

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física

Sérgio Artur Bianchini Bilac

"FOTOLUMINESCENCIA NO ZnTe"

Orientador: Prof. Dr. Nicoláo Jannuzzi

( Tese apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade Es-  
tadual de Campinas, para ob-  
tenção do título de Mestre. )

1973

5813990

Auxílios provenientes da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Conselho Nacional de Pesquisas e Ministério do Planejamento, permitiram a realização deste trabalho.

A meus pais,  
pela Vida que me deram.

Ampliar a produção de energia elétrica  
de acordo com a demanda da população  
em áreas de expansão urbana.  
Respeitar a legislação ambiental  
em todas as obras e atividades  
relacionadas à geração  
de energia.

## INDICE

Agradecimentos.....	i
Introdução.....	ii
Cap.1 - Algumas considerações sobre o estudo da fotoluminescência em semicondutores.....	1.1
Cap.2 - Notas Experimentais.....	2.1
Cap.3 - Resultados Experimentais.....	3.1
Cap.4 - Análise dos resultados obtidos.....	4.1
Cap.5 - Conclusões.....	5.1
Figuras.....	F.1
Bibliografia.....	B.1

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Professor Doutor Nicolao Januzzi a dedicada orientação e o constante apoio e estímulo que me dispensou durante a realização deste trabalho.

Do mesmo modo, sou grato ao Professor Doutor Rogério César Cerqueira Leite, pelo interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho, apresentando sugestões valiosas e discutindo os seus aspectos mais significativos.

Aos colegas Marco Antonio F. Scarparo, Eduardo A. Farah, Benjamin Grosmann, Reiko S. Turtelli e Eliernes A. Menezes, o meu agradecimento pelas preciosas observações a respeito dos resultados experimentais obtidos.

Desejo igualmente manifestar a satisfação de ter trabalhado com François Bellon e Joel Muzart, responsáveis por um dos laboratórios onde foram feitas parte das medidas.

A Geraldo F. Mendes e Cícero M. Brandão, o meu muito obrigado pela irrestrita colaboração técnica, sempre que solicitada; e a Henri Mauerberg agradeço o seu dedicado desempenho, tanto na oficina mecânica quanto na confecção dos desenhos que ilustram este trabalho.

E finalmente, agradeço à minha esposa, Elisabete Bilac, o trabalho de revisão e datilografia dos textos, bem como sua dedicação e compreensão, que muito contribuíram para a realização desta tese.

## INTRODUÇÃO

No campo da fotoluminescência, existem poucos trabalhos experimentais a respeito do ZnTe, devido à sua baixa eficiência como fotoemissor.

Assim, as interpretações sobre a origem das transições que são responsáveis pelo aparecimento das diversas bandas no espectro de luminescência deste semicondutor, carecem de <sup>maiores</sup> evidências experimentais.

Procurando suprir em parte esta deficiência, neste trabalho foi estudado experimentalmente o comportamento destas bandas em função da temperatura da amostra e da intensidade de excitação. Outras medidas foram também realizadas, objetivando determinar o tempo de decaimento das transições.

Os resultados obtidos, foram comparados com as previsões teóricas existentes para os diversos tipos de recombinação possíveis nos semicondutores. Elaborou-se então um modelo para explicar a origem das transições.

Provavelmente, este é um dos primeiros estudos a apresentar uma série quase que completa de medidas de luminescência do ZnTe, na temperatura do N<sub>2</sub> líquido, incluindo medidas que até agora não tinham sido realizadas para este material - especificamente, medidas das energias dos picos de luminescência em função da temperatura; medidas do tempo de decaimento das transições radiativas observadas; medidas de espectrometria resolvida em tempo e medidas dos picos de luminescência com altas intensidades de excitação.

Além disso, a obtenção dos dados experimentais constantes deste trabalho só foi possível com a utilização de modernos e sofisticados

cados aparelhos óticos e eletrônicos, tanto para a excitação da luminescência, quanto para a análise espectral e detecção dos sinais provenientes da amostra.

Apesar das evidentes limitações deste trabalho, espera-se que ele constitua uma modesta, mas esclarecedora contribuição ao estudo das transições radiativas no ZnTe.

## Capítulo 1

### ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTUDO DA FOTOLUMINESCENCIA EM SEMICONDUTORES.

#### 1. Recombinação radiativa em regiões de energia próximas do "gap" de semicondutores.

Em um semicondutor, os elétrons que possuem um excesso de energia em relação à condição de equilíbrio termodinâmico, tendem sempre a fazer transições para níveis desocupados, de energia mais baixa.

Existem dois processos fundamentais pelos quais o elétron pode perder este excesso de energia:

a) recombinação radiativa: onde o excesso de energia é total ou parcialmente emitido sob a forma de um foton;

b) recombinação não-radiativa: onde o excesso de energia é transferido para outros elétrons ou para a rede cristalina.

A recombinação radiativa é um processo importante em semicondutores, devido, em parte, às possibilidades de estudo da estrutura de bandas destes materiais e, também, por causa das aplicações tecnológicas propiciadas pela radiação luminosa resultante destas transições.

A existência de elétrons fora de equilíbrio, no semicondutor, está condicionada à uma excitação destes elétrons por meio de agentes externos. No caso da fotoluminescência, esta excitação é conseguida incidindo-se um feixe luminoso, cujos ftons possuam energias maiores do que a energia do "gap", sobre a superfície do cristal.

A interação entre um foton de energia maior do que o "gap" do

semicondutor e um elétron na banda de valência, faz com que este seja injetado na banda de condução, gerando, no cristal, um par elétron-buraco, como mostra o processo I na figura 1.1. Em seguida, os elétrons e buracos decaem para a posição  $h$ , cedendo energia para a rede cristalina, em forma de fonons.

A partir desta configuração, ocorrem vários modos de recombinação deste par, num semicondutor de "gap" direto:

a) o elétron na banda de condução, pode recombinar-se com o buraco na banda de valência, dando origem à transição denominada Banda-Banda (B - B);

b) o elétron na banda de condução, pode recombinar-se com um buraco ligado à um aceitador (neutro). Esta transição é chamada Banda - Aceitador. (B-A );

c) o elétron ligado à uma impureza doadora (neutra), pode recombinar-se com um buraco da banda de valência, originando a transição chamada Doador-Banda (D - B);

d) o elétron de um doador neutro, pode recombinar-se com o buraco de um aceitador neutro, sendo esta transição chamada Doador - Aceitador (D - A);

e) todas estas transições podem ocorrer também, com o auxílio de fonons, tal como ilustrado no processo 3 da figura 1.1, sendo que, em relação ao processo direto, a energia do foton emitido é diminuída da quantidade equivalente à energia necessária para a criação do fonon no material;

f) podem ocorrer também outros tipos de transições, as quais, porém, não serão consideradas por não serem de interesse para este trabalho.

Dependendo das condições experimentais e do material em estudo, é possível que não ocorram algumas destas transições, ou mesmo

nenhuma delas. Deve-se observar ainda, que existe um processo competitivo entre as transições radiativas e as não-radiativas, de modo que um material eficiente para a luminescência, é aquele onde as transições radiativas predominam sobre as não-radiativas.

## 2. Considerações teóricas sobre as bandas de luminescência

### 2.1- Transição Banda-Banda

A emissão de fotons pelo processo de recombinação radiativa entre elétrons e buracos situados nas bandas de condução e valência, respectivamente, é consequência do rompimento do equilíbrio termodinâmico que é causado pela excitação.

No semicondutor excitado, o excesso de portadores presentes, em relação à condição de equilíbrio, é determinado por um balanceamento entre o número de pares gerados, por unidade de tempo, e a razão de recombinação destes pares.

O espectro de emissão, resultante de transições diretas, é dado por (1):

$$I(h\nu) \propto \nu^2 \int_S |M(\vec{k})|^2 f_c(\vec{k}) f_v(\vec{k}) \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} [E_c(\vec{k}) + E_v(\vec{k})]|}$$

onde  $I(h\nu)$  é a intensidade por unidade de energia dos fotons emitidos;  $M$  é o elemento de matriz de transição;  $f_c(\vec{k})$  e  $f_v(\vec{k})$  são as funções de distribuição para os elétrons e buracos, respectivamente;  $S$  é uma superfície, no espaço dos momentos que corresponde a energia tais que

$$E_c(\vec{k}) + E_v(\vec{k}) = h\nu - E_G$$

Para semicondutores de "gap" direto, onde os extremos das bandas coincidem para  $\vec{k} = 0$  e as superfícies de energia constante são esféricas, a expressão se reduz a:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 |M|^2 f_c(E) f_v(E) \rho(h\nu) \quad (I)$$

onde  $\rho(h\nu)$  é a densidade de estados por unidade de energia, para uma transição com energia  $h\nu$ .

Considerando constantes as massas efetivas dos portadores

$\rho(h\nu)$  pode ser facilmente avaliado, obtendo-se:

$$\rho(h\nu) \propto (h\nu - E_G)^{1/2}$$

Como as transições somente ocorrem para valores de  $\vec{k}$  próximos de zero,  $|M|$  pode ser considerado constante.

Devido à geração contínua de portadores por processos não-térmicos, as funções de distribuição são, em geral, diferentes da distribuição de equilíbrio. Para efeito de simplificação,  $f_c(E)$  e  $f_v(E)$  serão aproximados pela distribuição térmica, resultando:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_G)^{1/2} e^{-\frac{h\nu - E_G}{kT}}$$

O comportamento desta função é tal que:

- o máximo de intensidade do espectro de emissão, ocorre para uma energia pouco superior a  $E_G$ , dada por  $h\nu_{\max} = E_G + \frac{1}{2} kT$ ;
- para valores de energias maiores do que  $E_G$ , o decaimento

da temperatura;

c) há uma elevação súbita na intensidade de emissão, para valores de  $E_G < h\nu < h\nu_{\max}$ .

### 2.2 - Transição Banda - Impureza

A transição de portadores de uma banda, para níveis de impureza próximos à banda oposta, origina uma emissão com  $h\nu$  menor do que  $E_G$ .

O cálculo do espectro de emissão para estas transições, foi feito por Eagles (2), e considerando-se  $m_e \ll m_p$ , o resultado será:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_G - E_I) \left[ e^{\frac{h\nu - E_G + E_I - \xi}{kT}} + 1 \right]^{-1} \quad (I)$$

onde  $E_I$  é a energia de ionização da impureza e  $\xi$  é o quase-nível de Fermi do portador considerado.

Esta expressão é bastante parecida com II, havendo um deslocamento em  $h\nu$  equivalente a  $E_I$ .

### 2.3 - Transição Doador - Aceitador

A energia do foton emitido em uma transição Doador - Aceitador, é dada por (3):

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

onde  $E_G$ ,  $E_D$ , e  $E_A$ , respectivamente, são a energia do "gap" e as energias de ionização dos doadores e dos aceitadores.

O termo  $\frac{q^2}{\epsilon_r}$  representa a contribuição da energia de interação Coulombiana entre as impurezas, onde  $r$  é a distância que separa o par de impurezas considerado.

A função  $f(r)$  é um fator de correção, devido à aproximação feita ao se considerar uma interação Coulombiana simples, entre duas cargas pontuais imersas em um meio de constante dielétrica  $\epsilon$ . Mesmo este fator sendo importante para transições entre pares próximos, esta correção não será considerada no presente trabalho, pois a amostra utilizada não apresentou emissão característica para pares próximos.

Como as posições possíveis para as impurezas são determinadas pela rede cristalina,  $r$  varia descontinuamente.

Para transições de pares próximos ( $r \lesssim 40 \text{ \AA}$ ), o espectro deve apresentar linhas estreitas, separadas por incrementos de energia proporcionais ao aumento da interação Coulombiana, em virtude das posições relativas entre as impurezas.

Para transições de pares distantes, os incrementos dos valores possíveis de  $r$  na rede cristalina, tornam-se cada vez menores, fazendo com que as linhas provenientes destas transições se sobreponham, formando um espectro contínuo.

A transição entre pares distantes é menos provável do que a transição entre pares próximos; portanto, a intensidade de emissão deve aumentar com a diminuição da distância entre os pares. Entretanto, o número de combinações possíveis entre os pares, decresce com a diminuição de  $r$ . Deve-se esperar, portanto, que o espectro de emissão tenha um valor máximo para os valores médios de  $r$ .

A porção discreta do espectro de emissão da transição D - A,

só foi conseguida experimentalmente em poucos materiais, e dentre eles, no GaP (4). Para se observar esta parte do espectro, é necessário que a soma das energias de ionização do doador e do aceitador seja maior do que a energia de interação Coulombiana, no caso de pares próximos, pois não sendo satisfeita esta condição, as energias dos fons emitidos nestas transições, serão maiores do que o "gap" do cristal, e, neste caso, estas recombinações serão mascaradas pelas transições Banda - Banda.

Uma característica importante deste tipo de recombinação é que o tempo de decaimento das transições é função da distância entre os pares de impurezas.

Considerando-se que a probabilidade de recombinação, e, portanto, o inverso do tempo de vida do portador ligado à impureza, é proporcional ao quadrado do recobrimento das funções de onda destes centros, as transições de pares distantes (menor energia), terão um tempo de recombinação maior do que as transições entre pares próximos.

Dentre todas as transições, a transição D - A é a que tem a maior probabilidade de ocorrência com a emissão simultânea de fons. Esta recombinação ocorre entre impurezas inicialmente neutras, sendo que a própria transição as torna ionizadas.

Deste modo, durante a transição, aparece entre o par de impurezas, uma variação da força de atração Coulombiana, que obriga estes centros à uma readaptação de sua posição em relação à rede cristalina. Isto significa um deslocamento  $\Delta x$  dos centros em relação à posição de equilíbrio da situação original. Esta readaptação é feita às custas da emissão de um fonon, e embora todos os seis tipos de fonons possam participar da transição, o fonon L - 0

zação, significando uma mudança maior no potencial, por unidade de deslocamento.

#### 2.4 - "Band Tailing".

Em semicondutores compensados, altamente dopados, os níveis de energia das impurezas formam quase um "continuum" de estados, próximos às bandas. Estes níveis podem recobrir-se com os níveis pertencentes às bandas, formando um "tail" de estados (5), (3).

O número de estados, por unidade de energia, depende da quantidade de impurezas presentes na amostra, sendo expresso por:

$$\frac{dN(E)}{dE} \propto e^{-\frac{E}{E_0}}$$

onde  $E_0$  é uma característica da distribuição.

Segundo resultados recentes de medidas em semicondutores puros (6), este "tail" pode também ser formado pela injeção de um número muito grande portadores fora de equilíbrio termo-dinâmico. Este "tail" tem todas as características do formado por impurezas compensadas, com a única diferença de que o número de estados que os formam, depende da intensidade de excitação.

### 3 - Reabsorção da luminescência

Os fons, emitidos pelo processo de recombinação, possuem uma distribuição de energia limitada à uma região onde o coeficiente  $\mathcal{L}$  do material, varia bruscamente de valores baixos para valores muito altos. Como estes fons são gerados próximos à superfície da amostra, aqueles que compõem a parte/energia mais baixa do espectro, terão maiores possibilidades de sair do semicondutor, do

que aqueles que compõem a parte de energia mais alta.

Se um espectro de emissão for gerado à uma distância  $d$  da superfície de saída do cristal, existirá uma deformação deste espectro em relação à outros, gerados em diferentes distâncias.

Esta deformação se caracteriza pela gradativa diminuição da intensidade do espectro na região de altas energias, quanto maior for a distância  $d$  em que este espectro está sendo gerado(7).

Considerando-se o coeficiente de absorção de um semiconductor, para energias acima do "gap", como sendo da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  - o que se verifica com a maioria dos semicondutores - a profundidade de penetração para fons com estas energias, será da ordem de  $1 \mu\text{m}$ .

Esta distância da superfície do cristal já é suficiente para se poder notar deformações causadas pela reabsorção.

Nem sempre, porém, a recombinação ocorre somente na região onde existe a excitação. Dependendo do semiconductor, os pares elétrons-buracos podem difundir-se pelo cristal, provocando transições em regiões distantes da região onde ocorre a excitação.

Para os semicondutores compostos do grupo II - VI, o comprimento de difusão para os pares elétrons-buracos (comprimento de difusão ambipolar), é bastante pequeno, da ordem de  $10 \mu\text{m}$  a  $0,1 \mu\text{m}$ . Particularmente para o ZnTe, não há medidas realizadas para o comprimento de difusão ambipolar.

#### 4 - Fotoluminescência no ZnTe

Dentre os semicondutores compostos do grupo II - VI, o ZnTe é o que tem sido menos estudado até agora, pois seu comportamento como material luminescente não é tão pronunciado como os de outros compostos deste grupo. A sua estrutura de cristalização é a do

"Zinc-blende" e o seu parâmetro de rede é  $6,1037 \text{ \AA}$ .

Os monocristais de ZnTe, mesmo quando não dopados intencionalmente no seu crescimento, só se apresentam do tipo P, devido a um centro aceitador nativo, que é atribuído à vacância de Zn.

O "gap" deste semiconductor é de  $2,37 \text{ eV}$  a  $77^\circ \text{ K}$  e é direto, isto é, o máximo da banda de valência coincide com o mínimo da banda de condução, para  $\vec{k} = 0$ . Este valor para o "gap" a  $77^\circ \text{ K}$ , foi obtido por medidas de absorção (17).

Verificando-se as medidas anteriores de fotoluminescência no ZnTe, realizadas a partir de 1960 por diferentes autores, tais como Gross et al. (8), Zholkevich (9), Sobolev (10), Deitz, Thomas and Hopfield (11), Halsted and Aven (12), observa-se que elas apresentam um número muito grande de picos, dificultando, em muitos casos, uma interpretação precisa dos resultados.

Algumas das causas do aparecimento deste grande número de picos, que podem ir desde o infravermelho até o visível, residem, em parte, na dificuldade de crescimento dos monocristais, que, em alguns casos, são imperfeitos, bem como na dificuldade de controle das impurezas.

O advento de novas técnicas de crescimento de cristais de ZnTe, o aperfeiçoamento do controle das impurezas, a introdução do laser como fotoinjetor nas medidas de luminescência, bem como a ajuda das modernas técnicas de detecção luminosa, tornam possível, agora, a interpretação dos espectros obtidos, com um maior grau de certeza.

Em 1963, Gross, Suslina e Livishitz (8), observaram, a  $4,2^\circ \text{ K}$ , diferentes espectros de luminescência no ZnTe, que continham, aproximadamente, 20 linhas de emissão cada um. Estes espectros puderam ser separados em três grupos que apresentavam as mesmas linhas, de-

pendendo da amostra. Um aspecto comum aos três grupos de espectros, era o de que um grande número de linhas, em cada tipo de espectro, tinha uma separação de 26 meV.

As linhas que se agrupavam em séries igualmente espaçadas por 26 meV, foram interpretadas como sendo recombinações em centros que interagem com as vibrações longitudinais da rede do ZnTe; as diferenças entre os três grupos de espectros foram atribuídas aos diferentes centros de recombinação presentes em cada amostra.

Estes centros, segundo os referidos autores, poderiam ser similares a complexos excitônicos anteriormente observados no CdS (13), constituídos por êxcitons associados a doadores ou aceitadores, tanto neutros quanto ionizados.

Halsted and Aven (12), por sua vez, obtiveram, a 20°K, espectros que exibiam cinco séries de picos, atribuídos a excitons, que apresentavam uma estrutura de fonons com separação de 25,9 meV.

Watanabe (14) e Watanabe and Usui (15), na tentativa de esclarecimento da reabsorção da eletroluminescência em junções de ZnTe, tipo M-SI-SC, obtiveram, a 4°K e 77°K, espectros de luminescência que são inteiramente concordantes com os obtidos no presente trabalho. Os referidos autores, nos trabalhos mencionados, concluem que as bandas  $E_0$ ,  $E_1$  e  $E_2$ , provêm de uma transição do tipo Doador - Aceitador, e que a banda A é causada pela recombinação de elétrons livres na banda de condução, com buracos ligados a níveis aceitadores.

Alguns outros semicondutores compostos, tanto do grupo II - VI, como também do grupo III - V, - tais como CdS, ZnSe, InP e GaAs - possuem espectros de luminescência que têm um comportamento semelhante ao do ZnTe. Em alguns destes materiais, os mecanismos de recombinação radiativa são bastante conhecidos, uma vez que têm si

do exaustivamente estudados.

Para as medidas de absorção ótica, correlatas das medidas de emissão, foram encontradas as mesmas dificuldades apontadas para o caso da fotoluminescência. Como resultado, existem poucas publicações sobre o assunto, algumas mesmo, incompletas, e apresentando, de modo geral, grandes variações nos parâmetros obtidos de autor para autor (17), (18), (9).

Assim, as interpretações feitas, até o momento, para os espectros de emissão do ZnTe a  $77^{\circ}\text{K}$ , tomaram por base muito poucas evidências experimentais. Havendo a possibilidade de realização de novas medidas, complementares às já existentes, o presente trabalho foi desenvolvido no sentido de comparar o comportamento do espectro de emissão do ZnTe, com as previsões teóricas correntes, objetivando acumular mais evidências para a confirmação, ou não, do modelo proposto.

## Capítulo 2

## NOTAS EXPERIMENTAIS

Os dados apresentados no presente trabalho, foram obtidos de uma amostra monocristalina de ZnTe, não intencionalmente dopada durante o seu crescimento.

O arranjo experimental básico, utilizado para a obtenção do espectro de fotoluminescência, está ilustrado na figura 2.1.

Devido à necessidade de uso de diferentes equipamentos para a realização de todos os tipos de medida desejados, foram utilizadas duas diferentes montagens básicas, que serão discutidas separadamente.

### 1- Medidas de fotoluminescência com excitação contínua.

Neste caso, a excitação foi feita com a linha de  $4880 \text{ \AA}$  de um laser de argônio, modelo 52 da Coherent Radiation. As diferentes intensidades de excitação foram conseguidas por meio da introdução de filtros de densidade neutra no caminho do feixe.

Para a montagem da amostra, foram utilizados dois tipos de criostato: um deles, para a realização das medidas em função da intensidade de excitação; o outro, para a verificação das mudanças nos picos de luminescência em função da temperatura.

Para a realização das medidas em função da intensidade de excitação, foi utilizado um criostato de inersão, onde a amostra pôde ficar em contacto com  $\text{N}_2$  líquido. Evita-se assim, as variações locais da temperatura da amostra devidas à variação da potência de excitação incidente.

Mesmo com a utilização deste tipo de criostato, não foi possível alcançar o máximo de potência proporcionado pelo laser utiliza

do (1,5 w), pois já para potências de 0,2 w, podia-se notar alterações no espectro, devidas ao aumento da temperatura da amostra.

Para a verificação das mudanças nos picos de luminescência em função da temperatura, utilizou-se um criostato tipo "dedo frio". Uma das extremidades de uma barra de cobre (dedo frio) suporta a amostra, enquanto que a outra fica mergulhada em  $N_2$  líquido.

Próximo da amostra, existe um enrolamento de fio níquel-cromo que funciona como aquecedor, permitindo a variação da temperatura da amostra.

A parte da barra de cobre que sustenta a amostra, fica encerrada em um recipiente tipo "Dewar", provido de janelas, que impede o contacto da região resfriada com o ar ambiente. A temperatura é medida por um termopar em contacto com o cobre, colocado perto da amostra.

Com este tipo de criostato, conseguiu-se temperaturas desde  $90^\circ K$  até a ambiente. Durante a tomada de um espectro, porém, a temperatura se mantinha constante dentro de  $\pm 1^\circ K$ .

A luz proveniente da luminescência da amostra foi coletada por uma lente objetiva de grande abertura (1 : 2,8), com 50 mm de distância focal.

A seguir, esta luz foi analisada por um espectrômetro simples, marca Spex, de  $\frac{3}{4}$  m, equipado com uma rede de difração de 1.200 linhas por cm. A resolução conseguida com este espectrômetro na região de energias de interesse para este trabalho, foi de 0,5 meV. Para as medidas com intensidade de excitação mais baixa, este valor passou para 2 meV.

Para a detecção dos sinais luminosos, foi utilizada uma fotomultiplicadora com fotocátodo S - 20, da E.M.I., resfriada a  $-40^\circ C$ .

O sinal da fotomultiplicadora é então enviado para um eletrômetro Keithley, modelo 610 C, utilizado na configuração de picoamperímetro. Este instrumento mede, na realidade, a diferença de potencial existente na sua resistência de entrada, devido à passagem da corrente fornecida pela fotomultiplicadora. Quanto maior for a resistência de entrada, maior será a tensão de sinal detectada pelo instrumento, melhorando assim, as condições das medidas.

Por sua vez, a fotomultiplicadora, que é, essencialmente, um gerador de corrente, limita, pelo efeito de sua resistência interna, o valor máximo da resistência de entrada permissível.

Sendo da ordem de  $10^{11} \Omega$ , o valor medido para a resistência interna da multiplicadora, adotou-se um valor de compromisso de  $10^9 \Omega$ , para a resistência de entrada do instrumento.

O nível de ruído é o principal fator determinante do limite de sensibilidade do equipamento detector. Procurando-se reduzir o ruído presente no sistema de detecção, foi incorporado um filtro passa-baixas à entrada do eletrômetro.

Utilizando-se uma frequência de corte da ordem de  $0,1 \text{ Hz}$ , o nível de ruído é bastante baixo, permitindo medidas mesmo nas escalas mais sensíveis do eletrômetro. O tempo necessário para a obtenção de um espectro, com esta banda passante, chegou a 30 minutos.

Contudo, ocorriam deformações nos espectros obtidos por medidas em que o sinal de luminescência era baixo e que recaíam nas escalas de maior sensibilidade do eletrômetro - 1 mV e 3 mV de fundo de escala - Os responsáveis por estas deformações eram a instabilidade dos amplificadores de acoplamento direto e a deriva (drift), inerentes à este tipo de instrumento. Este inconveniente, todavia, pôde ser superado pelo uso do eletrômetro com uma configuração de picoamperímetro de ligação externa.

Nesta configuração, o eletrômetro funciona como um amplificador operacional, realimentado por uma resistência de alto valor .

O amplificador do eletrômetro proporciona um ganho mínimo de cem vezes. Assim sendo, a resistência de entrada efetiva deste instrumento, vista pela fotomultiplicadora, será, no mínimo cem vezes menor do que a resistência de realimentação.

Neste caso, pode-se usar, na realimentação, resistências da ordem de  $10^{11} \Omega$ , mantendo-se a fotomultiplicadora carregada corretamente.

Com este expediente, a tensão medida pelo eletrômetro é maior, para o mesmo nível de sinal, evitando-se o uso das escalas de maior sensibilidade do aparelho.

## 2- Medidas de fotoluminescência com excitação pulsada.

A excitação da luminescência foi conseguida, neste caso, com a radiação ultravioleta ( $3371 \text{ \AA}$ ), proveniente de um laser de nitrogênio tipo C950, da Everett Research Laboratory.

Este laser proporciona uma potência máxima por pulso de 100kW, sendo a largura do pulso, da ordem de  $10^{-8}$  s.

Todas as medidas foram feitas com uma razão de repetição, de 100 pulsos por segundo. A amostra foi montada em um criostato tipo "dedo frio", provido de janelas de quartzo, onde atingia uma temperatura da ordem de  $90^{\circ} \text{K}$ . Algumas medidas, porém, também foram realizadas com a amostra montada em um criostato de imersão.

O espectro de luminescência foi analisado por um espectrômetro Jarrel Ash, de 50 cm, equipado com uma rede de difração de 590 linhas por cm. A resolução conseguida com este instrumento, variou entre 2 meV e 4 meV, dependendo da abertura da fenda.

Para a verificação das alterações do espectro, em função da

intensidade de excitação, utilizou-se um sistema de detecção, constituído por uma fotomultiplicadora idêntica à citada anteriormente e por um "Box Car Integrator", modelo 160, da Princeton Applied Research.

O "Box Car" é, atualmente, o instrumento mais indicado para a realização de medidas em regime pulsado, onde a largura do pulso é muitas ordens de grandeza menor do que o período de pulsação.

Com este instrumento, obtém-se uma grande relação sinal-ruído, porque os seus circuitos de medição só ficam ativos, durante o tempo em que existir um sinal na sua entrada e por causa, também, das suas características de integração do sinal.

As medidas de espectrometria resolvida em tempo e as do tempo de decaimento da luminescência, foram realizadas, utilizando-se uma fotomultiplicadora S-1, tipo 150 CVP, e um osciloscópio de amostragem (sampling) da Tektronix, tipo 7514 + 7311 + 7E11.

Os osciloscópios convencionais são limitados a bandas passantes na região dos MHz, sendo por isto, impróprios para a realização das medidas necessárias.

Com as bandas passantes proporcionadas por um osciloscópio de amostragem (GHz), os requisitos instrumentais para a realização das medidas pretendidas, são plenamente preenchidos.

Este tipo de instrumento usa o mesmo princípio do estroboscópio para reconstruir uma forma de onda presente em sua entrada, a partir de amostras obtidas durante períodos sucessivos da onda.

Na reconstrução da forma de onda, os seus circuitos são ativados durante um tempo extremamente curto - 75 ps no caso - quando então é medida a tensão presente na entrada. O ponto na tela do tubo de raios catódicos é ajustado verticalmente, de modo a corres -

A próxima amostra é tomada durante o pulso seguinte e com um ligeiro atraso em relação à amostra anterior. O ponto na tela desloca-se uma curta distância, na direção horizontal, e é reajustado verticalmente, para o novo valor de tensão medido.

Desta forma, ponto por ponto, o osciloscópio de amostragem apresenta a forma de onda em sua tela.

Para se conseguir as bandas passantes necessárias para a realização da experiência, a fotomultiplicadora foi carregada com uma resistência de  $50 \Omega$ . Obteve-se assim uma banda passante de aproximadamente  $400 \text{ MHz}$ , à qual correspondia um tempo de subida menor do que  $1 \text{ ns}$ .

Os resultados das medidas de tempo de decaimento foram fotografados diretamente da tela do osciloscópio.

Os espectros resolvidos em tempo, foram obtidos fixando-se convenientemente o tempo de retardo do circuito de amostragem do osciloscópio, em relação ao pulso do laser, enquanto o espectrômetro, simultaneamente, varria a porção do espectro sob observação.

## Capítulo 3

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O trabalho experimental consistiu no estudo da luminescência no ZnTe, em função da intensidade de excitação, da temperatura da amostra e do tempo de resposta após a excitação.

#### 1- Características do espectro de emissão no ZnTe.

A figura 3.1 mostra um espectro de luminescência do ZnTe, à temperatura de 77 K, em imersão no N<sub>2</sub> líquido, excitado por um laser de argônio (4880 Å). Os quatro picos obtidos, que serão chamados, respectivamente, de A (2,363 eV), B<sub>0</sub> (2,327 eV), B<sub>1</sub> (2,301 eV) e B<sub>2</sub> (2,257 eV), concordam com os medidos por Watanabe (14), no que se refere à posição, embora a intensidade relativa do pico A, seja bem maior nas medidas aqui apresentadas.

A separação em energia dos picos B<sub>0</sub>, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> é de 26 meV, o que corresponde à energia de um fonon L - 0, (17), (18), no ZnTe.

Quanto ao pico A, a sua parte de alta energia obedece à relação  $I = I_0 e^{-\frac{E}{kT}}$ , definindo uma temperatura para os elétrons do cristal, que se espera seja a mesma da rede cristalina. O valor encontrado para esta temperatura foi de 58° K, quando o cristal se achava mergulhado em N<sub>2</sub> líquido.

Tomou-se por hipótese, que esta diferença poderia ser atribuída à reabsorção da luminescência pelo próprio cristal, devido à sua penetração pela luz do laser, resultante da pequena diferença entre a energia do "gap" e a energia do foton incidente.

Para a verificação deste fato, obteve-se um espectro onde a

excitação foi feita pela linha ultravioleta (  $3511 \text{ \AA}$  e  $3638 \text{ \AA}$  ) do laser de argônio ; a temperatura correspondente obtida foi de  $72^{\circ}\text{K}$ , confirmando a hipótese formulada acima.

O ZnTe apresenta ainda algumas outras bandas de luminescência, dependendo do tipo de impurezas (8), (11), presentes no cristal , bem como de seu estado de cristalização : se monocristal ou policristal (9). Estas bandas não foram notadas nesta amostra, o que faz supor que o cristal em estudo seja realmente monocristalino e contenha uma quantidade de impurezas relativamente pequena.

## 2- Influência da Temperatura no Espectro de Emissão do ZnTe.

As figuras 3.2 e 3.3 ilustram, respectivamente, a variação da posição e da intensidade dos picos A e  $B_0$  em função da temperatura.

A energia do "gap" aumenta quando se diminui a temperatura do cristal, e, embora os picos também se desloquem para energias mais altas, este aumento não é igual para todos os picos. A separação em energia dos picos A e  $B_0$  aumenta quando a temperatura diminui. Prova disto é que, para uma temperatura de  $160^{\circ}\text{K}$ , a separação em energia entre estes picos é de 29 meV, enquanto que para uma temperatura de  $77^{\circ}\text{K}$ , este valor atinge 36 meV.

A parte de alta energia do pico A, fornece indicação sobre a temperatura da amostra, como já foi mencionado anteriormente. Ao variar-se a temperatura, obtém-se, sempre, valores mais baixos para a temperatura dos elétrons; mas às variações de temperaturas reais, da amostra corresponde praticamente o mesmo valor das variações de temperaturas calculadas a partir da luminescência.

Aumentando-se a temperatura do cristal a partir de  $77^{\circ}\text{K}$ , a intensidade do pico A decresce ligeiramente, e por volta de  $107^{\circ}\text{K}$ , começa a aumentar até atingir um máximo em  $120^{\circ}\text{K}$ , para então nova-

mente começar a decrescer. Comportamento semelhante já foi notado por Watanabe e Usui (15).

### 3- Dependência do espectro de luminescência X intensidade de excitação.

O estudo do comportamento da luminescência, com relação à intensidade de excitação, foi dividido em duas etapas:

a) com o laser de argônio, onde foi conseguida uma variação na densidade de ftons incidentes, desde  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  até aproximadamente  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ .

b) com o laser de nitrogênio, que permitiu obter níveis de excitação desde aproximadamente  $0,5 \cdot 10^{16}$  eletrons por  $\text{cm}^3$  injetados na banda de condução, até  $10^{18}$  eletrons/ $\text{cm}^3$ .

Para as intensidades de excitação mais baixas, conseguidas com o laser de argônio, não foi notada nenhuma variação apreciável na posição dos picos. Ainda mais, a intensidade da fotoluminescência é linear em relação à intensidade de excitação. Para estes níveis de injeção, não foi observada saturação em nenhum dos picos.

Apesar do laser utilizado poder fornecer até 1,5 W de potência no feixe, as medidas realizadas só foram conduzidas até 0,2W, pois, já neste nível de potência, notava-se uma elevação da temperatura da amostra, mesmo mergulhada em  $\text{N}_2$  líquido.

Em altos níveis de excitação, obtidos com o laser de nitrogênio, os espectros de fotoluminescência apresentam-se como ilustrados nas figuras 3.4 e 3.5.

O espectro da figura 3.4 foi obtido colocando-se a amostra em contacto térmico com um dedo frio mergulhado em  $\text{N}_2$  líquido. Esta série de medidas apresenta alguns resultados interessantes, mas que podem ser, à primeira vista, interpretados como consequências

de uma elevação da temperatura da amostra, pelo aumento da potência do laser.

Procurando-se comprovar a não-existência de elevação apreciável de temperatura na amostra, para os diversos níveis de injeção, as medidas já realizadas foram repetidas, agora, porém, com o cristal colocado em um criostato de imersão com  $N_2$  líquido. Os espectros obtidos por este procedimento estão apresentados na figura 3.5.

Como o criostato de imersão disponível não possuía janelas de quartzo, não foi possível obter-se o mesmo nível de injeção do procedimento anterior, pois estimou-se que a janela do criostato absorvia pouco menos da metade da radiação incidente na amostra. Mesmo assim, estas medidas evidenciam que, para ambos os casos, o comportamento da fotoluminescência é o mesmo. Conclui-se, portanto, que a modificação dos picos não se deve à suposta variação da temperatura da amostra quando colocada em contacto térmico com o dedo frio.

Esta série de medidas permite mostrar que o pico  $B_0$ , mesmo para as menores intensidades de excitação cuja medida foi possível, nas condições acima descritas de experiência, apresenta-se saturado e deslocado em energia com relação às medidas obtidas com o laser de argônio. A saturação deste pico é evidenciada pela menor intensidade relativa entre o pico  $B_0$  e o pico A, quando comparados com os espectros feitos com o laser de argônio, nas mesmas temperaturas (figuras 3.1 e 3.5): o pico  $B_0$ , que nas medidas com o laser de argônio a 77 K, tinha o seu ponto máximo em 2,327 eV, apresenta-se agora em 2,335 eV.

Não se pode garantir a existência, ou não, de uma dependência da posição em energia deste pico em função da potência do laser,

pois para os níveis de injeção mais altos, o recobrimento é grande e o pico  $B_0$  fica quase que totalmente mascarado pelo pico A.

Com relação ao pico A, tanto a sua forma como também sua posição em energia, diferem dos resultados obtidos para os níveis de injeção proporcionados pelo laser de argônio. Neste caso, observou-se que a meia largura deste pico aumenta com o nível de injeção. Este alargamento do pico é bastante acentuado e se evidencia pela mudança de inclinação, tanto da parte de baixa energia quanto da parte de alta energia.

Na banda de condução, a temperatura efetiva dos elétrons, definida pela inclinação da parte de alta energia do pico  $B_0$ , depende da excitação e é sempre maior do que a temperatura da rede cristalina, para a variação de intensidade conseguida com o equipamento utilizado.

#### 4- Espectrometria resolvida em tempo no ZnTe.

As medidas da intensidade e da evolução do espectro de luminescência em função do tempo, foram realizadas objetivando-se conseguir mais informações a respeito das transições radiativas estudadas.

Apesar de não ter sido possível a obtenção de dados quantitativos, os resultados qualitativos destas medidas permitem argumentos suficientes para a confirmação das hipóteses propostas.

Nas figuras 3.6, 3.7, 3.8, estão ilustradas, respectivamente, as evoluções temporais do pulso do laser de nitrogênio utilizado, da luminescência do pico A e da luminescência do pico  $B_0$ .

Comparando-se as figuras 3.6 e 3.7, pode-se observar que o pulso do laser é mais largo do que os pulsos de luminescência, devido ao menor tempo de subida destes últimos.

Já as descidas destes dois pulsos são praticamente coincidentes, como se observa nas figuras 3.9 e 3.10.

Neste tipo de medidas, não se pode tirar conclusões precisas a respeito do pico  $B_0$ , uma vez que este já se encontrava saturado e mascarado pelo pico A, nos níveis de excitação empregados, de modo que se tornou difícil conseguir sinais suficientes para a obtenção de dados razoáveis.

A evolução do espectro de luminescência em função do tempo após a excitação está ilustrada nas figuras 3.11, 3.12 e 3.13, através das quais se pode notar que, para 15 ns após a excitação, há um aumento na intensidade do pico  $B_0$  em relação ao pico A.

## Capítulo 4

### ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Por este trabalho procura-se determinar, através da análise das medidas efetuadas, a origem das transições que são responsáveis pelo aparecimento de cada um dos picos no espectro de luminescência do ZnTe. Como já foi mencionado anteriormente, alguns resultados obtidos concordam com os modelos já existentes. Importante porém, é que a confirmação destas hipóteses é reforçada pela aplicação, neste trabalho, das modernas técnicas de medidas neste material.

#### 1- Estudo dos picos $B_0$ , $B_1$ e $B_2$ .

A única evidência inquestionável da presença de uma recombinação do tipo Doador - Aceitador, é a observação e análise das linhas discretas de emissão (3), consequentes das transições entre os pares de impurezas com diferentes espaçamentos entre si, tais como as apresentadas nos espectros do GaP (4).

Como estas linhas não ocorrem no ZnTe, alguns métodos menos definitivos podem ser empregados para a identificação de uma banda causada por recombinações do tipo Doador - Aceitador.

Estes métodos são:

- a) mudanças que ocorrem na forma e posição da banda em função da temperatura da amostra;
- b) o estudo da dependência da forma e posição da banda, em função da intensidade de excitação;
- c) medidas do tempo de decaimento da transição;
- d) espectroscopia resolvida em tempo, isto é, o estudo do espectro de emissão tomado algum tempo após uma excitação pulsada e

bastante rápida.

Estes quatro métodos foram aplicados na amostra aqui em discussão, no intuito de verificar se a transição responsável pelas bandas  $B_0$ ,  $B_1$  e  $B_2$  pertence realmente ao tipo Doador - Aceitador. Um aspecto que, de início, favorece esta interpretação, é o aparecimento das duas bandas  $B_1$  e  $B_2$ , que são réplicas de emissão dos fonons da banda  $B_0$ . Estas duas bandas apresentam um comportamento idêntico ao da banda  $B_0$ . Subentende-se, portanto, em todo o decorrer deste trabalho, que as considerações efetuadas sobre o pico  $B_0$ , são igualmente válidas para as bandas  $B_1$  e  $B_2$  que, por isso, não serão mencionadas particularmente.

#### 1.1- Comportamento do pico $B_0$ em função da temperatura.

O espectro de luminescência em função da temperatura da amostra, em um nível de excitação baixa e constante, revela que as variações do máximo de energia da banda A e da banda  $B_0$  são diferentes, pois com o aumento da temperatura, o máximo da banda A se desloca para baixas energias mais rapidamente que o do pico  $B_0$ , como mostra a figura 3.2

Considerando-se que a parte de alta energia da banda A é caracterizada por um comportamento dependente da temperatura, pode-se afirmar com certeza, que esta transição, necessariamente, envolve pelo menos um tipo de portador livre, que pode ser ou da banda de valência, ou da banda de condução.

Pode-se afirmar, portanto, que a variação de energia do pico A com a temperatura, segue, aproximadamente, a variação do "gap" do cristal.

Como não se espera que as energias de ionização das impurezas variem com a temperatura, esta diferença variável entre os máximos

dos dois picos, ilustrada na figura 3.2, pode ser atribuída à variação da energia de interação Coulombiana de uma transição D - A.

O mesmo comportamento destas linhas de emissão, obtido pelo presente trabalho, foi também verificado por Leite (19) e Leite e Giovanni (20), no InP e no GaAs, respectivamente. Neste tipo de transição, a energia do foton emitido devido à recombinação, é:

$$h\nu = E_0 - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon n}$$

Para uma amostra do tipo p, como é o presente caso, pode-se explicar este comportamento, levando em conta o tempo de recombinação das transições D - A.

As impurezas doadoras, presentes na amostra, estão todas ionizadas devido ao efeito de compensação causado pelas impurezas aceitadoras que estão em excesso.

Mas mesmo ionizados, os centros doadores podem capturar elétrons da banda de condução. Esta configuração é instável, e depois de um certo tempo, definido pelo tempo de vida deste estado, o elétron é forçado a voltar para a banda de condução, por causa da agitação térmica. Forma-se então um equilíbrio dinâmico entre o número de elétrons capturados pelos doadores e o número de elétrons injetados de volta na banda de condução, resultando, deste processo, uma quantidade líquida de doadores neutralizados por captura, que é função do tempo de vida desta configuração.

Dependendo da relação entre o tempo de vida do doador neutralizado e o tempo de decaimento da recombinação D - A, esta transição pode realizar-se, ou não.

Aumentando-se a temperatura da amostra, o tempo de vida do doador neutralizado diminui, reduzindo o número líquido de doadores nesta condição. Consequentemente, a intensidade de emissão deste pico é reduzida, conforme se observa na figura 3.3.

Com o tempo de vida do doador neutralizado reduzido pelo efeito da temperatura, as transições D - A, cujos tempos de vida sejam grandes ( $\tau$  grande), serão prejudicadas, reduzindo-se também sua intensidade de emissão.

Consequência deste fato, é o aumento da intensidade das transições de tempo de recombinação curto, em relação àquelas cujo tempo de relação seja longo.

Como os fons resultantes das transições de tempo de vida curto ( $\tau$  pequeno), têm energia maior do que os das transições de tempo de recombinação longo, o espectro de luminescência deve apresentar um deslocamento para altas energias, ao qual se sobrepõe um outro deslocamento para baixas energias, sendo este último, consequência da redução do "gap" pelo aumento da temperatura.

Apresentando, o espectro de luminescência deste cristal, simultaneamente, uma banda que segue, aproximadamente, a variação de energia do "gap" - banda A -; e outra banda -  $B_0$  - que apresenta o comportamento acima analisado, conclui-se que esta transição é do tipo D - A.

#### 1.2- Comportamento do pico $B_0$ em função da intensidade de excitação.

Aumentando-se a intensidade de excitação, isto é, aumentando-se o número de elétrons na banda de condução, deve-se esperar um deslocamento do pico  $B_0$  para altas energias.

Para uma temperatura constante, existirá sempre um certo número

ro líquido de doadores neutralizados que, efetivamente, participam da transição D - A.

Nas transições de tempo de recombinação longo, os doadores ficam ocupados pelos elétrons durante um tempo relativamente grande, enquanto que, nas transições com tempo de recombinação pequeno, os elétrons recombinam-se rapidamente, liberando os doadores para que capturem outros elétrons e realizem novamente a transição.

A captura dos elétrons pelos doadores é facilitada pelo aumento do número de elétrons na banda de condução, causado pela excitação. Há então um aumento relativo do número de transições de tempo de vida curto.

Com o aumento da excitação, como estas transições são as de maior energia, haverá um deslocamento do pico para altas energias.

Tanto a posição do pico  $B_0$ , como o seu deslocamento em função da intensidade de excitação, dependem da quantidade de impurezas presentes na amostra.

Não tendo sido a amostra intencionalmente dopada, nem tendo sido realizadas medidas para a determinação da concentração de impurezas, não se pode estimar, teoricamente, o grau de variação da posição do pico em função da excitação.

Para os níveis de injeção obtidos com o laser de argônio, a  $77^{\circ}\text{K}$ , não foi notado deslocamento apreciável do pico  $B_0$ , que se manteve em 2,327 eV, desde as mais baixas até a mais alta intensidade de excitação conseguida. Não se observou também, saturação na intensidade da luminescência.

Já na excitação com o laser de nitrogênio observou-se, na mesma temperatura anterior, duas modificações neste pico (figura 3.5) Para o menor nível de excitação em que foi possível obter o espectro de luminescência, o pico  $B_0$  já se apresentou saturado e a encr

gia do seu ponto máximo atingiu 2,335 eV, isto é, houve um deslocamento de 8 meV deste pico, para energia mais alta, em relação ao correspondente na excitação com o laser de argônio.

Este deslocamento de  $B_0$  para altas energias, pode ser consequência do aumento do número de transições Doador - Aceitador, cujo tempo de recombinação é curto. Isto pode ser observado nas medidas com o laser de nitrogênio, devido ao grande número de elétrons injetados na banda de condução, pela alta intensidade de excitação conseguida com este laser.

O aumento do número de transições de tempo de recombinação pequeno, pode ser entendido também, como uma saturação das transições de tempo de recombinação longo, pois, neste caso, estas transições ficam prejudicadas em relação às primeiras.

Não é possível afirmar, com certeza, que existe uma dependência da posição do pico  $B_0$  com relação à intensidade de excitação, consequente da saturação das transições de tempo de recombinação longo, nesta série de medidas. Neste caso, o recobrimento dos picos torna difícil a determinação exata da posição do pico  $B_0$ .

O que se pode concluir destas medidas, é que houve, realmente, um deslocamento do pico  $B_0$  para uma região de energia mais alta, mas este deslocamento só foi constatado na comparação entre as medidas obtidas com os lasers de argônio e nitrogênio.

O tempo médio de recombinação das transições D - A, medido no decorrer deste trabalho, é da ordem de  $10^{-9}$  s. Com tal valor, é razoável esperar que o deslocamento do pico seja apreciável somente quando existir um grande número de elétrons excitados na banda de condução, tal como revelado pelos espectros obtidos.

### 1.3 - Estudo do comportamento do pico $B_0$ em função do tempo a pós a excitação.

No intuito de acumular mais evidências que demonstrem ser a transição D - A, a responsável pelo pico  $B_0$ , foram realizadas medidas da forma do pulso e do espectro de luminescência em função do tempo de resposta após a excitação.

Tanto o decaimento da intensidade da recombinação Doador - Aceitador, como o espectro de sua luminescência em função do tempo após a excitação, podem ser determinados teoricamente. Atualmente, a comparação entre os resultados teóricos e os resultados experimentais demonstra grande coerência entre eles, como se pode verificar nos trabalhos de Dingle (21), Colbow (16) e Thomas et al. (22).

No ZnTe, foi constatado, através da série de medidas aqui apresentadas, que o tempo de decaimento desta transição é bastante pequeno (de alguns ns apenas) e da mesma ordem do tempo de descida do pulso do laser de nitrogênio utilizado nas experiências.

Como a medida destes tempos muito curtos necessita de um equipamento com banda passante extremamente larga, a fotomultiplicadora deve ser carregada por uma impedância de baixo valor -  $50 \Omega$  geralmente - reduzindo drasticamente a relação sinal-ruído do sistema de detecção.

Por este motivo, só foram conseguidas boas medidas para a máxima excitação do laser. Nesta condição, dado o recobrimento dos dois picos, a contribuição da luminescência do pico A, na região espectral do pico  $B_0$  é quase que da mesma ordem deste.

Esta mistura dos dois picos dificulta a interpretação dos resultados das medidas do tempo de decaimento. A comparação entre as figuras 3.6 e 3.8 mostra que o decaimento do pulso de excitação é praticamente coincidente com o decaimento da luminescência da ban-

da  $B_0$ . Estes dados indicam que o tempo de decaimento desta banda deve ser da mesma ordem ou menor do que o do pulso do laser.

Considerando-se que o tempo de decaimento da transição responsável pela banda A deve ser menor do que o da banda  $B_0$ , uma vez que aquela envolve portadores livres, o decréscimo de intensidade da luminescência da banda A, com o tempo, deve seguir o pulso do laser. Como mostram as figuras 3.11, 3.22 e 3.13, para 15 ns após o máximo de excitação, há um aumento na intensidade do pico  $B_0$  em relação ao pico A, o que revela que o decaimento de  $B_0$  é ligeiramente mais lento do que o do pulso do laser.

O tempo de decaimento médio da luminescência do pico  $B_0$  pode então ser estimado como sendo de alguns nanosegundos.

O comportamento quantitativo do pico  $B_0$  nas medidas de espectroscopia resolvida em tempo, não pôde ser avaliado, por dificuldades experimentais.

## 2- Estudo do pico A

As evidências reveladas pelas medidas efetuadas, sugerem que a transição que origina o pico A, é uma recombinação entre elétrons livres da banda de condução e buracos ligados a níveis aceitadores.

Mesmo não sendo a energia do pico, um critério absolutamente válido para a classificação da transição, pode-se usar este argumento para descartar a possibilidade de uma recombinação Banda - Banda para este pico.

As energias de ionização dos níveis doadores e aceitadores, podem ser calculadas teoricamente, usando-se o modelo do átomo de hidrogênio. Estas energias são dadas por:

$$E_D = 13,5 \frac{m_e^*}{\epsilon_s} \quad E_A = 13,5 \frac{m_b^*}{\epsilon_s}$$

onde  $m_e^*$  e  $m_b^*$  são, respectivamente, as massas efetivas do elétron e do buraco e  $\epsilon_s$  é a constante dielétrica estática.

$$\text{Para o ZnTe temos: } m_e^* = 0,17 ; m_b^* = 1 \quad \text{e} \quad \epsilon_s = 9,67 \quad (18)$$

A energia de ionização dos doadores, calculada, é de 25 meV; a dos aceitadores, 126 meV.

Os valores para a energia de ionização dos aceitadores, encontrados experimentalmente por medidas de fotocondutividade, são inferiores aos calculados, sendo que, frequentemente, para amostras não dopadas, é encontrado um valor de 48 meV (18). Estes níveis aceitadores são atribuídos a centros nativos no ZnTe, formados por vacâncias de Zn.

Se a transição considerada fosse do tipo Banda - Banda, o pico A deveria exceder o pico  $B_0$ , no mínimo, de um valor da ordem de 70 meV, que é a soma das energias de ionização dos níveis aceitadores e doadores. Esta diferença é, na realidade, de 36 meV para 77°K, como mostra a figura 3.1, valor este, muito pequeno, o que invalida a hipótese de uma transição Banda - Banda.

Como a parte de alta energia deste pico apresenta um comportamento dependente da temperatura, esta transição deve envolver portadores livres, ou da banda de condução, ou da banda de valência.

Dois argumentos comprobatórios da hipótese de que o portador que toma parte na transição é o elétron livre, são dados pelas medidas com temperatura variável e pela deformação do pulso da luminescência do pico A, em relação ao pulso do laser.

Ao se aumentar a temperatura da amostra, a partir de  $77^{\circ}\text{K}$ , e mantendo-se constante a excitação, a intensidade de emissão do pico A decresce, no início, vagarosamente, para depois, por volta de  $100^{\circ}\text{K}$ , começar a aumentar ligeiramente, como mostra a figura 3.3. A intensidade do pico  $B_0$  decresce rapidamente, como já foi mencionado, em virtude da redução do número líquido de doadores neutralizados, e os elétrons que anteriormente participavam da transição D - A, podem agora recombinar-se diretamente.

Se estes elétrons forem considerados como parte dos centros de recombinação que originam a banda A, a intensidade desta banda deverá apresentar um aumento à medida que elevar-se a temperatura, o que realmente foi comprovado.

As medidas do tempo de decaimento mostram que o pulso da luminescência é mais estreito que o pulso do laser (figuras 3.6, 3.7, 3.9 e 3.10). Este estreitamento deste pulso deve-se exclusivamente ao seu menor tempo de subida, pois o seu decaimento é praticamente coincidente com o decaimento do pulso do laser.

Conforme a hipótese formulada, o processo de recombinação envolvido nesta banda (elétron livre - buraco ligado à um aceitador) só pode ter início após a neutralização dos aceitadores presentes na amostra, os quais estão, em parte, ionizados pelo efeito de compensação com as impurezas doadoras.

A neutralização é feita pela captura, por um aceitador, de um buraco formado na banda de valência, em consequência da excitação por fótons provenientes do laser.

A geração de pares elétron-buraco pela excitação, é proporcional à intensidade do laser, mas a captura do buraco pelo aceitador, só ocorre algum tempo depois.

Por isto, a recombinação responsável pelo pico A, só se ini -

cia posteriormente, a formação do par elétron-buraco, a qual, por sua vez, é simultânea com o pulso do laser.

Estas considerações aplicam-se, também, ao pulso de luminescência do pico  $B_0$ , pois uma verificação cautelosa acusa o mesmo comportamento na forma deste pulso, o que era esperado, uma vez que os buracos ligados a doadores também participam desta transição.

Ainda mais, considerando-se que o decaimento de intensidade do pico A com a temperatura é mais lento do que o decaimento do pico  $B_0$ , chega-se à conclusão de que, o processo de recombinação, responsável pelo pico A, deve envolver energias de ionização maiores do que o pico  $B_0$ . Desta forma, o pico A tem que estar associado às impurezas aceitadoras, as quais possuem energias de ionização maiores do que as impurezas doadoras.

Por estas observações, confirma-se então, que a recombinação, responsável pelo pico A, é do tipo elétron livre - buraco ligado.

## 2.1- Efeitos, devidos a altos níveis de injeção, observados na banda A.

O laser de nitrogênio utilizado nas experiências, permite a formação de até  $10^{18}$  pares/cm<sup>3</sup> de portadores induzidos por excitação em cada pulso.

Para este nível de injeção, a amostra apresenta o mesmo comportamento de um semicondutor degenerado, pois os quase-níveis de Fermi penetram fundo nas respectivas bandas.

Este grande número de portadores presentes na amostra devido à excitação, provoca o aparecimento de um "tail" exponencial de estados de energia, logo abaixo da energia do "gap".

A figura 3.4 mostra o comportamento do pico A sob a condição

de altos níveis de excitação, para uma temperatura pouco acima de  $77^{\circ}\text{K}$ . A posição deste pico é constante para as excitações mais baixas, mas aumentando-se o nível de excitação, há um deslocamento em sua posição para a região de baixas energias e também uma mudança na inclinação de sua parte de baixas energias.

Estes resultados podem ser explicados pela aceitação da existência de um "tail" em início de formação, nestes níveis de injeção, que provoca o aparecimento de níveis permitidos de energia logo abaixo da região do "gap". Estes níveis, induzidos pela excitação, podem se sobrepor aos níveis de impureza existentes.

O comportamento da região de baixas energias deste pico, confirma esta hipótese, pois a redução da inclinação desta parte do espectro indica a existência de um número cada vez maior de transições para energias abaixo do "gap", com o aumento da intensidade de excitação, as quais confundem-se com as transições das impurezas.

A forma do espectro é, fundamentalmente, função da distribuição dos níveis de energia permitidos para a transição. Se a excitação produz um aumento no número destes níveis, no caso, os de energias logo abaixo do "gap", deve-se esperar um deslocamento do pico para regiões de baixas energias, como foi realmente observado.

A parte de altas energias deste pico, cujo comportamento depende da temperatura dos elétrons, mostra que a temperatura efetiva da distribuição dos portadores nas bandas é maior do que a temperatura do cristal, estimada em  $90^{\circ}\text{K}$ , no máximo, para as medidas cujos resultados estão ilustrados na figura 3.4.

O aparecimento destes elétrons "quentes", é consequência do alto nível de injeção, pois o número de pares excitados em desequilíbrio termodinâmico, passa a se tornar comparável ao número de portadores presentes na amostra, na temperatura da experiência.

Quando o par é formado pelo elétron da banda de valência, de-

vido à absorção de energia do foton incidente, tanto o eletrón que é injetado na banda de condução, quanto o buraco, ficam com uma energia muito superior à que teriam se estivessem em equilíbrio. Estes portadores termalizam-se rapidamente, através da emissão de fónons, e procuram se localizar nos níveis mais baixos de energia permitidos, que estejam desocupados.

Sendo muito grande o número destes portadores, eles alteram profundamente a distribuição original, que é função da temperatura quando a amostra não se encontra altamente excitada.

Nestas condições, a distribuição dos portadores nas bandas, passa a ser função da intensidade de excitação.

Esta nova distribuição destes portadores induzidos por excitação, define uma temperatura efetiva para eles, sendo que, a parte de alta energia do pico passa agora a ser dependente desta distribuição, e portanto, do nível de injeção.

Efetivamente, a figura 3.4 ilustra este comportamento, devendo-se notar que, mesmo para as mais baixas intensidades de excitação conseguidas com o laser de nitrogênio, o número de portadores injetados já é suficientemente grande para alterar a distribuição dos níveis de energia ocupados, devido à agitação térmica.

Nota-se ainda, com relação ao pico A, um deslocamento de 9 meV para altas energias, na passagem do laser de argônio para o laser de nitrogênio.

Não se pode afirmar com certeza, qual o efeito que origina este deslocamento, por não ter sido possível obter espectros entre o ponto máximo de excitação produzido pelo laser de argônio e o ponto mínimo do laser de nitrogênio. Pode-se estimar que este intervalo corresponde a um aumento de, no mínimo,  $10^3$  vezes a intensidade máxima de excitação conseguida com o laser de argônio.

## Capítulo 5

## CONCLUSOES

As medidas realizadas neste trabalho, tornaram possível a elaboração de um modelo que explica, com alto grau de certeza, a origem das transições presentes na amostra de ZnTe estudada.

A comparação entre os resultados experimentais obtidos e as previsões teóricas do modelo elaborado, demonstra claramente a concordância existente entre eles.

Os resultados encontrados para o pico  $B_0$  e suas réplicas  $B_1$  e  $B_2$ , vêm confirmar as proposições anteriores (10), (14), de que estas bandas são consequências de transições do tipo Doador - Aceitador.

O deslocamento deste pico para altas energias, com a elevação da temperatura (e considerado em relação ao "gap"), que pode ser atribuído à saturação das transições entre os pares de impurezas mais afastados (19), (20), constitui a evidência mais significativa, obtida neste trabalho, para a identificação desta recombinação.

Por outro lado, o aumento da intensidade de excitação provou também um deslocamento deste pico para altas energias, deslocamento este esperado para uma transição Doador - Aceitador, mas só observável nos altos níveis de excitação proporcionados pelo laser de nitrogênio.

Acredita-se que as intensidades de excitação que podem ser atingidas com o laser de argônio, não são altas o bastante para saturar eficientemente as transições entre pares distantes, em virtude do pequeno tempo de recombinação apresentado por estas transições.

O valor medido para o tempo médio de recombinação desta tran-

sição, é compatível com o valor teórico esperado para a recombinação Doador - Aceitador.

Ainda mais, a existência de uma saturação deste pico em função da intensidade de excitação indica, também, que a transição deve ter sua origem em impurezas.

Por sua vez, o pico A deve ter sua origem em uma transição tipo Banda - Aceitador, pelas seguintes razões:

a) o excesso de energia deste pico, em relação ao pico  $B_0$ , é aproximadamente o valor esperado para a energia de ionização dos doadores no ZnTe;

b) o efeito da temperatura na intensidade de emissão mostra, claramente, que a ionização devida à temperatura dos níveis doadores, provoca um aumento na intensidade do pico A. Este fato indica que os elétrons livres participam desta recombinação;

c) o atraso da subida do pulso da luminescência, em relação ao pulso do laser, é uma evidência de que os buracos ligados a aceptadores também participam desta transição.

Resumindo, os comportamentos obtidos para os picos estudados são todos coerentes com o modelo adotado. Assim, pretende-se que este estudo venha atribuir bases muito mais sólidas à este modelo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Mooradian, A. e H.Y. Fan - Phys. Rev. 148, 873 (1966)
- (2) - Eagles, D.M. - J. Phys. Chem. Sol. 16, 76 (1960)
- (3) - Pankow, J.I. - Optical Processes in Semiconductors  
Prentice - Hall - 1971
- (4) - Thomas, D.G., M. Gershenzon e F.A. Trumbore - Phys. Rev. 133,  
A 269 (1964)
- (5) - Leite, R.C.C., J.E. Ripper e P.A. Guglielmi - Appl. Phys.  
Letters. 5, 183 (1964).
- (6) - Jannuzzi, N., E.A. Menezes e R.C.C. Leite - Solid State Comm.  
10, 517 (1971)
- (7) - Farah, E.A. - Tese de Mestrado. Universidade de Campinas -  
(1972)
- (8) - Gross, E.P., L.G. Susliņa e A.I. Livshitz - Soviet Phys. -  
-Solid State. 5, 583 (1963).
- (9) - Zholkevich, G.A. - Fizika Tverdogo Tela 2, 1115 (1960)
- (10) - Sobolev, V.V. - Opt. Spectry (URSS) 18, 363 (1965)
- (11) - Deitz, R.E., D.G. Thomas e J.J. Hopfield - Phys. Rev. Letters  
8, 391 (1962)
- (12) - Halsted, R.E. e E. Aven - Bull. Am. Phys. Soc. 6, 312 (1961)
- (13) - Thomas, D.G. e J.J. Hopfield - Phys. Rev. Letters 7, 22 (1961)
- (14) - Watanabe, N. - J. Appl. Phys. (Japan) 5, 12 (1966)
- (15) - Watanabe, N. e S. Usui - J. Appl. Phys. (Japan) 6, 1253 (1967)
- (16) - Colbow, K. - Phys. Rev. 141, 742 (1966)
- (17) - Mahory, R.E. e H.Y. Fan - Phys. Rev. 156, 825 (1967)

- (18) - Aven, M e J.S. Prener - Physics and Chemistry of II-VI Compounds, John Wiley & Sons Inc.
- (19) - Leite, R.C.C. - Phys. Rev. 157, 672 (1967)
- (20) - Leite, R.C.C. e A.E. Di Giovanni - Phys. Rev. 153, 841 (1967)
- (21) - Dingle, R. - Phys. Rev. 184, 3 (1969).

### LEGENDAS DAS FIGURAS

FIG. 1.1 - Representação, no esquema das bandas, do processo de excitação e dos diferentes tipos de recombinação possíveis em um semiconductor.

FIG. 2.1 - Arranjo Experimental usado para as medidas de fotoluminescência.

FIG. 3.1 - Espectro de fotoluminescência do ZnTe à  $77^{\circ}\text{K}$ , com baixa intensidade de excitação.

FIG. 3.2 - Efeito da temperatura da amostra na posição dos picos de luminescência.

FIG. 3.3 - Variação da intensidade dos picos de luminescência em relação à temperatura da amostra, mantendo-se constantes os níveis de excitação.

FIG. 3.4 - Espectros de luminescência do ZnTe com excitação pelo laser de  $\text{N}_2$ , à uma temperatura estimada de  $90^{\circ}\text{K}$ . De cima para baixo, as intensidades de excitação são proporcionais a 100 ; 36; 11; 2,6; 1,1 e 0,45. As temperaturas definidas pela parte de alta energia dos picos, estão indicadas para alguns dos espectros.

FIG. 3.5 - Espectros de luminescência com excitação pelo laser de  $\text{N}_2$  à temperatura de  $77^{\circ}\text{K}$ . As intensidades de excitação e as temperaturas definidas pela parte de alta energia dos picos, estão indicadas nos espectros.

FIG. 3.6 - Evolução temporal do pulso fornecido pelo laser de  $\text{N}_2$  obtida com o osciloscópio de amostragem.

FIG. 3.7 - Pulso da luminescência do pico A com a excitação pulsada do laser de  $\text{N}_2$ .

FIG. 3.8 - Pulso da luminescência do pico  $B_0$  com a excitação pulsada do laser de  $N_2$ .

FIG. 3.9 e 3.10 - Pulsos do laser e da luminescência do pico A, respectivamente, mostrados em uma escala que facilita a comparação entre eles.

FIG. 3.11, 3.12, 3.13 - Espectros resolvidos em tempo, tomados da amostra a  $77^{\circ}K$ . Os tempos de retardo em relação ao máximo do pulso do laser estão indicados nas figuras.

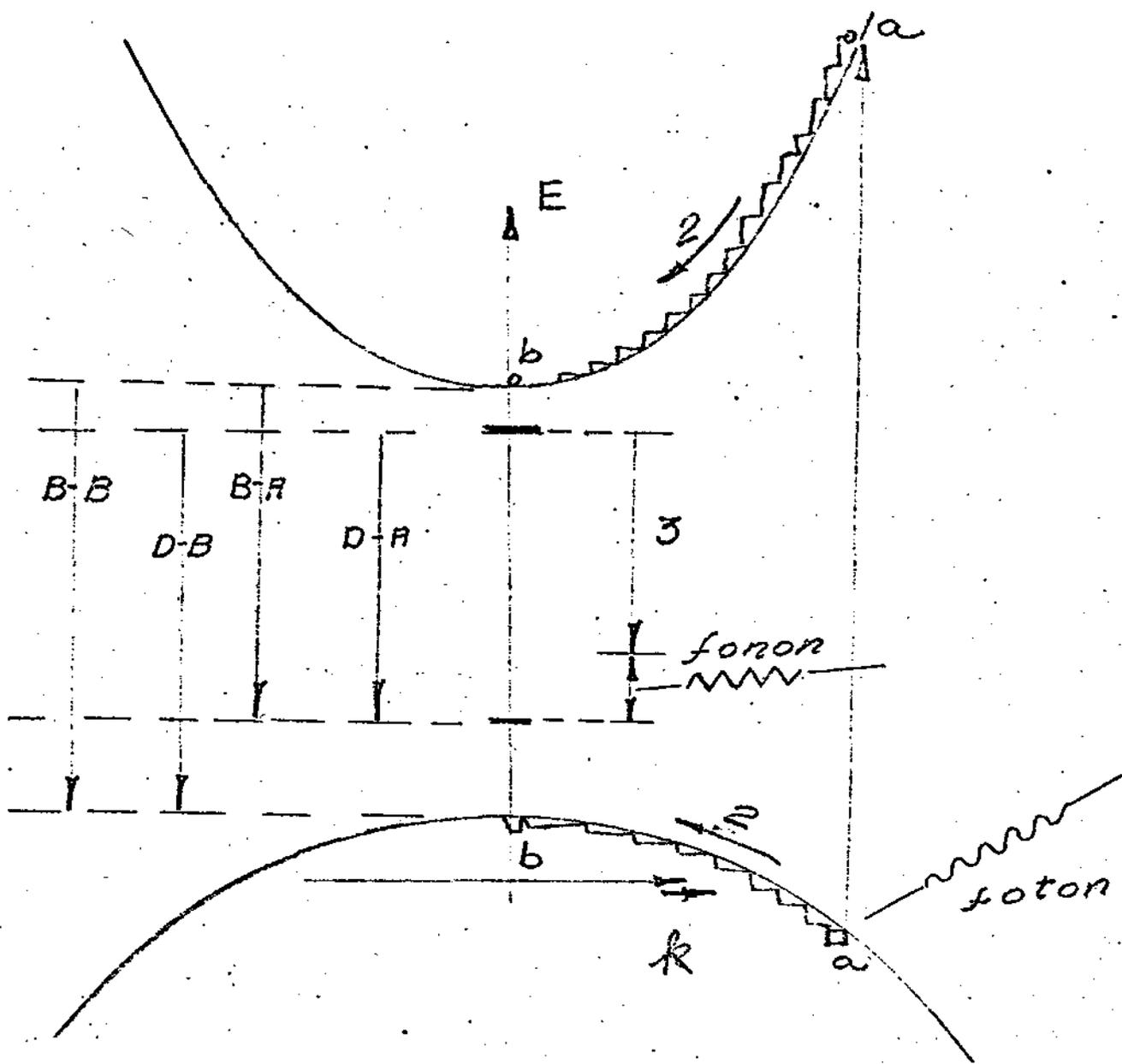


fig - 1-1

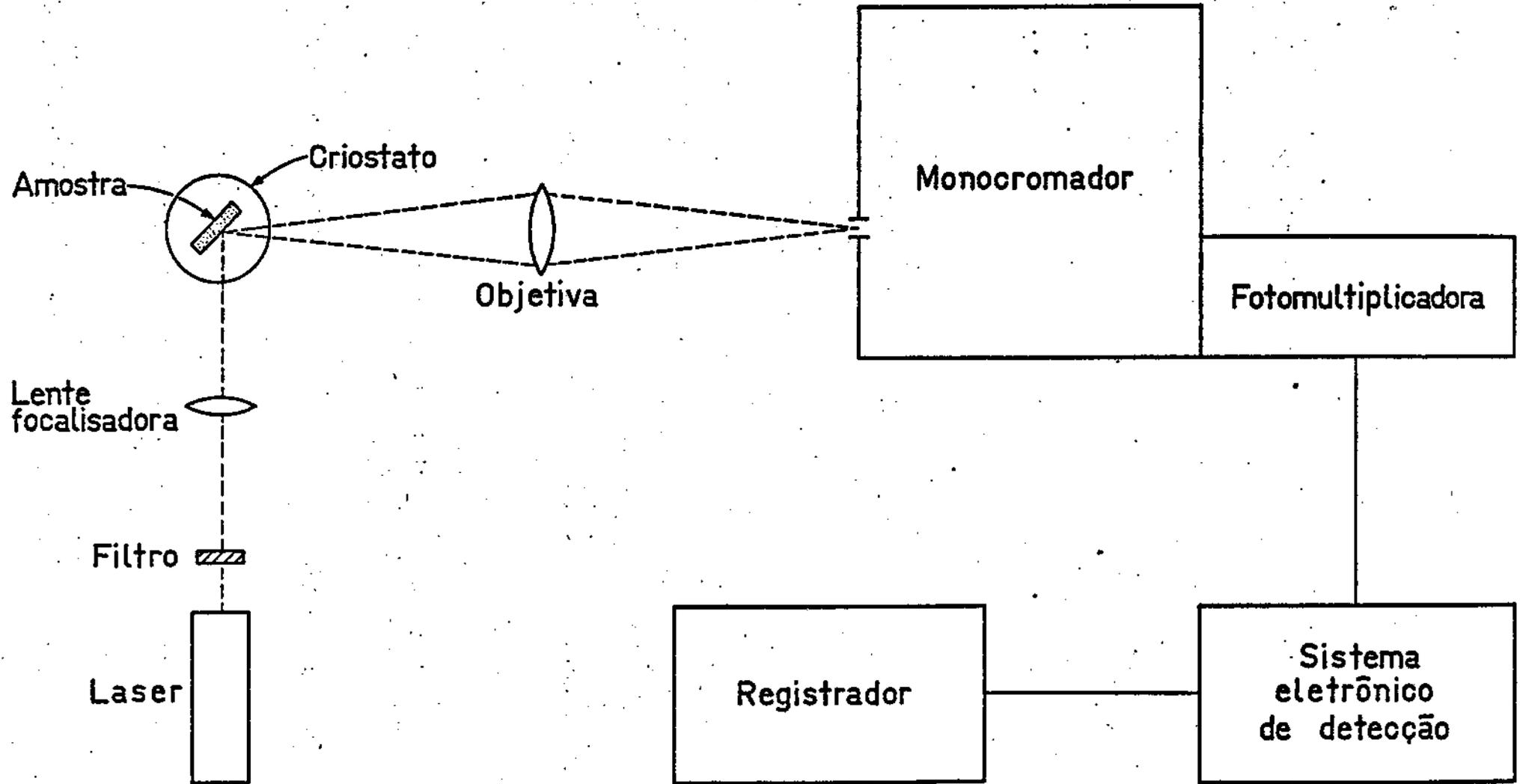


Fig:2\_1 Arranjo experimental para medidas de fotoluminescência.

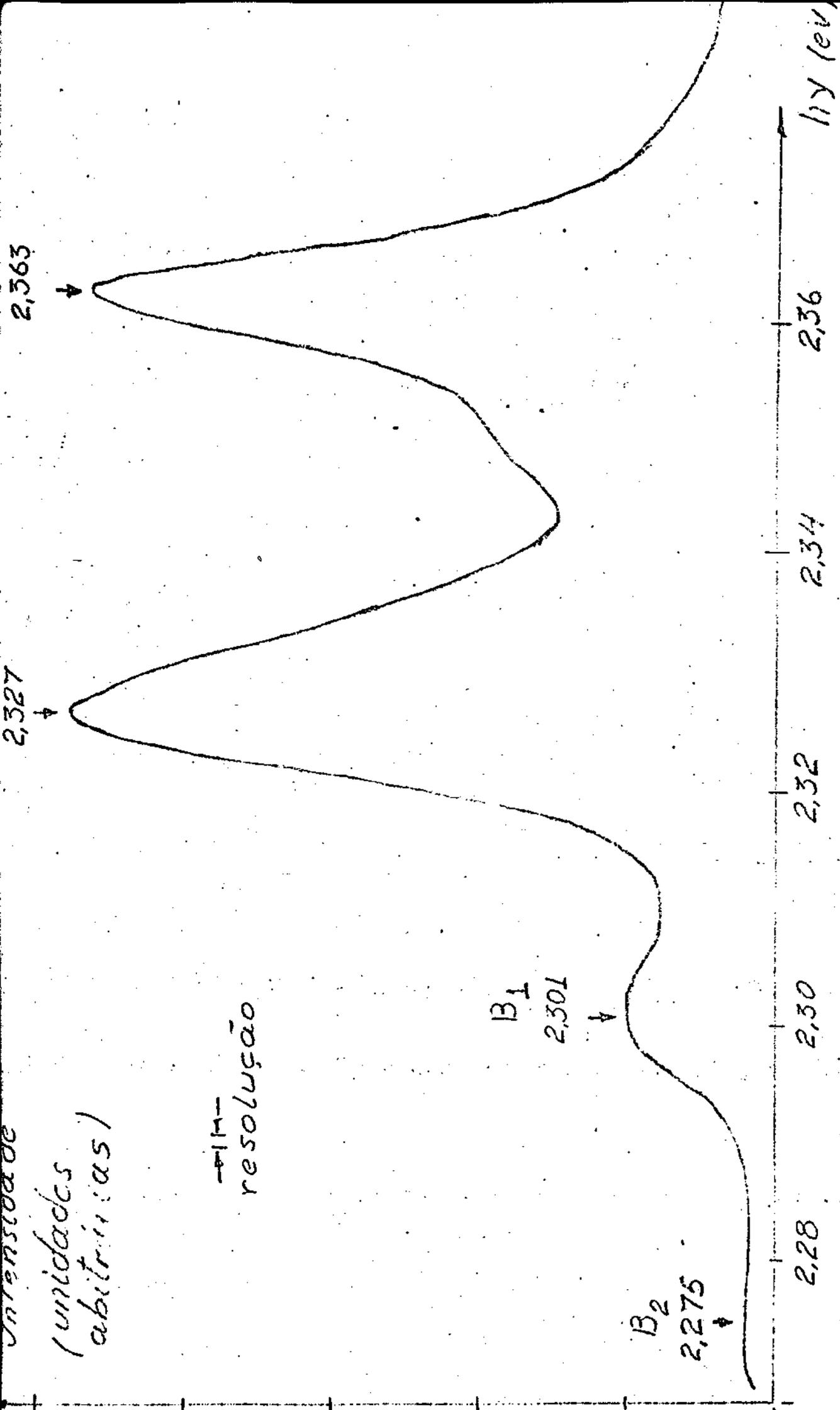


fig 3.1

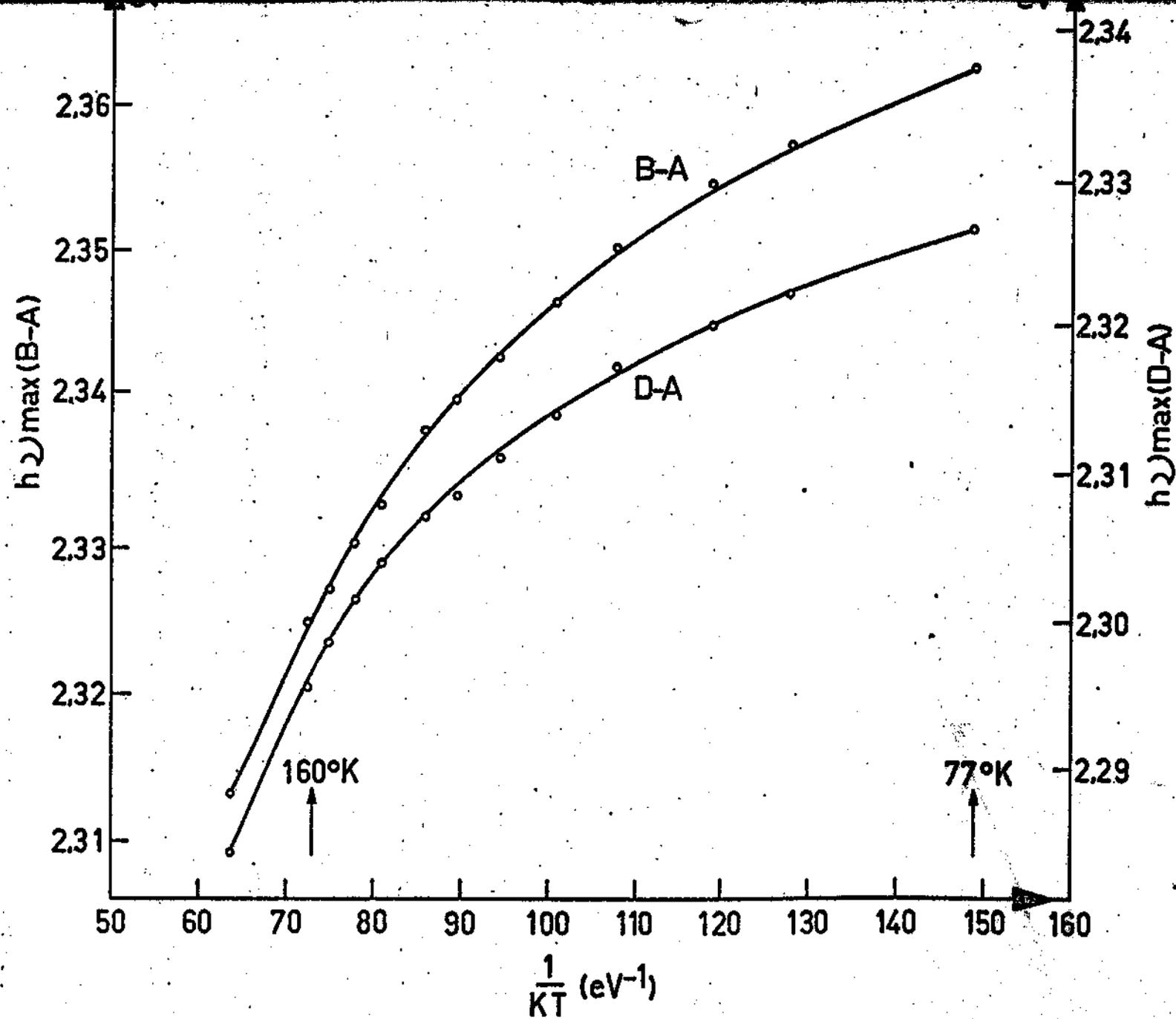
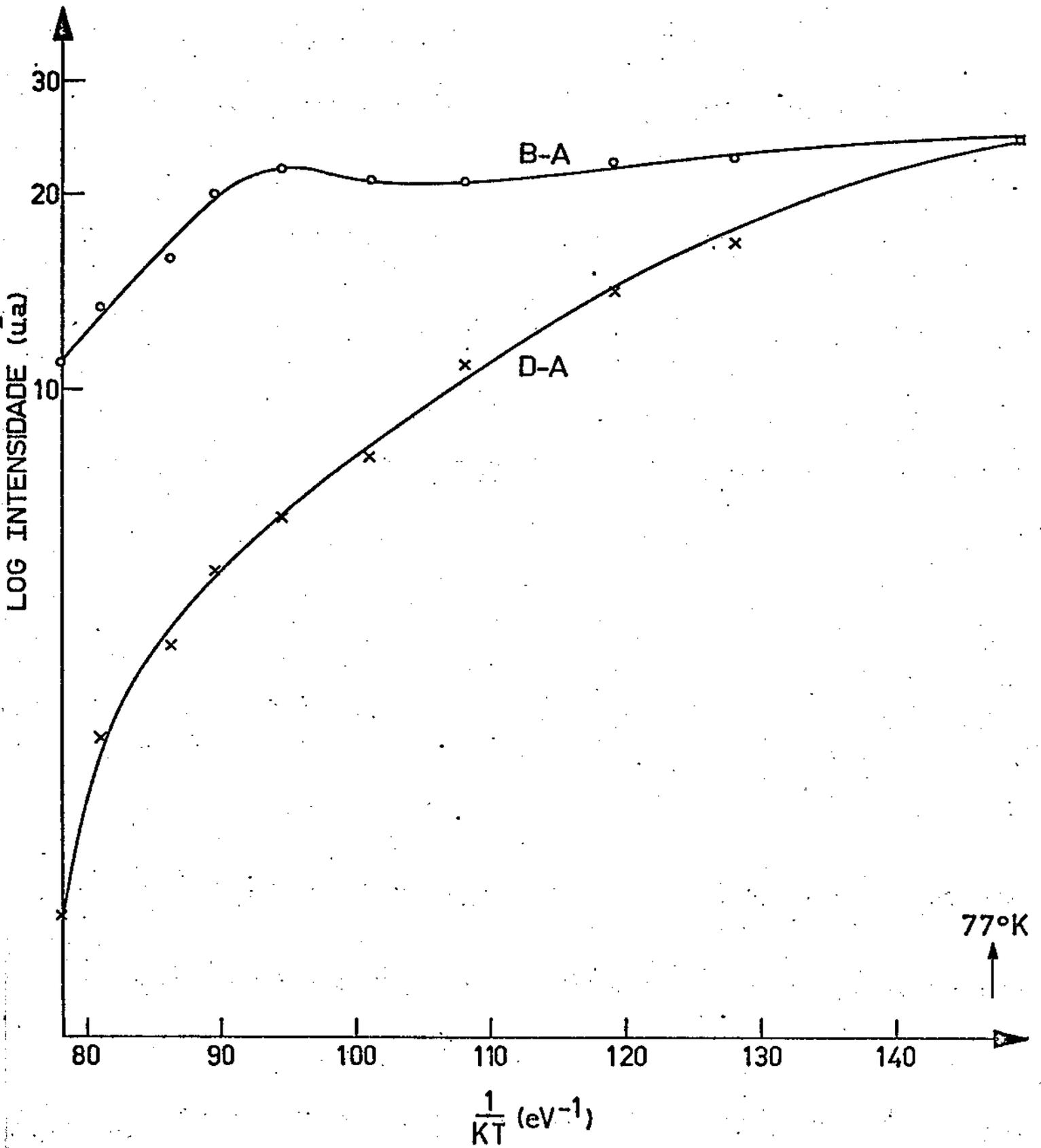


Fig. 3.2



$\frac{1}{KT}$  (eV<sup>-1</sup>)

Fig: 3.3

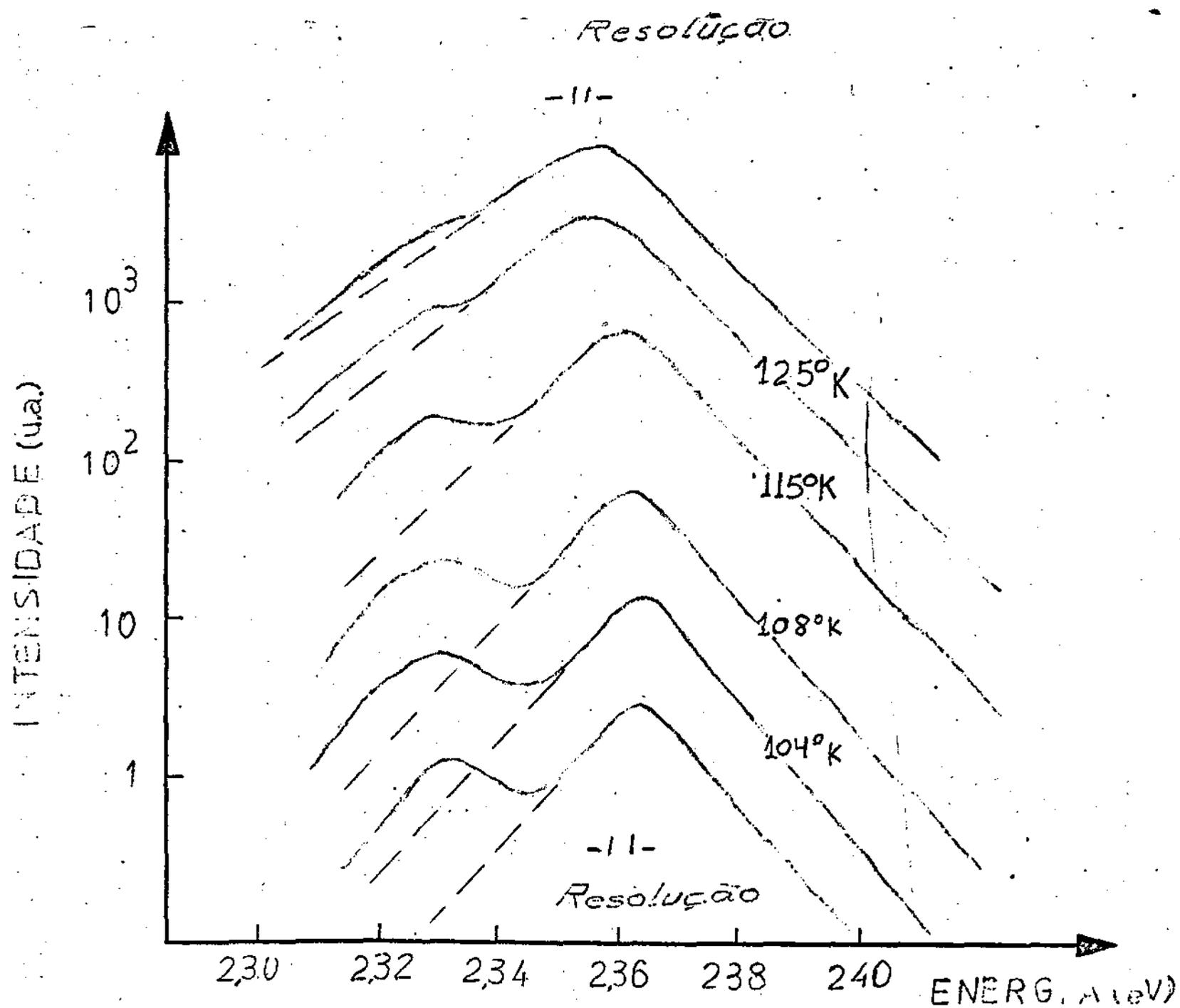


FIG-3.4

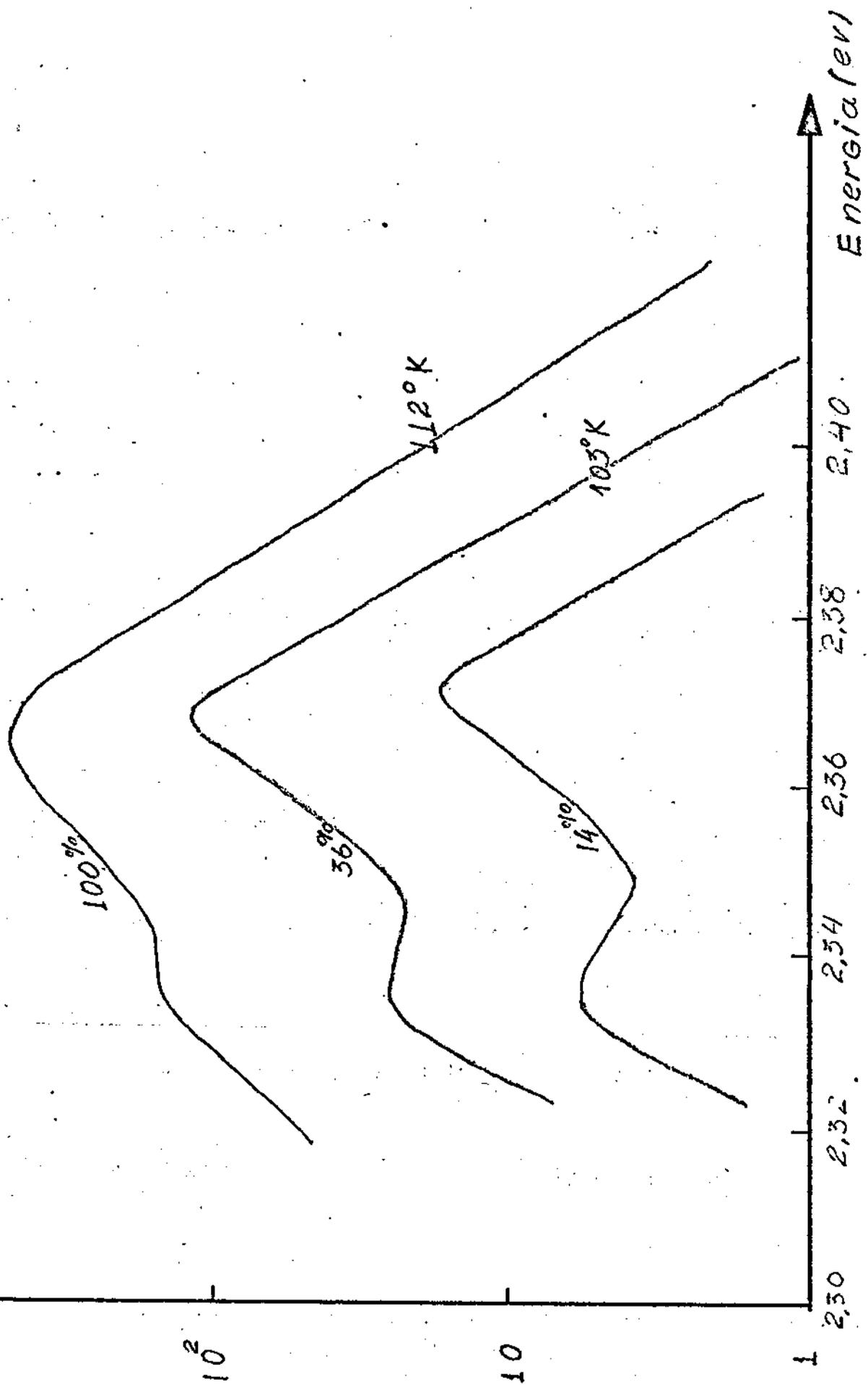


fig 5.5

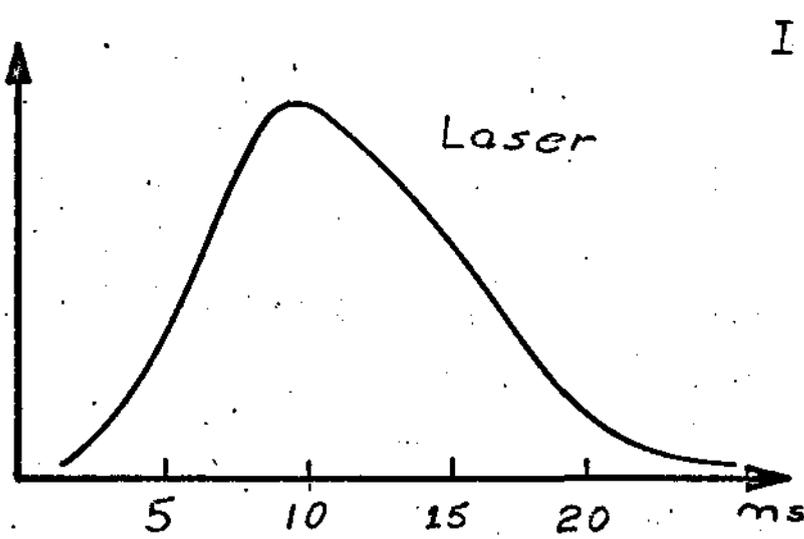


fig. 3.6

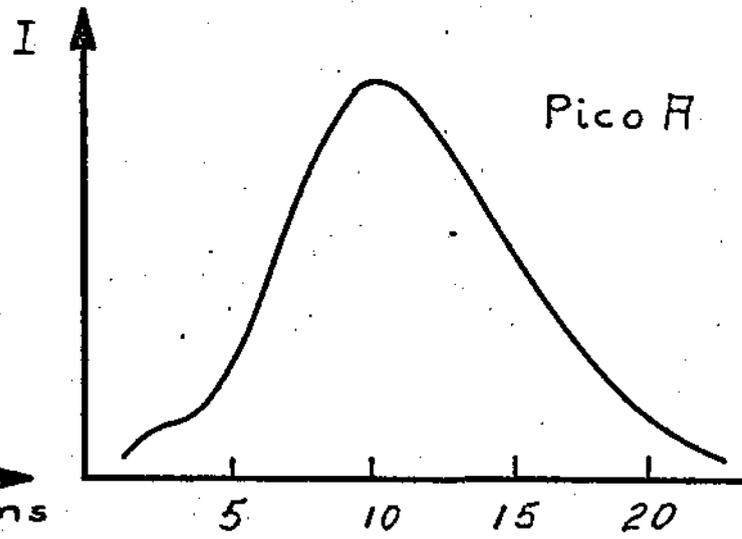


fig 3.7

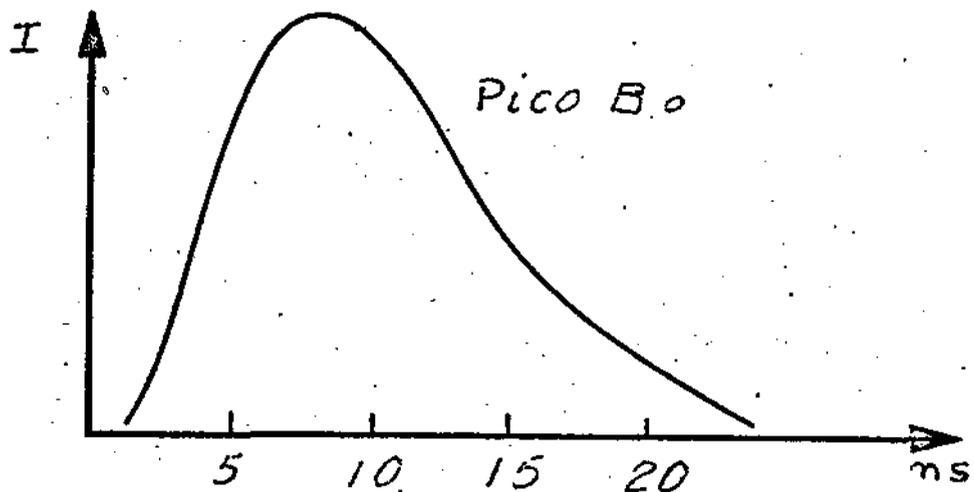


fig 3.8

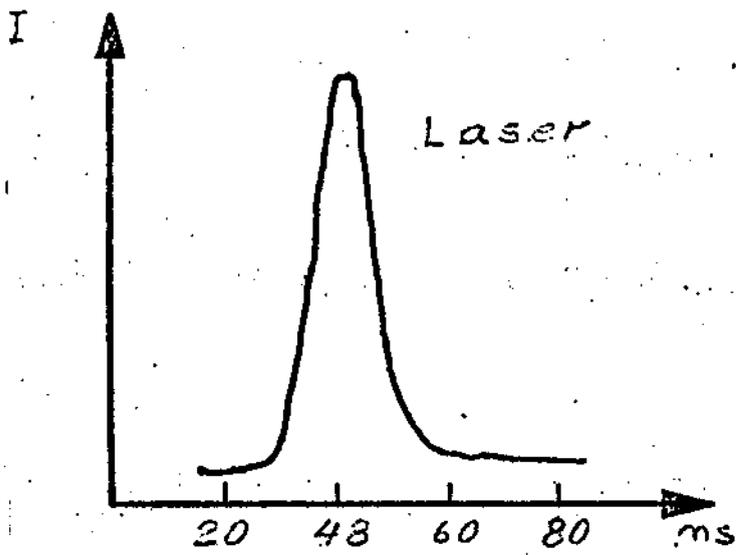


fig 3.9

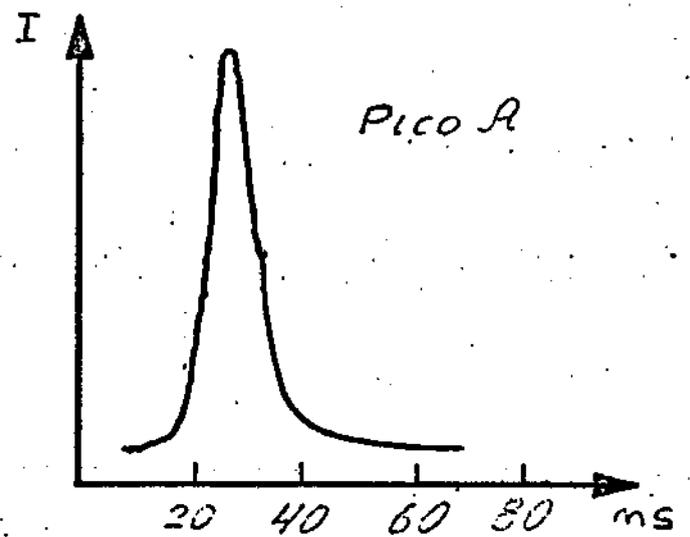


fig 3.10

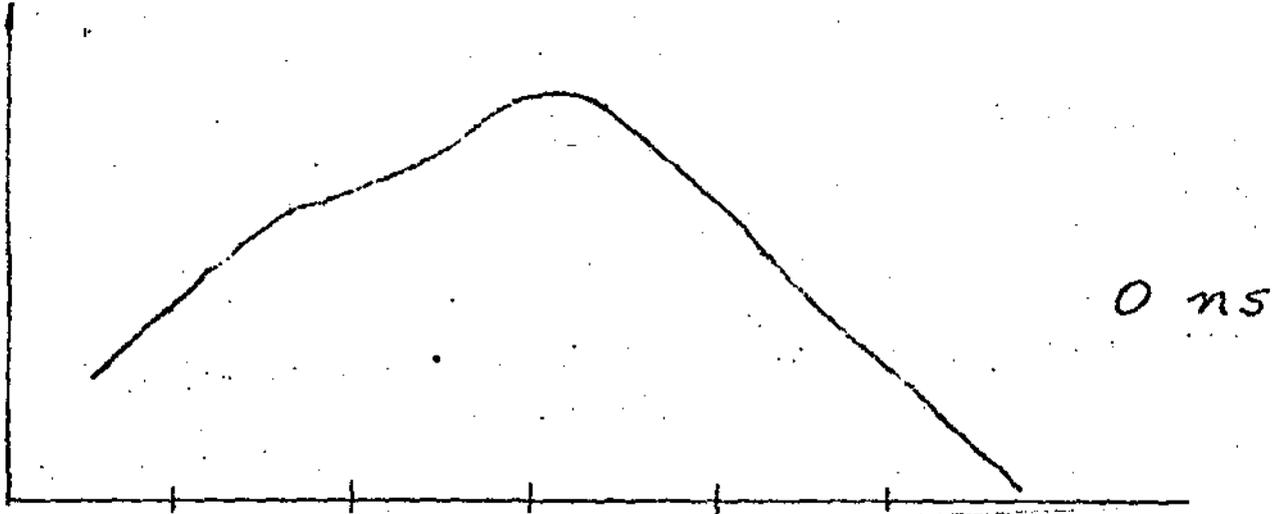


fig 3-11

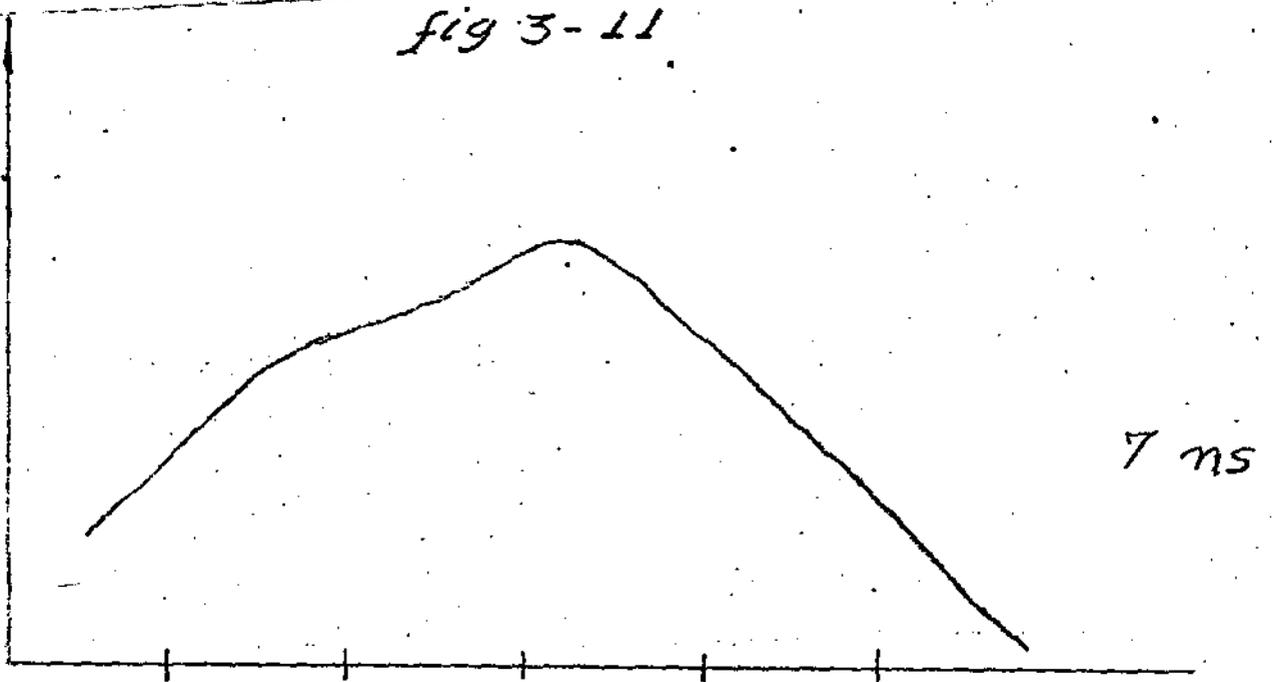


fig 3-12

