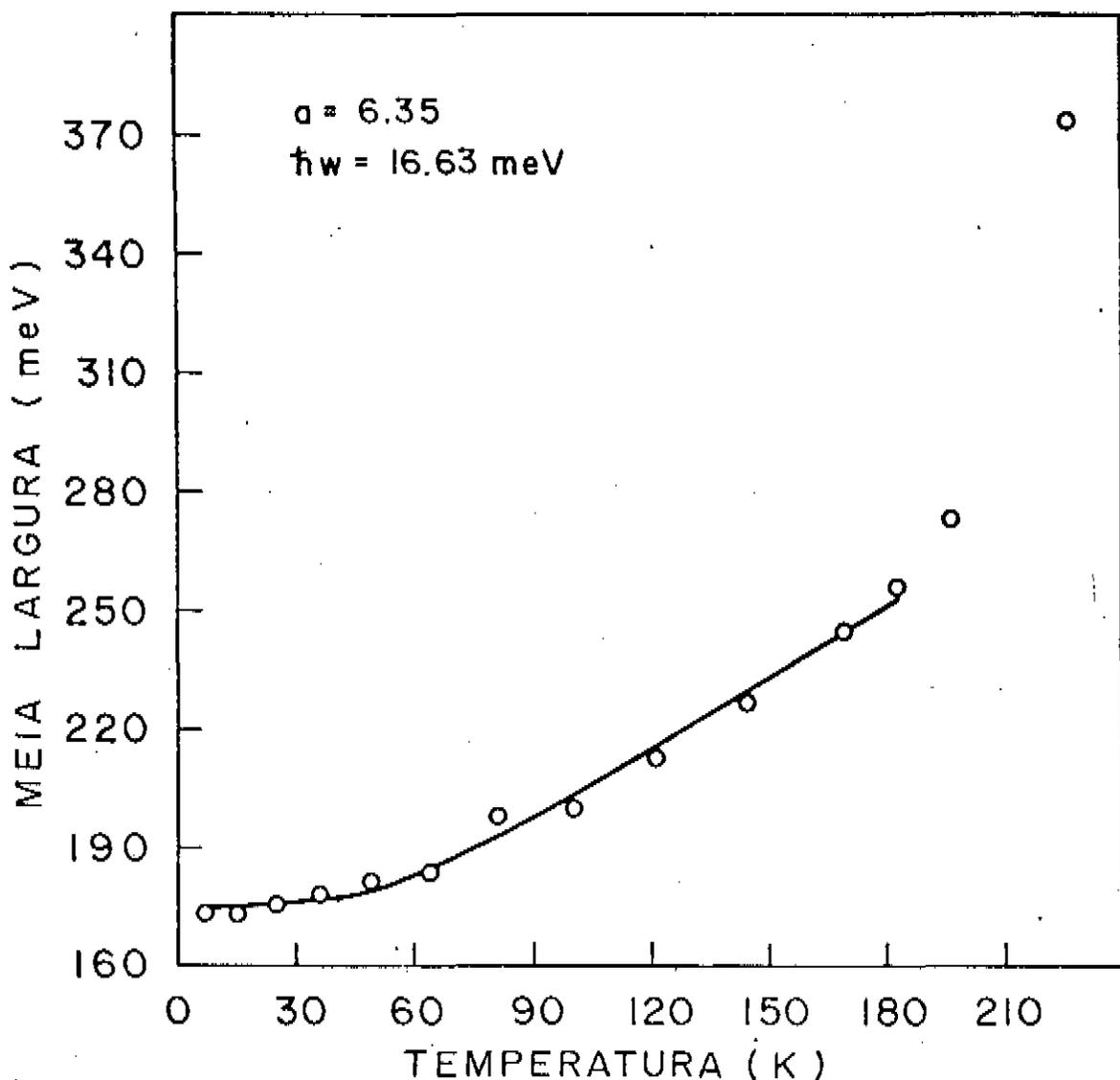


Figura 15 - Variação da meia-largura da banda A em função da temperatura. A linha contínua representa o melhor ajuste obtido através da equação semiclassical (68), onde obtivemos os seguintes valores:  $a = 6,35$  e  $\hbar\omega = 16,63 \text{ meV}$ .

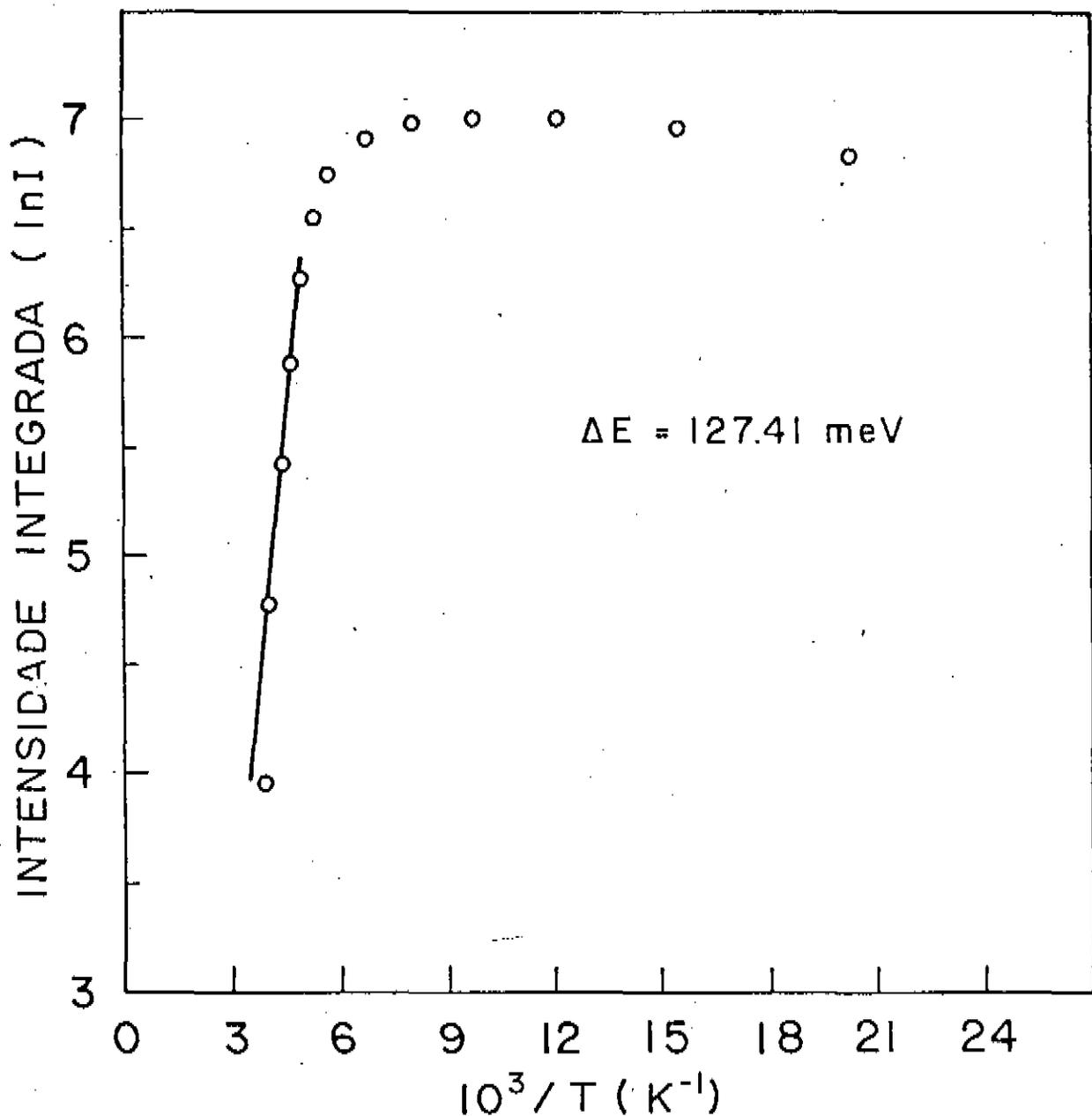


Figura 16 - Variação da intensidade integrada da banda A em função da temperatura. A energia de ativação de  $\Delta E = 127,41 \text{ meV}$  foi determinada a partir da inclinação da reta correspondente à região de altas temperaturas-equação (72).

## CAPÍTULO IV

## ANÁLISE DOS DADOS

A maioria de nossas medidas, inclusive a análise por difração de raios-X, foram realizadas com amostras de CdSe eletrodepositadas. Antes de serem submetidas ao tratamento térmico, estas amostras apresentam-se na fase cúbica com grãos de dimensões muito pequenas, e fotoluminescência bastante fraca na forma de uma única banda sem estruturas. Estas características são condizentes com a policristalinidade das amostras, e a forma da banda de emissão pode ser explicada pela superposição dos níveis presentes no interior do "gap" com as bandas características do material, impedindo a observação de estruturas finas, típicas de materiais mais puros e monocristalinos.

Analisando filmes submetidos a "annealing" a diversas temperaturas, vimos que ocorre uma transformação gradativa para a fase hexagonal acompanhado de um crescimento no tamanho dos grãos. Na temperatura de aproximadamente 400°C, observamos uma completa transformação para a fase hexagonal, um aumento brusco no tamanho dos grãos e uma mudança no espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente, passando a apresentar uma banda estreita de - 1,72 eV, e uma banda larga em - 1,18 eV. A banda de 1,72 eV tem uma energia próxima à energia do gap e do CdSe a temperatura ambiente (1,751 eV) e provavelmente engloba a transição banda-banda e algumas linhas não resolvidas relacionadas a impurezas rasas.

Estes resultados indicam que as amostras eletro-

depositadas submetidas a "annealing" a temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$  já apresentam grãos relativamente grandes, de modo que podemos considerá-las como formadas por um agrupamento de pequenos monocristais. Torna-se então interessante comparar o espectro de fotoluminescência a 2k destas amostras, ao de uma amostra monocristalina de CdSe (Figura 12) (a) e (b).

O exciton livre A (1,825 eV) aparece apenas no espectro do monocristal, mas podemos identificar linhas provavelmente associadas a excitons ligados, tanto no espectro da amostra monocristalina, quanto no da amostra policristalina. A observação destas linhas indica que o filme policristalino já alcança níveis razoáveis de cristalinidade.

A diferença em energia entre o DAP identificado na amostra monocristalina (1,743 eV) e aquele observado na amostra policristalina (1,784 eV) deve-se provavelmente a pares doador-aceitador diferentes para os dois casos. No caso do policristal estão envolvidas impurezas bem mais rasas do que no monocristal. A banda em 1,784 eV também foi observada em filmes policristalinos de CdSe por R. Silberstein e M. Tomkiewicz<sup>(22)</sup>, que a identificaram como um DAP envolvendo um complexo, com um nível mais raso do que uma impureza aceitadora substitucional.

Para estudar a região infravermelha do espectro de luminescência dos filmes policristalinos de CdSe, realizamos uma série de medidas a temperaturas variando entre 7,3k e 324 k. Os espectros corrigidos obtidos nestas temperaturas estão mostrados na Figura 13. Analisando esta figura vemos que trata-se na verdade de duas bandas distintas, a primeira centrada em  $\sim 1,34$  eV (banda A) e a segunda em  $\sim 1,12$  eV

(banda B). Para temperaturas entre 7k e 200k, a banda A é fortemente dominante, de modo que a banda B não pode ser resolvida neste intervalo de temperaturas. A partir de 240k, a banda B começa a se tornar visível, e passa a ser dominante para altas temperaturas. Vamos nos limitar a um estudo mais detalhado da banda A, sobre a qual podemos acumular um maior número de dados, já que ela domina o espectro de fotoluminescência dos filmes de CdSe numa faixa mais ampla de temperaturas.

Para analisar a banda A aplicaremos o modelo teórico desenvolvido no capítulo II.3 para centros de impurezas bem localizados no cristal. Esta atitude é justificada por algumas considerações básicas a respeito desta banda de emissão. Uma indicação qualitativa de que o fenômeno envolve uma impureza profunda, é que a energia correspondente ao pico desta banda é bem menor do que a energia do gap do CdSe. Além disso, os valores relativamente grandes da meia largura medida são característicos de impurezas profundas, bem localizadas no espaço e, portanto, com forte interação com a rede cristalina. Um último indicador interessante é que no intervalo de 7k a 200k, no qual a banda A é bem definida, a variação em energia na posição do seu pico não acompanha a variação em energia do gap do CdSe neste mesmo intervalo de temperaturas, como se observa na Figura 14. Isto indica que se trata da recombinação entre níveis eletrônicos de um mesmo centro que deve poder ser descrito pelo modelo de centros bem localizados.

No intervalo de energia de interesse neste estudo (1,0 a 1,7 eV), o detetor fotodiodo de germânio responde de maneira razoavelmente eficiente e plana, sendo portanto mais recomendado que a fotomultiplicadora S-1 que usamos

na maioria de nossas medidas. O motivo que nos impediu de realizar todas as medidas com este detetor foi o fato de sua fra-  
ca sensibilidade sã permitir detetar as bandas de emissãõ in-  
fravermelhas a baixas temperaturas, jã que elas tornam-se mui-  
to pouco intensas a altas temperaturas.

Na primeira tentativa de ajuste dos dados à teo-  
ria usamos a equação quântica (57), que determina a forma da  
banda de emissãõ para baixas temperaturas. Uma comparaçãõ da  
forma da banda experimental A, a 7,6k, com esta expressãõ teõ-  
rica, estã apresentada na Figura 17. Para evitar o acrêscimo  
de erros oriundos da correçãõ da eficiênciã da fotomultipli-  
cadora S-1 usamos, nesta temperatura, um espectro obtido com  
o detetor fotodiodo de Ge. Um bom ajuste computacional foi  
obtido para os valores:  $s = 18,87$ ,  $\hbar\omega = 16,78$  meV e  $E_0 = 1,34$  eV.

O valor relativamente grande encontrado para a  
constante  $s$  satisfaz a condiçãõ de validade do limite semi-  
clãssico. Isto nos garante que a dependênciã da largura da  
banda de emissãõ em funçãõ da temperatura seja bem descrita  
pela equação semi-clãssica (68). Na Figura 15 vemos o ajuste  
desta equação com os valores experimentais da banda infraver-  
melha de uma amostra de CdSe eletrodepositada. Neste ajuste  
consideramos apenas os pontos correspondentes a temperaturas  
para as quais a banda A seja dominante e a influênciã da ban-  
da B seja desprezível. Os valores:  $\hbar\omega = 16,63$  meV e  $a = 6,35$ ,  
obtidos estãõ bastante prõximos aos valores encontrados no  
ajuste da equação quântica.

Todos os ajustes foram feitos atravêõ do computa-  
dor, com programas baseados na subrotina Curfit<sup>(23)</sup>, reprodu-  
zidos no apêndice.

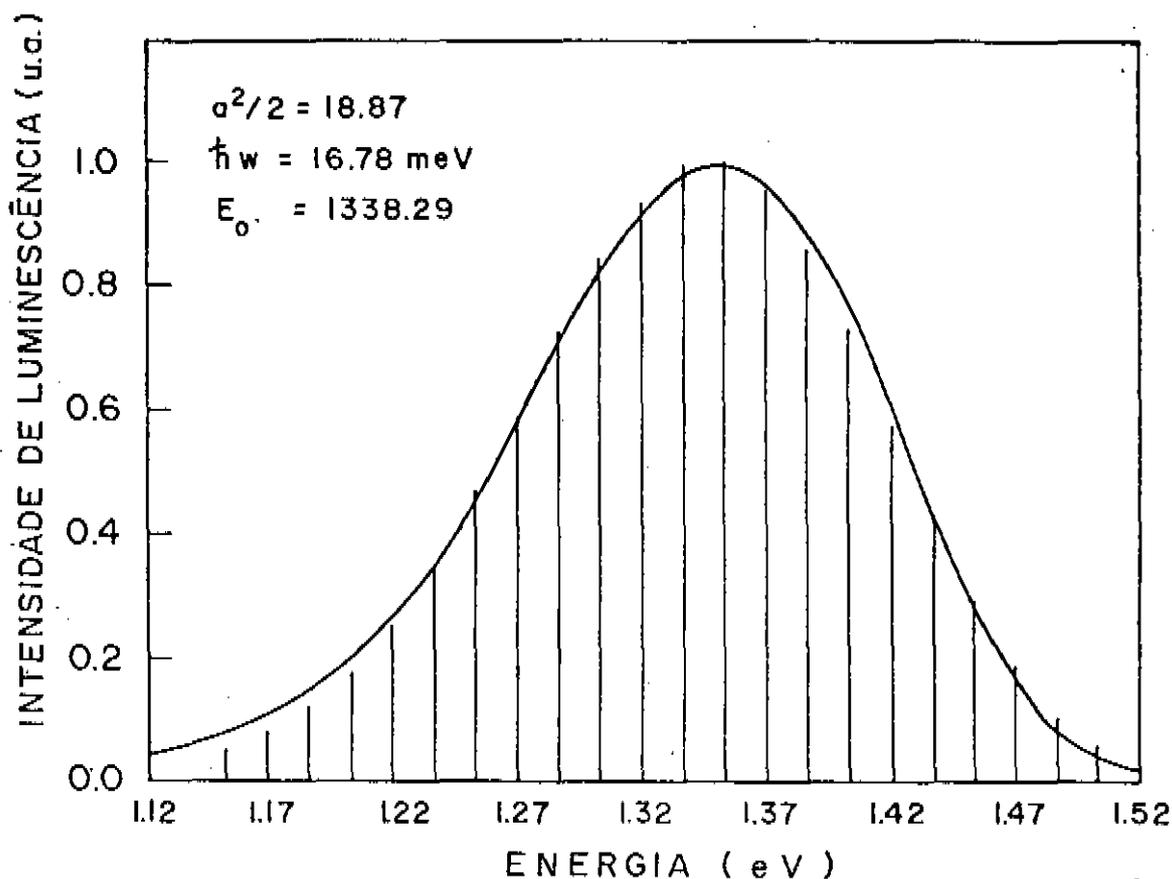


Figura 17 - Ajuste da função da forma da banda quântica expressa pela equação (57) (linhas verticais) à banda A observada experimentalmente a 7,6k (linha contínua). Neste ajuste obtivemos os seguintes valores:  $\frac{a^2}{2} = 18.87$ ,  $\hbar\omega = 16,78 \text{ meV}$  e  $E_0 = 1,34 \text{ eV}$ .

A largura e a ausência de estruturas nesta banda de emissão são consistentes com o valor relativamente grande da constante  $s$ , que indica que muitos quanta de vibração local estão envolvidos na transição. A energia determinada para este modo de vibração, de aproximadamente 17 meV, é bem menor que a energia do fonon LO (26 meV) e do fonon TO (21 meV) característicos do CdSe. Podemos compreender esta di-

ferença se lembrarmos que para analisar um centro bem localizado no espaço, consideramos um sistema de  $n_{vp}$  átomos, basicamente diferente do cristal infinito, usado para calcular os fonons característicos de um material.

A Figura 16 mostra a intensidade integrada da banda A numa escala logarítmica em função do inverso da temperatura. A intensidade da banda aumenta lentamente com o aumento da temperatura entre 7 e 121k, e em seguida, decai rapidamente com uma energia de ativação de 0,13 eV, obtida através da equação (72).

Analisando a Figura 11 vemos que a eficiência da célula fabricada a partir do filme eletrodepositado de CdSe aumenta exponencialmente com a temperatura de "annealing" até aproximadamente 550°C, e que a partir desta temperatura a curva da eficiência começa a apresentar um patamar que se estende até 750°C. Se considerarmos que os filmes submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas muito altas, superiores a 700°C, já apresentam problemas de decomposição e de aderência ao substrato, que só tendem a agravar com o aumento da temperatura, concluimos que a temperatura ideal de "annealing" deve estar entre 600 e 700°C.

É interessante observar que a curva correspondente à intensidade da banda infravermelha B tem uma forma semelhante à curva da eficiência da célula. A intensidade desta banda alcança um máximo na temperatura de aproximadamente 650°C, mantendo-se praticamente constante para temperaturas superiores.

## CAPÍTULO V

## CONCLUSÃO

Desenvolvemos um trabalho de caracterização dos filmes policristalinos de CdSe através da análise por raios-X, foto e eletroluminescência<sup>(20)</sup>. Foi feita também uma correlação destas características com as medidas de curva IxV e de eficiência das células solares feitas a partir destes filmes.

Tanto as medidas de caracterização dos filmes de CdSe, quanto as de caracterização das células solares, são fortemente dependentes do tratamento térmico aplicado a estes filmes.

Antes de serem submetidos ao "annealing", as amostras apresentam-se na fase cúbica, com grãos pequenos ( $< 100 \text{ \AA}$ ) resultando num espectro de fotoluminescência pouco intenso e sem estruturas. As células feitas com estes filmes são bastante ineficientes.

O tratamento térmico é responsável por uma recristalização e uma mudança de fase, de modo que os filmes passam a apresentar-se na fase hexagonal, com grãos de dimensões consideráveis ( $> 5.000 \text{ \AA}$ ), ao ponto do filme policristalino poder ser considerado como constituído por um conjunto de pequenos blocos monocristalinos. No espectro de fotoluminescência destas amostras já podemos distinguir estruturas finas associadas a excitons ligados e a transições entre níveis de impurezas rasas doador-aceitador (DAP). O mais importante é que células feitas com filmes submetidos a um tratamento térmico conveniente podem alcançar eficiências

consideradas muito boas para este tipo de material, chegando até - 5%.

Medidas de fotoluminescência dos filmes policristalinos de CdSe em função da temperatura revelaram duas bandas de emissão bastante largas na região infravermelha, uma centrada em -1,34 eV (banda A), e outra em -1,10 eV (banda B), provavelmente relacionadas a impurezas profundas.

Foi feito um estudo detalhado da banda A comparando os dados experimentais com um modelo teórico de centros de recombinação bem localizados. Um estudo semelhante para a banda B foi dificultado pela necessidade de medidas a temperaturas superiores a 300k e pela falta de um detetor mais eficiente nesta região do infravermelho (-1,0 eV).

O modelo de coordenadas de configuração já foi aplicado com sucesso a bandas de emissão associadas a impurezas profundas em compostos II-VI como o ZnS e o ZnSe<sup>(24,25)</sup>, e em compostos III-V, como o GaAs<sup>(26)</sup> e o InP<sup>(27)</sup>. Nestes trabalhos as bandas observadas foram, em geral, associadas a centros complexos de defeitos estequiométricos com impurezas substitucionais.

O bom ajuste das equações teóricas com os dados experimentais mostrou que esse modelo também se aplica bastante bem ao centro de emissão relacionado com a banda A da nossa amostra. A separação em energia entre os dois estados eletrônicos responsáveis pela recombinação radiativa é dada, segundo esse modelo, por:  $E_s = E_o + \frac{a^2}{2} \hbar\omega$ . Considerando os valores obtidos em nossos ajustes, podemos avaliar esta energia em:  $E_s \sim 1,3 + 0,3 = 1,6$  eV. Um valor semelhante foi obtido em medidas de fotocapacitância de eletrodos monocrista-

linos de CdSe<sup>(28)</sup>, onde o estado envolvido foi identificado como um doador associado a defeitos na rede. Esta energia também pode ser comparada à energia emitida por um elétron na transição:  $Se_V^+ \rightarrow Se_V^{++} + \bar{e}$  (banda de valência), que deve ser de aproximadamente 1,6 eV, se considerarmos os níveis correspondentes à vacância de Se ( $Se_V^+$ ) e à vacância de Se duplamente ionizada ( $Se_V^{++}$ ), encontrados por Bube e Robison<sup>(29)</sup>. A hipótese de que esta recombinação esteja relacionada com algum tipo de defeito, como uma vacância de Se, é bastante razoável, pois é de se esperar, pelo próprio processo de fabricação do filme de CdSe por eletrodeposição, que nossa amostra apresente um grande número de defeitos, entre eles vacâncias de Se. Podemos também considerar a possibilidade de que este defeito da rede esteja associado a alguma impureza, formando um complexo, como foi sugerido nos trabalhos citados com ZnS, ZnSe, GaAs e InP. Neste caso, o que estaríamos observando seriam transições internas entre níveis desse centro complexo.

Quanto à banda B, podemos analisá-la apenas qualitativamente, baseados na energia correspondente ao seu pico (~ 1,12 eV) e nos indícios de que ela esteja relacionada a uma impureza profunda. Novamente podemos considerar algumas hipóteses envolvendo defeitos. Além disso podemos sugerir uma hipótese relacionada a estados associados com oxigênio que cria níveis profundos no CdSe<sup>(28)</sup>, já que ele está presente na nossa atmosfera de "annealing".

Por último, fizemos uma correlação entre a temperatura de "annealing", a eficiência da célula e a intensidade das bandas características do espectro de fotoluminescên-

cia a temperatura ambiente. Analisando a Figura 11, onde foram graficados estes dados, e considerando os problemas provenientes de "annealing" a altas temperaturas, concluímos que a temperatura ideal para o "annealing" deve estar entre 600 e 700°C.

É interessante ressaltar que as curvas correspondentes à eficiência da célula e à intensidade da banda B têm um comportamento semelhante. Isto significa que, apesar do nível correspondente a esta emissão atuar como um centro de recombinação dos portadores fotogerados, a sua existência de alguma forma auxilia o funcionamento da célula, compensando o efeito de perda por recombinação. Uma possível explicação estaria relacionada a uma melhor coleção de portadores fotogerados devido a um aumento da largura da região de depleção. Este alargamento pode ser causado por um efeito de compensação do material tipo n, com a introdução de níveis aceitadores. Este raciocínio justificaria o efeito positivo da Banda B sobre a eficiência da célula, supondo que ela esteja relacionada a um estado do tipo aceitador.

Como resultado final do nosso trabalho ficou demonstrado que a fotoluminescência é mais uma técnica que pode ser utilizada para um controle de qualidade das células fabricadas com os filmes de CdSe, com a vantagem de ser não-destrutiva e relativamente simples.

Alguns temas ainda permanecem em aberto, entre eles uma identificação mais segura da origem das bandas infravermelhas. Para completar este estudo seria interessante a aplicação de outras técnicas de análise, além da fotoluminescência, que poderiam fornecer dados complementares, como a espectros-

copia de excitação em fotoluminescência, o efeito foto-Hall, e medidas de fotocondutividade. Outra investigação promissora seria a fabricação de amostras sob diferentes condições, modificando por exemplo a atmosfera de "annealing". Neste ponto seria interessante trabalhar com amostras tratadas em atmosferas com porcentagens controladas de oxigênio, ou ainda em atmosferas de Cd ou Se, de forma a obter amostras com um número diferente de vacâncias de Se e de Cd.

Finalmente, um programa de trabalho que já está em andamento, e que deve nos fornecer novos dados interessantes, é a fabricação de amostras monocristalinas a partir do mesmo material utilizado para fabricar os filmes de CdSe que estudamos.

## CAPÍTULO VI

## REFERÊNCIAS

- (1) R. Memming, *Electr. Acta* 25(1), 77 (1980).
- (2) A. Heller and B. Miller, *Electr. Acta* 25(1), 29 (1980).
- (3) G. Hodes, *Nature* 285 (5759), 29 (1980).
- (4) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 629 (1980).
- (5) S. Sze, *Physics of Semiconductors Devices* (John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 370, 1981).
- (6) M. Voos, R. F. Leheny and J. Shah, *Handbook on Semiconductors*, Vol. 2, 329 (1980).
- (7) H. B. Bebb and E. W. Williams, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 8, 279 (1972).
- (8) J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.* 97, 869 (1955).
- (9) W. P. Dumke, *Phys. Rev.* 132, 1998 (1963).
- (10) J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, Inc. New York), p. 143, (1971).
- (11) C. S. Kelley, *Phys. Rev.* 6, B4112 (1972).
- (12) D. L. Dexter, *Solids States Phys.*, Vol. 6, 353 (1958).
- (13) A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, Great Britain, 1976), p. 401.
- (14) M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, England, 1954).
- (15) T. H. Keil, *Phys. Rev.* 140, A601 (1965).

- (16) J.Irving and N. Mullineux Mathematics in Physics and Engineering (Academic Press, Inc. New York, p.593 1967).
- (17) M.Lax , J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).
- (18) G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen and M. David, J. Electrochem. Soc. 127 (10), 2252 (1980).
- (19) G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, Nature 261, 403 (1976).
- (20) M. Abramovich, M.P. Brasil, F.Decker, J.Moro, P.Motisuke, N.Muller, P.Salvador, J.Solid State Chemistry, aceito para publicação em 1984.
- (21) O. Madelung, M. Schulz and H.Weiss, Landolt-Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol.III/17 b (Springer -Verlag Berlin, New York, 1982).
- (22) R.P. Silberstein and M. Tomkiewicz, J. Appl. Phys. 54 (9), 5428 (1983).
- (23) P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences (McGraw-Hill, New York, 1969).
- (24) J.S. Prener and F.E. Williams, J. Chem. Phys. 25,261 (1956)
- (25) J.S. Prener and D.J. Weil, J. Electrochem. Soc. 106, 409 (1959).
- (26) E.W. Williams, Phys.Rev. 168, 922 (1968).
- (27) H. Temkim, B.V. Dutt, W. A. Bonner and V.G. Keramidas, J. Appl. Phys. 53(11), 7526 (1982).
- (28) R.Haak and D.Tench, J.Electrochem. Soc.131(6),1442 (1984).
- (29) L.J.Nicastro and E.L. Offenbacher, RCA Rev. 34,442 (1973).

## CAPÍTULO VI

## APÊNDICE

Programa em linguagem Fortran usado para o ajuste da equação (57).

```

C      PROGRAMA PARA AJUSTE DE CURVA
C      USANDO A SUBROTINA CURFIT.
C
C
DIMENSION Y(200),Y(300),A(20),DELTA(20),
* YFIT(200),SIGMA(200),SIGMAY(200),AANT(30),YR(200)
* ,XCAP(200),XM(200),XP(200),YFITP(200),AA(50),P(200)
DOUBLE PRECISION XCAP,P,AA,XMIN,XMAX,XXMAX
CHARACTER*30 TITLE1,TITLE2,TITLE3
IFAIL=0
READ(5,*) NPTS,NTERMS,MODE,NPLUS1
READ(5,*) XMIN,XMAX
XXMAX=YMAX
XMAX=12308000.0/YMIN
XMIN=12308000.0/YXMAX
READ(5,*)(AA(I),I=1,NPLUS1)
FLAMDA=1.0
READ(5,*)(A(J),DELTA(J),J=1,NTERMS)
DO 507 J,K=1,22
JK=J,K+6
597 X(J,K)=A(4)+A(2)+A(3)-JK*A(3)
DO 795 KJ=1,22
XCAP(K,I)=(X(KJ)-XMIN)*(XMAX-X(KJ))/(XMAX-XMIN)
CALL ERRALF(NPLUS1,AA,XCAP(KJ),P(KJ),IFAIL)
795 Y(KJ)=P(KJ)/X(KJ)+2
NPTS=22
DO 17 I=1,NPTS
SIGMAY(I)=1.0
17 YFIT(I)=FUNCTN(X,I,A)
NFREE=NPTS-NTERMS
CHISQ1=CHISQ(Y,SIGMAY,NPTS,NFREE,MODE,YFIT)
WRITE(6,99)CHISQ1
DO 19 I=1,NTERMS
19 AANT(I)=A(I)
ITER=0
20 ITER=ITER+1
CALL CURFIT(X,Y,SIGMAY,NPTS,NTERMS,MODE,A,DELTA,
* SIGMA,FLAMDA,YFIT,CHISQR,AA,NPLUS1,XMIN,XMAX)
WRITE(6,400)ITER,FLAMDA,CHISQR,(A(J),SIGMA(J)
* ,J=1,NTERMS)
IF(CHISQR)59,69,24
24 IF(ABS((CHISQ1-CHISQR)/CHISQ1)=0.0001)26,26,29
26 DO 28 I=1,NTERMS
IF(A(I))27,28,27
27 ERROR=ABS(A(I))-ABS(AANT(I))/AANT(I)
IF(ABS(ERROR)=0.001)28,28,40
28 CONTINUE
GO TO 40
29 CHISQ1=CHISQR
DO 31 I=1,NTERMS
31 AANT(I)=A(I)
IF(ITER=20)20,40,40
60 FORMAT(/,10X,'CHISQR = 0.0')
40 WRITE(6,500)(X(I),Y(I),YFIT(I),I=1,NPTS)
99 FORMAT(5X,'VALOR INICIAL DE CHISQR =',E14.5)
100 FORMAT(5X,3I10)
200 FORMAT(5X,2F10.4)
300 FORMAT(2F10.4)
400 FORMAT(10X,'ITER =',I3,4X,'FLAMDA = 10*',F10.5,4X,
* 'CHISQR =',1PE11.4,/, (6X,1P2E14.4))
500 FORMAT(/,13X,'E(I)',0X,'Y(I)',0X,'YFIT(I)',/, (6X,

```

```

* 1F3E14,4))
CALL PLOTS(10,,13,,3)
CALL PIOT(1,,1,,3)
CALL RECT(0,,0,,5,,8,,0,,3)
CALL RECT(.4,3,7,1,0,2,2,0,,3)
CALL SYMROL(3.5,-.5,,275,1E+09,ENERGIA (EV),,0,,20)
CALL SYMROL(-.5,,.5,,15,,1,INTENSIDADE (U.A.),,90,,20)
CALL SYMROL(.7,4,8,,15,,1A 72=1,,0,,5)
CALL SYMROL(.85,4,A,,1,121,0,,5)
CALL SYMROL(.7,4,4,,15,,1HW=1,,0,,5)
CALL SYMROL(.7,4,4,,15,,1EA=1,,0,,5)
CALL NUMBER(1,45,4,8,,15,A(2),0,,2)
CALL NUMBER(1,15,4,4,,15,A(3),0,,2)
CALL NUMBER(1,3,4,0,,15,A(4),0,,2)
NPTS=22
IFST=NPTS+1
IDEL=NPTS+2
DO 410 K=1,51
XM(K)=120.0+(K-1)*8.0
XCAP(K)=[(YM(K)-YMIN)*(XMAX-XM(K))]/(XMAX-XMIN)
CALL F02AEF(NPIU,1,AA,XCAP(0),P(K),,FAIL)
410 YM(K)=P(K)/XM(K)*2
ANORM=YM(1)
DO 268 I=1,51
IF(YM(I)-ANORM)268,268,449
449 ANORM=YM(I)
268 CONTINUE
DO 330 K=1,51
XM(K)=YM(K)/1200
YM(K)=YM(K)/ANORM
330 WRITE(A,*)K, XM(K), YM(K)
DO /13 J=1,NPTS
X(J)=X(J)/1000
YFIT(J)=YFIT(J)/ANORM
713 WRITE(A,*)J, X(J), YFIT(J)
XM(52)=1.12
XM(53)=0.05
X(IFST)=1.12
X(IDEL)=0.05
YM(52)=0.0
YM(53)=0.2
YFIT(IFST)=YM(52)
YFIT(IDEL)=YM(53)
CALL AXIS(0,,0,,1,-1,8,,0,,XM(52),YM(53))
CALL AXIS(0,,0,,1,1,5,,9,,YM(52),YM(53))
CALL AXIS(0,,0,,1,1,5,,9,,YFIT(IFST),YFIT(IDEL))
CALL AXIS(0,,0,,1,-1,8,,0,,X(IFST),X(IDEL))
CALL PIOT(0,0,0,0,,3)
CALL LINE(XM,YM,41,1,1,18)
DO 375 I=1,NPTS
XP(I)=(X(I)-X(IFST))/X(IDEL)
375 YFIT(I)=(YFIT(I)-YFIT(IFST))/YFIT(IDEL)
DO 735 I=1,NPTS
R=XP(I)
T=YFIT(I)
WRITE(A,*)I,R,T
CALL PIOT(R,0,00,3)
735 CALL PIOT(R,T,2)
CALL PIOT(0,0,0,0,999)
GO TO 70
60 WRITE(A,50)
70 STOP
END
SUBROUTINE CURFIT(X,Y,SIGMAY,NPTS,NTERMS,MODE,A,DELTA,
* SIGMAA,FLAMDA,YFIT,CHISQR,AA,NPLUS1,XMIN,XMAX)
DDU=1E-05
DIMENSION X(100),Y(100),SIGMAY(100),A(20),DELTA(20),
* SIGMAA(100),XCAP(100),P(100),AA(50),YFIT(100),DERIV(100)
DIMENSION WEIGHT(100),ALPHA(100,100),BETA(100)
* ,ARRAY(100,100),YX(100),F(100),B(100)
C
NREF=NPTS-NTERMS
IF(NREF)13,13,00
CHISQR=0
GO TO 110

```

```

C
C      CALCULO DO PFSO
C
20      DO 30 I=1,NPTS
        IF(MODE)22,27,29
22      IF(Y(I))25,27,23
23      WEGHT(I)=1./Y(I)
        GO TO 30
25      WEGHT(I)=1./(*V/I)
        GO TO 30
27      WEGHT(I)=1.
        GO TO 30
29      WEGHT(I)=1./SIGMA(I)**2
30      CONTINUE
C
C      CALCULO DE MATRIZES ALFA E BETA
C
        DO 34 J=1,NTERMS
          BETA(J)=0.
          DO 34 K=1,J
34         ALPHA(J,K)=0.
          DO 50 I=1,NPTS
            CALL PDERIV(X,I,A,DELTA,NTERMS,DERIV)
            DO 46 J=1,NTERMS
              BETA(J)=BETA(J)+WEGHT(I)*(Y(I)-FUNCTN(X,I,A))*
              * DERIV(J)
            DO 46 K=1,J
46         ALPHA(J,K)=ALPHA(J,K)+WEGHT(I)*DERIV(J)*DERIV(K)
50         CONTINUE
51         DO 53 J=1,NTERMS
          DO 53 K=1,J
53         ALPHA(K,J)=ALPHA(J,K)
C
        WRITE(6,04)(BETA(J),J=1,NTERMS)
04        FORMAT(5X,'BETA(J) =',E14.5)
C
C      CALCULO DE CHISO NO PONTO INICIAL
C
61      DO 62 I=1,NPTS
62      YFIT(I)=FUNCTN(X,I,A)
        CHISO1=FCHISO(Y,SIGMA,NPTS,NFREE,MODE,YFIT)
C
C      CALCULO DA INVERSA DA MATRIZ P/ ENCONTRAR NOVOS
C      PARAMETROS
C
71      DO 74 J=1,NTERMS
        DO 73 K=1,NTERMS
73         ARRAY(J,K)=ALPHA(J,K)/SQRT(ALPHA(J,J)+ALPHA(K,K))
74         ARRAY(J,J)=1.+FLAMDA
80         CALL MATINV(ARRAY,NTERMS,OPT)
        DO 86 J=1,NTERMS
          DO 86 K=1,NTERMS
06         WRITE(6,05)ARRAY(J,K),ALPHA(J,K)
05         FORMAT(5X,'ARRAY(J,K) =',E14.5,' ALPHA(J,K) =',E14.5)
81         DO 84 J=1,NTERMS
          B(J)=A(J)
          DO 84 K=1,NTERMS
84         B(J)=B(J)+BETA(K)+ARRAY(J,K)/SQRT(ALPHA(J,J)+
          * ALPHA(K,K))
C
        WRITE(6,03)(B(J),J=1,NTERMS)
03        FORMAT(5X,'B(J) =',E14.4)
C
        DO 999 IT=1,NPTS
          ITT=ITT+8
999         X(IT)=R(4)+B(2)*R(3)-ITT*B(3)
          DO 700 K=1,NPTS
            XCAP(K)=((X(K)-YMIN)/(YMAX-X(K)))/(XMAX-XMIN)
            WRITE(6,*)X(K),XCAP(K)
            IFAIL=0
            CALL F02AEF(NPLUS1,A,XCAP(K),P(K),IFAIL)
700         Y(K)=P(K)/X(K)**2
          DO 92 J=1,NPTS
92         YFIT(I)=FUNCTN(X,I,B)
          CHISO2=FCHISO(Y,SIGMA,NPTS,NFREE,MODE,YFIT)

```

```

IF(CHISQ1=CHISQ195,101,101
95  FLAMDA=10.*FLAMDA
    GO TO 71
C
C  CALCULO DE PARAMETROS E DA INCERTEZA
C
101 DO 103 J=1,NTERMS
    A(J)=R(J)
103 SIGMAA(J)=SQRT(ADRAY(J,J)/ALPHA(J,J))
    FLAMDA=FLAMDA/10.
110 RETURN
    END
    SUBROUTINE MATINV(ARRAY,NORDER,DET)
    DOUBLE PRECISION ARRAY,AMAX,SAVE
    DIMENSION ARRAY(100,100),IK(100),JK(100)
C
    DET=1.0
    DO 100 K=1,NORDER
C
C  ENCONTRAR O MAIOR ELEMENTO DE ARRAY
C
    AMAX=0.
21 DO 30 T=K,NORDER
    DO 30 J=K,NORDER
23 IF(DABS(AMAX)-DABS(ARRAY(I,J)))24,24,30
24 AMAX=ARRAY(I,J)
    IK(K)=I
    JK(K)=J
30 CONTINUE
C
    IF(AMAX)41,32,41
32 DET=0.
    GO TO 140
41 I=IK(K)
    IF(I=K)21,51,43
43 DO 50 J=1,NORDER
    SAVE=ARRAY(K,J)
    ARRAY(K,J)=ARRAY(I,J)
50 ARRAY(I,J)=SAVE
51 J=JK(K)
    IF(J=K)21,61,53
53 DO 60 T=1,NORDER
    SAVE=ARRAY(I/K)
    ARRAY(T,K)=ARRAY(I,J)
60 ARRAY(T,J)=SAVE
C
61 DO 70 T=1,NORDER
    IF(I=K)63,74,63
63 ARRAY(T,K)=ARRAY(T,K)/AMAX
70 CONTINUE
71 DO 80 T=1,NORDER
    DO 80 J=1,NORDER
    IF(I=K)74,80,74
74 IF(J=K)75,80,75
75 ARRAY(T,J)=ARRAY(I,J)+ARRAY(I,K)*ARRAY(K,J)
80 CONTINUE
81 DO 90 J=1,NORDER
    IF(J=K)83,90,83
83 ARRAY(K,J)=ARRAY(K,J)/AMAX
90 CONTINUE
    ARRAY(K,K)=1./AMAX
    DET=DET*AMAX
C
101 DO 130 L=1,NORDER
    K=NORDER-L+1
    J=IK(K)
    IF(J=K)111,111,105
105 DO 110 I=1,NORDER
    SAVE=ARRAY(I,K)
    ARRAY(T,K)=ARRAY(I,J)
110 ARRAY(T,J)=SAVE
111 T=JK(K)
    IF(I=K)130,130,113
113 DO 120 J=1,NORDER
    SAVE=ARRAY(K,J)
    ARRAY(K,J)=ARRAY(T,J)

```

```

120  ARRAY(I, J)=SAVE
130  CONTINUE
140  RETURN
    END
    SUBROUTINE FDERIV(X, I, A, DELTAA, NTERMS, DERIV)
    DIMENSION X(100), A(20), DELTAA(20), DERIV(100)
C
    DO 1A J=1, NTERMS
    AJ=A(J)
    DELTA=DELTAA(J)
    A(J)=AJ+DELTA
    YFIT=FUNCTN(X, I, A)
    A(J)=AJ-DELTA
    DERIV(J)=(YFIT-FUNCTN(X, I, A))/(2.*DELTA)
10  A(J)=AJ
    RETURN
    END
    FUNCTION FCHISO(Y, SIGMAY, NPTS, NFREE, MODE, YFIT)
    DOUBLE PRECISION CHISO, WFIGHT
    DIMENSION Y(100), YFIT(100), SIGMAY(100)
    CHISO=0.
    IF(NFREE)13, 13, 20
13  FCHISO=0.
    GO TO 40
C
C  CALCULO DO QUADRADO DE CHI
C
20  DO 30 I=1, NPTS
    IF(MODE)22, 27, 20
22  IF(Y(I))25, 27, 23
23  WEIGHT=1./Y(I)
    GO TO 30
25  WEIGHT=1./(-Y(I))
    GO TO 30
27  WEIGHT=1.
    GO TO 30
29  WEIGHT=1./SIGMAY(I)**2
30  CHISO=CHISO+WEIGHT*(Y(I)-YFIT(I))**2
C
C  DIVIDIR PELO NUMERO DE GRAU DE LIBERDADE
C
    FREE=NFREE
    FCHISO=CHISO/FREE
40  RETURN
    END
    FUNCTION FUNCTN(Y, I, A)
    DIMENSION X(100), A(20)
    XI=X(I)
    A1=A(1)
    A2=A(2)
    A3=A(3)
    A4=A(4)
    XX=A4/A3+A2-XI/A3+1
    CALL GMM4(XX, GX, YI)
    FORMAT(1X, 'ARG. GAMA=', F10.4)
    FUNCTN=A1*EXP(-A2)+A2**+(XX/5)+A2**+(XX/5)+A2**+(XX/5)+A2**+(XX/5)
    *A2**+(XX/5)+A2**+(XX/5)/GX
    RETURN
    END
    SUBROUTINE GMM4(YX, GX, IT)
    IF(XX=57.)66, 66, 40
44  IT=2
    GX=0
    RETURN
66  XT=XX
    ERR=1., DE=6
    IT=0
    GX=1.0
    IF(XT=2, 0)55, 55, 115
987  IF(XT=2, 0)117, 117, 115
115  XT=XT-1, 0
    GX=GX+XT
    GO TO 987
55  IF(XT=1, 0)666, 123, 117
666  IF(XT=FR)662, 662, 88
662  YI=FLOAT(INT(XT))-XT

```

```

        YF(ABS(YT)-ERR)133,133,664
664   IF(1.0-YT-ERR)133,133,777
777   IF(XT-1.0)8A,8B,117
88    GX=GX/YT
        XT=XT+1.0
        GO TO 777
117   YT=XT-1.0
        GY=1.0+YT+(-0.5771017+YT*(+0.9858540+YT*(-0.8764218+YT*
        * (+0.8328212+YT*(-0.5684729+YT*(+0.2548205+YT*(+
        * 0.05140930))))))
        GX=GX*GY
123   RETURN
133   IT=1
        RETURN
        END

```

Para o ajuste das equações (67) e (68) usamos basicamente o mesmo programa descrito acima, mas tomando funções FUNCTN apropriadas para cada caso.

Função FUNCTN aplicada no programa de ajuste da equação (67).

```

FUNCTION FUNCTN(Y,I,A)
DIMENSION X(320),A(50)
XI=X(I)
AA1=A(1)
AA2=A(2)
AA3=A(3)
AA4=A(4)
FUNCTN=AA1*(TANH(AA3/2/.0861708/7.6)/3.1416/((AA2+AA3)**
* 2))**0.5
FUNCTN=FUNCTN+EXP(-((XI-AA4)**2)*TANH(AA3/2/.0861708/7.6
* )/((AA2+AA3)**2))
RETURN
END

```

Função FUNCTN aplicada no programa de ajuste da equação (68).

```

FUNCTION FUNCTN(Y,I,A)
DIMENSION X(320),A(50)
XI=X(I)
AA1=A(1)
AA2=A(2)
FUNCTN=2+.83255+AA1+AA2*(TANH(AA2/2/.0862/XI))**0.5
RETURN
END

```