EFEITO DE MUITOS CORPOS NO ESPECTRO DE EMISSÃO RADIATIVA DE SULFETO DE CÁDMIO (CdS) ELIERMES ARRAES MENESES

ORIENTADOR

Prof.Dr. Rogério César de Cerqueira Leite

Tese apresentada ao Instituto de Fisica "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.

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

AGRADECIMENTOS

A Rogērio Cēzar de Cerqueira Leite pela sua orientação ao presente trabalho, o meu agradecimento especial e o meu reconhecimento 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 atmos<u>fe</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> sivel.

A Sandra Ferreira pelo trabalho de datilografía; a Gi<u>l</u> berto Feriani e Paulo Cesar 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 Cadmio (CdS) em condições de forte excitação. Mostramos pela pri meira vez as discrepâncias que surgem quando comparado com os es pectros convencionais, isto e, deslocamento do pico para 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 gião 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 tambem contribuição para este efeito da interação entre eletrons fonons LO não equilibrados.

I N D I C E

CAPITULO	I -	INTRODUÇÃO 7	
	1.1-	Introdução	
	1.2-	Semicondutores Altamente Dopados 9	
CAPITULO	11 -	PARTE EXPERIMENTAL	4
	11.1-	Equipamento	4
•	II.2-	Resultados Experimentais	8
	11.3-	Considerações Sobre os Resultados Experi-	
		mentais 2	0
~	11.4-	Eletrons Quentes 2	3
CAPITULO	III -	TEORIA 29	9
	111.1-	Interação Coulombiana	9
		Interação Eletron-Fonon	
		·Conclusões · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-
APĒNDICES	5		
	A.1 -	Programa do Calculo do Espectro de Foto-	
		luminescência incluindo interação Coulo <u>m</u>	
		biana 62	2
	A.2 -	Programa do Cálculo do Espectro de Foto-	
		luminescēncia incluindo interação Coulo <u>m</u>	
		biana e interação eletron-fonon 63	3
INDICE DE	E FIGUI	RAS	7
BIBLIOGRA	AFIA .		9

CAPÍTULO I - 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 e total ou parcialmente emitida como radiação eletromagnetica.

A razão de radiação \underline{R} é dada por $R=N_a N_b P_{ab}$, onde Na é a densidade de portadores no estado de energia mais alta, N_b é a densidade de estados vazios com energia mais baixa e P_{ab} é a probabilidade de transição radiativa de \underline{a} para \underline{b} . Para haver emissão é preciso que o sistema não esteja em equilíbrio. O processo de emissão de luz é geralmente chamado Luminescência.

Van Roosbroeck e Shockley (1) usaram o principio do ba lanceamento detalhado para encontrar uma relação entre o coefi ciente de absorção a 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 calculos feitos usando-se a relação de Roosbroeck Shockley⁽¹⁾ 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 e 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 principio 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 sistema não em equilibrio.

A recombinação \underline{R} por unidade de volume e por unidade de energia $\tilde{\mathbf{e}}$, conforme mostraram Roosbroeck-Shockley $^{(1)}$

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

onde, n \tilde{e} o \tilde{i} ndice de refração e C a velocidade da luz. O coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$, \tilde{e} usualmente conhecido experimental - mente, de modo que a expressão (1) pode ser calculada e num in tervalo de energia previa 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⁽²⁾,

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

onde, n e o indice de refração, h e a constante de Planck, C e a velocidade da luz, k e a constante de Boltzmann, T e a temperatura e $\Delta\mu_f$ e a separação entre os quase níveis de Fermi para eletron e buraco. Esta expressão e mais geral que aquela de Roosbroeck-Shockley (1), uma vez que esta so e valida para as condições de balanceamento detalhado. Da equação de LS pode-se facilmente chegar a relação de RS, bastando para isto impor a condição de equilibrio $\Delta\mu_f=0$.

Diversos autores $^{(3)}$ 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 e 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 expressões estamos automaticamente introduzindo o acoplamento ele-

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 e esta a origem da discrepânciados coeficientes de absorção experimental em relação aquele obti
do pela aproximação de bandas parabólicas sem interações eletroneletron e eletron-fonon.

I.2 - Semicondutores altamente dopados

De acordo com Wolff⁽⁴⁾, 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^(5,6,7).

Faremos a seguir comentários das teorias e dados experimentais que nos pareceram importantes a respeito de semicondutores altamente dopados.

No limite em que o parâmetro r_s, raio de blindagem, que caracteriza a intensidade da interação eletron-eletron ou eletron-impureza é bem menor que l, a teoria de perturbação pode ser usada para o estudo de certas propriedades de semicondutores degenerados. Wolff (4) 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 blindagem dos campos de impurezas e que produz um abaixamento da banda 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 -

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

Kane (8) 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 fator multiplicativo (m*)^{3/2}. As aproximações envolvidas no modelo Thomas-Fermi são todas válidas no limite de alta densidade, exceto aquela envolvida no tratamento da energia cinética de localização, que requer (na_o*3)^{1/2}>>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 e V.L. Bonch-Bruevich (9), 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 nível de Fermi. Daí, na mesma referência, Bonch-Bruevich reexamina o problema usando a aproximação semi-clássica.

No que se refere \tilde{a} medidas experimentais, vamos inicia \underline{l} mente citar o trabalho de V.L. Bonch-Bruevich e R. Rozman, $\binom{7}{em}$

que se deduz uma expressão para redução da banda proibida

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

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 mínimo. z é o número de mínimos , $\gamma = m_t/m_{\chi} < 1$, ε é a constante dielétrica, e é a carga eletronica. Para Germanio, $\varepsilon = 16$, $m_{\chi} = 1,6m_{_{\rm O}}$, $m_{_{\rm T}} = 0,082m_{_{\rm O}}$, z = 4 e $n = 4 \times 10^{19}$ cm⁻¹ temos $\Delta E = -0,06$ eV. Este resultado está em concordancia com os experimentais encontrados por Pancove (27).

V.M. Agnin e A.A. Rogachev (10) 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 valor extraído da equação , $\Delta E \simeq -0.8 \, \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon}$ onde <u>n</u> ē a concentração de impurezas, e ē a carga eletrônica e <u>e</u> ē constante dielétrica do material.

Basov e colaboradores $^{(11)}$ comparam o valor medido da redução da banda proibida do AsGa com o valor extraído da expres - são

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

nas mesmas condições da experiência. E_g é a energia da banda projecto bida não reduzida, r_o é a constante da rede, e é a carga eletro nica, ϵ_o é a constante dielétrica, r_s é o raio de blindagem e n é a concentração de impurezas. Para AsGa consideram $m_e = 0.06m$, $m_h = 0.44m$, $\epsilon = 11.5$, $r_o = 5.6$ Å, $T = 300^{\circ}$ K e n = 10^{18} cm⁻³ 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

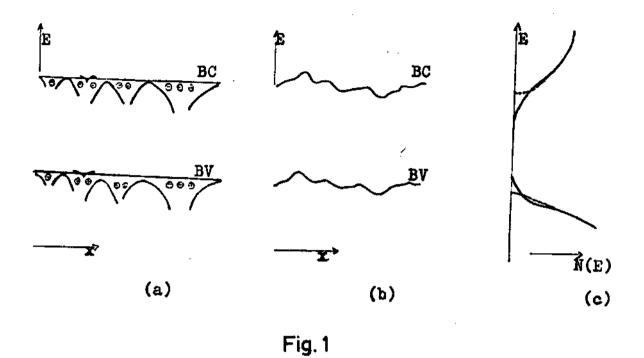
redução da banda proibida. Não temos uma opinião formada a respeito deste trabalho, pois a formula que dã a redução da banda proibida e de difícil interpretação.

Finalmente, Hwang⁽³⁾ usando dados experimentais para o coeficiente de absorção e partindo da expressão que dã a taxa de emissão radiativa deduzida por Lasher e Stern⁽⁴⁾ calculou a redução da banda proibida para AsGa. A energia da banda proibida decresce de 1,36eV na concentração de 2.10¹⁷cm⁻³ para 1,25eV na concentração de 6,5.10¹⁸cm⁻³. É ainda apresentada uma comparação da variação da cauda da banda de valência com a concentração de impurezas. Os pontos teóricos são encontrados através da teoria de Halperin e Lax⁽¹²⁾ e os experimentais são tomados de varios autores.

Por outro lado, todos os resultados de que temos notícias visam quase que exclusivamente o efeito da redução da banda proibida, isto e, 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. Convem 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(1).

As figuras (1-a), (1-b) e (1-c) são diagramas que mos 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 ex pressão



onde \mathbf{E}_{0} $\mathbf{\bar{e}}$ um parametro empirico que depende da concentração de impurezas.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

Introdução

O estudo sistemático experimental desenvolvido no presente trabalho utilizou um sistema básico/para fotoluminescên - cia. Um arranjo deste tipo é apresentado na Fig.(2),o qual passa remos a descrever.

II.1 - Equipamento

Laser de Nitrogênio Pulsado

Este laser funciona na região do ultravioleta, quando o gas usado e nitrogênio e na região do verde quando o gas e 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 saída 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

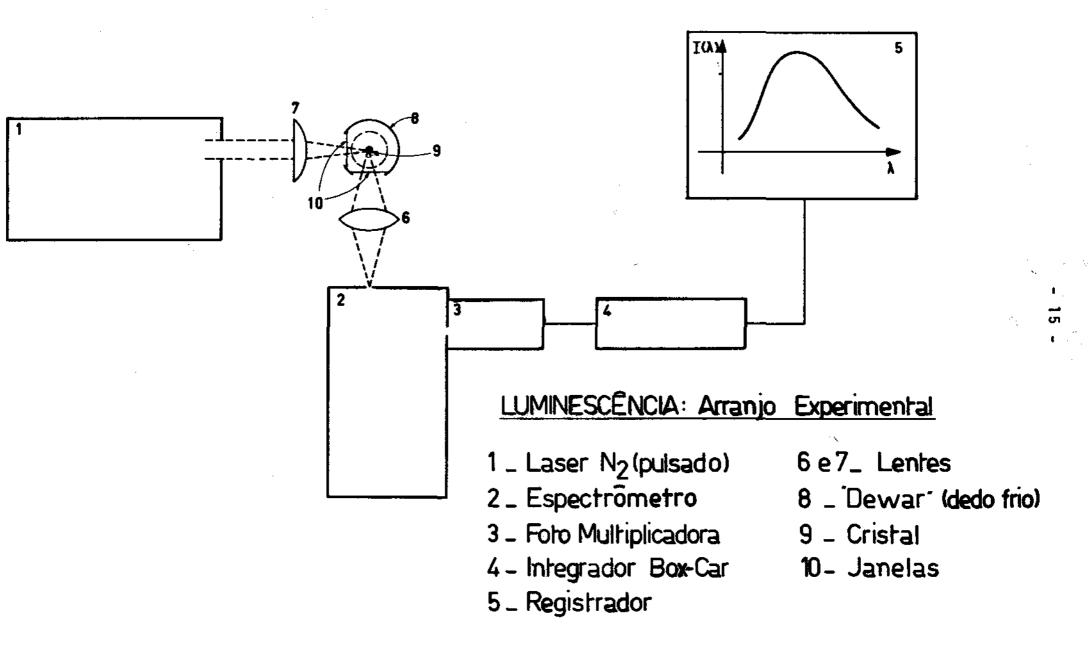


Fig. 2

Resolução : 0,2 $\overset{\circ}{A}$ em 1 $\overset{\circ}{=}$ ordem, com rede de 1180 linhas por mm; 0,4 $\overset{\circ}{A}$ em 1 $\overset{\circ}{=}$ ordem, com rede de 590 linhas por mm.

Fotomultiplicadora

Utilizamos a fotomultiplicadora tipo EMI 9558B com fotocatodo S-20. O tubo foi montado em um dispositivo que permitia resfriã-lo, possibilitando obtermos uma queda razoavel do ruido natural da fotomultiplicadora.

Integrador "Box-Car"

Modelo: 160 Princeton Applied Research

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

Com este aparelho, obtem-se uma grande relação sinal-ruido, 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.

"<u>Dewar</u>" <u>Tipo Dedo Frio</u>

Com este dispositivo foi facil efetuarmos medidas de fotoluminescência variando a temperatura do cristal. O intervalo de variação compreendeu desde a temperatura do nitrogênio líquido (77°K) até 400°K. A figura(3)dã detalhes deste resfriador.

Registrador

Usamos o modelo 71008 da Hewlett-Packard com quatro $p\underline{e}$ nas, as quais foram utilizadas para o levantamento do espectro ,

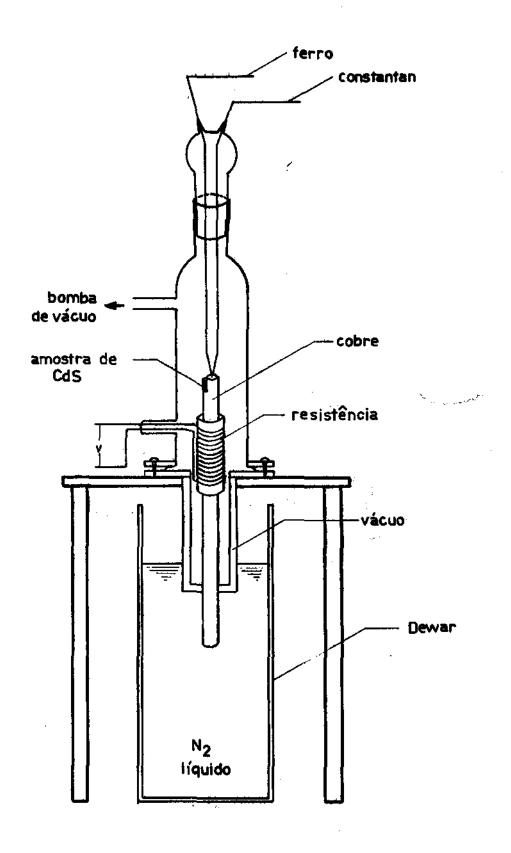


Fig. 3

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

Acessorios do Equipamento Experimental

Em uma experiência de otica alem do equipamento eletronico, e necessario o uso das componentes oticas propriamente ditas. Estas componentes, na maioria dos casos são lentes, filtros e espelhos. No nosso caso, usamos janelas e lentes de quartzo para minimizar a absorção no ultravioleta.

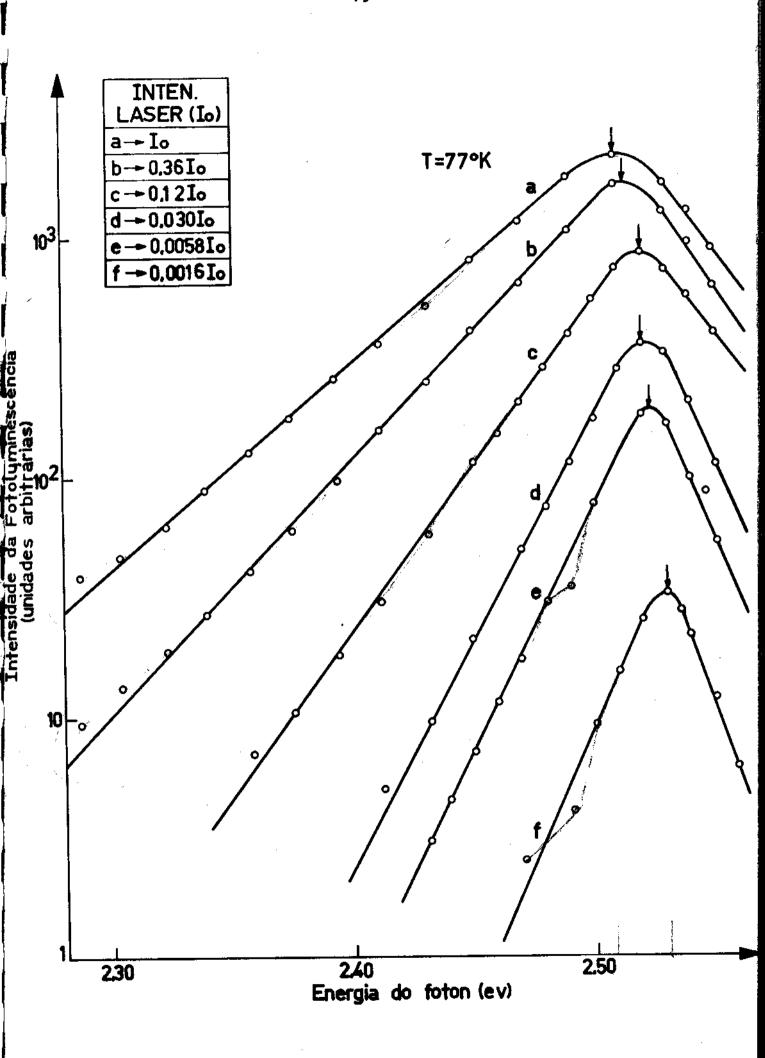
A detecção da luz emitida pelo cristal feita a 90° com o feixe do laser não e a melhor. O ideal e coletar a luz num ângulo intermediário entre a incidência do laser e a saída deste. A vantagem deste último metodo e que coletamos o máximo de luz emitida evitando o feixe refletido do laser. Nas nossas 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). Este cristal tem estrutura hexagonal e banda proibida definida pela diferença dos niveis Γ_7 e Γ_9 .

A baixas temperaturas o espectro típico de emissão de CdS, não intencionalmente dopado, envolve transições em que impurezas 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 intervalo de 77°K à temperatura ambiente (300°K).

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



Eig /

ra diferentes intensidades de excitação. Estas medidas foram fe<u>i</u> tas ā 77°K. Um outro conjunto de resultados, nas mesmas condicões de intensidade ā temperatura de 300°K e 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°K, 273°K e 300°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 $I(h\nu)$ α exp $\frac{h\nu}{E_0}$, onde $I(h\nu)$ é a intensidade de emissão do espectro como função de energia $(h\nu)$, E_0 serã uma grandeza empirica que nos darã o efeito 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" (13). 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 - lioss" (13).

Na figura (6) podemos ver claramente que o deslocamento

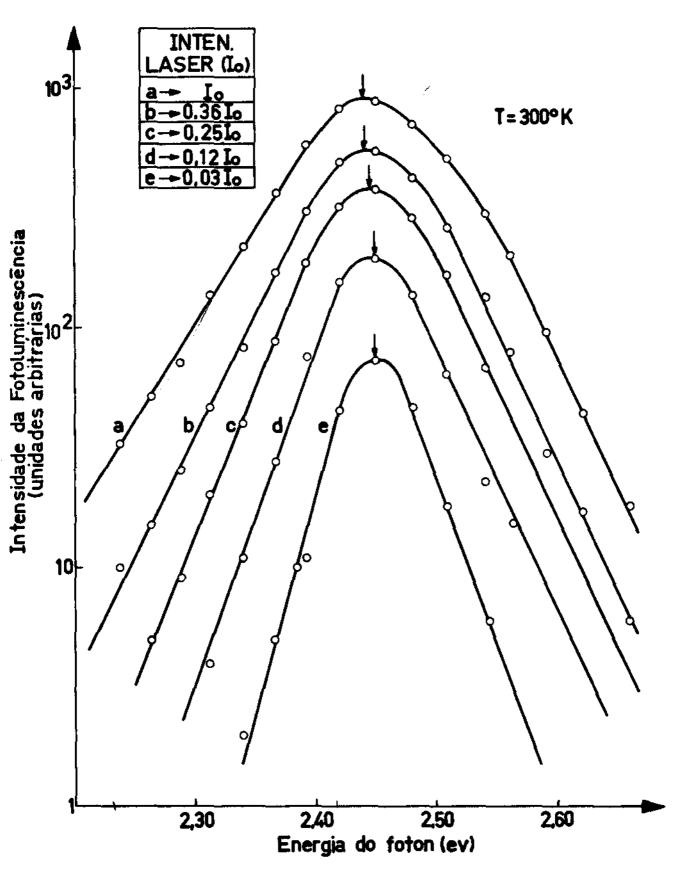


Fig. 5

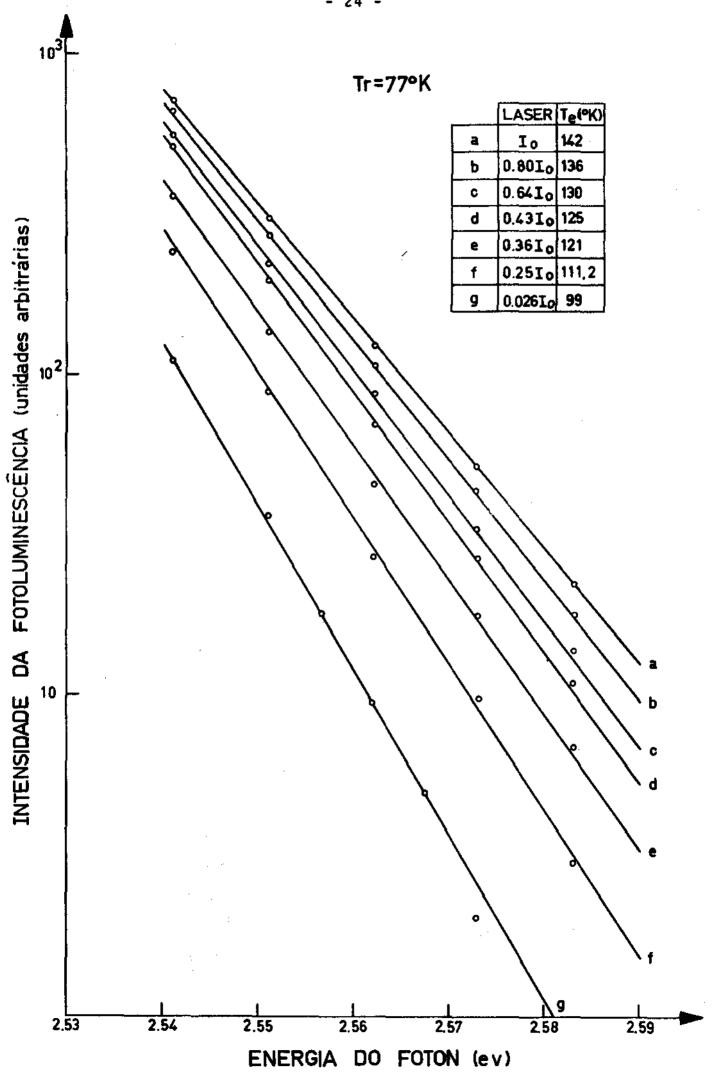
Fig. 6

do pico com a intensidade de excitação e independente da tempera 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 trabalho que estes efeitos estão intimamente ligados e sua origem e 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, e a principal 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 eletron-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 ã medida que aumentamos a intensidade do laser. Para uma análise mais cuidadosa deste efei to escolhemos uma série de dados experimentais adicionais cuja geometria nos permite visualizar o fenômeno de maneira mais clara. Nestas medidas temos sete variações de intensidade de excitação, quando a amostra era imersa em nitrogênio líquido, portan to, 77°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



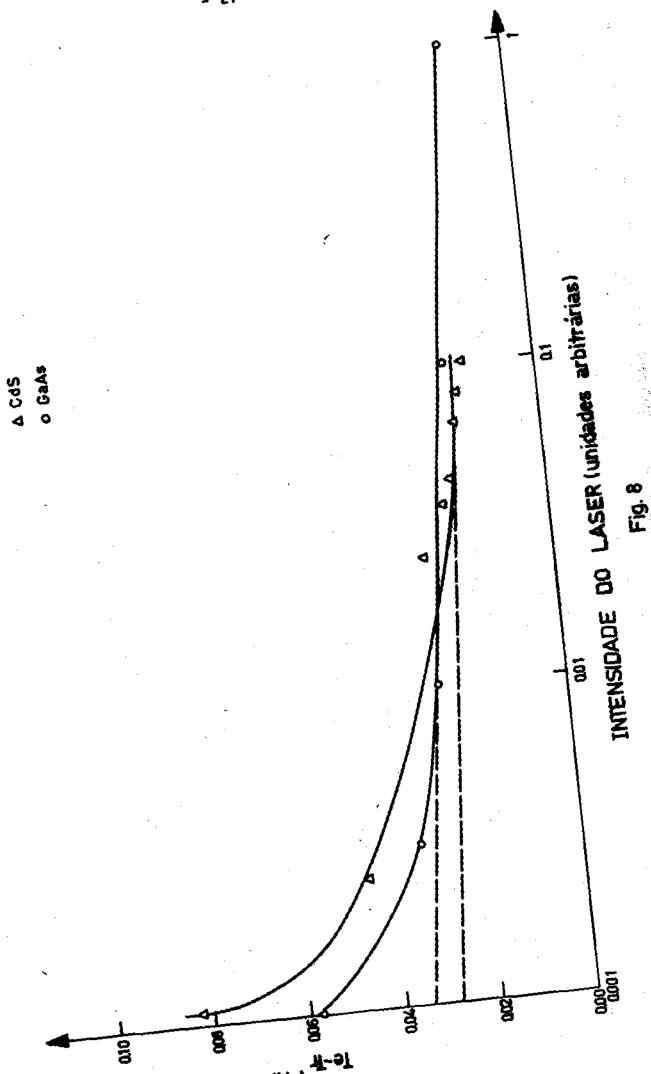
do alargamento com a intensidade de excitação. Para todas as intensidades usadas,o lado de alta energia pode ser caracterizado por uma bem definida temperatura T_e que aumenta com a potência do laser. O mesmo tipo de comportamento foi visto não só quando a amostra estava \tilde{a} 77 $^{\rm O}$ K mas para temperaturas maiores até 400 $^{\rm O}$ K. A temperatura efetiva T_e \tilde{e} maior do que a temperatura em que foi realizada experiência, temperatura da rede T_r , mesmo para o caso de mais baixa intensidade de excitação.

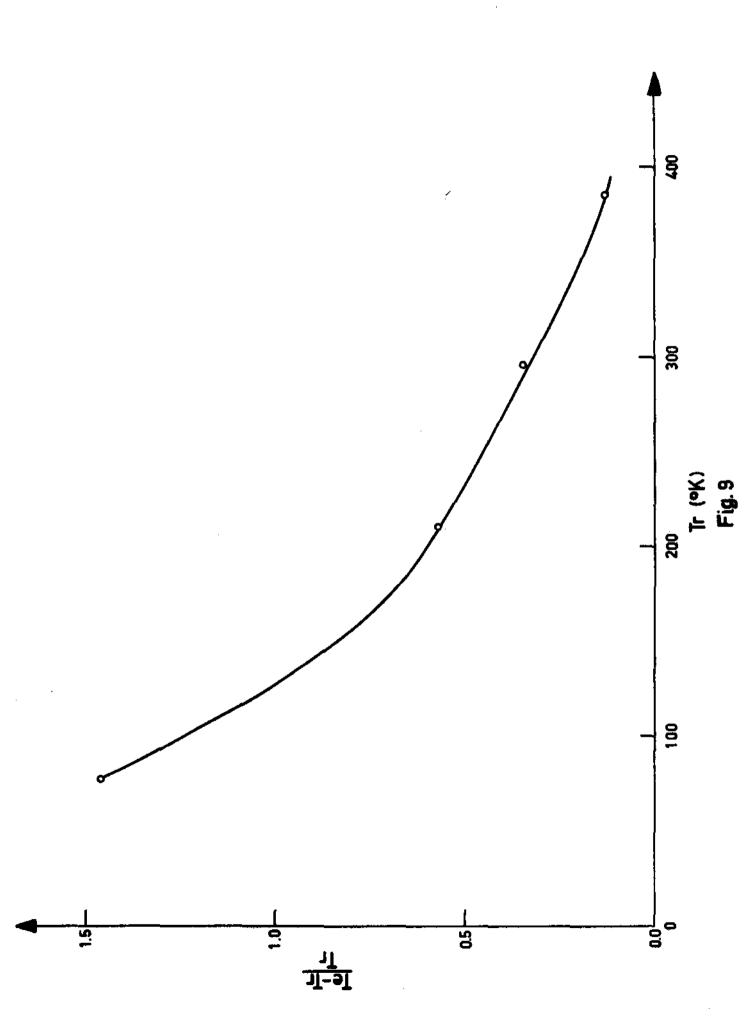
O que ocorre neste lado do espectro é que temos recombinação radiativa de portadores quentes fotoexcitados, isto é, por tadores com uma temperatura T_e maior do que a da rede T_r. Os eletrons fotoexcitados na banda de condução normalmente intera gem com a rede a fim de poderem se recombinar com seus respectivos buracos, no entanto nas condições pouco convencionais da nos sa experiência um grande número destes eletrons não conseguem esta interação. A tendência, então, é aumentar o número de colisões entre si provocando um aumento de temperatura e uma distribuição estatística, caracterizada por uma temperatura efetiva de eletrons quentes, ou seja, uma distribuição não equilibrada de eletrons.

Recentemente foi observado (14) recombinação radiativa de portadores quentes fotoexcitados em AsGa ã 2ºK. Os resulta dos mostram que os portadores quentes possuem uma temperatura efetiva o que implica numa distribuição Maxwelliana. Esta temperatura aumenta com a intensidade de excitação. Um relacionamen to empirico entre esta temperatura efetiva e a potência transmitida dos portadores quentes para a rede estã quantitativamente de acordo com as previsões teóricas para o espalhamento de portadores por fonons óticos polar .

A figura (8) da a temperatura T_e do sistema de eletrons quentes como função da intensidade do fluxo F de fotons incidentes. Para comparação os resultados para AsGa são também incluidos. 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 explicados por emissão de fonons óticos polar, conforme o modelo proposto na referência (4) para o caso do AsGa em baixas temperaturas.

Graficos similares aos das figuras (7) e (8) foram obtidos para temperaturas da rede no intervalo de $77^{\rm O}$ K até $400^{\rm O}$ K. A medida que a temperatura da rede aumenta, a diferença $T_{\rm e}$ - $T_{\rm r}$ 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 colisões entre eles quando a temperatura da rede cresce. Tal proces so talvez seja o espalhamento direto de fonons acústicos.





CAPITULO III - TEORIA

Introdução

Em semicondutores altamente dopados os estados eletrônide um cristal são modificados devido a: (a) interação portador-portador 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 (5). O mesmo foi observado por nos no caso de grande densida de de portadores fotoinjetados (6). Desde que neste último caso a interação impureza-portador não está presente, os efeitos observados devem resultar da interação Coulombiana entre portadores, como proposto por Bonch-Bruevich e Rozman (7).

III.1 - Interação Coulombiana

Vamos apresentar os resultantes dos cálculos 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 μ_e e μ_h (15), e que podem ser discutidas na aproximação da massa efetiva.

O hamiltoniano e então :

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

onde

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

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

Assim toda a usual teoria das transições õticas ficam formalmente vālida 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 $\binom{16}{16}$ resulta para o caso de uma banda parabólica $M_{\rm C}^{\rm HF}(0) \sim {\rm e}^2 k_{\rm F}/\pi\varepsilon$. Se $\varepsilon=10$ e para uma concentração da ordem de $10^{18} {\rm cm}^{-3}$, obtemos $|{\rm M}_{\rm C}^{\rm HF}(0)| \sim 30 {\rm meV}$.

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 media devido a geração de plasmons e redistribuição de momento no sistema de eletrons. Não obstante este efeito so deve ser competitivo com outros mecanismos de relaxação à concentrações altas de foto-eletrons. No cal culo apresentado não incluiremos termos de relaxação.

A potência Ι(ω) da radiação emitida é dada por

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

onde $\gamma_{\mbox{esp}}(\omega)$ e a taxa de emissão espontânea de fotons por unidade de volume em um ângulo sólido d Ω e no intervalo de frequência d ω . Neste trabalho iremos sempre considerar $\pi=1$.

Em temperaturas finitas a regra de ouro toma a for-

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

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

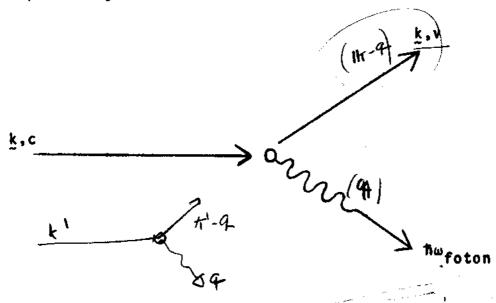
$$V(t) = \sum_{kq} g(\underline{k},\underline{q}) \tilde{v}_{\underline{k}-\underline{q}}^{+}(t) \tilde{c}_{\underline{k}}(t)$$
 (8)

com

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

Nas equações (8) e (9) A \tilde{e} o vetor potencial semiclāssico 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) e des - crito pelo diagrama



substituindo (8) em (7) temos

$$Y_{esp}(\omega) = \sum_{\underline{k}\underline{k}'q} g^{*}(\underline{k}',\underline{q}) g(\underline{k},\underline{q}) \int_{\underline{k}'-\underline{q}}^{\underline{t}} dt e^{i\omega t} .$$

$$\cdot (\overline{c}_{\underline{k}'}^{+}(0)), \overline{c}_{\underline{k}}(t) (\overline{v}_{\underline{k}'-\underline{q}}(0)) \overline{v}_{\underline{k}'-\underline{q}}^{+}(t) > (10)$$

Usando, agora, a transformação $\tilde{c}(t) + e^{-it\mu}e c(t)$

 $e^{\tilde{v}^+(t)} + e^{it\mu}h^-v^+(t)$ no sentido de termos a mesma origem de

energia, tem-se

$$\gamma_{\text{esp}}(\omega) = \sum_{k,k',q} g^{*}(k',q)g(k,q) \int_{\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-it\mu} e^{it\mu} \langle c_{k'}^{\dagger}(0), c_{k'}(t) \rangle$$

$$\cdot \langle v_{\underline{k}'-\underline{q}'}(0) | v_{\underline{k}-\underline{q}}^{\dagger}(t) \rangle = \sum_{\underline{k}\underline{k}'q} g^{\star}(\underline{k}'\underline{q})g(\underline{k},\underline{q}) \int_{\infty}^{\infty} dt \ e^{it(\omega - \mu_e + \mu_h)} .$$

$$< v_{\underline{k}'-\underline{q}}(0)v_{\underline{k}-\underline{q}}^{\dagger}(t)>$$
 (11)

chamando $\Omega = \omega - \mu_e + \mu_h$, temos

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

Desprezando g , momento do fot**o**n, e negligenciando a dependência de k no elemento de matriz g(k,g) e ainda conside**rando**,

$$\frac{\Sigma}{q} + \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \qquad com \qquad q = \frac{\omega}{C}$$

$$dq = \frac{d\omega}{C}$$

$$\sum_{q} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q = \frac{V}{(2\pi)^3} \int q^2 dq d\Omega$$

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

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

 $\frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{\omega^2}{c^2} \frac{d\omega}{c} d\Omega \to \frac{v}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} \quad \text{o que nada mais $\tilde{\mathbf{e}}$ do que a densida} \\ \text{de de estados de fotons com momento q} = \frac{\omega}{C} \,,$

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

finalmente podemos escrever,

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

onde G_{VC} e a função densidade espectral combinada para eletrons e buracos com,

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

Para se encontrar explicitamente $G_{VC}(\omega)$ faremos uso do método de funções de Green para temperaturas finitas (19). O método das fun - ções de Green permite tratar de forma conveniente processos em cristais como o presentemente considerado.

Nesta secção adaptaremos os procedimentos delineados por Zubarev⁽¹⁹⁾ para o hamiltoniano (4). Como consequência das hipóteses formuladas, estamos em condições de usar estes metodos desen volvidos para o estudo de perturbações sobre sistemas em equilibrio em nosso caso de condições de quase-equilibrio.

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

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

onde z \in 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

$$\langle B(0) | A(t) \rangle = \int J(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$
 (16)

A função de Green de interesse é

$$G(t) = \langle A(t) | B(0) \rangle = -i\theta(t) \langle [A(t), B(0)]_{\pm} \rangle$$
 (17)

onde a escolha da operação de comutação ou anticomutação e feita conforme o problema e cuja equação de movimento e

$$i \frac{d}{dt} G(t) = \delta(t) < [A(0), B(0)]_{\pm} > + << [A(\pm), H(t)] | B(0) >>$$
(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 correlação e as densidades espectrais são

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

е

$$\langle v_{k}, (0) v_{k}^{\dagger}(t) \rangle = \int d\omega'' J_{buraco}(\omega'') e^{-i\omega''t}$$
 (22)

onde

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

e

$$J_{\text{buraco}}(\omega^*, k, k') = \frac{I_{\text{m}}\langle v_{k'}^{\dagger} | v_{k'}; \omega^* \rangle}{e^{\beta \omega^*} + 1}$$
 (24)

Na sequência do desenvolvimento, as funções de Green são

$$\omega' << c_{\underline{k}} | c_{\underline{k}}^{+}, ; \omega' >> = \frac{1}{2\pi} < [c_{\underline{k}}, c_{\underline{k}}^{+}]_{+}^{+} > + << [c_{\underline{k}}, H_{0,electrons}]_{+}^{+}$$

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

reescrevendo,

Da mesma forma temos para buracos :

$$\langle\langle v_{\underline{k}}^{+}|v_{\underline{k}}^{+};\omega^{*}\rangle\rangle = \frac{\delta_{\underline{k}\underline{k}}^{+}}{2\pi} \left[\omega^{*} + E_{\underline{v}}(\underline{k}) - \mu_{\underline{h}}\right]^{-1}$$
(26)

 $E_c(\xi)$ e $E_v(\xi)$ são respectivamente as energias renormalizadas para as bandas de condução e valência, $E_c(\xi) = \varepsilon_c(\xi) + M_c(\xi)$ e $E_v(\xi) = \varepsilon_v(\xi) + M_v(\xi)$. μ_e e μ_h são os quase níveis de Fermi para eletron e buraco respectivamente.

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

$$J_{eletron}(\omega') = \frac{\delta_{kk'} \delta(\omega' - E_c(k) + \mu_e)}{e^{\beta\omega'} + 1}$$
 (27)

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

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

$$G_{vc}(\omega) = \sum_{\substack{kk' \\ \kappa \kappa'}} \int d\omega' J_{eletron}(\omega') J_{buraco}(\Omega - \omega')$$
(29)

de (28) e (29) podemos escrever,

$$J_{\text{buraco}}(\Omega - \omega') = \frac{\delta_{kk'} \delta(\Omega - \omega' + E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1}$$
(30)

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

$$G_{VC}(\omega) = \sum_{k,k'} \delta_{k,k'} \left\{ \int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right\} = \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \Omega - E_{V}(k) + \mu_{h})} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \Omega - E_{V}(k) + \mu_{h})} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \Omega - E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \Omega - E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \Omega - E_{V}(k) - \mu_{h})}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega')}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega')}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

$$= \sum_{k'} \int_{eletron}^{\infty} \frac{1}{2} \left[\int_{eletron}^{\infty} \frac{\delta(\Omega - \omega')}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \right]^{-1}$$

Substituindo-se $J_{\mbox{eletron}}(\Omega+E_{\mbox{v}}(\underline{k})-\mu_{\mbox{h}})$ em (31), finalmente temos a expressão de $G_{\mbox{v}_{\rm C}}(\omega)$.

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

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

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

$$(32)$$

Finalmente a potência Ι(ω) da radiação emitida ē

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

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

$$= -\beta(\varepsilon_{v}(\underline{k}) + M_{v}(\underline{k}) - \mu_{h}) + 1$$

$$= (33)$$

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 $M_c(k)$ e $M_v(k)$ + 0, μ_e , μ_h + μ_F e

$$I(\omega) = \omega g(\omega) |g|^{2} \sum_{\underline{k}} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{v}}(\underline{k}) - \mu_{\mathbf{F}})} + 1 \right]^{-1} .$$

$$\cdot \left[e^{\beta(\omega + \varepsilon_{\mathbf{v}}(\underline{k}) - \mu_{\mathbf{F}})} + 1 \right]^{-1} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{c}}(\underline{k}) + \varepsilon_{\mathbf{v}}(\underline{k})) =$$

$$= \omega g(\omega) |g|^2 \left(e^{\beta \omega} - 1\right)^{-1} \sum_{k} \delta(\omega - \epsilon_{kc} + \epsilon_{kv}) \quad \text{onde}$$

$$f(\epsilon) = \left(e^{\beta(\epsilon - \mu_F)} + 1\right)^{-1} \quad \text{onde usamos a relação}$$

$$f(\varepsilon) \left[1 - f(\varepsilon - \omega) \right] = \frac{f(\varepsilon) - f(\varepsilon - \omega)}{e^{\beta \omega} - 1}.$$

Alternativamente podemos escrever $I(\omega)$

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

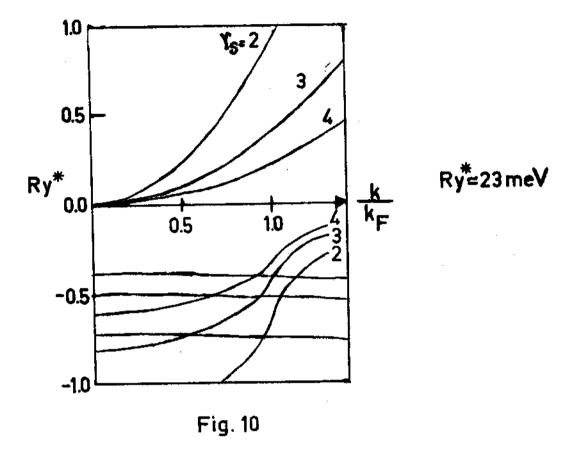
que é a relação de Roobroeck-Shokley⁽¹⁾.

A expressão geral (33) do espectro de emissão contem o termo de renormalização de energia $M_{c,v}(\underline{k})$. Sera nosso próximo obje-

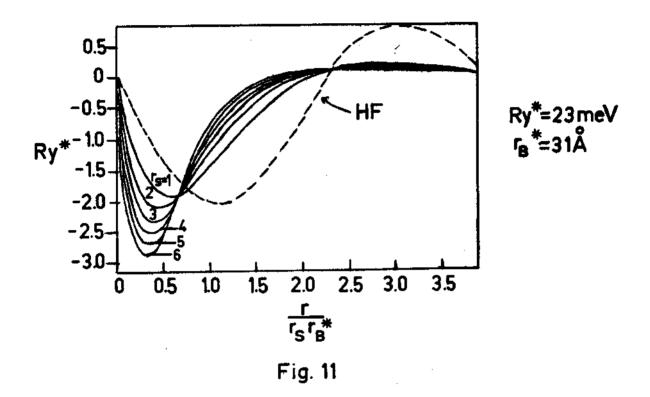
tivo o estudo deste parametro, para que possamos encontrar valores numéricos para calcular o espectro de fotoluminescência teórico.

Diversos tratamentos para a determinação de M(k) foram considerados na literatura (20). A região de alta densidade $g\bar{a}s$ de eletrons foi analisada com detalhes $^{\{20\}}$. Suas proprieda des são expressas em forma de expansões em série do parâmetro $r_s^3 = \frac{3}{4\pi r_0^3 n}$ onde r_B e o raio de Bohr. Na chamada região "metalica" r_s = 1 até 5 os tratamentos em série de perturbação não têm sido satisfatórios. Recentemente H. Hedin⁽²¹⁾ propôs um novo m**é**todo que parece ser mais satisfatório. A ideia básica consiste em derivar M(k) não em termos do potencial Coulombiano de intera ção entre eletrons mas de um potencial Coulombiano blindado uma constante dielétrica a ser determinada autoconsistentemente. Desta forma acredita-se ser incorporado na determinação de M(k) importantes efeitos dinâmicos. Observemos que precisamente nosso caso de concentrações da ordem de 10¹⁷ até 10¹⁹ fotoelé trons por cm³ 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 ϵ a constante diel $\bar{\epsilon}$ trica e m , massa efetiva dos eletrons, estamos precisamente na "região metálica" com r_s variando de ~ 1 a ~ 5. Usando este fato, tiraremos vantagem dos valores de Hedin(21) para $M_c(k)$ convenientemente adaptados ao gas de eletrons de condução CdS. Por outro lado, para o gãs de buracos temos r_{e >} 10, nesta situação de muito baixa concentração desprezamos M_v . A figura (10) mostra o esquema de bandas renormalizadas para CdS.

Convēm notar que estes valores de $M_c(k)$, que podem ser interpretados como um potencial efetivo de "exchange" e correlação, são praticamente independentes de k. Isto significa que



a interação efetiva no espaço ordinário e quase local. A figura (11) dá uma ideia da forma do operador de renormalização de energia considerado como um potencial no espaço ordinário. Estes resultados proporcionaram uma justificativa a posteriori para processos simplificados em cálculos 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 $\binom{(22)}{}$. A constância de $\binom{(k)}{}$ indica então que não se produz sérias distorções na forma da banda de energia neste semicondutor por efeitos das interações de muitos eletrons.



Finalmente, estamos em condições de calcular numericamente o espectro de emissão, o que faremos para os valores de $r_s = 1,2,3,4$ e 5 . Introduzindo os respectivos valores de $M_c(k)$ na equação (28), e ainda usando

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

$$\mu_{\overline{e}}(2m_e r_s^2 r_B^{*2})^{-1} + M(k_F), \quad K = k_F \cdot r_B^*, \quad T = 77^0 K,$$

 $E_g=2,56~eV$, $m_e=0,17$, $m_h=0,71$ e computando a integração sobre k 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 energia 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 Δ Ep. Este resultado é conhecido como efeito de redução da banda proibida, $\Delta(k,K) = \epsilon_{k,C} - |M(k)| - \epsilon_{k,V}$, ou para pequenos k, $\Delta = E_g - |M(k)| + \frac{k^2}{2m_r}$. No centro da zona calculamos Δ Eg = Δ (0,K) - E_g / E_g = M(0)/ E_g = -0,007K, quando usamos o resultado de Hedin (21) reduzido para o caso de CdS, como mostra a Fig.(14).

Em altas concentrações de eletrons fotoinjetados o deslo camento Burstein-Moss⁽¹³⁾, 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 usu almente efeito de Urbach⁽²³⁾, tem sido atribuida a vibrações da rede⁽²⁴⁾. A inclinação do espectro I(ω) nesta região de baixas energias é dada por

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

onde E_o e um parametro empirico com dimensões de energia.

No item seguinte vamos introduzir em nossos calculos

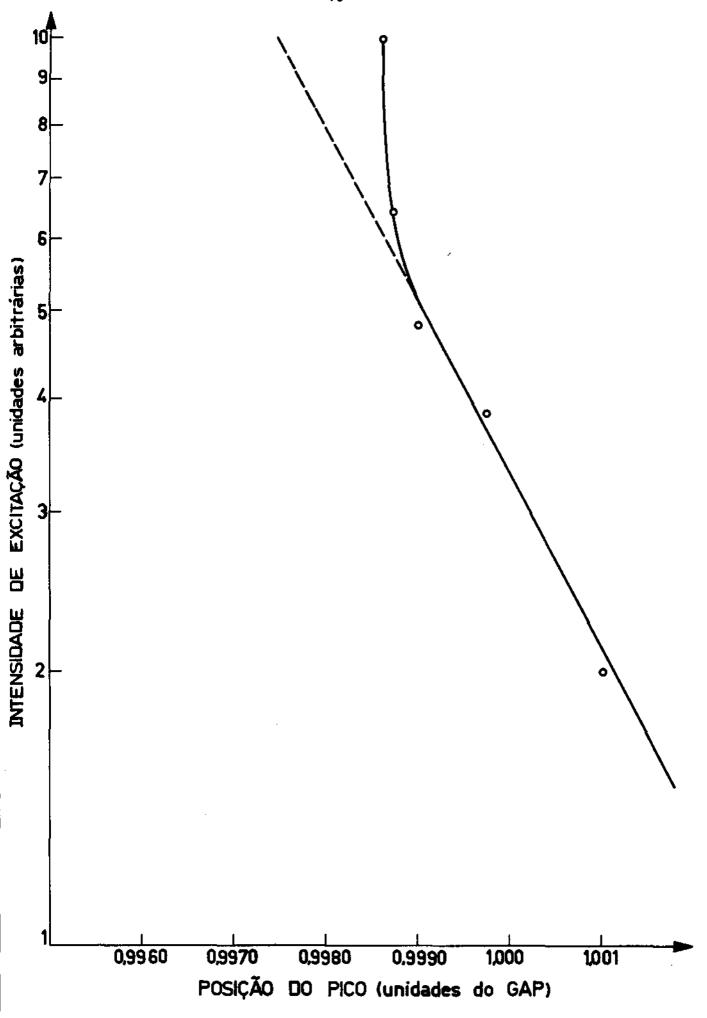


Fig. 13

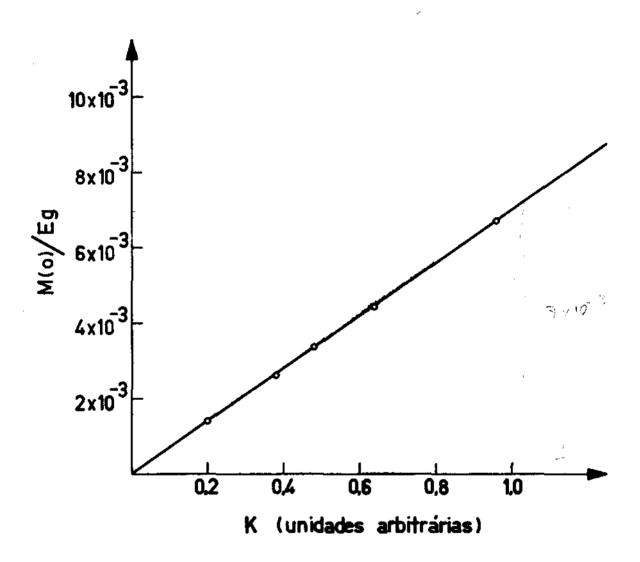


Fig. 14

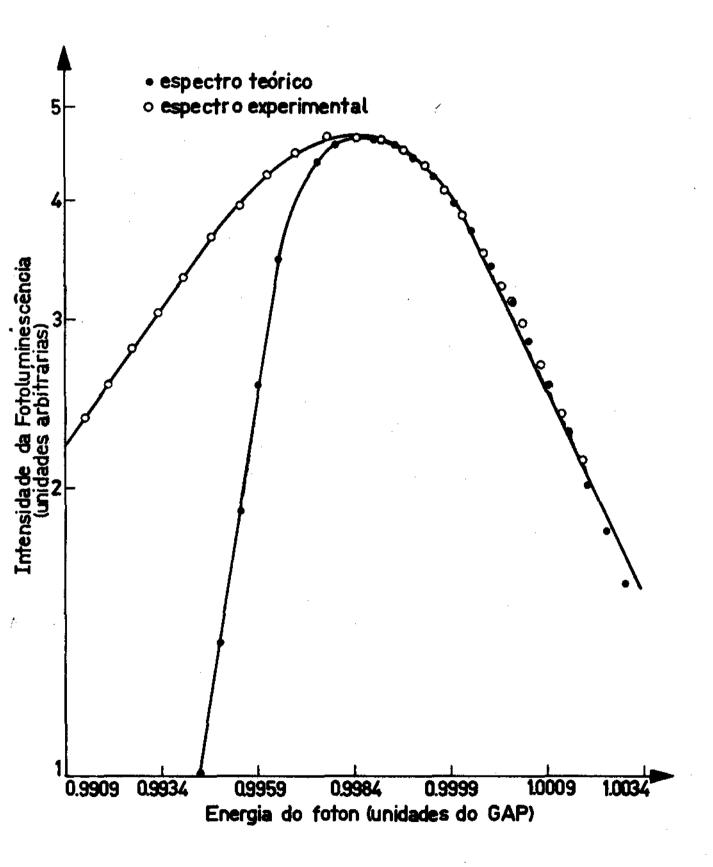


Fig. 15

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 equilibrio 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^{*}. 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 que o portador energetico, nas bandas permitidas, decai cedendo energia para a criação de fonons óticos (ver esquema da Fig.(16)). Calculos de Ehrenreich⁽²⁵⁾ 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°K da rede cristalina. Esse mecanismo nos fornece uma intensa de fonons se a geração de portadores excitados for efi ciente, o que e 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 $^{(27)}$.

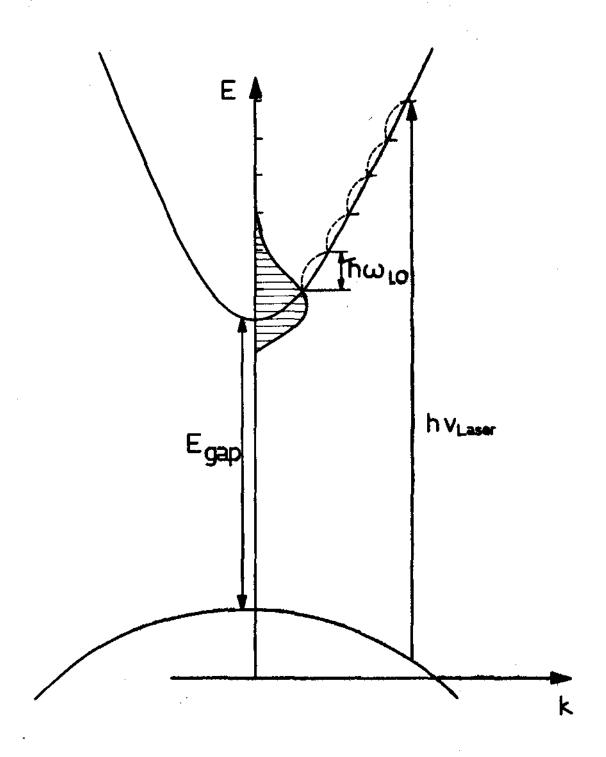


Fig. 16

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

O hamiltoniano total ē agora

$$H = H_{F} + H_{I} + H_{FR} + H_{FI}$$
 (35)

onde

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

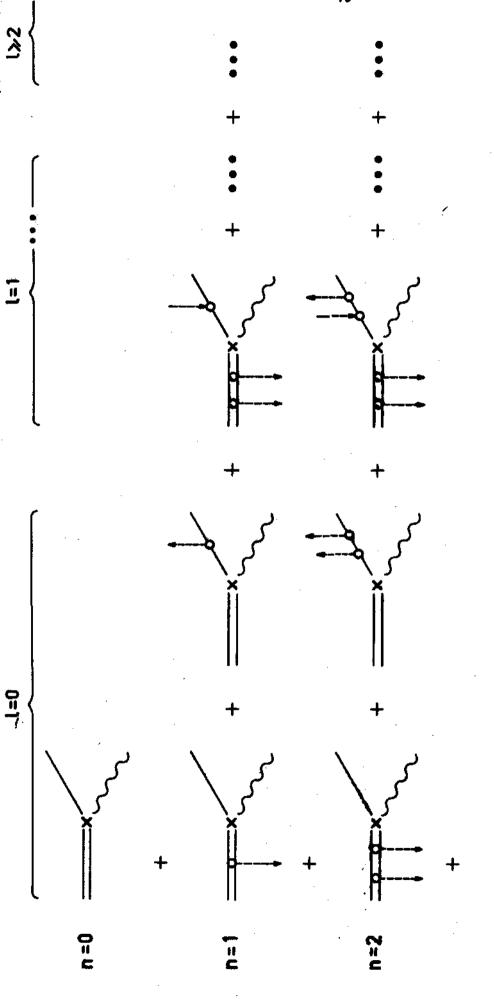
ē o hamiltoniano eletrônico com α = c,v (bandas de condução e valencia) e $\Sigma_{\alpha}(k) = M_{\alpha}(k)$ ē a correção de alta energia devido a interação Coulombiana entre portadores, H_{L} ē o hamiltoniano de fonons LO e H_{ER} ē o hamiltoniano de interação dos eletrons com fotons. Usaremos, como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

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

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

O operador V da equação (7) contem agora as contribuições de todas as ordens da serie de Born envolvendo o hamiltoniano de interação eletron-radiação e 2½ + n vezes H_{EL} , com ½ e <u>n</u> variando 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 super posição dos espectros de recombinação do par eletron-buraco com a produção simultânea de zero, um, dois, ..., n, ... fonons.

Como no cálculo de III.l , a transformação



foton
form
form
form
eletron condução
eletron valência

interação eletron-fonon interação eletron-radiação

Fig. 17

 $\tilde{c}_{\alpha \underline{k}}(t) + e^{-it\mu_{\alpha}} c_{\alpha \underline{k}}(t)$ \tilde{e} introduzida de maneira a termos uma unica origem em energia, escolhemos no topo da banda de condução. Daqui para frente, o calculo procede de forma completamente similar ao ja apresentado em III.1, exceto pela substituição da função densidade espectral combinada de eletrons e buracos G_{vc} da equação (22) pela dada na referência (24), isto \tilde{e}

$$G_{VC}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \sum_{n=0}^{\infty} A_{n} \left[e^{-\beta(E_{V}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1 \right]^{-1} .$$

$$+ \left[e^{\beta(\Omega + E_{V}(\underline{k}) - \mu_{h})} + 1 \right]^{-1} . \delta(\Omega + E_{V}(\underline{k}) - \mu_{h} - E_{C}(\underline{k}) + \mu_{e} - n\omega_{f})$$
(38)

onde $A_n = e^{-\frac{n}{2}\beta^*\omega} f e^{-x} I_n(x)$ com $x = \lambda \coth \frac{1}{2}\beta^*\omega_f$ e I_n sendo a função de Bessel modificada de ordem \underline{n} .

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:
$$I(\omega) = \omega \cdot g(\omega) |g|^{2} e^{-x} \sum_{k} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta^{*} n \omega_{f}}{2}} I_{n}(x) \cdot \left[e^{-\beta \left[\varepsilon_{V}(\underline{k}) + M_{V}(\underline{k}) - \mu_{h} \right] + 1 \right] - 1} .$$

$$\cdot \left[e^{\beta \left[\Omega + n \omega_{f} + \varepsilon_{V}(\underline{k}) + M_{V}(\underline{k}) - \mu_{h} \right] + 1 \right] - 1} . \delta \left[\Omega - \varepsilon_{C}(\underline{k}) + \varepsilon_{V}(\underline{k}) + \mu_{V}(\underline{k}) + \mu_{V}($$

0 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 $\ln I(\omega)$ como função de ω , como o da Fig. (19), a superposição de um pico cor -

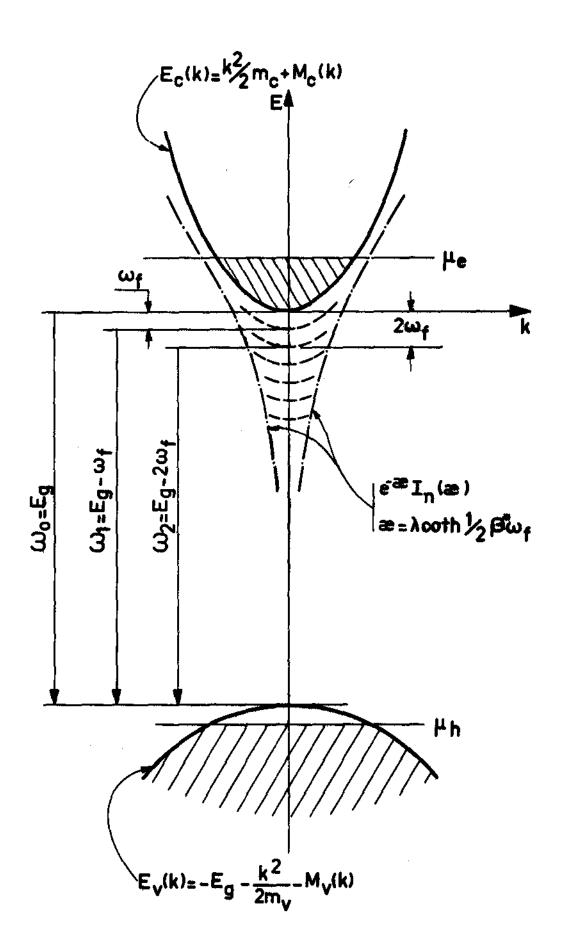


Fig. 18

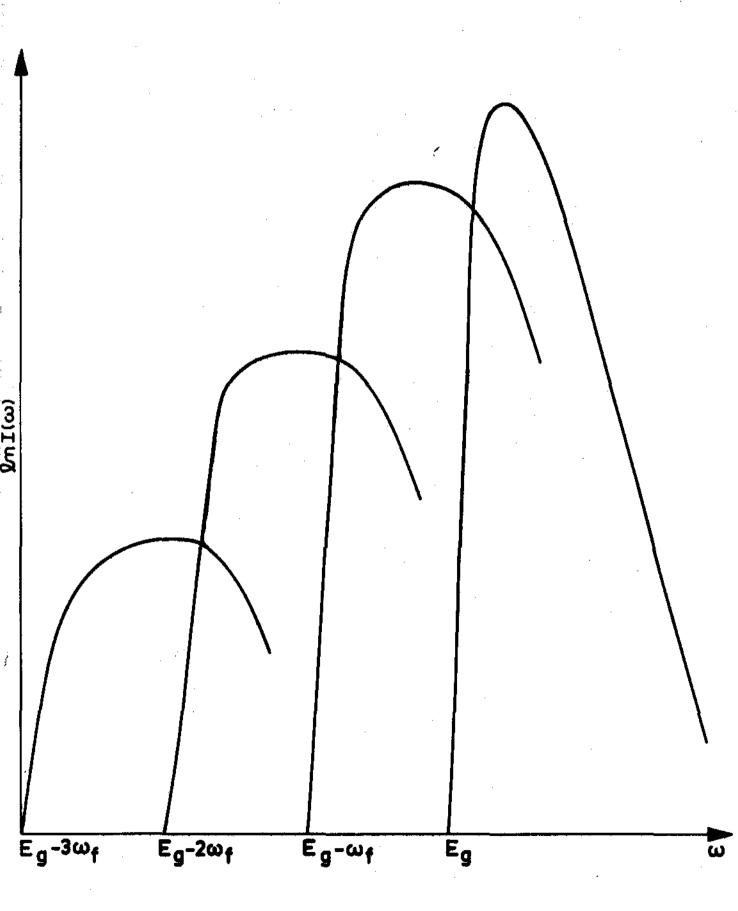


Fig. 19

responde a transição direta banda-banda com os diversos picos as 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 $\omega_{\mathbf{f}}$ e a intensida de decresce sucessivamente com o aumento do número de fonons emitidos.

Levando ao computador a expressão (39) para o calculo de $I(\omega)$ e utilizando condições identicas aquelas usadas no item III.l quando consideravamos apenas a interação Coulombiana, obtivemos os espectros mostrados na Fig. (20).

Neste calculo o unico dado novo alem daqueles valores nu mericos ja usados no item III.l e a frequência do fonon LO para CdS cujo valor e 36 x $10^{-3} \, \text{eV}$ e o coeficiente de acoplamento $\lambda = 0.8$.

Analisando a Fig. (20) notamos os dois efeitos jã 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 pudessemos compara-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 comparavel ao experimental.

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

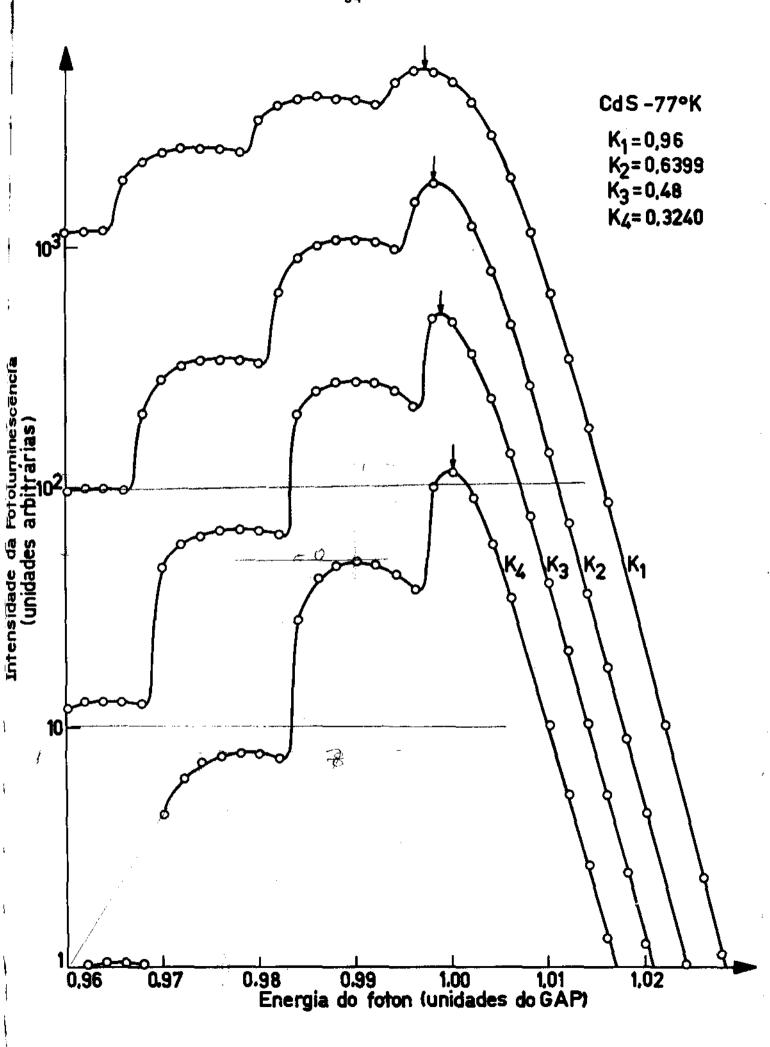


Fig. 20

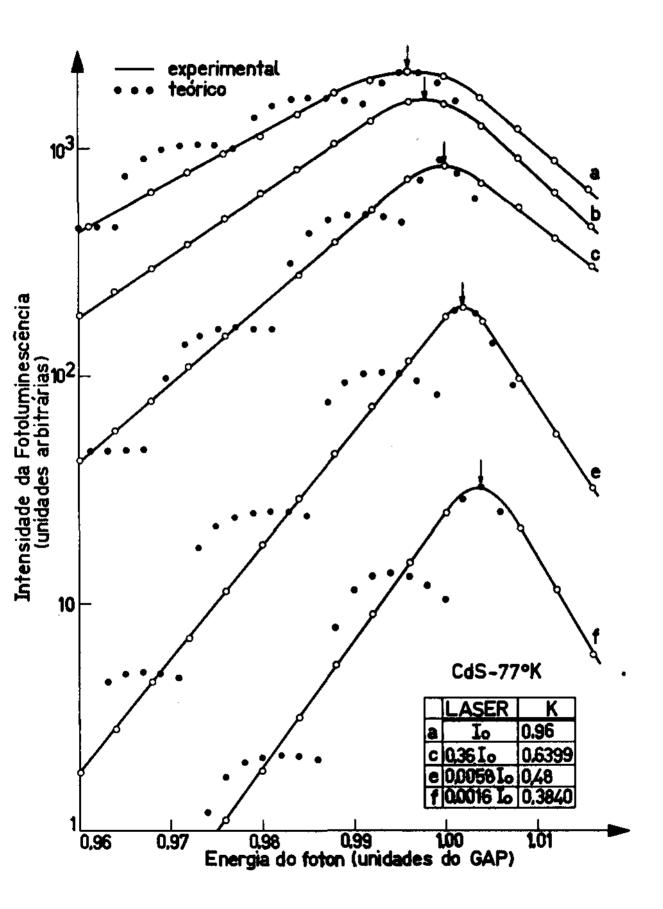


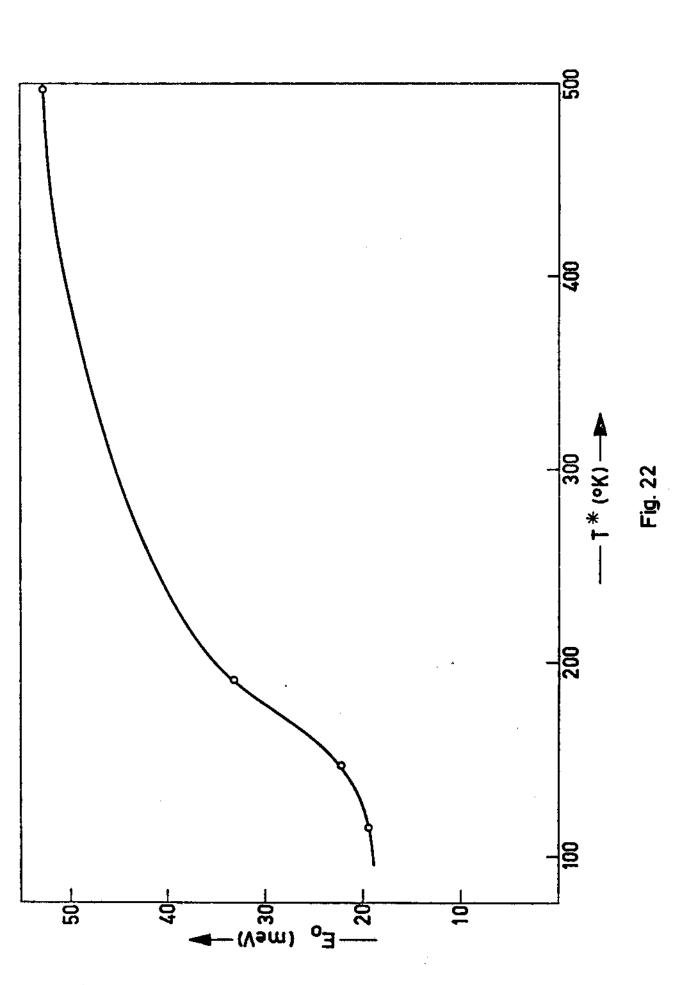
Fig. 21

to e, incluindo interação Coulombiana e interação eletron-fonon. A concordância dos dados e satisfatoria, sobretudo o alargamento dos espectros na região de menor energia, que do ponto de vista quantitativo não deixa duvidas. Esta comparação, com a experiência, foi feita atraves do ajuste conveniente do parâmetro T*, tem peratura efetiva para a distribuição não equilibrada de fonons.

A Fig.(22) mostra a dependência do alargamento dos espectros na região de baixa energia com a temperatura efetiva dos fonons quentes. Para as variações do alargamento, usamos o parâmetro $\rm E_{\rm O}$, jã definido anteriormente, com dimensões de energia. A curva encontrada na figura revela dois patamares, um em baixo valor de T * (aproximadamente 77°K) e o outro para altos valores de temperaturas efetivas. Um comportamento similar para $\rm E_{\rm O}$ contra temperatura da rede foi observado para AsGa na referência (28). Convem relembrar neste ponto que as variações de E $_{\rm O}$ e T * 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 apropriada 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 apresenta 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 excitação 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



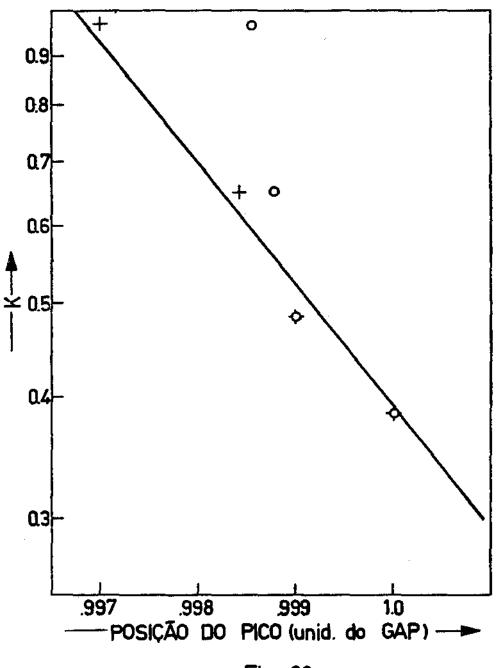


Fig. 23

posições dos picos não se alteram em relação aos dois calculos. No entanto, para os valores mais altos de excitação ha uma peque na variação. No calculo com interação Coulombiana haviamos visto que para niveis mais alto de excitação o deslocamento Burstein-lloss (13) ja se tornava competitivo com a redução da banda proibida. Com a introdução da interação eletron-fonon nas mesmas condições de excitação, o deslocamento Burstein-Moss (13) não chega a ultrapassar o desvio devido a excitação.

Como a eficiência de geração de portadores e praticamente constante no intervalo de excitação utilizado na experiência e ainda supondo-se que o tempo de vida dos portadores e também constante teremos que a densidade de portadores \underline{n} e proporcional \bar{a} intensidade I_0 do laser. Isto implica que $K \sim I_0^{1/3}$, e facilmente se calcula das figuras (6) e (23) que,

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

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

cujos valores razoavelmente coincidem.

Em resumo, ao encerrar este Capítulo acreditamos termos explicado 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 primeiro 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 e, fora das condições de equilibrio.

llossa 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 in dependentemente, por exemplo, por meio de experimentos de espalhamentos Raman (29). Hão 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 convencional de fotoluminescência usando como fonte de excitação um laser de N₂ 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 10⁵ watts, o que nos proporcionou uma densidade máxima da ordem de 10¹⁹ fotoeletrons/cm³ injetados na banda de condução do cristal. Atualmente, e de grande interesse tecnológico o estudo de propriedades de semicondutores quando excitados a altissimos níveis de injeção, haja visto o exemplo dos lasers de semicondutores 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 extraído do cál culo estando presente a interação Coulombiana entre portadores revelou os mesmos efeitos observados experimentalmente. O único senão foi que o alargamento dos espectros experimentais eram maiores 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 (23) tem sido atribuída a vibra eções da rede. Um novo cálculo foi então desenvolvido, agora introduzindo a interação dos eletrons de condução com fonons óticos tipo 10 juntamente com a interação Coulombiana jã introduzida. O resultado foi uma concordância razoãvel entre espectros teóricos e experimentais.

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

```
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)
      DO 70 J=1,40
      AJ=J
      AW=0.986+0.0005*(AJ-1.0)
      AK=1.92/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
```

```
D0 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*AW0)
      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
```

GO TO (311,312,313,314),N

25

```
311
      A11=0.400
312
      A11 = 0.217
313
      All=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)
```

```
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 a 77ºK com variação da intensidade do laser desde um valor máximo I até 0,0016 I	19
FIG.5 -	Conjunto de espectros de fotoluminescência de CdS \bar{a} 300 0 K com variação da intensidade do laser desde um valor máximo I_{0} até 0,03 I_{0}	21
FIG.6 -	Dependência da posição do pico de fotoluminescência com a intensidade de excitação para varias tem peraturas	22
FIG.7 -	Conjunto de espectros de fotoluminescência (lado de altas energias) à 77° K com variação da intensidade do laser desde um valor maximo I até 0,026 I	24
FIG.8 +	Analise comparativa dos dados de CdS (eletrons quentes) com aquela de AsGa da ref.(14)	27
FIG.9 -	Razão percentual da temperatura de eletrons que <u>n</u> tes em função da temperatura da rede	28
FIG.10-	Esquema de bandas renormalizadas para CdS	39
FIG.11-	Forma do operador de renormalização de energia considerado como um potencial no espaço ordinã rio	40
FIG.12-	Conjunto de espectros teóricos da fotolumines- cência de CdS considerada apenas a interação Coulombiana dos eletrons de condução	41

FIG.13-	Dependencia da posição do pico dos espectros teóricos com a intensidade de excitação
FIG.14-	Dependência de $M(0)/E_g$ com intensidade de excitação
FIG.15-	Comparação entre um espectro teórico e um experimental 45
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,
FIG.19-	Espectro teórico qualitativo esperado a pa <u>r</u> tir da figura (18)
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 experimen tais da fotoluminescência de CdS55
FIG.22-	Dependência do parâmetro empirico E _o 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 circulos representam o resultado quando apenas a interação Coulombiana é levada em conta. As cruzes representam o resultado quando as duas interações, Coulombiana e eletron -
	fonon, são levadas em conta

BIBLIOGRAFIA

- 1. N. van Roosbroeck and W. Schockley, Phys. Rev. 94, 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. 137, 2A, (1965); R.C.C. Leite, Phys. Rev. 157, 672 (1967).
- 4. P.A. Wolff, Phys. Rev. 126, 405 (1962).
- / 5. C.J. Hwang, J. Appl. Phys. <u>41</u>, 2668 (1970) e referências citadas.
- N. Jannuzzi, E.A. Meneses and R.C.C. Leite, Solid State Comm. 10, 517 (1962).
- $\fivereskip 7. V.L.$ Bonch-Bruevich and R. Rozman, Soviet Physics Solid State $\underline{6}$, 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.
- 7 10. 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. 148, 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 <u>3</u>, 320 (1960)**. &
 - 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. 31, 385 (1951).
- **23.** 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., 8, 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).
 - J.C.V. Mattos Tese de Doutoramento, UNICAMP Campinas -SP (1973).