53

ESTUDO DA REDUÇÃO DA BANDA PROIBIDA DEVIDO A CARGAS LIVRES.

Tese de mestrado de Reiko Sato Turtelli apresentada ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas - 27/02/1973

Orientador: Dr. Rogério Cezar de Cerqueira Leite

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa que me concedeu, e que tornou possível a realiza - ção desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos ao Prof. Rogério Cezar de Cerqueira Leite pela orientação que recebi.

Agradeço aos professores Nicolao Januzzi e Eliermes Arrais Menezes pelas facilidades que me proporcionaram no uso do Laboratório de Luminescência, a todos os colegas do Departamento, e em especial ao Benjamin Grossman pelas constantes e úteis discussões, e ao Nagao Sato pelo capricho demonstrado na confecção dos gráficos.

Ao Armando Turtelli Júnior agradeço pelo constante apoio e pelo interesse com que acompanhou o desenrolar desse trabalho.

"se os fenômenos coincidissem diretamente com a essência, a ciência não seria necessária."

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

1.1 Recombinação radiativa

1.2 Teoria da recombinação radiativa

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Notas experimentais

2.2 Observações experimentais

3. DISCUSSÃO

3.1 Descrição da experiência de J. Gray et al.

3.2 Comparação entre a eletroluminescência durante a avalanche e fotoluminescência de alta intensidade de excitação

4. CONCLUSÕES

5. REFERÊNCIAS

1. Introdução

Em experiência executada por J. Gray et al.[1] obteve-se o espectro de eletroluminescência de uma estrutura $n^{++}nn^{+}$ de GaAs. Observou-se que:

a) a luminescência é proveniente da região n onde se desenvolve um campo elétrico muito forte,

b) ela ocorre na região controlada por corrente de característica I-V.

Comparando esse espectro com o espectro de fotoluminescência obtido com laser de baixa potência, eles observaram que os dois espectros não coincidiam, isto é:

a) o pico do espectro de eletroluminscência era deslocado para baixas energias,

b) havia alargamento do espectro na região de baixas energias.

Foi sugerido que essa diferença era proveniente da existência de grande número de portadores livres injetados, isto é, devido a efeitos a vários corpos. Para verificar essa hipótese, fizemos estudos dos espectros de emissão radiativa obtidos através da fotoexcitação de cristais puros de GaAs (fotoluminescência). Verificamos que o espectro de fotoluminescência, para uma dada temperatura, sofre deformações quando se varia a densidade de portadores livres injetados. Nossos resultados indicam que as duas mudanças ocorrem com o aumento da intensidade da excitação. Nossos resultados foram obtidos em temperaturas variando de 77 a 353 K. Portanto, a conclusão a que chegamos é que essas distorções dependem apenas do número grande de

portadores injetados e que o modelo sugerido por J. Gray et al explica plenamente a deformação de banda de eletroluminescên - cia.

1.1 Recombinação radiativa.

Recombinação radiativa é um dos principais processos pelos quais elétrons e buracos em excesso de concentração e em equilíbrio térmico se recombinam em semicondutores. Os elétrons e buracos ao se recombinarem emitem radiação dando origem à luminescência.

Para os estudos de espectros de recombinação radiativa, os métodos mais usados para a geração de excesso de portadores são: a) excitação por absorção de fótons de energia maior que a energia do gap (fotoluminescência), b) injeção de portadores pela passagem de corrente elétrica através de junção ou geração de portadores por aplicação de campo elétrico intenso (eletroluminescência), c) excitação com um feixe de elétrons energéticos (catodoluminescência).

Têm sido sugeridos vários mecanismos que contribuem para a recombinação de elétrons e buracos em semicondutores. Para classificarmos os processos de recombinação precisamos saber:

1) Se a recombinação é direta ou através de uma imperfeição,

2) Como se dá a dissipação durante a recombinação do excesso de energia dos portadores excitados.

Se a recombinação elétron-buraco se dá de tal manei-

ra que um elétrom passa de um estado da banda de condução para um estado vazio na banda de valência, numa única transição, então temos uma recombinação direta banda a banda. A recombinação pode ser através de uma imperfeição, quando em semicondutores há átomos estranhos (por exemplo metais) ou existem defeitos que formam para elétrons e buracos centros de recombinação. Tais centros têm níveis na banda proibida.

A dissipação do excesso de energia dos portadores pode se dar atrvés da emissão de fótons, ou pode ser através da transformação em energia térmica de vibração da rede cristalina ou ainda esse excesso pode ser transferido ou a um elétron secundário ou a um conjunto inteiro de portadores.

Como se pode concluir do exposto acima, nessa experiência o tipo de recombinação que nos interessa é a recombinação intrínsica, isto é, quando a recombinação é direta e é radiativa (a maior parte da energia produzida é cedida sempre a um fóton).

Quando ocorrem processos de recombinação radiativa envolvendo defeitos, a recombinação é chamada recombinação radiativa extrínsica.

Desde 1952, o estudo de espectro de recombinação radiativa tem sido intenso, pois este tem nos dado importantes informações sôbre a estrutura de banda, os níveis de impurezas e de defeitos, e as vibrações da rede cristalina dos semicondutores do grupo IV, II-VI e III-V. Além disso, esse estudo contribui no desenvolvimento do laser de semicondutores.

Para o GaAs, o processo de luminescência tem sido

estudado extensivamente porque a preparação de diodos para este material é relativamente fácil, tendo eles alta eficiência quântica e baixo limiar para a emissão estimulada. Isso é aparentemente consequência do gap direto em GaAs que torna o tempo de vida radiativa curto para transições banda a banda, competindo assim favoravelmente com o processo de recombinação não radiativa.

O GaAs é um semicondutor de gap direto com simetria esférica, bandas parabólicas, com massa efetiva 0,07 na banda de condução e massas de buraco leves e pesadas de 0,30 e 0,68 respectivamente. O gap de energia de banda para as temperaturas 77, 90, 197, 273, 290, 296, 325 e 353 K são respectivamente[2] 1,513, 1,510, 1,477, 1,447, 1,439, 1,437, 1,424, e 1,411 eV e a energia de ligação de éxiton livre é 0,0034[3] eV.

A primeira estimativa teórica da razão de recombinação radiativa foi feita em 1954, por Van Roosbroeck e Shockley[4]. Usamos essa teoria para calcularmos os espectros de luminescência e fizemos comparação com os dados experimentais.

Exporemos a seguir essa teoria.

1.2 Teoria da razão da recombinação radiativa ou Teoria de Van Roosbroeck- Shockley[2].

Quando a densidade de portadores é pequena, o semicondutor não é degenerado e as bandas de condução e de va

lência não são distorcidas pelo campo eletrostático e podem ser consideradas como bandas parabólicas. Só nessas condições, e com a eficiência quântica unitária, pode-se aplicar a teoria da razão da recombinação.

Do princípio do balanceamento detalhado, o número de recombinações radiativas no intervalo de frequência $d\nu$, sob condições de equilíbrio termodinâmico, é igual ao número de pares elétron-buraco gerados pela radiação térmica. A geração de pares por unidade de tempo e por unidade de volume é igual a $P(\nu)\rho(\nu)$, onde $\rho(\nu)d\nu$ é a densidade de fótons no intervalo $d\nu$ no cristal, e $P(\nu)$ é a probabilidade por unidade de tempo de um fóton de frequência ν ser absorvido. A razão de recombinação no equilíbrio térmico é igual à razão de geração para cada intervalo $d\nu$, e nós representamos isso por $R(\nu)d\nu$. Então:

$$R(\nu)d\nu = P(\nu)\rho(\nu)d\nu \qquad (1)$$

A probabilidade de absorção por unidade de tempo $P(\nu)$ é calculada da seguinte maneira:
Seja α o coeficiente de absorção para frequência ν,

$$\alpha = \frac{4\pi\nu n K}{c} \qquad (2)$$

onde K é o índice de absorção. O caminho livre médio de um fóton de frequência ν antes de produzir uma transição banda a banda é

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x}dx = \frac{1}{\alpha}$$

Seja ainda V_g a velocidade de grupo de um fóton movendo-se ao longo do caminho, então o tempo de vida média de tal

fóton será dado por

$$(\alpha V_g)^{-1} \quad \text{ou}$$

$$P(\nu) = \alpha V_g \tag{3}$$

e a velocidade de grupo é dada pela expressão

$$V_g = \frac{d\nu}{d(\frac{1}{\lambda})} = \frac{c\,d\nu}{d(n\nu)} \tag{4}$$

Substituindo a expressão (2) e (4) em (3) vem:

$$P(\nu) = \frac{4\pi\nu n k}{d(n\nu)} d\nu \tag{5}$$

A densidade de fótons no intervalo $d\nu$ é obtida da conhecida equação de Planck:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2\left[n^2\frac{d(n\nu)}{d\nu}\right]d\nu}{c^3\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1\right]} \tag{6}$$

Finalmente de (5) e (6) temos:

$$R(\nu)d\nu = P(\nu)\rho(\nu)d\nu = \frac{32\pi^2 n^3\nu^3 k\,d\nu}{c^3\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1\right]} \tag{7}$$

Obtém-se o número total $\mathcal{R}$ de recombinações por unidade de volume e por unidade de tempo integrando sobre todas as frequências:

$$\mathcal{R} = \int R(\nu)d\nu = \frac{32\pi^2 k^4 T^4}{c^3 h^4}\int_0^\infty \frac{k n^3 u^3 du}{e^u - 1} \tag{8}$$

$$= 2{,}2094\times10^{12} T^4 \int_0^\infty \frac{k n^3 u^3 du}{e^u - 1} \tag{9}$$

onde $u = \frac{h\nu}{kT}$

Em termos do coeficiente de absorção α, a equação (8) pode ser escrita

$$\mathcal{R} = \frac{8\pi k^3 T^3}{c^2 h^3}\int_0^\infty \frac{n\alpha u^2}{e^u - 1} du \tag{10}$$

Se desprezarmos a dispersão e assumirmos o índice de refração n constante, então a relação (10) fica:

$$R = \frac{8\pi k^3 T^3 n^2}{c^2 h^3} \int_0^\infty \frac{\alpha u^2}{e^u - 1} du$$

Utilizando na expressão acima os dados de absorção de Sturge[3], obtivemos o espectro de luminescência à temperatura ambiente para GaAs puro. Este dado serviu-nos para comprovar a forma do espectro de fotoluminescência e o tipo de processo de recombinação.

Entretanto em cristais altamente dopados a situação torna-se muito mais complexa, porque as bandas de condução ou de valência tornam-se degeneradas e eventualmente aparecém os níveis de doadores e aceitadores emergindo com as bandas permitidas e a teoria de Van Roosbroeck e Shockley não poderá ser aplicada.

Quando começa a degenerescência a fronteira da absorção começa a sofrer deslocamento para altas energias (efeito Burstein-Moss). Isso se deve ao preenchimento de estados em uma das bandas[5,6]. No caso do GaAs, sendo a massa do elétron muito pequena, a densidade de estados na banda de condução é baixa e ela se preenche rapidamente quando a concentração de doadores cresce além da degenerescência. Como não há estados vazios na banda de condução abaixo do nível de Fermi, a absorção interbanda pode começar somente para as energias maiores que a energia do gap mais a altura do nível de Fermi acima do limite da banda. Portanto o limite de absorção efetiva se desloca para altas energias.

Devido à diferença na absorção quando ocorre a degenerescência, a recombinação radiativa não terá a mesma forma, embora a luminescência que se origina de uma banda degenerada se assemelha à luminescência de uma banda não degenerada, pois os elétrons que contribuem para a transição interbanda são somente os elétrons que estão bem abaixo do nível de Fermi.

Entretanto se os semicondutores são altamente degenerados, por causa das interações elétron-elétron e elétron-impureza[7,8], os limites das bandas de valência e de condução são deformados. Essas modificações na estrutura da banda consistem na formação das "caudas" nos limites das bandas (na região de banda proibida). Nesse caso a mudança do limite de absorção para altas energias com o aumento da dopagem é menor do que o aumento do nível de Fermi, significando que a redução de gap de energia é maior[9].

Em cristais altamente dopados, há um grande número de portadores nas bandas de condução e valência. Nos cristais puros êsse número cai (a baixas temperaturas) e não temos degenerescência. Entretanto, em cristais dopados com doadores e aceitadores, há compensação e as impurezas ficam ionizadas. O campo elétrico de tais impurezas produz deformações nos limites das bandas reduzindo a banda proibida. Quando incidimos no cristal puro um laser de alta potência o número de portadores nas bandas aumenta, e só então temos a degenerescência. Portanto, somente quando usamos um laser de alta potência o cristal

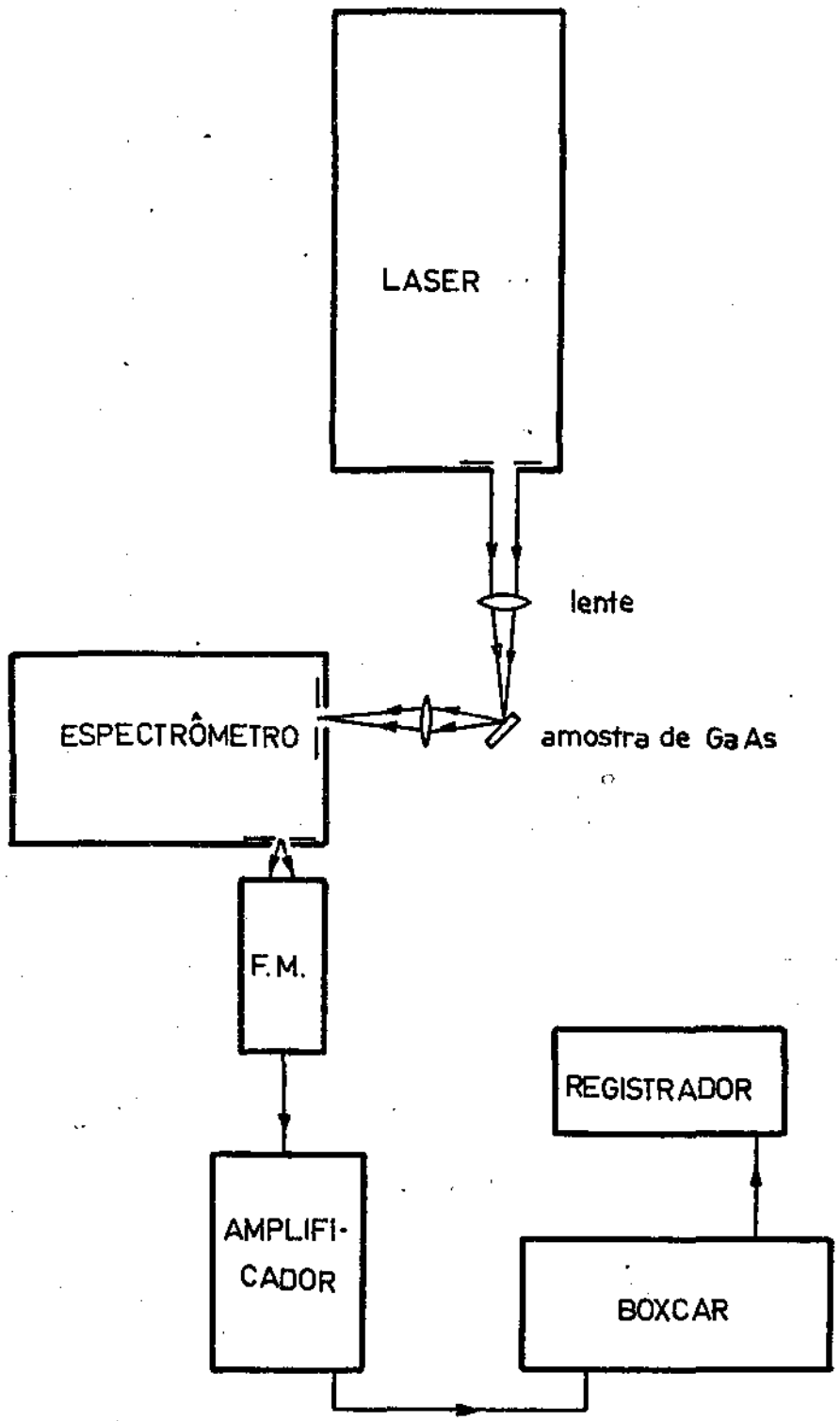
puro pode se comportar como um cristal altamente dopado e compensado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

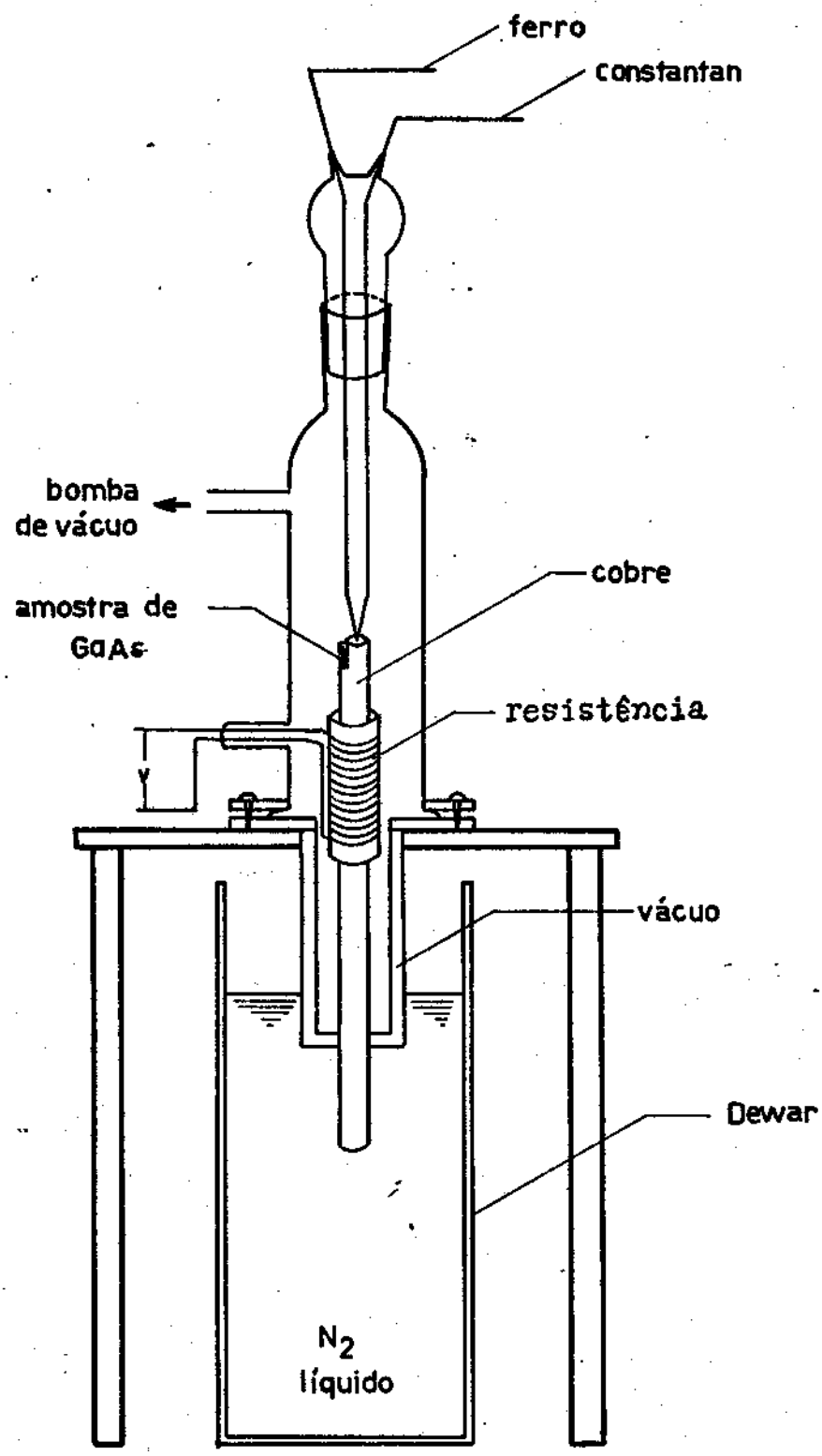
2.1 Notas experimentais

O equipamento utilizado na observação da fotoluminescência do GaAs puro é esquematicamente mostrado na figura (1). Para excitação foi usado um laser de nitrogênio pulsado, operando na região de ultravioleta com o comprimento de onda de 3371 ángstrons. A potência máxima e a duração do pulso são respectivamente 100 Kw e 10 nseg. A fotoluminescência resultante foi coletada do mesmo lado da superfície da amostra em que foi incidida a luz. Uma fotomultiplicadora é colocada na fenda da saída do espectrômetro. Para o GaAs,(no intervalo de 1,5 a 1,0 eV) o fotocatodo indicado é o S-1, sendo a fotomultiplicadora resfriada abaixo de 100 K. Por ser o sinal muito pequeno e o ruido relativamente grande, foi usado um amplificador e um integrador "boxcar". O grau de excitação do cristal pode ser alterado controlando-se a intensidade do feixe por meio de placas de vidro. As medidas foram feitas em várias temperaturas entre 77 e 353 K. A variação da temperatura foi conseguida usando o equipamento mostrado na figura (2). Para se manter a amostra numa temperatura de aproximadamente 77 K nós a fixamos em um haste de cobre, a qual foi mergulhada em um dewar contendo nitrogênio líquido. Ao redor da haste de cobre existe uma resistência elétrica que é usada para conseguirmos temperaturas entre 77 K e a temperatura ambiente; tirando o nitrogênio obtemos temperaturas acima da temperatura ambiente.

F I G. 1


LASER
lente
ESPECTRÔMETRO
amostra de GaAs
F.M.
REGISTRADOR
AMPLIFI-
CADOR
BOXCAR

F I G. 2


ferro
constantan
bomba
de vácuo
amostra de
GaAs
cobre
resistência
y
vácuo
Dewar
N_2
líquido

A amostra utilizada é o GaAs naturalmente compensado com $n = 2,8 \times 10^{11}$ cm^{-3} e a mobilidade dos elétrons à temperatura ambiente é de 7100 cm^2/V seg.

3.2 Observações experimentais.

Foram obtidos os espectros de fotoluminescência para as temperaturas 77, 197, 273, 290, 296, 325 e 353 K. Para cada uma das temperaturas acima variamos a intensidade de excitação. A intensidade da luminescência diminui com o aumento de temperatura da amostra, mantendo-se o mesmo nível de excitação. Isto significa que a eficiência quântica da recombinação radiativa diminui, porisso, para as temperaturas acima da temperatura ambiemte, só conseguimos variar a intensidade até 25% da potência máxima. As figuras de (3) a (9) apresentam um conjunto de bandas de emissão de diversas intensidades de excitação, para as várias temperaturas. Observamos que para todas as temperaturas o deslocamento de pico de emissão para a região de baixas energias é acompanhada de um alargamento do espectro de emissão na região de baixas energias. Na figura(10) juntamente com os espectros de fotoluminescência para 296 K ($I_1 = I_0$ e $I_1 = 0,15I_0$) está o espectro de emissão calculado a partir dos dados de absorção de Sturge[3] por meio de argumentos de balanceamento detalhado[4]. Comparando-se o espctro calculado e a fotoluminescência de mais baixo nível de excitação obtido é possível ainda observar as duas distorções. Isto

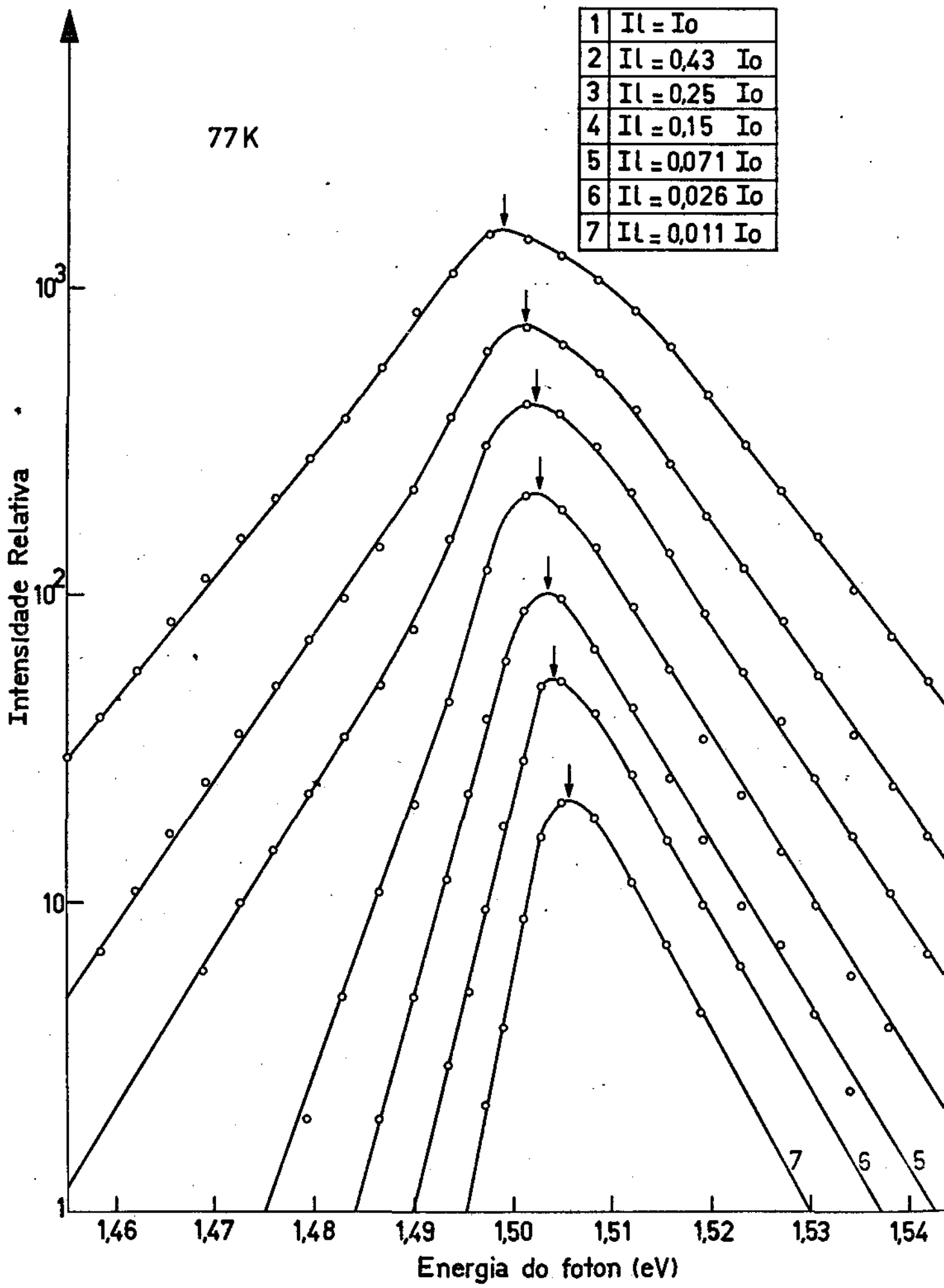
significa que nessa intensidade de excitação o número de elétrons na banda de condução já é apreciável.

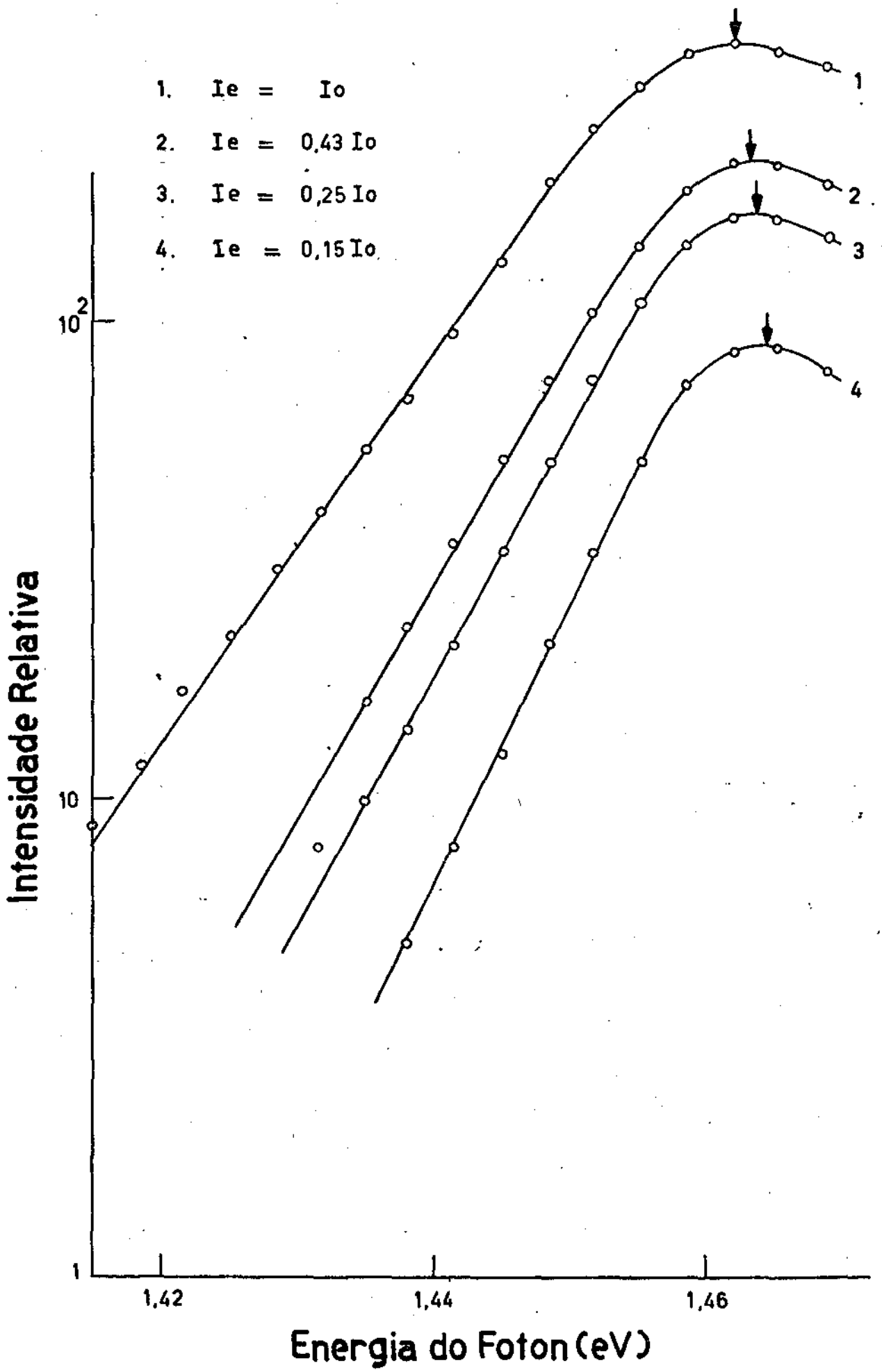
O deslocamento total a partir do gap de energia é aproximadamente 11 mev para as temperaturas próximas de 77 K. Na região de baixas energias, podemos escrever a luminescência por uma expressão do tipo $I(h\nu) \sim \exp(h\nu/E_0)$, onde $I(h\nu)$ é a intensidade de luminescência para uma certa energia de fóton ($h\nu$) e E_0 é uma constante (com uma dimensão de energia) obtida a partir da curva experimental. Observa-se que na temperatura 77 K, quando variamos a intensidade de excitação de $I_1 = I_0$ a $I_1 = 0{,}01\ I_0$ [figura(3)], a variação máxima de E_0 é da ordem de 7,5 mev.

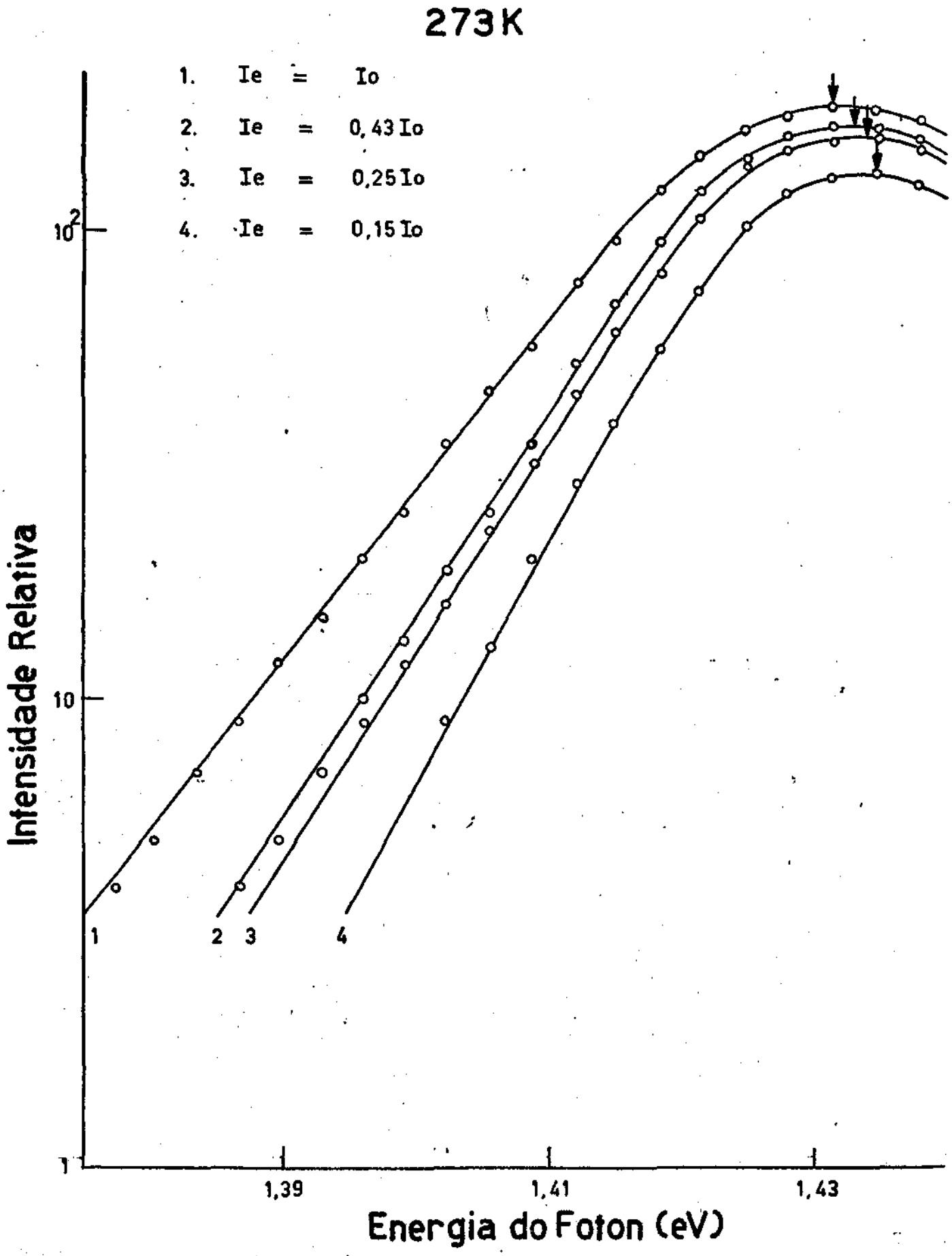
Para assegurar-nos de que a temperatura não é importante para as distorções observadas, fizemos um gráfico [figura(12)] que mostra a dependência da temperatura com a "cauda" da região de baixas energias (E_0) e com a energia do pico de emissão, ou seja, $E_g - E_p$ (E_g é o gap de energia para a temperatura correspondente[2] e E_p é a energia do pico da luminescência quando a potência do laser é máxima). Verifica-se que, claramente, as duas distorções estão intimamente ligadas. Fizemos também um gráfico que relaciona a posição do pico com a intensidade de excitação para seis temperaturas diferentes [figura(13)] e obtemos retas paralelas. Isto significa que para outras intensidades de excitação obteremos curvas semelhantes às da figura(12). Conclue-se que as distorções observads não são determinadas pela temperatura.

Finalmente, a expressão que descreve aproximada-

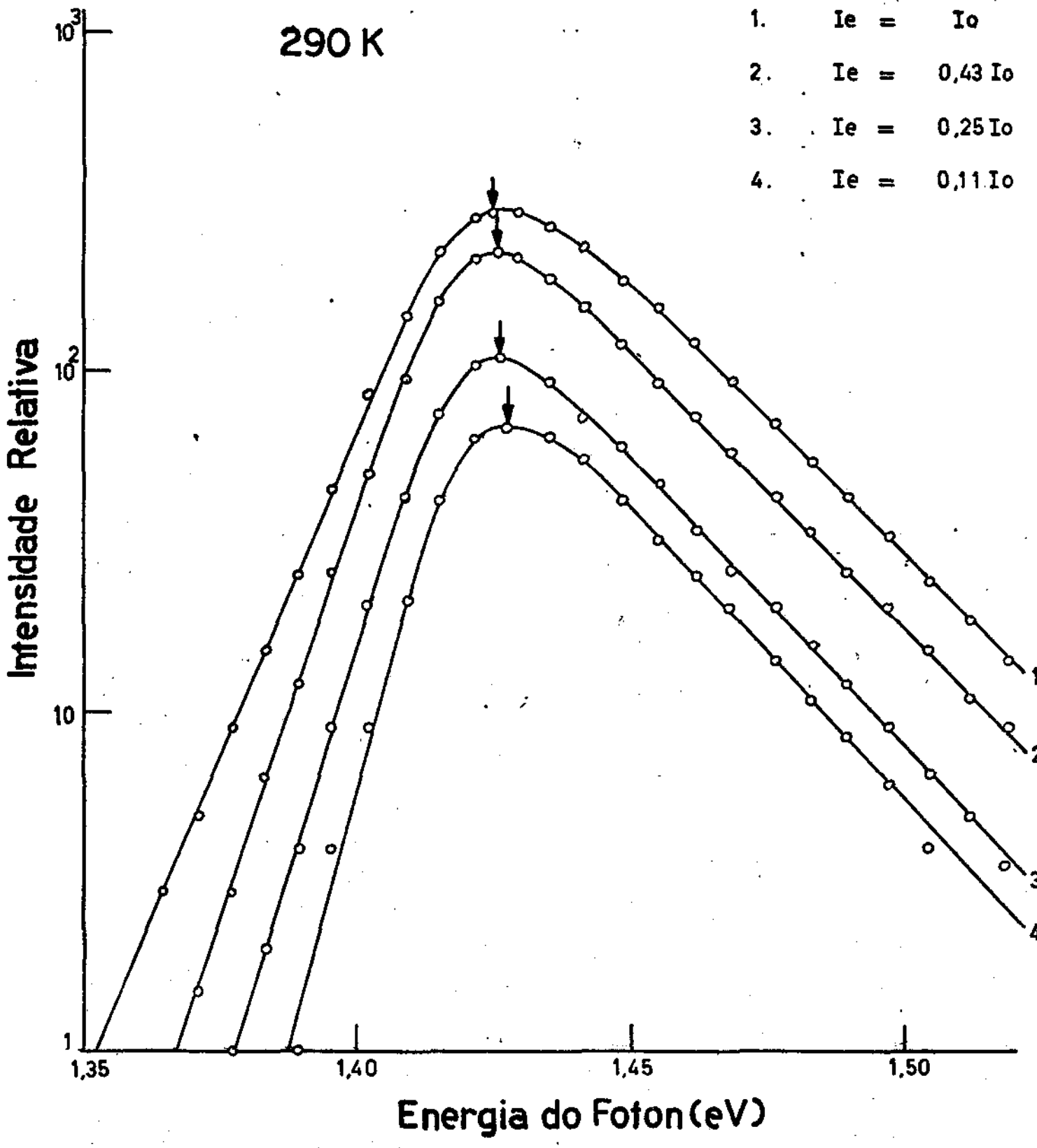
mente a forma do espectro na região de altas energias é do tipo $I(h\nu) \sim \exp(-h\nu/kT)$. Notamos que, por exemplo, nas figuras (3) e (5) a inclinação da reta é praticamente independente da intensidade de excitação, exceto para as mais altas intensidades de excitação usadas, quando verificamos que os elétrons estão à temperatura maior que a temperatura da rede. Isto provavelmente ocorre porque os portadores estão termalizados entre eles mesmos e embora cedendo energia à rede pela emissão de fónons ópticos[10], mantêm-se à uma temperatura pouco acima daquela da rede cristalina.

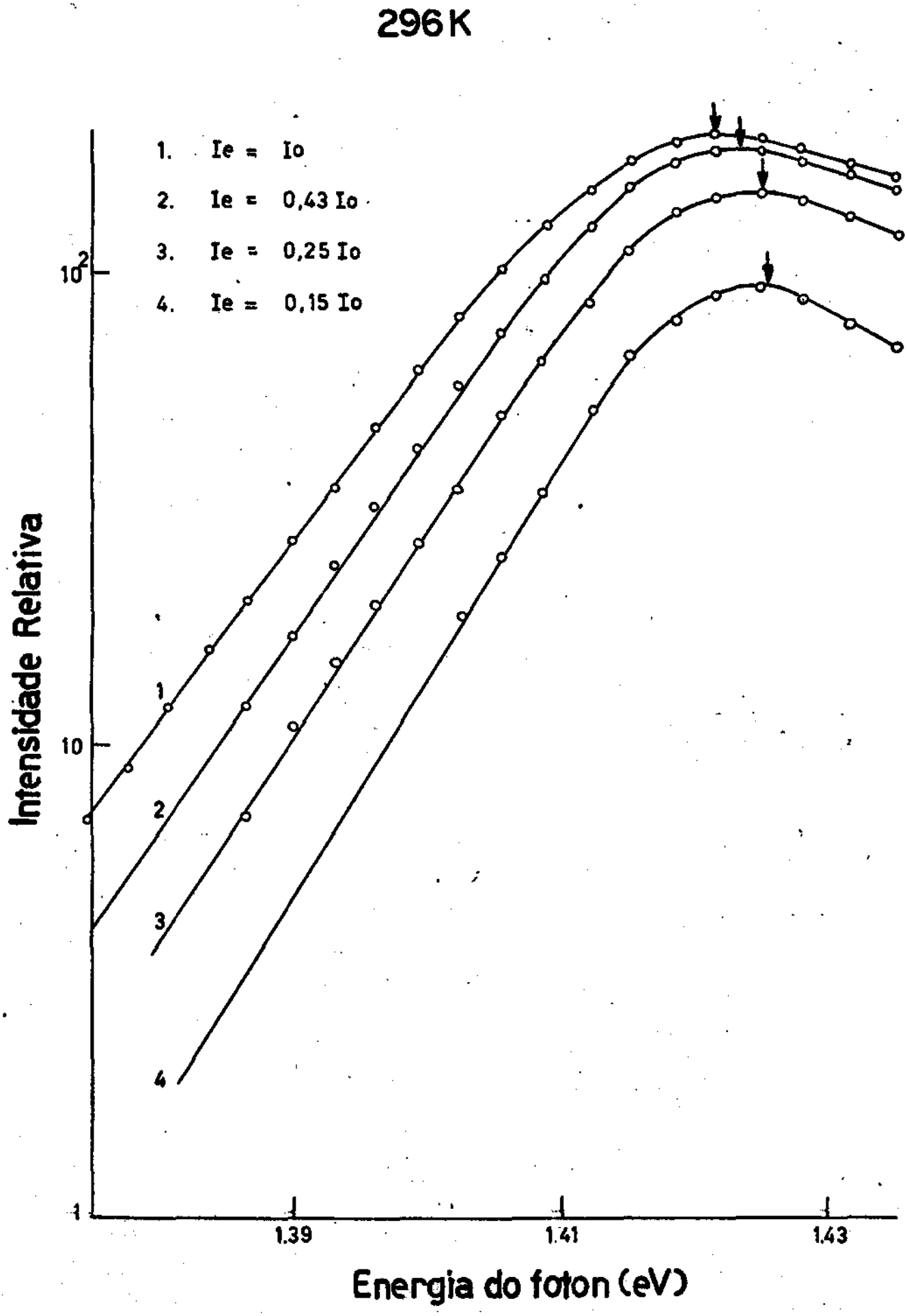

77 K
1 Il = Io
2 Il = 0,43 Io
3 Il = 0,25 Io
4 Il = 0,15 Io
5 Il = 0,071 Io
6 Il = 0,026 Io
7 Il = 0,011 Io
Intensidade Relativa
10^3
10^2
10
1
7
6
5
1,46
1,47
1,48
1,49
1,50
1,51
1,52
1,53
1,54
Energia do foton (eV)


197 K
1. Ie = Io
2. Ie = 0,43 Io
3. Ie = 0,25 Io
4. Ie = 0,15 Io
1
2
3
4
10^2
10
1
1,42
1,44
1,46
Intensidade Relativa
Energia do Foton (eV)


273K
1. Ie = Io
2. Ie = 0,43 Io
3. Ie = 0,25 Io
4. Ie = 0,15 Io
10^2
10
1
1
2
3
4
1,39
1,41
1,43
Intensidade Relativa
Energia do Foton (eV)

F I G. 6


290 K
1. Ie = Io
2. Ie = 0,43 Io
3. Ie = 0,25 Io
4. Ie = 0,11 Io
Intensidade Relativa
10^3
10^2
10
1
1,35
1,40
1,45
1,50
Energia do Foton (eV)


296 K
1. Ie = Io
2. Ie = 0,43 Io
3. Ie = 0,25 Io
4. Ie = 0,15 Io
10^2
10
1
1
2
3
4
1.39
1.41
1.43
Intensidade Relativa
Energia do foton (eV)

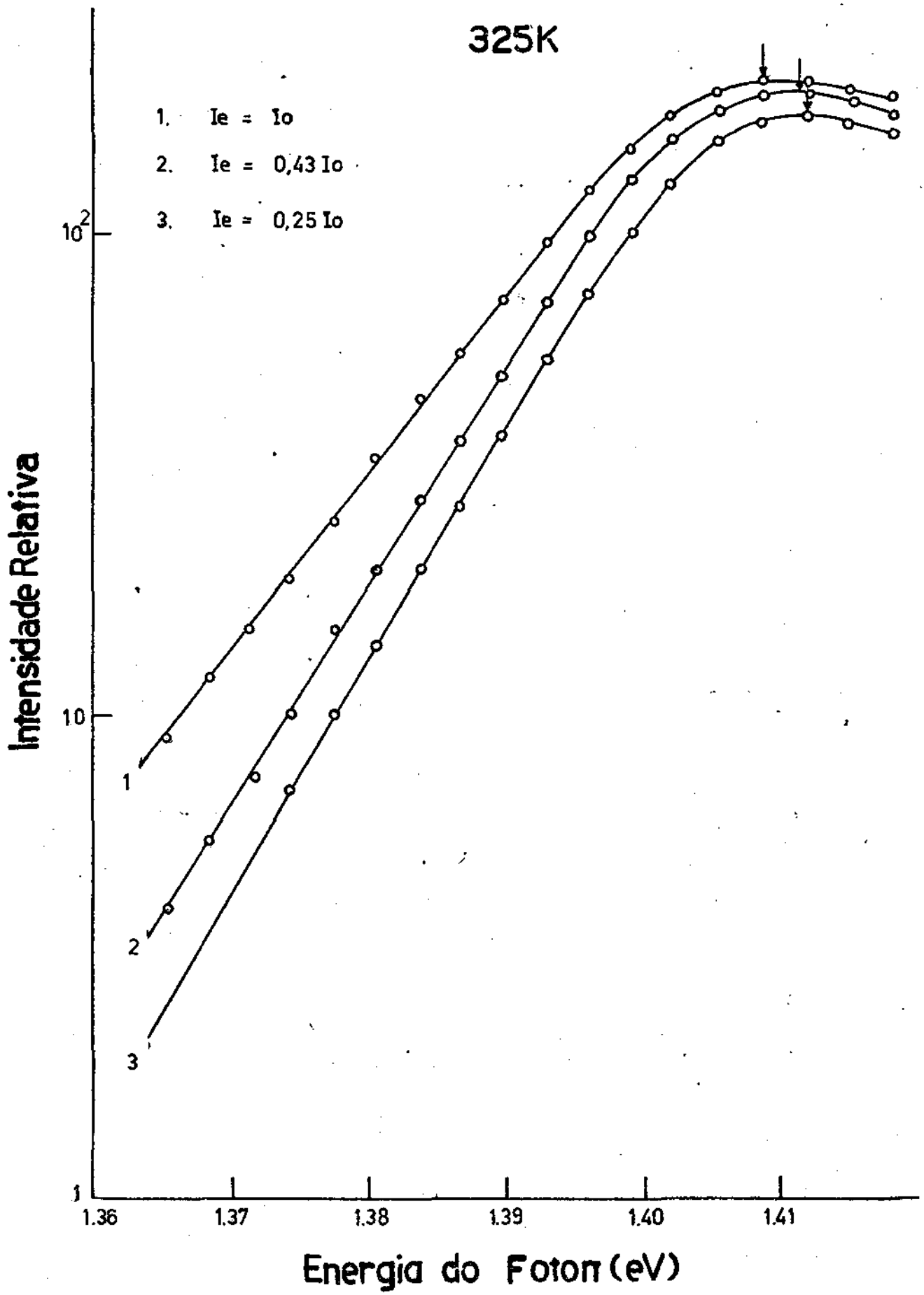

325K
1. Ie = Io
2. Ie = 0,43 Io
3. Ie = 0,25 Io
10^2
10
1
1
2
3
1.36
1.37
1.38
1.39
1.40
1.41
Intensidade Relativa
Energia do Foton (eV)

FIG. 9

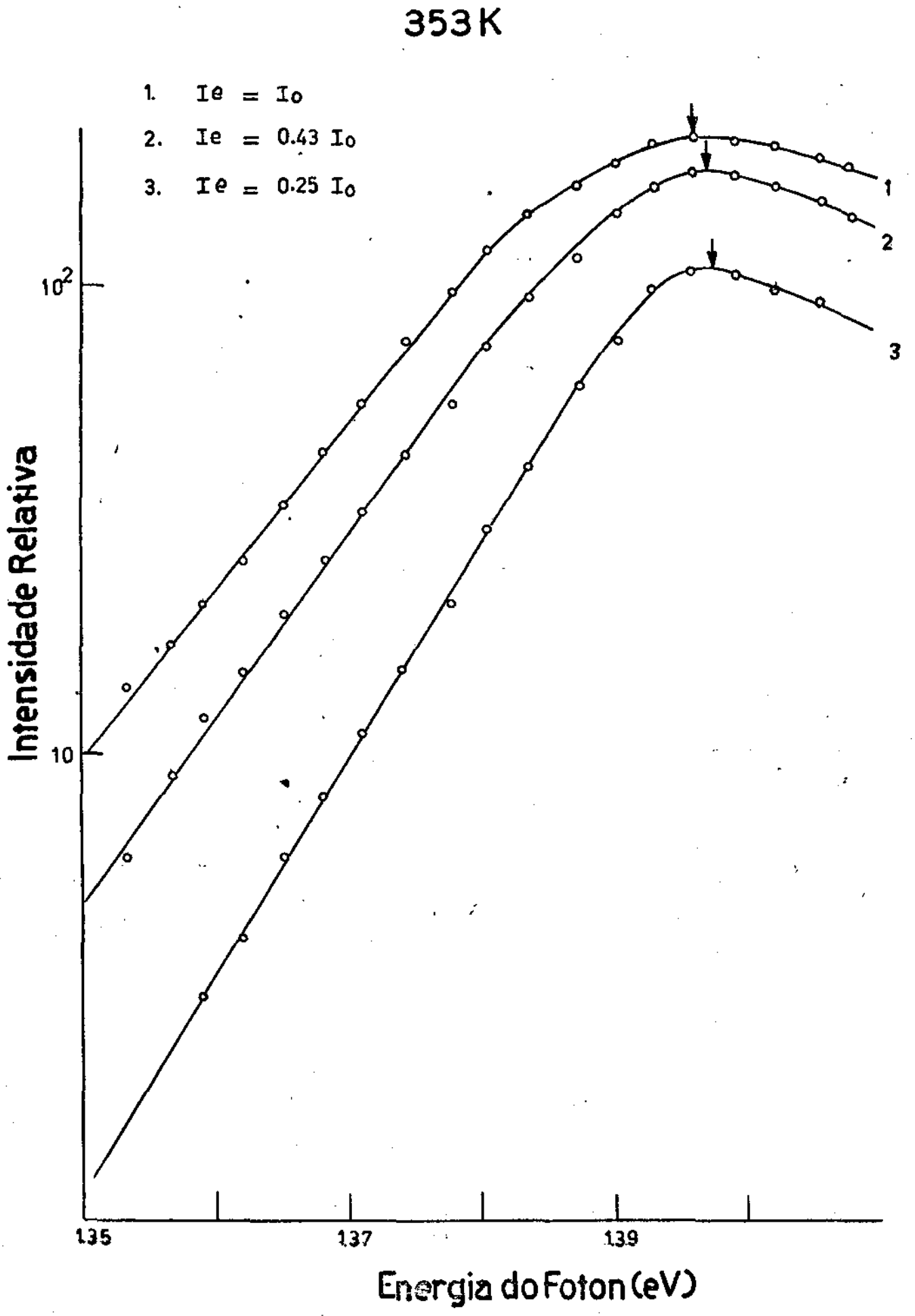
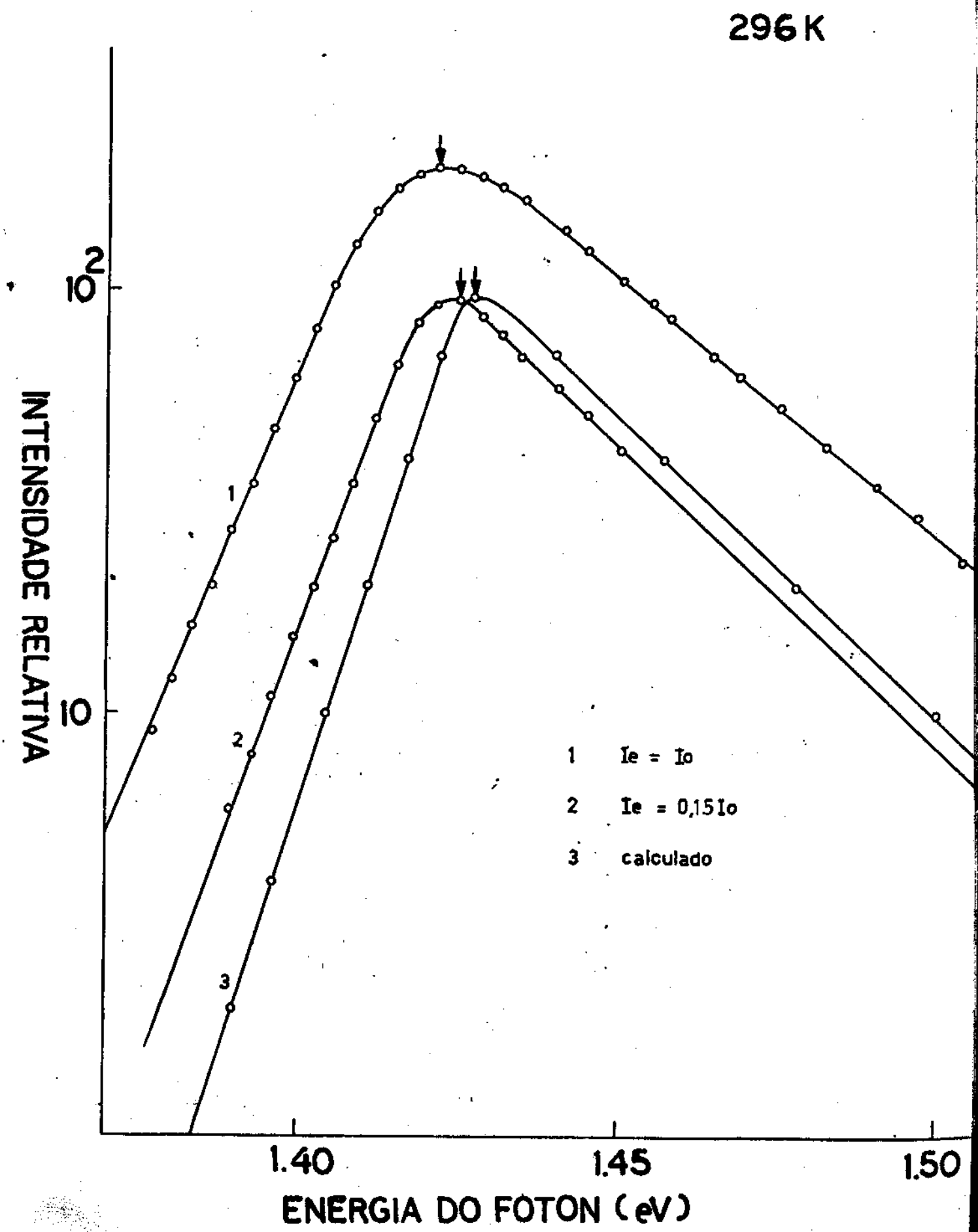

353K
1. Ie = Io
2. Ie = 0.43 Io
3. Ie = 0.25 Io
10^2
10
Intensidade Relativa
1
2
3
1.35
1.37
1.39
Energia do Foton (eV)

FIG. 10


296 K
10^2
10
INTENSIDADE RELATIVA
1
2
3
1 Ie = Io
2 Ie = 0,15 Io
3 calculado
1.40
1.45
1.50
ENERGIA DO FOTON (eV)

F I G. 11

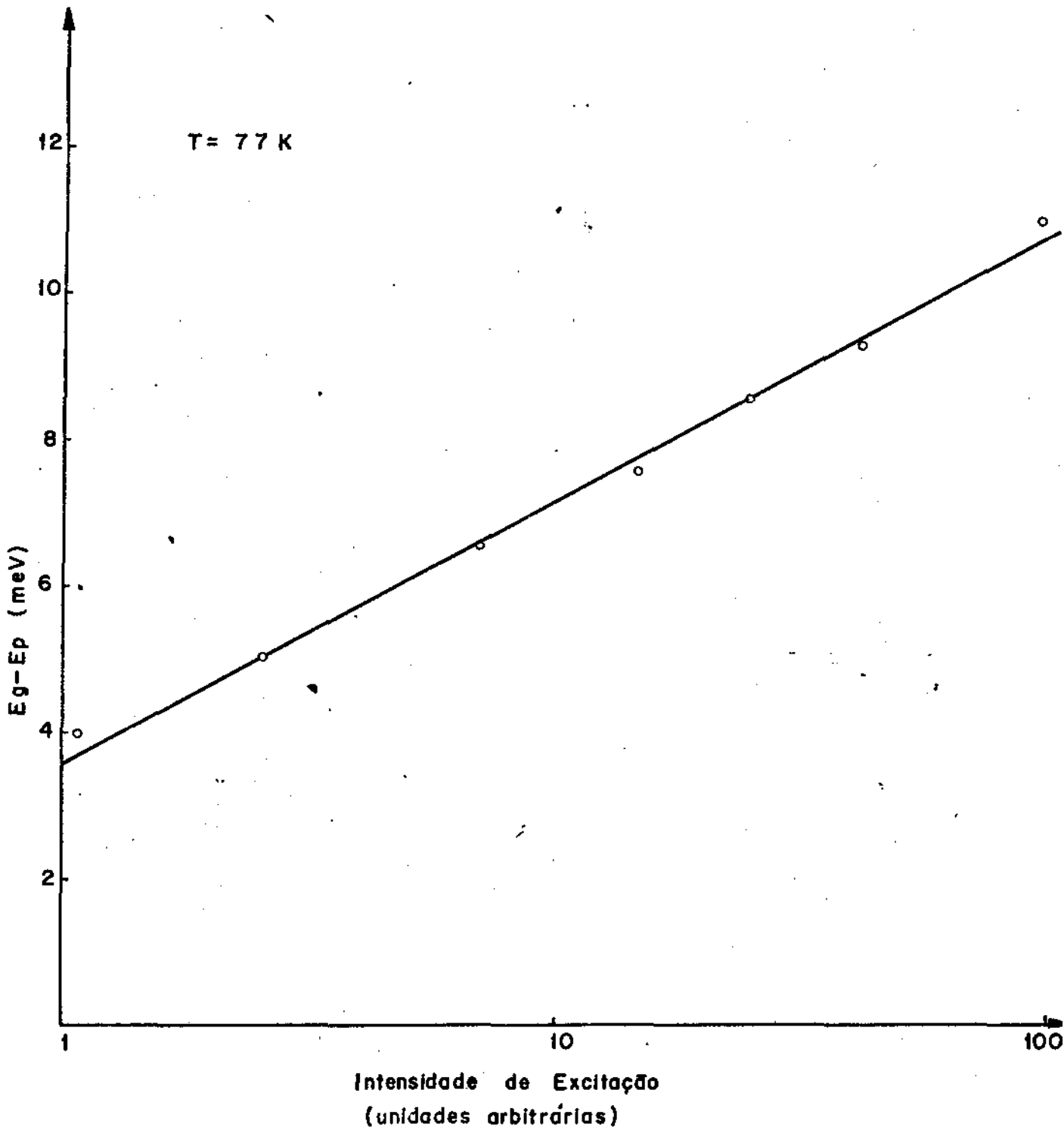

T= 77 K
12
10
8
6
4
2
Eg-Ep (meV)
1
10
100
Intensidade de Excitação
(unidades arbitrárias)

FIG. 12

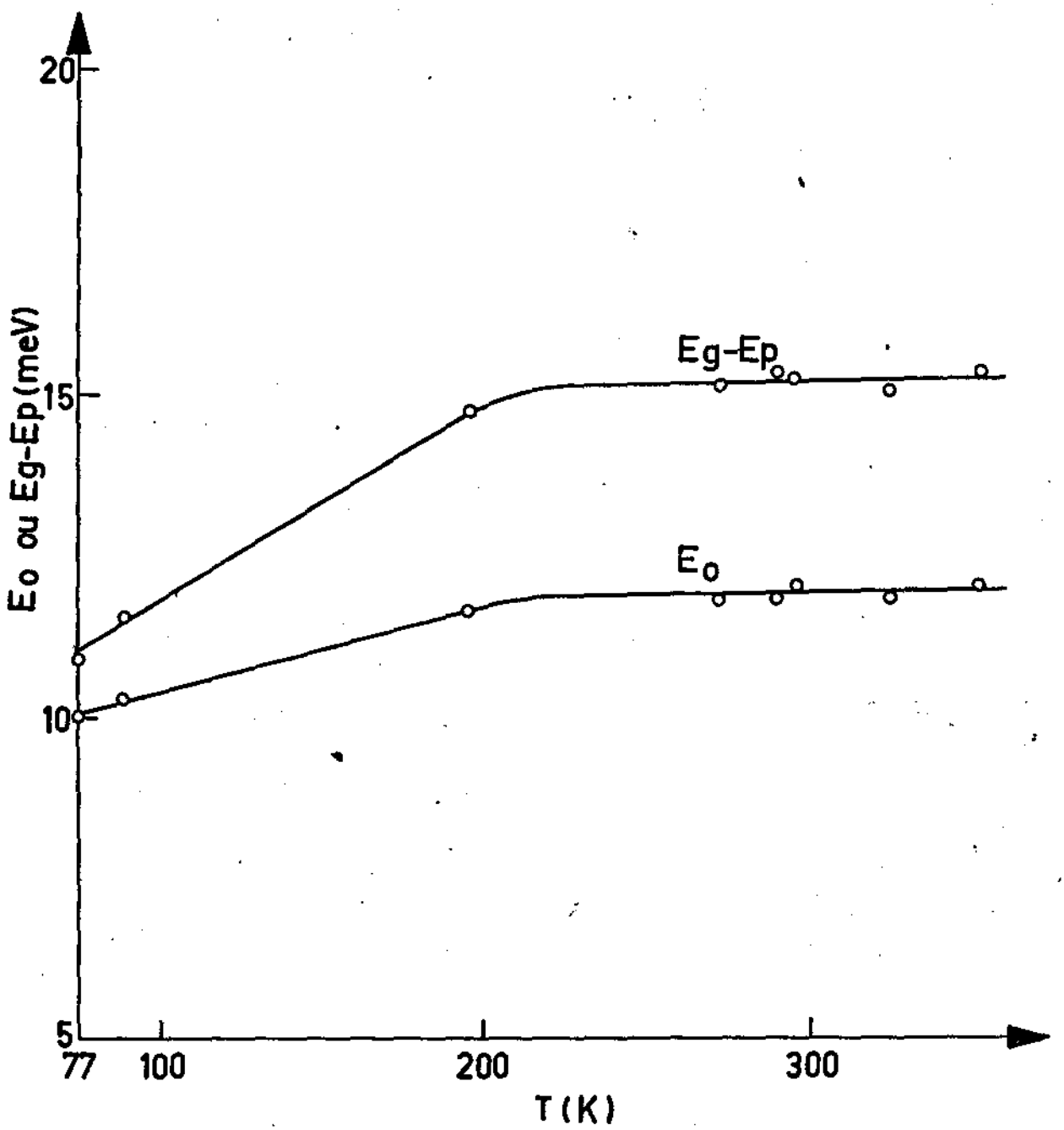
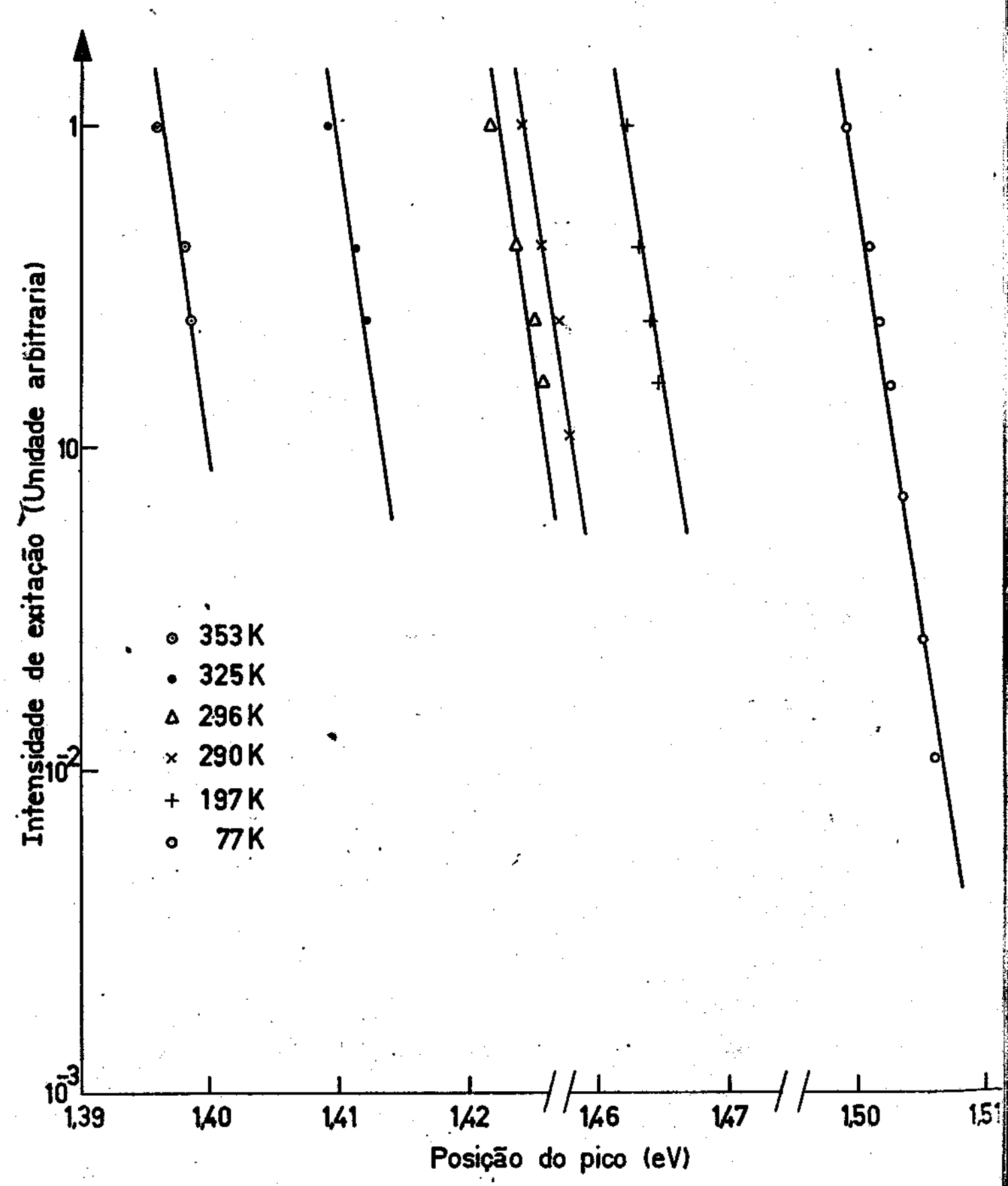


FIG. 13


Intensidade de excitação (Unidade arbitraria)
1
10
10^{-2}
10^{-3}
353 K
325 K
296 K
290 K
197 K
77 K
1,39
1,40
1,41
1,42
1,46
1,47
1,50
1,51
Posição do pico (eV)

3. DISCUSSÃO

3.1 Descrição da experiência de J. Gray et al[1].

Para posterior comparação entre a fotoluminescência por nós obtida e a eletroluminescência do dispositivo Gunn obtida por J. Gray et al., faremos aqui uma breve descrição de suas observações.

O dispositivo Gunn consiste de 3 camadas de GaAs n^{++}, n, n^{+} como mostra a fig.(14). À temperatura ambiente as concentrações de elétrons nas três camadas eram aproximadamente $\frac{10^{19}}{cm^3}$, $\frac{10^{15}}{cm^3}$, $\frac{10^{18}}{cm^3}$, respectivamente, e a mobilidade dos elétrons na camada n era 7×10^3 $cm^2V^{-1}seg^{-1}$. Determinou-se que o anodo era a interface n^+n perto da qual um campo intenso se desenvolvia na região n e cuja concentração de portadores é da ordem de $10^{18}cm^{-3}$. Verificou-se que durante a avalanche a corrente era filamentar e se localizava perto da superfície. A recombinação radiativa ocorre na região n fracamente dopada, próximo ao anodo. Normalmente a eletroluminescência era gerada por pulsos de voltagem de 50 nseg e 15 V. Utilizou-se um integrador "boxcar" como amplificador, uma fotomultiplicadora (S-1) refrigerada como detetor. O espectrógrafo usado foi um Czerny-Turner de 1 metro. Foi feita uma observação direta, usando um conversor de imagem e sistema de lentes apropriado e verificou-se que a luminescência aparecia na forma de uma mancha brilhante da ordem de 10μ na camada n

(ver fotografia na fig. (14)).

Fizeram-se também as medidas de fotoluminescência de três camadas n, n^{++} e n^{+}, usando laser de He-Ne (6338 Å) e comparou-se com a eletroluminescência à temperatura ambiente. Os espectros de fotoluminescência da camada n^{++}e n^{+} são muito diferentes dos de eletroluminescência. O espectro de fotoluminescência da camada n é o que mais se assemelha ao da eletroluminescência. Nota-se que o pico da banda eletroluminescente se desloca para baixas energias e o espectro é um pouco mais largo que aquele da fotoluminescência. Deslocando-se um dos espectros ao longo do eixo das energias e fazendo coincidir os picos das duas luminescências verifica-se que os dois espectros coincidem na região de altas energias. Portanto o fato de o espectro de emissão da eletroluminescência ser mais largo que o da fotoluminescência é devido à formação da cauda na região de baixas energias. Em vista disso e dos resultados da figura (14), conclui-se que a eletroluminescência se origina na camada n e as distorções acima descritas foram explicadas principalmente pelo efeito a vários corpos. A temperatura e a reabsorção não teriam influência nas distroções dos dois espectros.

Para provar-se que a temperatura não pode ser a causa das distorções, foram realizadas duas experiências:

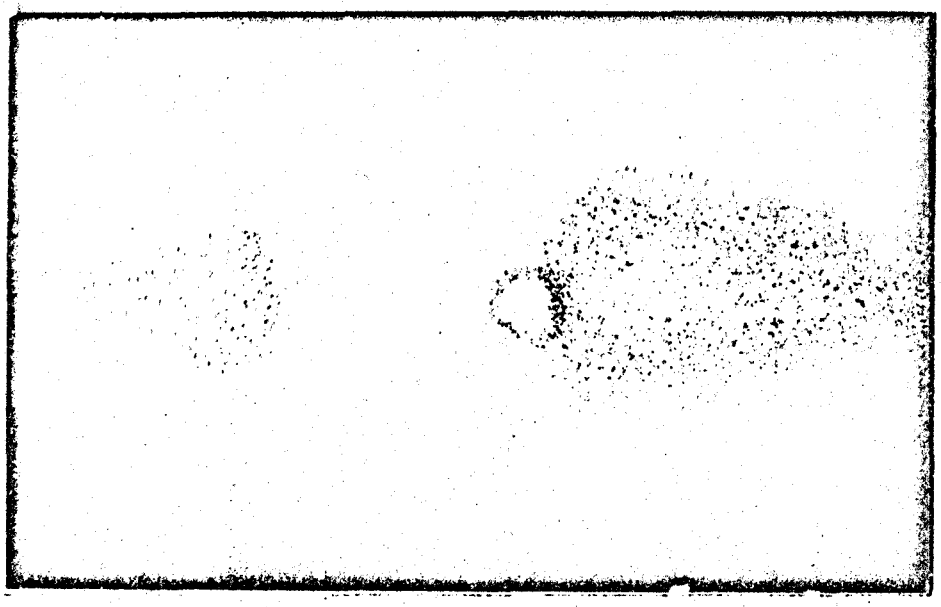
a) variaram-se os pulsos de voltagem entre 10 e 125 nseg mantendo-se a mesma voltagem dos pulsos,

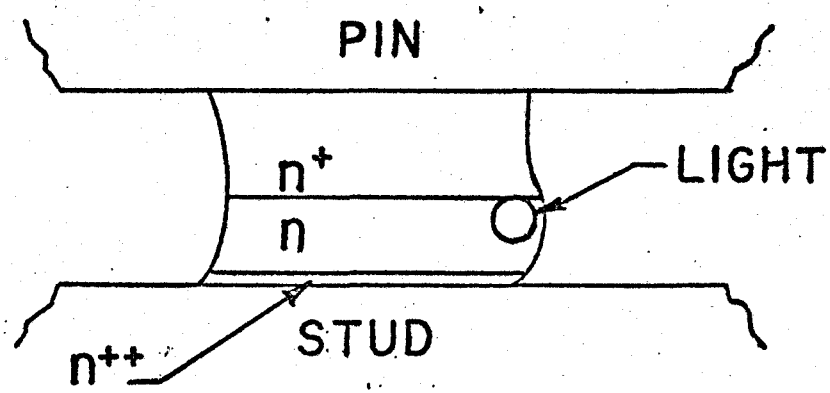
b) variando a temperatura de 2 a 350 K.

Nenhum efeito sobre o espectro foi verificado de-

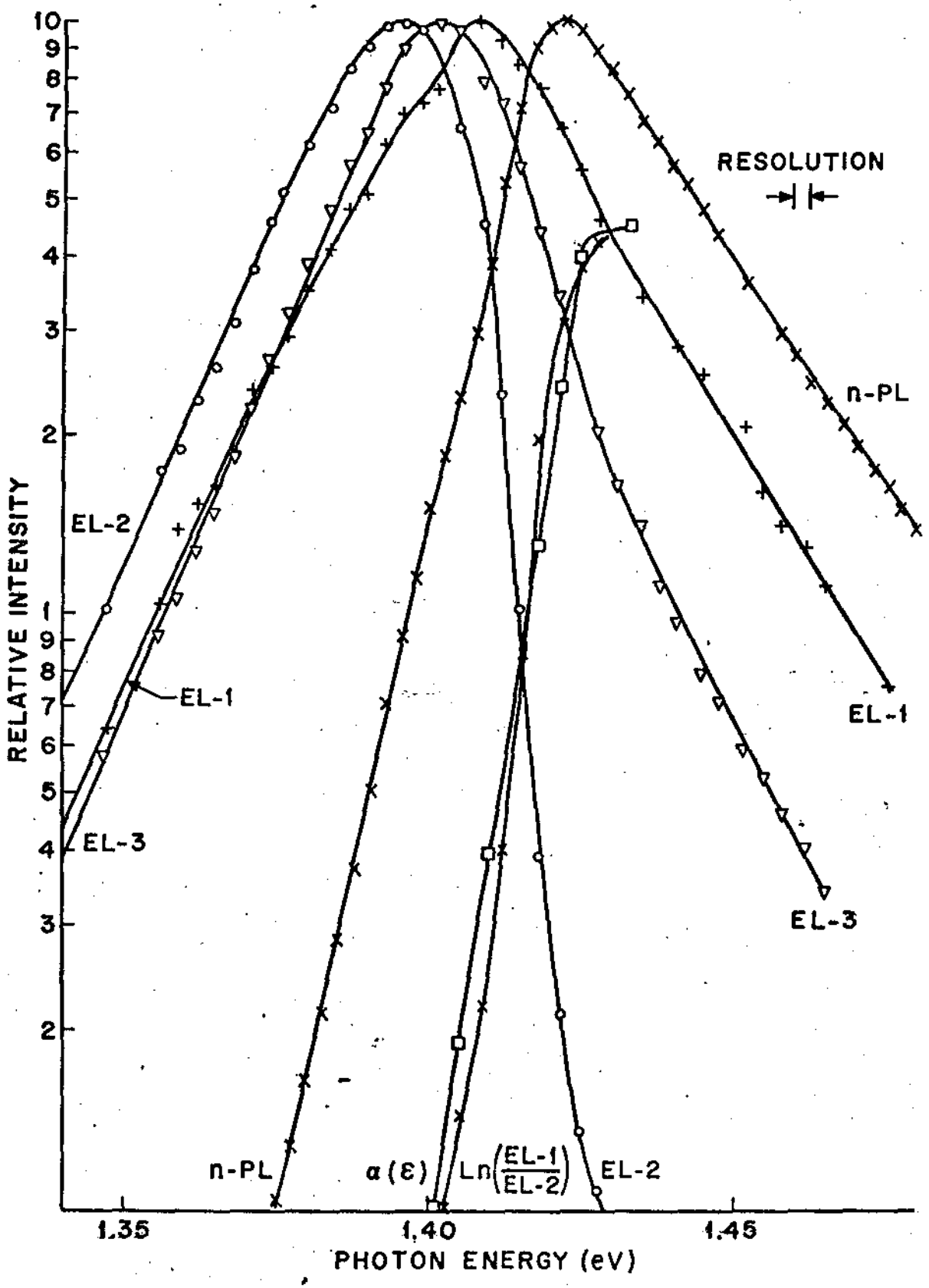
vido à variação dos pulsos de voltagem ou à variação da temperatura no intervalo de 150 a 350 K. A importante observação feita é que em todo o intervalo de temperatura, o deslocamento do pico para baixas energias é acompanhado do alargamento de banda na região de baixas energias.

Na figura (15) as curvas EL-1, EL-2 e EL-3 são os espectros de eletroluminescência observados num particular dispositivo para vários níveis de injeção diferentes. Aumentou-se o nível de injeção continuamente até que se observou uma mudança brusca na forma do espectro que passou da forma EL-1 para EL-2. Esta última apresenta uma queda abrupta (cut-off) na região de altas energias, que é uma característica de auto absorção. Comparando a razão logarítmica de EL-1 e EL-2 com o coeficiente de absorção α concluiu-se que EL-2 é o mesmo espectro EL-1, mas fortemente reabsorvido, e que se origina na superfície oposta do dispositivo, pois do cálculo acima foi possível determinar uma espessura ℓ coincidente com a dimensão do dispositivo na direção de observação. Verifica-se também claramente que EL-3 é uma combinação de EL-1 e EL-2, figura (15). Foi também feita uma comparação entre o coeficiente de absorção α e a razão logarítmica de EL-1 e n-PL, verificando-se que eram completamente diferentes. Portanto EL-1 está livre de auto-absorção.




PIN
n+
n
LIGHT
n++
STUD

F I G. 15


RESOLUTION
n-PL
EL-1
EL-3
EL-2
EL-1
EL-3
n-PL
α(ε)
Ln(EL-1/EL-2)
EL-2
RELATIVE INTENSITY
PHOTON ENERGY (eV)
1.35
1.40
1.45

4.2 Comparação entre a eletroluminescência durante a avalanche e a fotoluminescência a alta densidade de excitação.

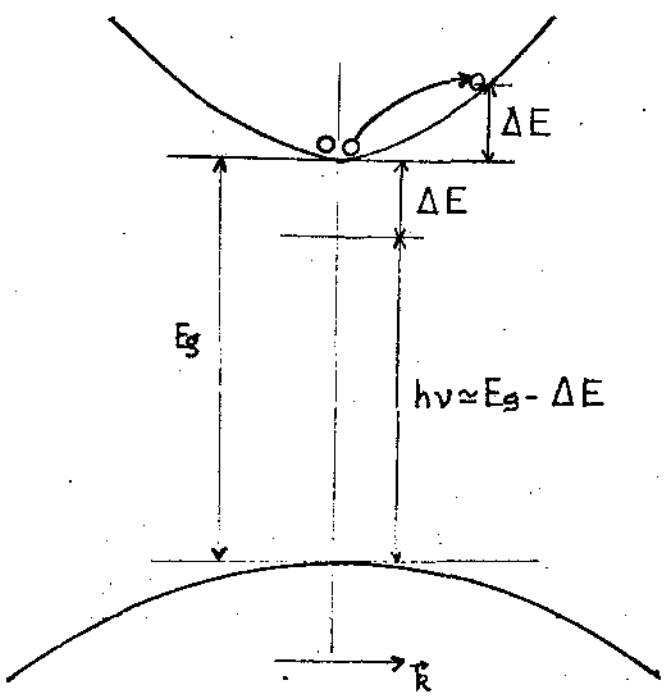
Uma vez assegurada a origem da eletroluminescência na camada n e como a luminescência se observa na superfície do dispositivo, comparamos o espectro de eletroluminescência obtido na experiência descrita na secção anterior com o espectro de fotoluminescência de mais alta intensidade de excitação por nós obtido. Notou-se que as duas deformações observadas a alto nível de excitação são as mesmas observadas por J. Gray et al.

Na região de altas energias, a banda fotoluminescente é mais larga em relação à banda de emissão de eletroluminescência, isto é, devido ao fato que na fotoluminescência apresentam-se elétrons quentes[10], enquanto que na eletroluminescência a recombinação radiativa se efetua possivelmente longe da região de aceleração dos portadores, estando portanto os elétrons termalizados com a rede cristalina.

Foi mostrado no trabalho da luminescência na estrutura Gunn e na nossa experiência que a mudança da posição do pico e o alargamento da banda na região de baixas energias não são afetados pela auto-absorção e que a temperatura não é importante. Podemos rejeitar a possibilidade do inverso do efeito Franz- Keldysh[11] como a explicação das distorções entre a eletroluminescência e a fotoluminescência, pois as mesmas foram verificadas quando comparamos somente os espectros de fotoluminescência de níveis de exci-

tação diferentes e nesse caso o campo elétrico não entra em jogo.

Um dos mecanismos que podemos considerar para explicar o alargamento da região de baixas da banda de eletroluminescência ou da banda de fotoluminescência de intensidade de excitação mais alta em relação à intensidade menor é o alargamento de Auger, ou seja, recombinação radiativa parcial proposta por Landsberg[12] e por Ryvkin[13], independentemente. Esta transição parcialmente radiativa não envolve um fónon mas um elétron secundário. Um par de elétron-buraco recombina-se produzindo um fóton de energia menor do que sua energia de recombinação e o excesso de energia é transferido para o segundo elétron. Esse tipo de transição facilita a conservação do vetor de onda durante a transição. Este mecanismo, porém, não explica a mudança do pico para baixas energias, mas pode contribuir para o alargamento da região de baixas energias no espectro de emissão. A figura (16) mostra o processo tipo Auger.

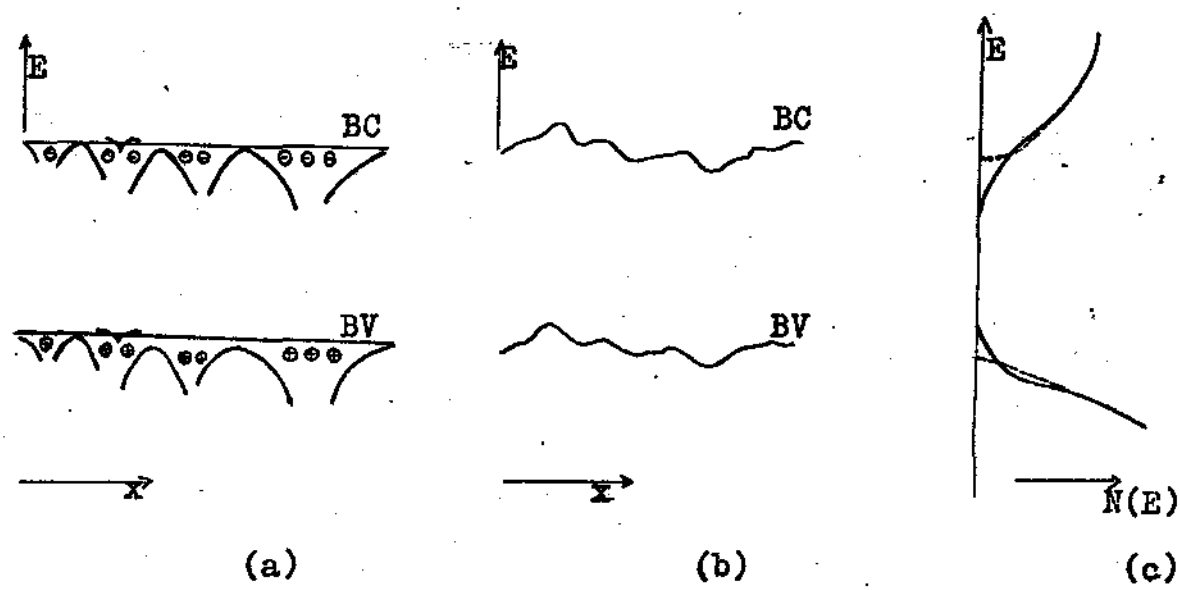


F I G. 16

Sugerimos então para explicar a deformação das bandas de emissão o efeito a vários corpos. De acordo com Wolff[7], em semicondutores altamente dopados, os estados eletrônicos do cristal são modificados devido à blindagem do campo cristalino por portadores livres e por impurezas ionizadas. Além disso é necessário levar-se em conta as interações entre portadores. Os efeitos resultantes dessas duas interações são:

a) a mudança dos limites da banda de condução e da banda de valência,

b) formação de uma "cauda" na região de baixas energias, referências[8, 14, 15].



F I G. 17

As figuras (17-a) e (17-b) são os diagramas que mostram a perturbação dos limites das bandas pela interação coulombiana com as impurezas distribuidas arbitrariamente. Esta perturbação resulta na formação de "caudas" de estados nas bandas, figura (17-c). A densidade desses estados pode ser descrita pela expressão

$$dN(E) = \text{const} \times (\exp E/E_0)dE$$

onde N(E) é a densidade dos estados das caudas em função da energia e E_0 é uma constante que depende da concentração das impurezas e do grau de concentração e pode ser determinada pela inclinacão da reta da densidade de estados. Essa inclinação da cauda exponencial é praticamente independente da temperatura em semicondutores altamente dopados e compensados[16]. Nesses materiais as modificações da estrutura de banda foram reveladas fazendo-se as medidas de absorção[9,17,18].

Efeitos semelhantes tem sido observados no caso de grande densidade de portadores foto-injetados, em CdS[19]. Entretanto em GaAs, as experiências, até então realizadas, não foram suficientemente detalhadas para observar o alargamento da banda na região de baixas energias[20,21]. No presente trabalho, nós relatamos a observação do deslocamento do pico para a região de baixas energias e simultaneamente o alargamento da região de baixas energias quando a intensidade de excitação é aumentada. Foi descrito na secção anterior que a região de baixas energias da luminescência é expressa por

$$I(h\nu) = \text{const}(\exp h\nu/E_0)$$

o que é consistente com a expressão da densidade dos estados das caudas, havendo ainda concordância com o fato de que a inclinação da cauda é independente da temperatura. Podemos atribuir então o alargamento do espectro na região de baixas energias à distribuição randômica dos portadores livres em analogia com o caso das impurezas ionizadas, sendo que a redução da banda de energia proibida é causada pela blindagem do campo cristalino pela grande concentração de portadores e pela interação dos portadores entre si.

4. CONCLUSÃO

Foi sugerido por J Gray et al. que as distorções da banda de emissão radiativa de eletroluminescência em relação à banda de emissão de fotoluminescência obtida a baixo nível de escitação são devidas a efeitos a vários corpos e não são explicadas pelo aquecimento nem pela auto-absorção. Como vimos também na nossa experiência, o aquecimento não explica as distorções, pois obtivemos espectros de fotoluminescência com a temperatura variando de 77 a 353 K para um dado nível de excitação e verificamos que a forma do espectro não muda. As duas mudanças numa dada temperatura ocorrem quando se varia a intensidade da radiação incidente, isto é, quando é aumentada a densidade de portadores injetados. Esses resultados levam-nos a excluir o inverso do efeito de Franz-Keldysh como responsável pela deformação da banda de eletroluminescência e permitem concluir que essas deformações são causadas principalmente pelo efeito a vários corpos causado pelo grande número de portadores livres injetados. Como no caso de semicondutores altamente dopados, a mudança do pico de banda de emissão é devida à modificação do limite das bandas de condução e de valência pelas interações entre portadores. Existem também blindagens do campo cristalino por causa da grande concentração de portadores. O alargamento da região de baixa energia da banda de emissão da luminescência, com o aumento do nível de injeção, pode ser explicado qualitativamente pela distribuição randônica dos portadores, como no caso de impurezas ionizadas. É possível que processos tipo Auger também contribuam para esse

alargamento da banda. Portanto, nossos resultados experimentais obtidos a várias temperaturas confirmaram plenamente o modelo sugerido, além de explicar satisfatoriamente as distorções observadas no espectro de eletroluminescência de estruturas Gunn.

Verificamos também que o espectro de fotoluminescência obtido a alto nível de excitação é alargado na região de altas energias, devido provavelmente à recombinação radiativa de elétrons quentes.

5. REFERÊNCIAS

1. J. Gray, R.C.C. Leite et al (comunicação particular), trabalho a ser publicado.

2. M.B. Panish and H.C. Casey Jr., Journal of Applied Physics, 40,1 (1969)

3. M.D.Sturge, Phys. Rev., 127, p. 768 (1962)

4. W. Van Roosbroeck and W. Shockley, Phys. Rev. 94, 6(1964)

5. E. Burstein, Phys. Rev., 126, 405 (1962)

6. T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. (London), B67, 775 (1954)

7. P.A. Wolff, Phys. Rev 126, 405 (1962)

8. V.L. Bonch-Bruevich, in Phys. of III-V Compounds, edited by R.K. Willardson and A.C. Beer (Ac.N.Y. 1966), Vol. I, pg. 101

9. C.J. Hwang, comunicação particular, trabalho a ser publicado

10. J. Shah and R.C.C. Leite, Phys.Rev. Letters, 22,24,1304(1969)

11. J.I. Pankove, Phys. Rev. Letters 9, pg.283 (1962)

12. P.T. Landsberg, Phys. Status Solidi 15, pg. 623(1966)

13. S.M. Ryvkin, FTT 7, pg. 1278(1965), translated Phys. Solid State 7, pg. 1038(1965)

14. B.I. Halperin and M. Lax, Phys. Rev. 148,722(1966)

15. E.O. Kane, Phys. Rev. 131, 79(1963)

16. D. Redfield and M.A. Afromowitz, Appl. Phys. Letters 11, 138(1967)

17. J.I. Pankove, Phys. Rev. 100,1638(1955)

18. G. Lucovsky, Solid State Comm. 3,105(1965)

19. N. Jannuzzi, E.A. Menezes and R.C.C. Leite, Solid State Comm. 10, 517(1971)

20. N.G. Basov, O.V. Bogdankevich, V.A.Goncharov, B.M.Lavrushin and V.Yu.Sudzilovskii, Doklady Akademia Nauk SSSR 168, 1283 (1966), translated Soviet Physics - Doklady 11,522(1966)

21. N.Holonyak,Jr.,M.R.Johnson, J.A.Rossi and W.O.Groves, Appl. Phys. Letters, 12,151(1968).