# EFEITO DE MUITOS CORPOS NO ESPECTRO DE EMISSÃO

# RADIATIVA DE SULFETO DE CÂDMIO (CdS)

#### ELIERMES ARRAES MENESES

#### ORIENTADOR

#### Prof.Dr. Rogério César de Cerqueira Leite

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Unive<u>r</u> sidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.

#### JULHO, 1973

Ao velho Meneses e D. Maria da Cruz, pelo muito que fizeram em favor de seus filhos. À Gilda, pela compreensão, carinho e dedicação para comigo.

化合成化的 化

· .

A Rogério Cézar de Cerqueira Leite pela sua orientação ao presente trabalho, o meu agradecimento especial e o meu rec<u>o</u> nhecimento da sua capacidade de estimular os estudantes ao trabalho de pesquisa, através dos seus costumeiros encontros depois das 17:00 hs.

Em especial é um prazer ressaltar minha gratidão a Roberto Luzzi pela ajuda nos cálculos teóricos.

A Nicolao Jannuzzi e José Galvão de P. Ramos pelas constantes discussões proveitosas e demonstrações de apoio.

A realização de um trabalho experimental como o prese<u>n</u> te depende fundamentalmente das condições técnicas e da atmosf<u>e</u> ra de trabalho nos laboratórios. O meu agradecimento aos cole gas do Instituto de Física que proporcionaram esta atmosfera e sem cuja colaboração constante e amiga o trabalho não seria po<u>s</u> sível.

A Sandra Ferreira pelo trabalho de datilografia; a Gi<u>l</u> berto Feriani e Paulo César Serra pela confecção dos gráficos e desenhos.

Enfim, a todos os amigos que de uma ou outra maneira contribuiram para minha formação científica,

O meu muito obrigado.

Campinas, julho de 1973

#### RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados experimentais obtidos medindo o espectro de fotoluminescência de sulfeto de Cádmio (CdS) em condições de forte excitação. Mostramos pela pri meira vez as discrepâncias que surgem quando comparado com os e<u>s</u> pectros convencionais, isto é, deslocamento do pico para a re gião de menor energia e alargamento do espectro. Estes efeitos surgem à medida que aumentamos a intensidade de excitação . A se guir desenvolvemos uma teoria aplicavel as condições experimentais que mostra claramente que o alargamento do espectro na região de baixas energias é essencialmente devido a distribuição não equilibrada de fonons. Mostramos ainda que correções da auto energia dos portadores é responsável pela redução da banda proibida, sendo que em condições de muito alta excitação tem-se também contribuição para este efeito da interação entre eletrons fonons LO não equilibrados.

# <u>INDICE</u>

.

.

CAPITULO	I -	INTRODUÇÃO	• 7
	1.1-	Introdução	. 7
	1.2-	Semicondutores Altamente Dopados	•• 9
CAPITULO	11 -	PARTE EXPERIMENTAL	. 14
	11.1-	Equipamento	. 14
	II.2-	Resultados Experimentais	•• 18
	11.3-	Considerações Sobre os Resultados Experi-	
		mentais	20
	II.4-	Eletrons Quentes	•• 23
CADTT11.0		TEADIA	
CAPITULO	111 -	TEORIA	• 29
	ш.ъ	-Interação Coulombiana	. 29
	111.2.	-Interação Eletron-Fonon	. 46
	III.3-	-Conclusões	• 60
APÊNDICE	S		
	A.1 -	Programa do Cálculo do Espectro de Foto-	
		luminescência incluindo interação Coulom	
		biana	•• 62
	A.2 -	Programa do Cálculo do Espectro de Foto-	
		luminescência incluindo interação Coulo <u>m</u>	
		biana e interação eletron-fonon	• 63
INDICE D	E FIGUI	RAS	67
BIBLIOGR.	AFIA .	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	69

#### <u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO

#### I.1 - Introdução

Durante o processo chamado emissão radiativa um eletron excitado faz uma transição para um éstado de mais baixa energia, e a diferença de energia entre os estados inicial e final é total ou parcialmente emitida como radiação eletromagnética.

A razão de radiação <u>R</u> e dada por R = N<sub>a</sub> N<sub>b</sub> P<sub>ab</sub>, onde Na e a densidade de portadores no estado de energia mais alta, N<sub>b</sub> e a densidade de estados vazios com energia mais baixa e P<sub>ab</sub> e a probabilidade de transição radiativa de <u>a</u> para <u>b</u>. Para haver emissão e preciso que o sistema não esteja em equilíbrio. O processo de emissão de luz e geralmente chamado <u>Luminescência</u>.

Van Roosbroeck e Shockley<sup>(1)</sup> usaram o principio do ba lanceamento detalhado para encontrar uma relação entre o coefi ciente de absorção α e a taxa de recombinação radiativa R. Atraves desta relação pode-se extrair o espectro de luminescência de um cristal desde que se conheça o coeficiente de absorção. O sucesso dos cálculos feitos usando-se a relação de Roosbroeck Shockley<sup>(1)</sup> estã no uso do coeficiente de absorção experimental, uma vez que esta relação não corrige a discrepância entre os coe ficientes teórico e experimental, pois estes coeficientes rara mente coincidem. O princípio do balanceamento detalhado é esta tístico, e diz que "para um sistema em equilíbrio termodinâmico, as taxas de um processo e seu inverso são iguais e balanceiam-se em todos os detalhes." Isto está relacionado com o princípio de natureza quântica, que afirma que as probabilidades de transição para um processo e seu inverso são iguais. Este último princípio se aplica a qualquer sistema, em equilíbrio termodinâmico ou não, mas o balanceamento detalhado, em geral, não vale para um siste-

- 7 -

ma não em equilíbrio.

A recombinação <u>R</u> por unidade de volume e por unidade de energia é, conforme mostraram Roosbroeck-Shockley<sup>(1)</sup>

$$R(h\nu) = \frac{\alpha(h\nu) 8\pi\nu^2 n^2}{c^2} \left[ exp(h\nu|kT) - 1 \right]^{-1}$$
(1)

onde, n é o indice de refração e C a velocidade da luz. O coeficiente de absorção  $\alpha(h\nu)$ , é usualmente conhecido experimental mente, de modo que a expressão (l) pode ser calculada e num in tervalo de energia prévia e convenientemente escolhido.

Outra expressão importante e que também possibilita construir o espectro de fotoluminescência com auxílio do coefi ciente de absorção foi deduzida por Lasher e Stern<sup>(2)</sup>,

$$R(h\nu) = \frac{\alpha(h\nu) 8\pi n^2 \nu^2}{c^2} \left\{ \exp\left[ (h\nu - \Delta \mu_f)/kT \right] - 1 \right\}^{-1}$$
(2)

onde, n ē o indice de refração, h ē a constante de Planck, C ē a velocidade da luz, k ē a constante de Boltzmann, T ē a temperat<u>u</u> ra e  $\Delta \mu_f$  ē a separação entre os quase niveis de Fermi para ele tron e buraco. Esta expressão ē mais geral que aquela de -Roosbroeck-Shockley<sup>(1)</sup>, uma vez que esta so ē valida para as co<u>n</u> dições de balanceamento detalhado. Da equação de LS pode-se fa cilmente chegar a relação de RS, bastando para isto impor a condição de equilibrio  $\Delta \mu_f = 0$ .

Diversos autores<sup>(3)</sup> usaram com relativo sucesso ambas as equações para construirem espectros de luminescência de semicondutores. Eles partem do conhecimento do coeficiente de absorção experimental. O curioso é que na derivação das relações (1) e (2) nenhuma hipótese foi feita acerca da interação eletron-fonon. No entanto, quando substituimos  $\alpha(h\nu)$  experimental nas ex pressões estamos automaticamente introduzindo o acoplamento ele-

- 8 -

tron-fonon, o que mostraremos na terceira parte deste trabalho : o lado de baixa energia do espectro de fotoluminescência em semi condutores, com um alto nível de excitação, depende fortemente da interação eletron-fonon. E é esta a origem da discrepânciados coeficientes de absorção experimental em relação âquele obti do pela aproximação de bandas parabólicas sem interações eletron eletron e eletron-fonon.

#### I.2 - Semicondutores altamente dopados

De acordo com Wolff<sup>(4)</sup>, em semicondutores altamente dopados os estados eletrônicos de um cristal são modificados devido a :(a) interação portador-portador e (b) interação portador impureza. Estes dois efeitos produzem um deslocamento das extremidades das bandas de valência e condução e uma modificação no espectro de emissão<sup>(5,6,7)</sup>.

Faremos a seguir comentários das teorias e dados exper<u>i</u> mentais que nos pareceram importantes a respeito de semicondutores altamente dopados.

No limite em que o parâmetro r<sub>s</sub>, raio de blindagem, que caracteriza a intensidade da interação eletron-eletron ou el<u>e</u> tron-impureza é bem menor que l , a teoria de perturbação pode ser usada para o estudo de certas propriedades de semicondutores degenerados. Wolff<sup>(4)</sup> escreveu a densidade de estados, para este caso, em termos do propagador de eletron e de sua auto-energia . Mostrou então que o efeito da interação eletron-eletron é a bli<u>n</u> dagem dos campos de impurezas e que produz um abaixamento da ba<u>n</u> da de energia. Wolff, entretanto, não considerou a introdução de estados na banda proibida. Para eletrons perto do nível de Fermi, a influência do potencial de impureza é pequena. Mas, ã medida -

- 9 -

que nos descemos na banda a interação eletron-impureza se tornaprogressivamente mais importante e a teoria de perturbação usual diverge para energias menores do que  $r_s^{1/2}E_F$ . Wolff<sup>(4)</sup> sugere e<u>n</u> tão uma modificação na técnica do propagador para estender o intervalo de aplicabilidade da teoria de perturbação.

Kane<sup>(8)</sup> estudou a densidade de estados em semiconduto res altamente dopados usando uma aproximação semiclássica tipo Thomas-Fermi. Supôs que a densidade de estados seja proporcional a  $(E-V)^{1/2}$ , onde V é o potencial local, calculando então a fun ção distribuição para o potencial, a qual seria uma Gaussiana no limite de alta densidade de impurezas. Esta aproximação prediz uma cauda de estados penetrando a banda proibida a partir dos limites das bandas de valência e condução, iguais a menos de um f<u>a</u> tor multiplicativo (m<sup>\*</sup>)<sup>3/2</sup>. As aproximações envolvidas no modelo Thomas-Fermi são todas válidas no limite de alta densidade, exc<u>e</u> to aquela envolvida no tratamento da energia cinética de localização, que requer (na<sup>\*3</sup><sub>0</sub>)<sup>1/2</sup>>>1. Por causa disso o método nunca é muito exato no intervalo de concentração que se obtem experimentalmente.

Outro autor que tem se preocupado com este tipo de problema  $\tilde{e}$  V.L. Bonch-Bruevich<sup>(9)</sup>, de quem encontramos comentáriosqualitativos, claros e precisos à respeito da questão. Nesta referência, trata-se dos diferentes tipos de interações : eletroneletron, eletron-impureza e eletron-fonon, do ponto de vista de teoria de perturbação. Em algumas situações, entretanto, a teoria de perturbação não funciona muito bem, por exemplo muito abaixo do nivel de Fermi. Daí, na mesma referência, Bonch-Bruevich reexamina o problema usando a aproximação semi-clássica.

No que se refere a medidas experimentais, vamos inicia<u>l</u> mente citar o trabalho de V.L. Bonch-Bruevich e R. Rozman,<sup>(7)</sup> em

- 10 -

que se deduz uma expressão para redução da banda proibida

$$\Delta E = -2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon} (\gamma_z)^{2/3} \frac{t \bar{g}^1 \sqrt{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\sqrt{\gamma(1-\gamma)}}$$

Na obtenção desta expressão o eixo  $0_z$  está na direção do eixo principal do elipsoide de energia e as componentes dos quase-momentos são medidas do ponto minimo. z é o número de minimos ,  $\gamma = m_t/m_{\ell} < 1$ ,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica, e é a carga eletr<u>o</u> nica. Para Germânio,  $\varepsilon = 16$ ,  $m_{\ell} = 1,6m_{o}$ ,  $m_{t} = 0,082m_{o}$ , z = 4 e n = 4 x  $10^{19}$  cm<sup>-1</sup> temos  $\Delta E = -0,06$ eV. Este resultado está em concordância com os experimentais encontrados por Pancove<sup>(27)</sup>.

V.M. Agnin e A.A. Rogachev<sup>(10)</sup> estudaram a dependência da energia da banda proibida do Germânio em função da concentração de impurezas e comparam à redução da banda proibida com o v<u>a</u> lor extraido da equação ,  $\Delta E \simeq -0.8 \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon}$  onde <u>n</u> é a concentração de impurezas, e é a carga eletrônica e <u>e</u> é constante dielétrica do material.

Basov e colaboradores<sup>(11)</sup> comparam o valor medido da r<u>e</u> dução da banda proibida do AsGa com o valor extraido da expres são

$$\Delta E \simeq -\frac{E_g}{1 + r_s^2/r_o^2} - \frac{e^2}{\epsilon r_s} - \frac{2e^2n^{1/3}}{E_g}$$

nas mesmas condições da experiência.  $E_g$  é a energia da banda pro<u>i</u> bida não reduzida, r<sub>o</sub> é a constante da rede, e é a carga eletr<u>ô</u> nica,  $\varepsilon_o$  é a constante dielétrica, r<sub>s</sub> é o raio de blindagem e n é a concentração de impurezas. Para AsGa consideram m<sub>e</sub> = 0,06m, m<sub>h</sub> = 0,44m ,  $\varepsilon$  = 11,5, r<sub>o</sub> = 5,6 Å , T = 300<sup>o</sup>K e n = 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> e encontram  $\Delta E \simeq 9.10^{-2}$  eV. A conclusão deles é que a concordância quantitativa não é boa, mas a expressão proposta demonstra uma redução da banda proibida. Não temos uma opinião formada a respeito deste trabalho, pois a fórmula que da a redução da banda proibida é de difícil interpretação.

Finalmente, Hwang<sup>(3)</sup> usando dados experimentais para o coeficiente de absorção e partindo da expressão que da a taxa de emissão radiativa deduzida por Lasher e Stern<sup>(4)</sup> calculou a redução da banda proibida para AsGa. A energia da banda proibida decresce de 1,36eV na concentração de  $2.10^{17}$  cm<sup>-3</sup> para 1,25eV na concentração de  $2.10^{17}$  cm<sup>-3</sup> para 1,25eV na concentração de  $6,5.10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. E ainda apresentada uma comp<u>a</u> ração da variação da cauda da banda de valência com a concentra ção de impurezas. Os pontos teóricos são encontrados através da teoria de Halperin e Lax<sup>(12)</sup> e os experimentais são tomados de varios autores.

Por outro lado, todos os resultados de que temos noticias visam quase que exclusivamente o efeito da redução da banda proibida, isto é, uma expressão final para o deslocamento da banda de condução ou de valência. No entanto, para o efeito de formação de caudas nas bandas (estados ligados na banda proibida) não encontramos uma teoria adequada. Convém ressaltar que este efeito provoca mudança no espectro de emissão para o caso de semicondutores altamente dopados.

Do ponto de vista do esquema de bandas podemos apre sentar um semicondutor altamente dopado na Fig(l).

As figuras (1-a), (1-b) e (1-c) são diagramas que mo<u>s</u> tram perturbações dos limites das caudas e formação de estados ligados tipo cauda de banda provocados por um potencial de interação, eletron-eletron, eletron-impureza ou eletron-fonon . Na Fig.(1-c), a densidade de estados pode ser descrita pela e<u>x</u> pressão

 $dN(hv) = cte. exp(hv/E_0)dE$  (3)

- 12 -



Fig.1

onde E $_0$  é um parâmetro empírico que depende da concentração de impurezas.

### CAPITULO II - PARTE EXPERIMENTAL

Introdução

O estudo sistemātico experimental desenvolvido no presente trabalho utilizou um sistema bāsico-para fotoluminescên cia. Um arranjo deste tipo ē apresentado na Fig.(2),o qual pass<u>a</u> remos a descrever.

II.1 - Equipamento

#### Laser de Nitrogênio Pulsado

Este laser funciona na região do ultravioleta, quando o gãs usado é nitrogênio e na região do verde quando o gãs é neon.

Modelo : C950 Everett Research Lab.

Comprimento de onda de operação : 3371 Å para ultravi<u>o</u> leta: 5401 Å para o verde.

Duração do pulso : 10 (dez) nano segundos para 3371 Å ; 3 (três) nano segundos para 5401 Å .

Potência de saïda do feixe : 100 (cem) kilowatts por pulso para 3371 Å ; 10 (dez) kilowatts para 5401 Å .

Potência média de saída do feixe : 100 (cem) miliwatts para 3371 Å ; 10 (dez) miliwatts para 5401 Å .

Dimensões do feixe : forma retangular de 0,32cm x 5,1cm. Razão máxima de repetição de pulsos : 100 (cem) pulsos por segundos.

#### Espectrômetro

Modelo : 82000, Jarrell Ash Dimensão : 0,5 metro



Resolução : 0,2 Å em  $1^{\frac{3}{2}}$  ordem, com rede de 1180 linhas por mm; 0,4 Å em  $1^{\frac{3}{2}}$  ordem, com rede de 590 linhas por mm.

#### Fotomultiplicadora

Utilizamos a fotomultiplicadora tipo EMI 9558B com fot<u>o</u> catodo S-20. O tubo foi montado em um dispositivo que permitia resfriã-lo, possibilitando obtermos uma queda razoãvel do ruído natural da fotomultiplicadora.

#### Integrador "Box-Car"

Hodelo : 160 Princeton Applied Research

O "Box-Car" é atualmente o instrumento mais indicado p<u>a</u> ra a realização de medidas em regime pulsado, onde a largura do pulso é muitas ordens de grandeza menor do que o periodo de pulsação.

Com este aparelho, obtem-se uma grande relação sinal-ruído, porque seus circuitos de medidas so ficam ativos durante o tempo em que existir um sinal na sua entrada e, também, devido suas características de integração do sinal.

#### "Dewar" Tipo Dedo Frio

Com este dispositivo foi facil efetuarmos medidas de f<u>o</u> toluminescência variando a temperatura do cristal. O intervalo de variação compreendeu desde a temperatura do nitrogênio líquido (77<sup>0</sup>K) até 400<sup>0</sup>K. A figura(3)dã detalhes deste resfriador.

#### 🕞 <u>Registrador</u>

Usamos o modelo 71008 da Hewlett-Packard com quatro p<u>e</u> nas, as quais foram utilizadas para o levantamento do espectro ,

- 16 -



Fig. 3

.

9

controle de potência do laser, medida de temperatura e marcador de freqüência.

#### Acessorios do Equipamento Experimental

Em uma experiência de ótica além do equipamento eletronico, é necessário o uso das componentés óticas propriamente ditas. Estas componentes, na maioria dos casos são lentes, filtros e espelhos. No nosso caso, usamos janelas e lentes de quartzo p<u>a</u> ra minimizar a absorção no ultravioleta.

A detecção da luz emitida pelo cristal feita a 90<sup>0</sup> com o feixe do laser não é a melhor. O ideal é coletar a luz num ângulo intermediário entre a incidência do laser e a saída deste . A vantagem deste último método é que coletamos o máximo de luz emitida evitando o feixe refletido do laser. Nas nossas medidas , sempre que a montagem ótica permitiu, usamos esta geometria.

#### II.2 - Resultados Experimentais

Todo estudo experimental de fotoluminescência desenvolvido neste trabalho foi realizado com sulfeto de Cadmio (CdS).E<u>s</u> te cristal tem estrutura hexagonal e banda proibida definida pela diferença dos niveis  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_9$ .

A baixas temperaturas o espectro típico de emissão de CdS, não intencionalmente dopado, envolve transições em que imp<u>u</u> rezas participam. A temperaturas acima do nitrogênio líquido , o espectro é muitas vezes dominado pela chamada banda A, atribuída a transições intrínsecas . Nossas medidas foram realizadas no i<u>n</u> tervalo de 77<sup>0</sup>K à temperatura ambiente (300<sup>0</sup>K).

A figura (4) mostra um conjunto de bandas de emissão pa



Ein /

- 19 -

ra diferentes intensidades de excitação. Estas medidas foram fe<u>i</u> tas ā 77<sup>0</sup>K . Um outro conjunto de resultados, nas mesmas condi cões de intensidade ā temperatura de 300<sup>0</sup>K é visto na figura (5).

Na figura (6) vemos a dependência da energia do pico com a intensidade de excitação para três diferentes temperaturas do cristal, 77<sup>0</sup>K, 273<sup>0</sup>K e 300<sup>0</sup>K.

II.3 - Considerações Sobre os Resultados Experimentais

Das figuras (4) e (5) notamos dois efeitos : o deslocamento do pico para baixas energias e o alargamento da banda no lado de energia menor. Ambos os efeitos acontecem a medida que aumentamos a intensidade de excitação.

No efeito do alargamento da banda, se caracterizarmos o lado de energia menor por uma expressão do tipo  $I(h\nu) \propto exp \frac{h\nu}{E_0}$ , onde  $I(h\nu)$  é a intensidade de emissão do espectro como função de energia  $(h\nu)$ , E<sub>0</sub> será uma grandeza empirica que nos dará o efe<u>i</u> to quantitativo do alargamento da banda. Por outro lado, podemos afirmar que este efeito não é causado por aquecimento do cristal porque fizemos medidas tanto por imersão no nitrogênio líquido como por contato com cobre e os resultados foram os mesmos. Além do mais o aumento de temperatura do cristal não introduz desvios tão elevados.

O deslocamento do pico para a região de menor energia , observado através de emissão radiativa é parcialmente compensado pelo desvio "Burstein-Moss"<sup>(13)</sup>. Na verdade o alargamento adicional do topo da banda de emissão observado à altas intensidades (Figuras (4) e (5)) é provavelmente devido ao desvio "Burstein -Hoss"<sup>(13)</sup>.

Na figura (6) podemos ver claramente que o deslocamento

- 20 -



Fig. 5



Fig. 6

do pico com a intensidade de excitação é independente da temper<u>a</u> tura do cristal, pois as retas obtidas para as diferentes temperaturas são sensivelmente paralelas.

Como o alargamento da banda e o deslocamento são funções monotônicas da intensidade do laser, supomos como hipótese de tr<u>a</u> balho que estes efeitos estão intimamențe ligados e sua origem ë a presença de um grande número de portadores nas bandas de condução e valência. Estes portadores interagem entre si (interação Coulombiana) e com a rede cristalina (interação eletron-fonon). A interação Coulombiana, como mostraremos no Cap. III, é a princi pal responsável pelo deslocamento do pico e, parcialmente, pelo alargamento da banda. Mostraremos ainda que a interação eletron fonon contribue principalmente para o alargamento da banda. Deste modo um hamiltoniano que contenha as interações coulombiana e el<u>e</u> tron-fonon deve levar a resultados teóricos que reproduzam os resultados experimentais acima citados.

#### II.4 - Eletrons Quentes

Nas figuras (4) e (5) examinamos o alargamento da banda de emissão quanto ao lado de altas energias. Note-se que também aqui ocorre um alargamento do espectro à medida que aumentamos a intensidade do laser. Para uma análise mais cuidadosa deste efe<u>i</u> to escolhemos uma série de dados experimentais adicionais cuja geometria nos permite visualizar o fenômeno de maneira mais ciara . Nestas medidas temos sete variações de intensidade de excitação, quando a amostra era imersa em nitrogênio líquido, porta<u>n</u> to, 77<sup>0</sup>K . Na figura (7) mostramos somente o lado de altas energias desta nova série de dados, o que é realmente o lado que nos interessa para a análise. Aqui vemos claramente o efeito

- 23 -



do alargamento com a intensidade de excitação. Para todas as intensidades usadas,o lado de alta energia pode ser caracterizado por uma bem definida temperatura T<sub>e</sub> que aumenta com a potência do laser. O mesmo tipo de comportamento foi visto não sõ quando a amostra estava a 77°K mas para temperaturas maiores até 400°K. A temperatura efetiva T<sub>e</sub> é maior do que a temperatura em que foi realizada experiência, temperatura da rede T<sub>r</sub>, mesmo para o caso de mais baixa intensidade de excitação.

O que ocorre neste lado do espectro  $\tilde{e}$  que temos recomb<u>i</u> nação radiativa de portadores quentes fotoexcitados, isto  $\tilde{e}$ , po<u>r</u> tadores com uma temperatura T<sub>e</sub> maior do que a da rede T<sub>r</sub>. Os eletrons fotoexcitados na banda de condução normalmente intera gem com a rede a fim de poderem se recombinar com seus respectivos buracos, no entanto nas condições pouco convencionais da no<u>s</u> sa experiência um grande número destes eletrons não conseguem esta interação. A tendência, então, e aumentar o número de colisões entre si provocando um aumento de temperatura e uma distr<u>i</u> buição estatística, caracterizada por uma temperatura efetiva de eletrons quentes, ou seja, uma distribuição não equilibrada de eletrons.

Recentemente foi observado<sup>(14)</sup> recombinação radiativa de portadores quentes fotoexcitados em AsGa ã 2<sup>o</sup>K. Os resulta dos mostram que os portadores quentes possuem uma temperatura efetiva o que implica numa distribuição Maxwelliana. Esta temp<u>e</u> ratura aumenta com a intensidade de excitação. Um relacioname<u>n</u> to empírico entre esta temperatura efetiva e a potência transm<u>i</u> tida dos portadores quentes para a rede está quantitativamente de acordo com as previsões teóricas para o espalhamento de portadores por fonons óticos polar .

- 25 -

A figura (8) dã a temperatura T<sub>e</sub> do sistema de eletrons quentes como função da intensidade do fluxo F de fotons incidentes. Para comparação os resultados para AsGa são também incluí dos. O fluxo de fotons é normalizado em ambos os casos para cada respectivo fluxo máximo. Aproximadamente o mesmo comportamento é observado para AsGa e CdS. Os resultados na figura (8) são expl<u>i</u> cados por emissão de fonons óticos polar , conforme o modelo pr<u>o</u> posto na referência (4) para o caso do AsGa em baixas temperaturas.

Grāficos similares aos das figuras (7) e (8) foram obt<u>i</u> dos para temperaturas da rede no intervalo de  $77^{\circ}$ K até  $400^{\circ}$ K. A medida que a temperatura da rede aumenta, a diferença T<sub>e</sub> - T<sub>r</sub> se torna cada vez menor. Os resultados da figura (9) ilustram este fato. Este comportamento pode ser entendido como devido a competição de processos de relaxação dos fotoportadores através de c<u>o</u> lisões entre eles quando a temperatura da rede cresce.Tal proce<u>s</u> so talvez seja o espalhamento direto de fonons acústicos.





- 28 -

#### Introdução

Em semicondutores altamente dopados os estados eletrônide um cristal são modificados devido a : (a) interação portadorportador e (b) interação impureza-portador. Estes dois efeitos produzem um deslocamento no limite das bandas de valência e condução e uma modificação no espectro de emissão (5,6,7).

Algumas experiências de recombinação radiativa em semi condutores altamente dopados revelaram parte destas modifica ções<sup>(5)</sup>. O mesmo foi observado por nos no caso de grande densid<u>a</u> de de portadores fotoinjetados<sup>(6)</sup>. Desde que neste último caso a interação impureza-portador não estã presente, os efeitos observados devem resultar da interação Coulombiana entre portadores, como proposto por Bonch-Bruevich e Rozman<sup>(7)</sup>.

#### III.1 - Interação Coulombiana

Vamos apresentar os resultantes dos calculos do espectro de fotoluminescência nas condições experimentais descritas no Cap. II, isto é, um sistema submetido a altos níveis de injeção de eletrons e buracos. Assumimos que eles estão em condições de quase equilíbrio nas bandas de condução e valência com popula ções de portadores caracterizados pelos quase níveis de Fermi  $\mu_e$  $e \mu_h$  <sup>(15)</sup>, e que podem ser discutidas na aproximação da massa efetiva.

O hamiltoniano é então :

$$H = \sum_{\underline{k}\sigma} \left[ E_{c}(\underline{k}) - \mu_{e} \right] \tilde{c}_{\underline{k}\sigma}^{+} \tilde{c}_{\underline{k}\sigma} + \sum_{k\sigma} \left[ E_{v}(\underline{k}) - \mu_{h} \right] \tilde{v}_{\underline{k}\sigma}^{+} \tilde{v}_{\underline{k}\sigma}$$
(4)

onde

$$E_{\alpha}(\underline{k}) = \varepsilon_{\alpha}(\underline{k}) + \Pi_{\alpha}(\underline{k}) \qquad (\alpha = c,v) \qquad (5)$$

é a energia renormalizada dos eletrons de condução e valência .  $\varepsilon_{\alpha}(\underline{k})$  são as usuais energias de Bloch, os operadores  $\overline{c}_{\underline{k}\sigma}e^{-v}\underline{k}\sigma$  se referem respectivamente às bandas de condução e valência.

Assim toda a usual teoria das transições õticas ficam formalmente valida neste caso, como se não houvesse interação Coulombiana. Precisa-se, entretanto, introduzir a lei de dispersão (5) em lugar da lei de dispersão para portadores livres. Uma imediata conseqüência disto é a redução da banda proibida de energia, que na aproximação de Hartree-Fock <sup>(16)</sup> resulta para o caso de uma banda parabólica  $M_c^{HF}(0) - e^2 k_F / \pi \epsilon$ . Se  $\epsilon - 10 e pa$ ra uma concentração da ordem de  $10^{18} cm^{-3}$ , obtemos  $|M_c^{HF}(0)| - 30 meV$ .

Os efeitos Coulombianos não se reduzem somente a uma simples renormalização de energia. Ao se escrever a equação (5) deixamos de lado efeitos de vida média devido a geração de plasmons e redistribuição de momento no sistema de eletrons.Não obstante este efeito sõ deve ser competitivo com outros mecani<u>s</u> mos de relaxação à concentrações altas de foto-eletrons. No cá<u>l</u> culo apresentado não incluiremos termos de relaxação.

A potência I( $\omega$ ) da radiação emitida é dada por

$$I(\omega) = \omega \cdot \gamma_{esp}(\omega) \tag{6}$$

onde  $\gamma_{esp}(\omega)$  é a taxa de emissão espontânea de fotons por unidade de volume em um ângulo sólido d $\Omega$  e no intervalo de freqüê<u>n</u> cia d $\omega$ . Neste trabalho iremos sempre considerar 71 = 1.

Em temperaturas finitas a regra de ouro toma a forma(17,18)

$$\gamma_{esp}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \ e^{i\omega t} < V^+(0) \ V(t) >$$
 (7)

onde <...> significa a média estatística na temperatura T e nas condições do hamiltoniano (4), e

$$V(t) = \Sigma g(\underline{k}, \underline{g}) \tilde{v}_{\underline{k}-\underline{g}}^{+}(t) \tilde{c}_{\underline{k}}(t) \qquad (8)$$

com

$$g(\underline{k},\underline{q}) = \langle \underline{k}-\underline{q}, v | \frac{e}{mC} \underline{A}(r), p | \underline{k}, c \rangle$$
(9)

!

Nas equações (8) e (9) A  $\tilde{e}$  o vetor potencial semiclássico do campo da luminescência, p  $\tilde{e}$  o momento do eletron e  $|\underline{k}, \underline{v}\rangle$ ,  $|\underline{k}, \underline{c}\rangle$  são funções de Bloch das bandas de valência e condução respectivamente.

O processo que envolve o operador de energia (8) é des crito pelo diagrama



de

energia, tem-se  

$$\gamma_{esp}(\omega) = \sum_{\underline{k}\underline{k}'q} g^{*}(\underline{k}'\underline{q})g(\underline{k},\underline{q}) \int_{\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-it\mu} e^{it\mu} c_{\underline{k}}^{+}(0), c_{\underline{k}}(t) > \cdots$$

$$\cdot \langle v_{\underline{k}'-\underline{q}'}(0) v_{\underline{k}'-\underline{q}}^{+}(t) \rangle = \sum_{\underline{k}\underline{k}'q} g^{*}(\underline{k}'\underline{q})g(\underline{k},\underline{q}) \int_{\infty}^{\infty} dt e^{it(\omega - \mu} e^{+\mu}) \cdot \cdots$$

$$\cdot \langle c_{\underline{k}}^{+}(0)c_{\underline{k}}(t) \rangle \langle v_{\underline{k}'-\underline{q}}(0)v_{\underline{k}'-\underline{q}}^{+}(t) \rangle \qquad (11)$$

$$chamando \quad \Omega = \bigcup_{\underline{\mu} = +\mu} u_{\underline{h}} \quad temos$$

$$\gamma_{esp}(\omega) = \sum_{\underline{k}\underline{k}'\underline{q}} g^{*}(\underline{k}',\underline{q})g(\underline{k},\underline{q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\Omega t} \langle c_{\underline{k}}^{+}(0)c_{\underline{k}}(t) \rangle \langle v_{\underline{k}'-\underline{q}}(0)v_{\underline{k}'-\underline{q}}^{+}(t) \rangle \qquad (12)$$

Desprezando g , momento do foton, e negligenciando a dependência de <u>k</u> no elemento de matriz g(<u>k</u>,g) e ainda conside**r**ando,

com  $(q,\theta,\phi) \rightarrow (\omega,\theta,\phi)$ 

como o cristal emite luz num certo ângulo solido  $d\Omega$  e por intervalo de freqüência d $\omega$ ,

 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{\omega^2}{C^2} \frac{d\omega}{C} d\Omega + \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{C^3}$  o que nada mais é do que a densida de de estados de fotons com momento q =  $\frac{\omega}{C}$ ,

$$g(\omega) \sim \frac{\omega^2}{c^3}$$

finalmente podemos escrever,

and f

$$\gamma_{esp}(\omega) = g(\omega) |g|^2 G_{vc}(\omega)$$
(13)

onde G<sub>vc</sub> ē a função densidade espectral combinada para eletrons e buracos com.

$$G_{vc}(\omega) = \sum_{\underline{k}\underline{k}} \int dt \ e^{i\Omega t} \langle c_{\underline{k}}^{+}(0) c_{\underline{k}}(t) \rangle \langle v_{\underline{k}}^{+}(0) v_{\underline{k}}^{+}(t) \rangle$$
(14)

Para se encontrar explicitamente  $G_{vc}(\omega)$  faremos uso do método de funções de Green para temperaturas finitas<sup>(19)</sup>. O método das fun ções de Green permite tratar de forma conveniente processos em cris tais como o presentemente considerado.

Nesta secção adaptaremos os procedimentos delineados por Zubarev<sup>(19)</sup> para o hamiltoniano (4). Como conseqüência das hipóteses formuladas, estamos em condições de usar estes métodos desen volvidos para o estudo de perturbações sobre sistemas em equili brio em nosso caso de condições de quase-equilibrio.

De acordo com Zubarev<sup>(19)</sup> definiremos as funções de dens<u>i</u> dades espectral de dois operadores. A le B na representação de Heisemberg, como

$$J(\omega) = \frac{1}{z} \sum_{n,m} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle e^{-\beta E_n} \delta(E_n - E_m - \omega)$$
(15)

onde z é a grande função de partição e  $|n\rangle$  e  $E_n$  os autovetores e autovalores do hamiltoniano do sistema considerado.

A função de correlação <B(0) A(t)> pode ser agora escrita da forma

(17)

 = 
$$\int J(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$
 (16)  
A função de Green de interesse é  
G(t) = <> =-i0(t) < [A(t), B(0)]\_+> (17)

$$i \frac{d}{dt} G(t) = \delta(t) < [A(\overline{0}), B(0)]_{\pm} > + << [A(\pm), H(t)] | B(0) > (18)$$

ou em termos de sua transformada de Fourier

$$\omega G(\omega) = \frac{\langle [A,B]_{\pm} \rangle}{2\pi} + \langle \langle [A,H] | B; \omega \rangle \rangle \qquad (19)$$

Finalmente a função de densidade espectral relaciona-se com a função de Green através da equação

$$J(\omega) = 2\pi \lim_{s \to +0} \frac{G(\omega + is) - G(\omega - is)}{e^{\beta\omega \pm 1}}$$
(20)

Isto nos diz que o salto da função de Green no eixo real proporci<u>o</u> na a densidade espectral e consequentemente as funções de correlação dependentes do tempo.

Para o presente estudo as relações entre as funções de co<u>r</u> relação e as densidades espectrais são

$$\langle c_{\underline{k}}^{+}(0) c_{\underline{k}}(t) \rangle = \int d\omega' J_{eletron}(\omega') e^{-i\omega't}$$
(21)

е

$$\langle v_{\underline{k}}, (0) v_{\underline{k}}^{\dagger}(t) \rangle = \int d\omega^{"} J_{buraco}(\omega^{"}) e^{-i\omega^{"}t}$$
 (22)

onde

$$J_{eletron}(\omega', \underline{k}, \underline{k}') = \frac{Im \langle c_{\underline{k}} | c_{\underline{k}}^{\dagger}; \omega \rangle}{e^{\beta \omega' + 1}}$$
(23)

e

$$J_{\text{buraco}}(\omega^{\text{H}}, \underline{k}, \underline{k}^{\text{H}}) = \frac{\text{Im} \langle v_{\underline{k}}^{\text{H}} | v_{\underline{k}}; \omega^{\text{H}} \rangle}{e^{\beta \omega^{\text{H}}} + 1}$$
(24)

Na sequência do desenvolvimento, as funções de Green são  

$$\omega' << c_k | c_k^+, ; \omega' >> = \frac{1}{2\pi} < [c_k, c_k^+, ]_+ > + << [c_k, H_o, electrons] |$$
  
 $| c_k^+, ; \omega' >> = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + (E_c(\xi) - \mu_e) << c_k | c_k^+, ; \omega' >>$ 

!

reescrevendo,

$$\omega' < c_{\underline{k}} | c_{\underline{k}}^{+}; \omega' >> = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}'}}{2\pi} + (E_{c}(\underline{k}) - \mu_{e}) < c_{\underline{k}} | c_{\underline{k}}^{+}; \omega' >>$$

$$< c_{\underline{k}} | c_{\underline{k}}^{+}; \omega' >> \left[ \omega' - E_{c}(\underline{k}) + \mu_{e} \right] = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}'}}{2\pi}$$

$$< c_{\underline{k}} | c_{\underline{k}'}^{+}; \omega' >> = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}'}}{2\pi} \left[ \omega' - E_{c}(\underline{k}) + \mu_{e} \right]^{-1}$$

$$(25)$$

Da mesma forma temos para buracos :

$$<<\mathbf{v}_{\underline{k}}^{+}|\mathbf{v}_{\underline{k}};\omega">> = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}}}{2\pi} \left[\omega" + E_{\mathbf{v}}(\underline{k}) - \mu_{\underline{h}}\right]^{-1}$$
 (26)

 $E_{c}(\underline{k}) \in E_{v}(\underline{k})$  são respectivamente as energias renormalizadas para as bandas de condução e valência,  $E_{c}(\underline{k}) = \varepsilon_{c}(\underline{k}) + M_{c}(\underline{k})$  e  $E_{v}(\underline{k}) = \varepsilon_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k})$ .  $\mu_{e}$  e  $\mu_{h}$  são os quase níveis de Fermi para eletron e buraco respectivamente.

Substituindo-se (25) em (23) e (26) em (24) temos,

$$J_{eletron}(\omega') = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}'} \delta(\omega' - E_{\underline{c}}(\underline{k}) + \mu_{\underline{e}})}{e^{\beta\omega'} + 1}$$
(27)

$$J_{\text{buraco}}(\omega^{"}) = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}^{\dagger}} \delta(\omega^{"}\underline{k} + E_{\underline{v}}(\underline{k}) - \mu_{\underline{h}})}{e^{\beta\omega^{"}} + 1}$$
(23)

Finalmente vamos encontrar a expressão para  $G_{vc}$ , substituindo-se (21) e (22) em (14) temos,

$$G_{vc}(\omega) = \Sigma \int d\omega' J_{eletron}(\omega') J_{buraco}(\Omega - \omega')$$
(29)

de (28) e (29) podemos escrever,

$$J_{\text{buraco}}(\Omega - \omega') = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}'} \delta(\Omega - \omega' + \underline{P}_{\underline{v}}(\underline{k}) - \mu_{\underline{h}})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1}$$
(30)

Introduzindo-se (30) em (29) , vem

$$G_{vc}(\omega) = \sum_{\underline{k}\underline{k}'} \delta_{\underline{k}\underline{k}'} \int Jeletron(\omega') \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_{v}(\underline{k}) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} =$$

$$= \sum_{\underline{k}} Jeletron(\Omega + E_{v}(\underline{k}) - \mu_{h}) \cdot \left[e^{\beta(\Omega - \Omega - E_{v}(\underline{k}) + \mu_{h})} + 1\right]^{-1}$$
(31)

Substituindo-se  $J_{eletron}(\Omega + E_v(\underline{k}) - \mu_h)$  em (31), finalmente temos a expressão de  $G_{vc}(\omega)$ .

$$G_{vc}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \frac{\delta(\Omega + E_{v}(\underline{k}) - \mu_{h} - E_{c}(\underline{k}) + \mu_{e})}{e^{\beta(\Omega + E_{v}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1} \cdot \left[ e^{-\beta(E_{v}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1 \right]^{-1}$$

$$= \sum_{\underline{k}} \frac{\delta(\Omega + \varepsilon_{\mathbf{v}}(\underline{k}) + M_{\mathbf{v}}(\underline{k}) - \mu_{h} - \varepsilon_{c}(\underline{k}) - M_{c}(\underline{k}) + \mu_{e})}{\beta(\Omega + \varepsilon_{\mathbf{v}}(\underline{k}) + M_{\mathbf{v}}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1$$

$$\cdot \left[ e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{v}}(\underline{k}) + M_{\mathbf{v}}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1 \right]^{-1} \qquad (32)$$

Finalmente a potência Ι(ω) da radiação emitida ē

- 36 -

$$I(\omega) = \omega \cdot \gamma_{esp}(\omega) = \omega \cdot g(\omega)|g|^{2} G_{vc}(\omega) =$$

$$= \omega \cdot g(\omega)|g|^{2} \cdot \sum_{\substack{k \\ m \neq m}} \frac{\delta(\Omega + \varepsilon_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) - \mu_{h} - \varepsilon_{c}(\underline{k}) - M_{c}(\underline{k}) + \mu_{e})}{\beta(\Omega + \varepsilon_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1$$

$$\cdot \left[e^{-\beta(\varepsilon_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1\right]^{-1} \qquad (33)$$

See K

\* Ke

Obtemos assim a expressão que descreve o espectro de emissão de semicondutores de banda direta em condições de alto nível de injeção.

No limite de muito baixa intensidade de excitação teremos  $M_{c}(\underline{k}) \in M_{v}(\underline{k}) \neq 0, \ \mu_{e} + \mu_{h} \neq \mu_{F} \in I_{c}(\underline{k}) = \mu_{F} + 1 = I_{c}(\underline{k}) = ug(\underline{\omega})|g|^{2} \sum_{\underline{k}} \left[ e^{-\beta(\varepsilon_{v}(\underline{k}) - \mu_{F})} + 1 \right]^{-1} \cdot I_{c}(\underline{k}) = I_{e}(\underline{k}) + \varepsilon_{v}(\underline{k}) = I_{e}(\underline{k}) + \varepsilon_{v}(\underline{k}) = I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) = I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) = I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k}) = I_{e}(\underline{k}) + I_{e}(\underline{k})$ 

Alternativamente podemos escrever  $I(\omega)$ 

$$I(\omega) = \omega g(\omega) n(\omega) \alpha(\omega)$$
 (34)

que é a relação de Roobroeck-Shokley<sup>(1)</sup>.

A expressão geral (33) do espectro de emissão contém o te<u>r</u> mo de renormalização **de** energia M<sub>c,v</sub>(<u>k</u>) . Será nosso próximo objetivo o estudo deste parâmetro, para que possamos encontrar valores numéricos para calcular o espectro de fotoluminescência teórico.

Diversos tratamentos para a determinação de M(k) foram considerados na literatura<sup>(20)</sup>. A região de alta densidade do gãs de eletrons foi analisada com detalhes<sup>(20)</sup>. Suas proprieda des são expressas em forma de expansões em série do parâmetro  $r_s^3 = \frac{3}{4\pi r_o^3 n}$  onde  $r_B \in o$  raio de Bohr. Na chamada região "metalica" r<sub>s</sub> = 1 até 5 os tratamentos em série de perturbação não têm sido satisfatórios. Recentemente H. Hedin<sup>(21)</sup> propôs um novo método que parece ser mais satisfatório. A idéia básica consiste em derivar M(k) não em termos do potencial Coulombiano de intera ção entre eletrons mas de um potencial Coulombiano blindado Dor uma constante dielétrica a ser determinada autoconsistentemente. Desta forma acredita-se ser incorporado na determinação de M(k) importantes efeitos dinâmicos. Observemos que precisamente no nosso caso de concentrações da ordem de 10<sup>17</sup> até 10<sup>19</sup> fotoelé trons por cm<sup>3</sup> o raio de blindagem  $r_s^3 = 3/4n\pi r_B^{*3}$ , onde agora no cristal toma a forma  $r_B^* = [m^*e^2/\epsilon]^{-1}$  com  $\epsilon$  a constante diel<u>é</u> trica e m<sup>w</sup>, massa efetiva dos eletrons, estamos precisamente na "região metálica" com r<sub>s</sub> variando de ~ 1 a ~ 5. Usando este fato, tiraremos vantagem dos valores de Hedin<sup>(21)</sup> para  $M_{c}(\underline{k})$ convenientemente adaptados ao gãs de eletrons de condução em CdS. Por outro lado, para o gãs de buracos temos r $_{\rm s}$   $\geq$  10, nesta situação de muito b<mark>aixa concentração despreza</mark>mos M<sub>v</sub> . A figura (10) mostra o esquema de bandas renormalizadas para CdS.

Convēm notar que estes valores de  $M_{c}(\underline{k})$ , que podem ser interpretados como um potencial efetivo de "exchange" e correl<u>a</u> ção, são praticamente independentes de <u>k</u>. Isto significa que



Fig. 10

a interação efetiva no espaço ordinārio  $\bar{e}$  quase local. A figura (11) da uma ideia da forma do operador de renormalização de energia considerado como um potencial no espaço ordinārio. Estes resultados proporcionaram uma justificativa a posteriori para pro cessos simplificados em calculos de energias de bandas onde os efeitos do potencial de "exchange" e correlação são simulados usando um potencial local, como por exemplo o potencial de "exchange" de Slater<sup>(22)</sup>. A constância de M<sub>c</sub>( $\underline{k}$ ) indica então que não se produz sérias distorções na forma da banda de energia neste semicondutor por efeitos das interações de muitos eletrons.

;.



Fig. 11

Finalmente, estamos em condições de calcular numericame<u>n</u> te o espectro de emissão, o que faremos para os valores de  $r_s = 1,2,3,4 e 5$ . Introduzindo os respectivos valores de  $M_c(\underline{k})$ na equação (28), e ainda usando

$$\varepsilon_{\underline{k}c} = \frac{k^2}{2m_e}, \quad \varepsilon_{\underline{k}v} = -E_g - \frac{k^2}{2m_h}, \quad \mu_h = (2m_h r_s^2 r_B^{*2})^{-1},$$

$$\mu_{\overline{e}}^{2}(2m_{e}r_{s}^{2}r_{B}^{*2})^{-1} + M(k_{F}), K = k_{F} \cdot r_{B}^{*}, T = 77^{\circ}K,$$

 $E_g = 2,56 \text{ eV}$ ,  $m_e = 0,17$ ,  $m_h = 0,71$  e computando a i<u>n</u> tegração sobre <u>k</u> obtemos os espectros mostrados na Fig.(12). O programa usado na computação encontra-se no Apêndice 1. Na figura,



Fig. 12

observa-se um deslocamento dos picos para a região de menor ene<u>r</u> gia a medida que é aumentada a densidade de portadores fotoinjetados, em concordância com os dados experimentais. Este deslocamento do pico para baixas energias é mostrado na Fig.(13), onde é representado por  $\Delta$ Ep. Este resultado é conhecido como efeito de redução da banda proibida,  $\Delta(\underline{k},K) = \varepsilon_{\underline{k},C} - |M(\underline{k})| - \varepsilon_{\underline{k},V}$ , ou para pequenos  $\underline{k}$ ,  $\Delta \approx \underline{E}_g - |M(\underline{k})| + \frac{\underline{k}^2}{2m_r}$ . No centro da zona calc<u>u</u> lamos  $\Delta \underline{E}_g = [\Delta(0,K) - \underline{E}_g]/\underline{E}_g = M(0)/\underline{E}_g \approx - 0.007K$ , quando usamos o resultado de Hedin<sup>(21)</sup> reduzido para o caso de CdS, como mostra a Fig.(14).

Em altas concentrações de eletrons fotoinjetados o desl<u>o</u> camento Burstein-Moss<sup>(13)</sup>, deslocamento para energias maiores do espectro, também contido na teoria, começa a ser competitivo com a redução da banda proibida, como pode ser visto na Fig.(13) na parte superior da curva de Ep.

É também observado um alargamento dos espectros na parte de baixas energias, nas mesmas condições anteriores. Na Fig.(15) tentamos uma comparação entre curvas teórica e experimental. Pode-se ver que o efeito do alargamento do espectro é bem maior na curva experimental e com forma diferente. O contorno exponencial da curva experimental não é então totalmente explicado pelo cálculo precedente. Esta dependência exponencial, denominada us<u>u</u> almente efeito de Urbach<sup>(23)</sup>, tem sido atribuida a vibrações da rede<sup>(24)</sup>. A inclinação do espectro I( $\omega$ ) nesta região de baixas energias é dada por

$$\frac{1}{E_0} = \frac{d \ln I(\omega)}{d\omega}$$

onde E<sub>o</sub> é um parâmetro em**piric**o com dimensões de energia. No item seguinte vamos introduzir em nossos cálculos a



Fig. 13



Fig. 14



Fig. 15

interação entre eletrons fotoinjetados e fonons tipo LO com o objetivo de explicar a discrepância do alargamento do espectro nas baixas energias entre resultados teórico e experimental e consequentemente possibilitarmos uma melhor concordância entre experiência e teoria.

#### III.2 - Interação Eletron-Fonon

Reconsideraremos o problema da recombinação radiativa em semicondutores em condições de alto nível de portadores fotoinje tados interagindo com modos LO. Como antes, suporemos os ele trons em condições de quase equilíbrio e na presença de uma concentração de fonons não equilibrados (fonons quentes), os quais serão caracterizados por uma distribuição de Bose com uma temperatura efetiva T<sup>\*</sup>. Estes fonons em distribuição não equilibrada surgem no mecanismo de interação dos portadores com a rede cristalina durante o processo de estabelecimento do regime de quase equilibrio. A hipótese básica do modelo de geração de fonons é que o portador energético, nas bandas permitidas, decai cedendo energia para a criação de fonons óticos (ver esquema da Fig.(16)). Cálculos de Ehrenreich<sup>(25)</sup> para AsGa, indicam que esse processo se da preferencialmente através da emissão de fonons óticos longitudinais (LO), pelo menos no intervalo de temperatura de 200 a 500<sup>0</sup>K da rede cristalina. Esse mecanismo nos fornece uma fonte intensa de fonons se a geração de portadores excitados for efi ciente, o que é exatamente o nosso caso. Se, ainda, o tempo de vi da dos fonons for suficientemente longo, esse processo pode re sultar em grande desvio da população dos fonons óticos, com respeito aos demais fonons, fato observado por Shah, Leite e Scott em As $Ga^{(26)}$ , e recentemente extendido a outros semicondutores $^{(27)}$ .

- 46 -





O efeito Urbach<sup>(23)</sup> em condições de equilibrio térmico foi recentemente estudado<sup>(24)</sup>. Readaptaremos aqui este estudo as condições experimentais.

O hamiltoniano total e agora

$$H = H_E + H_L + H_{ER} + H_{EL}$$
(35)

onde

$$H_{E} = \sum_{\underline{k},\alpha\sigma} \left[ \varepsilon_{\alpha}(\underline{k}) + \Sigma_{\alpha}(\underline{k}) - \mu_{\alpha} \right] \tilde{c}_{\alpha\underline{k}\sigma}^{+} \tilde{c}_{\alpha\underline{k}\sigma} \quad (36)$$

ē o hamiltoniano eletrônico com  $\alpha = c,v$  (bandas de condução e v<u>a</u> lência) e  $\Sigma_{\alpha}(\underline{k}) = M_{\alpha}(\underline{k})$  ē a correção de alta energia devido a interação Coulombiana entre portadores,  $H_{\underline{i}}$  ē o hamiltoniano de fonons LO e  $H_{\underline{ER}}$  ē o hamiltoniano de interação dos eletrons com fotons. Usaremos, como no trabalho da referência (24), hamiltoniano de interação do modelo de solução exata proposto por Puff e Whitfield<sup>(27)</sup>,

$$H_{EL} = -i\lambda^{1/2} \omega_{f} (a^{+} - a) \sum_{\substack{k,\alpha\sigma}} \tilde{c}^{+}_{\alpha \underline{k}\sigma} \tilde{c}_{\alpha \underline{k}\sigma}$$
(37)

0 espectro de fotoluminescência está definido pelas equações (6) e (7) , o hamiltoniano não perturbado é  $H_0 = H_E + H_L$  .

O operador V da equação (7) contêm agora as contribuições de todas as ordens da série de Born envolvendo o hamiltoniano de interação eletron-radiação e 22 + n vezes H<sub>EL</sub>, com <u>2</u> e <u>n</u> va riando de zero até infinito. A Fig. (17) mostra alguns diagramas típicos que contribuem ao operador V. Isto nos diz que o espectro de fotoluminescência na região de baixa energia resulta da supe<u>r</u> posição dos espectros de recombinação do par eletron-buraco com a produção simultânea de zero, um, dois, ..., n, ... fonons.

Como no calculo de III.l , 🤊 transformação



 $\tilde{c}_{\alpha \underline{k}}(t) \neq e^{-it\mu_{\alpha}} c_{\alpha \underline{k}}(t)$  ē introduzida de maneira a termos uma ūnica origem em energia, escolhemos no topo da banda de condução. Daqui para frente, o cálculo procede de forma completamente sim<u>i</u> lar ao já apresentado em III.1, exceto pela substituição da função densidade espectral combinada de eletrons e buracos G<sub>vc</sub> da equação (22) pela dada na referência (24), ísto é

$$G_{vc}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left[ e^{-\beta (E_v(\underline{k}) - \mu_h)} + 1 \right]^{-1} .$$

$$+ \left[ e^{\beta (\Omega + E_v(\underline{k}) - \mu_h)} + 1 \right]^{-1} . \delta(\Omega + E_v(\underline{k}) - \mu_h - E_c(\underline{k}) + \mu_h - \mu_$$

onde  $A_n = e^{-\frac{n}{2}\beta^*\omega} f e^{-x}I_n(x)$  com  $x = \lambda \operatorname{coth}_2^2\beta^*\omega_f$  e  $I_n$  sendo a função de Bessel modificada de ordem <u>n</u>.

Substituindo  $G_{vc}(\omega)$  e a energia renormalizadas  $E_{\alpha}(\underline{k})$  dos eletrons e buracos na expressão para I( $\omega$ ) ,

$$I(\omega) = \omega g(\omega) |g|^2 G_{vc}(\omega)$$

obtemos :

ţ

$$I(\omega) = \omega \cdot g(\omega) |g|^{2} e^{-x} \sum_{\underline{k}} \sum_{n=0}^{\overline{\Sigma}} e^{-\frac{\beta^{*} n \omega_{f}}{2}} I_{n}(x) \cdot \left[ e^{-\beta \left[ \overline{\epsilon}_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) - \mu_{h} \right]_{+} 1 \right]^{-1}} \cdot \left[ e^{\beta \left[ \overline{\Omega} + n \omega_{f} + \epsilon_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) - \mu_{h} \right]_{+} 1} + 1 \right]^{-1} \cdot \delta \left[ \Omega - \epsilon_{c}(\underline{k}) + \epsilon_{v}(\underline{k}) + \mu_{e} - \mu_{h} - M_{c}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) + n \omega_{f} \right]$$
(39)

O espectro da recombinação radiativa espresso pela equação (39) corresponde a situação esquematizada na Fig. (18). Ou seja , qualitativamente deve se esperar que em um diagrama de  $lnI(\omega)$  como função de  $\omega$ , como o da Fig. (19), a superposição de um pico cor -



Fig. 18



Fig. 19

responde a transição direta banda-banda com os diversos picos a<u>s</u> sociados a recombinações com emissão de um fonon, dois fonons , etc. Como está indicado na Fig. (19), a diferença de energia entre os picos é sempre igual a energia do fonon  $\omega_{f}$  e a intensid<u>a</u> de decresce sucessivamente com o aumento do número de fonons em<u>i</u> tidos.

Levando ao computador a expressão (39) para o cálculo de I( $\omega$ ) e utilizando condições idênticas àquelas usadas no item III.l quando considerávamos apenas a interação Coulombiana, obt<u>i</u> vemos os espectros mostrados na Fig. (20).

Neste calculo o unico dado novo alem daqueles valores n<u>u</u> mericos ja usados no item III.l e a freqüência do fonon LO para CdS cujo valor e 36 x l0<sup>-3</sup>eV e o coeficiente de acoplamento  $\lambda = 0,8$ .

Analisando a Fig. (20) notamos os dois efeitos já encontrados anteriormente, nos dados experimentais e no calculo do item III.1 . A redução da banda proibida e deslocamento do pico para baixas energias com o aumento do número de fotoeletrons injetados. Nosso desejo com a inclusão da interação eletron-fonon no calculo era justificar o alargamento dos espectros nas baixas energias nas mesmas condições de redução da banda, de maneira mais pronunciada, isto é, uma variação tal que pudéssemos compará-la com os dados experimentais. Isto de fato conseguimos, basta uma comparação das Figuras (12) e (20) para vermos que na figura (12) onde usamos somente a interação Coulombiana dos ele trons de condução o efeito não foi muito pronunciado. No entanto na Fig.(20), onde incluimos interação Coulombiana e interação eletron-fonon efeito é comparável ao experimental.

Na Fig. (21), finalmente, temos a comparação dos dados experimental e teórico. Este último vem do cálculo completo, is-



Fig. 20



to é, incluindo interação Coulombiana e interação eletron-fonon. A concordância dos dados é satisfatória, sobretudo o alargamento dos espectros na região de menor energia, que do ponto de vista quantitativo não deixa dúvidas. Esta comparação, com a experiência, foi feita atravõs do ajuste conveniente do parâmetro T\*,te<u>m</u> peratura efetiva para a distribuição não equilibrada de fonons.

A Fig.(22) mostra a dependência do alargamento dos espe<u>c</u> tros na região de baixa energia com a temperatura efetiva dos f<u>o</u> nons quentes. Para as variações do alargamento, usamos o parâmetro E<sub>0</sub>, jã definido anteriormente, com dimensões de energia. A curva encontrada na figura revela dois patamares, um em baixo v<u>a</u> lor de T<sup>\*</sup> ( aproximadamente 77<sup>o</sup>K) e o outro para altos valores de temperaturas efetivas. Um comportamento similar para E<sub>0</sub> con tra temperatura da rede foi observado para AsGa na referência (28). Convém relembrar neste ponto que as variações de E<sub>0</sub> e T<sup>\*</sup> são conseqüências da variação do número de fotoeletrons injeta dos no CdS.

Ainda com referência à Fig. (21) podemos dizer que a inclusão no cálculo, de efeitos de tempo de vida e uma mais apro priada dependência do potencial de interação com o vetor de onda do fonon, bem como do potencial de deformação, provavelmente reduzirá a angulosidade entre os espectros teóricos de emissão de um, dois, n fonons. Por outro lado a curva experimental não apr<u>e</u> senta a forma ondulada teórica, pois no laboratório o que se observa é uma média sobre todas emissões assistidas por fonons.

A dependência da posição do pico com a intensidade de e<u>x</u> citação é mostrada na Fig. (23). Aqui comparamos a redução da banda proibida e variação do pico, para os dois cálculos, isto é, usando somente interação Coulombiana e interação Coulombiana mais interação eletron-fonon. Para valores mais baixos de excitação as

- 56 -





posições dos picos não se alteram em relação aos dois cálculos . No entanto, para os valores mais altos de excitação há uma pequ<u>e</u> na variação. No cálculo com interação Coulombiana haviamos visto que para niveis mais alto de excitação o deslocamento Burstein-Noss<sup>(13)</sup> já se tornava competitivo com a redução da banda proib<u>i</u> da. Com a introdução da interação eletron-fonon nas mesmas cond<u>i</u> ções de excitação, o deslocamento Burstein-Moss<sup>(13)</sup> não chega a ultrapassar o desvio devido a excitação.

Como a eficiência de geração de portadores é praticamente constante no intervalo de excitação utilizado na experiência e ainda supondo-se que o tempo de vida dos portadores é também constante teremos que a densidade de portadores <u>n</u> é proporcio nal a intensidade I<sub>0</sub> do laser. Isto implica que K -  $I_0^{1/3}$ , e facilmente se calcula das figuras (6) e (23) que,

 $\frac{dE_{pico}}{d\log K} = 22 \times 10^{-3} \text{ eV}$ 

 $\frac{dE_{pico}}{d\log K} = 21 \times 10^{-3} eV$ 

cujos valores razoavelmente coincidem.

Em resumo, ao encerrar este Capítulo acreditamos termos e<u>x</u> plicado razoavelmente nossa experiência através das teorias desenvolvidas nos items III.1 e III.2. O deslocamento dos picos para as baixas energias, nos dois cálculos surge de maneira satisfatória . O alargamento dos espectros no lado de baixas energias , no prime<u>i</u> ro desenvolvimento aparece, mas em termos quantitativo são muito menores do que os experimentais. A interação eletron-fonon é então introduzida e a concordância com a experiência melhora. Acredita mos ainda termos deduzido uma expressão bem geral para o espectro de fotoluminescência em condições de alta densidade de portado res fotoinjetados, isto é, fora das condições de equilíbrio.

Nossa teoria possue apenas um parâmetro em aberto, seja a temperatura efetiva dos fonons, determinado por ajuste com os dados experimentais. Esta temperatura poderá ser determinada i<u>n</u> dependentemente, por exemplo, por meio de experimentos de espalhamentos Raman<sup>(29)</sup>. Não obstante não se dispõe atualmente de dados deste tipo para CdS.

#### III.3 - Conclusões

No item II.2 desta tese, falamos sobre nossos dados experimentais. Como foi dito, fizemos uma experiência pouco con vencional de fotoluminescência usando como fonte de excitação um laser de N<sub>2</sub> pulsado. O aspecto interessante da experiência foi o fato de utilizarmos uma taxa de excitação bastante alta.O laser de nitrogênio possue uma potência por pulso da ordem de  $10^5$  watts, o que nos proporcionou uma densidade máxima da ordem de  $10^{19}$  fotoeletrons/cm<sup>3</sup> injetados na banda de condução do cris tal. Atualmente, é de grande interesse tecnológico o estudo de propriedades de semicondutores quando excitados à altíssimos n<u>í</u> veis de injeção, haja visto o exemplo dos lasers de semicondut<u>o</u> res que so começam a funcionar a tais níveis de excitação.

Na experiência, constatamos dois efeitos : uma redução da banda proibida e um alargamento dos espectros na região de menor energia à medida que aumentamos a excitação. Nosso objetivo na parte teórica deste trabalho foi então tentar explicar o aparecimento destes dois fenômenos.

O espectro teórico de fotoluminescência extraido do ca<u>l</u> culo estando presente a interação Coulombiana entre portadores revelou os mesmos efeitos observados experimentalmente. O único

- 60 -

senão foi que o alargamento dos espectros experimentais eram mai<u>o</u> res do que os teóricos. O contorno exponencial das curvas experimentais, na região de menores energias, não eram então explicados pela interação Coulombiana. Esta dependência exponencial, denominada usualmente,efeito de Urbach<sup>(23)</sup> tem sido atribuída a vibra ções da rede. Um novo cálculo foi então, desenvolvido, agora intr<u>o</u> duzindo a interação dos eletrons de condução com fonons óticos t<u>i</u> po LO juntamente com a interação Coulombiana jã introduzida. O r<u>e</u> sultado foi uma concordância razoãvel entre espectros teóricos e experimentais.

Acreditamos termos encontrado expressões gerais para o cālculo de espectros de emissão em condições de altissimas densidades de portadores fotoinjetados, isto é, fora das condições de equilibrio, mas quando condições de quase-equilibrio são admissiveis.

```
APENDICE 1
// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
*IOCS(CARD, 1403PRINTER, KEYBOARD, TYPEWRITER, PLOTTER, DISK)
C**** PHOTOLUMINESCENCE IN CDS
      DO 80 I=1,2
      AI = I
      AR=0.096*(10.0**AI)
                                         1
      DO 70 J=1,40
      AJ=J
      AW=0.986+0.0005*(AJ-1.0)
      AK= (...92) AR______
      AK2=AK**2.0 \
      AK3=AK**3.0
      AF=0.011*AK2
      AD=0.007*AK
      A1=394.0*0.2*(AW-1.0-AF+AD)
      A2 = EXP(A1)
      A3=1.0/(1.0+A2)
      A4=394.0*0.8*(AW-1.0-AF+AD)
      A5=EXP(A4)
      A6 = 1.0/(1.0 + A5)
      A7=A3*A6
      A8=ABS(AW-1.0+AD)
      A9 = SQRT(A3)
      AL=AK3*(AW**3.0)*A9*A7
      WRITE (5,90) AK, AW, A3, A6, A7, A9, AL
90
      FORMAT(6F10.4,E16.4)
70
      CONTINUE
80
      CONTINUE
      CALL EXIT
      END
FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS
 IOCS
CORE REQUIREMENTS FOR
 COMMON
              0
                VARIABLES
                                 42
                                       PROGRAM
                                                     264
END OF COMPILATION
// XEQ
```

APENDICE 2

```
// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
*IOCS(CARD, 1403PRINTER, KEYBOARD, TYPEWRITER, PLOTTER, DISK)
C**** PHOTOLUMINESCENCE IN CDS
      AT=394.0
      DO 80 I=1,5
      AI = I
      AR≖AI
      DO 50 K=1,11
      GO TO (32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42),K
32
      ATA=200.3
      GO TO 43
33
      ATA=154.8
      GO TO 43
34
      ATA=130.85
      GO TO 43
35
      ATA=114.2
      GO TO 43
36
      ATA=101.0
      GO TO 43
37
      ATA=91.1
      GO TO 43
38
      ATA=77.3
      GO TO 43
39
      ATA=59.7
      GO TO 43
40
      ATA=38.2
      GO TO 43
41
      ATA=28.6
      GO TO 43
42
      ATA=22.7
43
      AXA=0.0071*ATA
      AEA=0.8/TANH(AXA)
      DO 70 J=1,40
      AJ = J
      AW=0.96+0.002*(AJ-1.0)
      AW3=AW**3.0
      AL=0.0
```

DO 60 N=1,4 AN=N AW0=0.0142\*(AN-1.0) AK=1.92/AR AK2=AK\*\*2.0 AF=0.011\*AK2 AD=0.007\*AK ART=AW-1.0+AD+AWO IF(ART)60,60,20 20 A1=0.2\*AT\*(ART-AF) A2=EXP(A1)A3=1.0/(1.0+A2)A4=0.8\*AT\*(ART-AF-1.025\*AWO) A5 = EXP(A4)A6=1.0/(1.0+A5) A7=A3\*A6 ,A9=SQRT(ART) A10=EXP((-ATA\*AWO)/2.0) GO TO (21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31),K 21 GO TO (11,12,13,14),N 11 A11=0.493 12 A11=0.202 13 A11=0.044 14 A11=0.0065 22 GO TO (15,16,17,18),N 15 A11=0.466 16 A11=0.208 17 A11=0.050 18 A11=0.008 23 GO TO (111,112,113,114),N 111 A11=0.441 112 A11=0.212 113 A11=0.056 114 A11=0.009 24 GO TO (211,212,213,214),N 211 A11=0.420 212 A11=0.215 213 A11=0.061 214 A11=0.012 25 GO TO (311,312,313,314),N

- 64 -

311 A11=0.400 312 A11=0.217 313 A11=0.066 314 A11=0.014 26 GO TO (411,412,413,414),N 411 A11=0.383 412 A11=0.218 413 A11=0.071 414 A11=0.016 27 GO TO (511,512,513,514),N 511 A11=0.353 512 A11=0.219 513 A11=0.080 514 A11=0.020 28 GO TO (611,612,613,614),N 611 A11=0.308 612 A11=0.215 613 A11=0.093 614 A11=0.029 29 GO TO (711,712,713,714),N 711 A11=0.243 712 A11=0.197 713 A11=0.113 714 A11=0.048 30 GO TO (811,812,813,814),N 811 A11=0.207 812 A11=0.179 813 A11=0.115 814 A11=0.061 31 GO TO (911,912,913,914),N 911 A11\*0.183 912 A11=0.164 913 A11=0.118 914 A11=0.069 ALN=AW3\*A9\*A7\*A10\*A11 AL=AL+ALN 60 CONTINUE ALAL=ALOG(AL)

1

WRITE (5,90) AR, AK, ATA, AEA, AW, AL, ALAL FORMAT (5F10.4,2E16.4) 90 70 CONTINUE 50 CONTINUE CONTINUE 80 CALL EXIT END FEATURES SUPPORTED ONE WORD INTEGERS IOCS CORE REQUIREMENTS FOR COMMON O VARIABLES 66 PROGRAM 816 END OF COMPILATION // XEQ

### INDICE DE FIGURAS

FIG.1 -	Esquema de bandas qualitativo de um semicondutor	
	altamente dopado	13
FIG.2 -	Arranjo experimental de uma experiência de foto-	
	luminescência	15
FIG.3 -	"Dewar" tipo dedo frio	17
FIG.4 -	Conjunto de espectros de fotoluminescência de CdS	
	ã 77ºK com variação da intensidade do laser desde	
	um valor māximo I <sub>o</sub> atē 0,0016 I <sub>o</sub>	19
FIG.5 -	Conjunto de espectros de fotoluminescência de CdS	
	ã 300°K com variação da intensidade do laser des-	
	de um valor māximo I <sub>o</sub> atē 0,03 I <sub>o</sub>	21
FIG.6 -	Dependência da posição do pico de fotoluminescên-	
	cia com a intensidade de excitação para várias tem	
	peraturas	22
	•	
FIG.7 -	Conjunto de espectros de fotoluminescência (lado	
	de altas energias) à 77 <sup>0</sup> K com variação da inten-	
	sidade do laser desde um valor máximo I <sub>o</sub> até	
	0,026 I	24
FIG.8 +	Análise comparativa dos dados de CdS (eletrons	
	quentes) com aquela de AsGa da ref.(14)	27
FIG.9 -	Razão percentual da temperatura de eletrons quen	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	tes em função da temperatura da rede	28
FIG.10-	Esquema de bandas renormalizadas para CdS	39
FIC 11-	Forma do openador de ronormalização de energia	
110.11-	considerado como um potencial no encreo endia	
	CONSILIERADO COMO UM POLENCIAL NO ESPAÇO OPUIN <u>a</u>	40
	<b>F</b> 10	40
FIG.12-	Conjunto de espectros teóricos da fotolumines-	
	cência de CdS considerada apenas a interação	
	Coulombiana dos eletrons de condução	41

ł

FIG.13-	Dependência da posição do pico dos espectros teóricos com a intensidade de excitação
FIG.14-	Dependência de M(O)/E <sub>g</sub> com intensidade de excitação
FIG.15-	Comparação entre um espectro teórico e um experimental
FIG.16-	Esquema do eletron excitado na banda de condução
FIG.17-	Alguns diagramas típicos que contribuem ao operador V quando da introdução da intera- ção eletron-fonon
FIG.18-	Representação qualitativa do esquema de ba <u>n</u> das mostrando a recombinação radiativa com emissão de n fonons, n=0,1,2,51
FIG.19-	Espectro teórico qualitativo esperado a pa <u>r</u> tir da figura (18)52
FIG.20-	Conjunto de espectros teóricos da fotolumi- nescência de CdS, consideradas as interações Coulombiana e eletron-fonon
FIG.21-	Comparação dos espectros teóricos e experime <u>n</u> tais da fotoluminescência de CdS
FIG.22-	Dependência do parâmetro empirico E <sub>o</sub> com a te <u>m</u> peratura efetiva de fonons quentes
FIG.23-	Dependência da posição do pico dos espectros teóricos com a intensidade de excitação. Os círculos representam o resultado quando ape- nas a interação Coulombiana é levada em con- ta. As cruzes representam o resultado quando as duas interações, Coulombiana e eletron - fonon, são levadas em conta

.

•

#### BIBLIOGRAFIA

- 1. W. van Roosbroeck and W. Schockley, Phys. Rev. <u>94</u>, 1558 (1954).
- 2. Gordon Lasher and Frank Steen, Phys. Rev. <u>133</u>, 2A, 553 (1964).
  - 3. C.J. Hwang (comunicação particular); J.C. Sarace, R.H. Kaiser, J.M. Whelan and R.C.C. Leite, Phys. Rev. <u>137</u>, 2A, (1965); R.C.C. Leite, Phys. Rev. <u>157</u>, 672 (1967).
- 4. P.A. Wolff, Phys. Rev. <u>126</u>, 405 (1962).
- / 5. C.J. Hwang, J. Appl. Phys. <u>41</u>, 2668 (1970) e referências citadas.
- /6. N. Jannuzzi, E.A. Meneses and R.C.C. Leite, Solid State Comm. 10, 517 (1962).
- $\sqrt{7.}$  V.L. Bonch-Bruevich and R. Rozman, Soviet Physics Solid State <u>6</u>, 2016 (1965).
- 8. Evan O. Kane, Phys. Rev. <u>131</u>, 79 (1963).
- 9. V.L. Bonch-Bruevich, "Physics of III-V Compounds". R.K. Willardson and A.C. Beer, Eds. (Academic Press, New York, 1966). Vol. I, p. 301 et seq.
- 710. V.M. Asnin and A.A. Rogachev, Fizika Tuerdogo Tela, vol.5 nº 6, pp. 1730-1732 (1963).
- 11. N.G. Basov and all, Soviet Physics Doklady 11, 522 (1966).
- / 12. B.I. Halperin and M. Lax, Phys. Rev. <u>148</u>, 722 (1966).
  - /13. Elias Burstein, Phys. Rev. <u>93</u>, 632 (1954); T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. (London) 376, (1954).
    - 14. Jagdeep Shah and R.C.C. Leite, Phys. Rev. Letters, 22, 1304 (1969).
    - 15. L.S. Blakemore, "Semiconductor Statistics" (Pergamon Press, New York, 1962) p.184 et seq.  $\swarrow$

- 16. C. Kittel, "Quantum Theory of Solids" (John Willy & Sons Inc., New York, 1967).
- /17. L. van Hove, Phys. Rev. <u>95</u>, 249 (1954).
  - 18. S.V. Tyablikov, "Methods in the Quantum Theory of Magnetism" (Plenum Press, New York, 1967) p.290 et seq.
  - 19. D.N. Zubarev, Soviet Physics Uspekhi 3, 320 (1960). K
  - 20. D. Pines, "The Hany-Body Problem" (W.A. Benjamin Inc., New York, 1961).
- 21. L. Hedin, Phys. Rev. <u>139</u>, A796 (1965).
  - 22. J.C. Slater, Phys. Rev. <u>31</u>, 385 (1951).
- 13. F. Urbach, Phys. Rev. <u>92</u>, 1324 (1953).
  - 24. B. Bosachi and J.E. Robinson, Solid State Comm. 10, 797 (1972).
  - 25. H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids, 2, 131 (1957).
  - 26. Jagdeep Shah, R.C.C. Leite and J.F. Scott, Solid State Comm., <u>8</u>, 1089 (1970).
- 27. J.C.V. Mattos and R.C.C. Leite, Solid State Comm., <u>12</u>, 465 (1973).
  - 28. R. Puff and G.D. Whitfield, "Polarons and Excitons". C.G. Kuper and G.D. Whitfield. Eds. (Plenum Press, 1963) p.184 et seq.
  - 29. Reiko S. Turtelli and R.C.C. Leite, Phys. Rev. Letters (in press).
  - 30. J.C.V. Mattos Tese de Doutoramento, UNICAMP Campinas -SP (1973).