

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida pelo aluno Fernando Iikawa e aprovado pela comissão julgadora com grau A excelente.

16/08/85
Paulo Motisuke

DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DE SEÇÃO DE CHOQUE

DE FOTOIONIZAÇÃO DE Fe^{2+} em InP:Fe

FERNANDO IIKAWA

Orientador: Paulo Motisuke

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA.

JULHO 1985

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer, primeiramente, ao Paulo Motisuke, pela orientação e incentivo durante estes anos.

Ao Adalberto Fazzio e Marília J. Caldas, pelas discussões e sugestões teóricas.

Ao Paulo C. da Silva, J. Lino Gonçalves e outros que contribuíram na preparação da amostra.

Ao Vasco, Charles e Guilherme, pelos excelentes desenhos.

À Neca e Ayrton pelo incentivo e amizade.

À Maria Júlia, pelo excelente trabalho de datilografia.

Agradeço também à FAPESP, FINEP e CNPq, pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

RESUMO

I. INTRODUÇÃO	1
II. TÉCNICA DE FOTOCONDUTIVIDADE	3
II.1. PRINCÍPIOS BÁSICOS	3
II.2. FOTOCONDUTIVIDADE A CORRENTE CONSTANTE	6
III. PARTE EXPERIMENTAL	12
III.1. MEDIDA DO ESPECTRO DE SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZA ÇÃO DE Fe^{2+} EM InP:Fe	12
III.1.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	12
III.1.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL	13
III.1.3. RESULTADO EXPERIMENTAL DE FOTOCONDUTIVIDADE À CORRENTE CONSTANTE	15
III.2. MEDIDA DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM AMOSTRA DE InP:Fe	16
III.2.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL	16
III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE FOTOLUMINESCÊN CIA	17
IV. MODELO TEÓRICO	18
IV.1. INTRODUÇÃO	18

IV.2. MODELO DE CHANTRE E OUTROS	18
V. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	28
V.1. INTRODUÇÃO	28
V.2. ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE $\sigma_p^O(h\nu)$ DO NÍVEL DE O EM GaAs	28
V.3. ANÁLISE DO ESPECTRO DE $\sigma_p^O(h\nu)$ DO NÍVEL Au EM Si:Au ...	29
V.4. ANÁLISE DOS NOSSOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SEÇÃO DE CHO QUE DE FOTOIONIZAÇÃO DE Fe^{2+} EM InP	31
V.5. CONCLUSÕES E PROSSEGUIMENTO DO TRABALHO	32
FIGURAS	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
APÊNDICE A	53

RESUMO

Foram feitas medidas de seção de choque de fotoionização de $\text{Fe}^{2+} (^5\text{E})$ em InP, a 80°K , utilizando a técnica de fotocondutividade a corrente constante. No espectro, observamos um limiar em $\sim 0,65\text{eV}$, o qual atribuímos a transição de estado de carga Fe^{2+} , no nível fundamental, para Fe^{3+} com a emissão de um elétron para o mínimo da banda de condução. Na medida de fotoluminescência, a $\sim 2^\circ\text{K}$, observamos uma banda de emissão larga, a qual atribuímos a recombinação envolvendo complexo de Fe com forte interação com a rede. Para analisar os dados experimentais de seção de choque de Fe^{2+} em InP, medidas em nosso laboratório, utilizamos o modelo teórico desenvolvido por Chantre, Vincent e Bois. Os resultados desta análise levaram a conclusão de que é necessário desenvolver um modelo que leve em conta o caráter "d" dos orbitais da impureza de Fe^{2+} . Entretanto, quando este caráter "d" não é tão dominante como no caso das impurezas de Au em Si, o modelo descreve muito bem os dados experimentais.

I. INTRODUÇÃO

A importância da investigação experimental dos níveis de energia profundos no "gap" dos semicondutores, criados por certas impurezas ou defeitos, está não só na ampla aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos de estado sólido, mas também na possibilidade de testar os diversos modelos teóricos com diferentes aproximações para descrever tais níveis.

A presença destes níveis profundos são muito frequentes, principalmente aqueles produzidos por vacâncias que são inerentes aos processos de crescimento dos semicondutores a temperaturas elevadas ou por contaminação por elementos constituintes da atmosfera ou do recipiente utilizado para conter a amostra durante a sua preparação. Por exemplo, vacâncias de Ga (V_{Ga}), de In (V_{In}) e de Zn (V_{Zn}), respectivamente em GaAs, InP e ZnS, ou impurezas de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc., em compostos III-V, etc., os quais são responsáveis pela modificação das propriedades eletro-ópticas dos semicondutores e conseqüentemente serão responsáveis pela mudança no comportamento dos dispositivos. No entanto, se conhecermos de antemão as características destes níveis de energia, podemos, por exemplo, controlar ou prevenir a sua concentração no semicondutor, a fim de obtermos a propriedade desejada do material.

Para estudar as propriedades ópticas dos níveis profundos existem várias técnicas, tais como: fotoluminescência, fotocondutividade, eletroluminescência, absorção, etc. A partir dos dados experimentais obtidos por tais técnicas e das condições impostas para a realização do experimento podemos determinar certas propriedades físicas e compará-las com os modelos teóricos.

A amostra que estamos estudando é o InP dopado com Fe, a qual é um material semi-isolante usado como substrato na fabrica

ção de detetores e lasers. É bastante conhecido que o Fe substitui o In em InP com a configuração tanto no estado neutro $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, como no estado ionizado, $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$. Estes estados de cargas criam níveis de energia profundos no "gap". Nesse trabalho, investigaremos as propriedades ópticas desses níveis através da medida de seção de choque de fotoionização, $\sigma(h\nu)$, utilizando a técnica de fotocondutividade a corrente constante desenvolvida por Grimmeiss e Ledebor [1]. Tanto os espectros experimentais de $\sigma_n^O(h\nu)$ em InP:Fe, obtidos por nós, como aqueles de $\sigma_p^O(h\nu)$ em GaAs:0 e Si:Au encontrados na literatura, foram comparados com os espectros teóricos calculados através do modelo de Chantre e outros [2] pelo método de melhor ajuste. Desta comparação, obtivemos informações tais como a extensão da função de onda do estado ligado, a energia de ligação e o parâmetro de Franck-Condon.

No Capítulo II mostraremos os princípios básicos da técnica de fotocondutividade e da técnica de medida de seção de choque óptico desenvolvido por Grimmeiss e Ledebor [1]. No capítulo seguinte, apresentaremos a parte experimental do nosso trabalho. No Capítulo IV descreveremos o modelo teórico de Chantre e outros [2]. A parte de análise e discussão dos resultados e a conclusão estão no Capítulo V.

II. TÉCNICA DE FOTOCONDUTIVIDADE

II.1. PRINCÍPIOS BÁSICOS

A fotocondutividade em semicondutores, nada mais é do que a condução de portadores de cargas livres criados por absorção de ftons. A fotoexcitação pode ser do tipo banda-a-banda ou a partir dos níveis doadores ou aceitadores, localizados no "gap", para uma das bandas permitidas. A presença destes níveis é identificada a través dos limiares que aparecem no espectro de fotocondutividade. Nesta seção serão discutidas as relações entre a fotocondutividade e as grandezas físicas que medimos experimentalmente.

A condutividade nos semicondutores é definida como [3]

$$\gamma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{II.1.1})$$

onde "e" é a carga eletrônica; "n" e "p" são as densidades de elétrons e de buracos na banda de condução (BC) e na banda de valência (BV), respectivamente; μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

Para medidas de fotocondutividade, as contribuições devido a portadores de carga excitados termicamente devem ser eliminados, mantendo a amostra a temperaturas baixas ou medindo a fotocondutividade AC. Experimentalmente, medimos a fotocorrente, a qual está relacionada a fotocondutividade pela Lei de Ohm:

$$\vec{J} = \gamma \vec{E} \quad (\text{II.1.2})$$

onde $\vec{J}$ é a densidade de fotocorrente e $\vec{E}$, o vetor campo elétrico aplicado na amostra. Em uma situação onde o campo elétrico é mantido

constante, a fotocorrente será proporcional a fotocondutividade. Neste caso, se variarmos a energia dos fótons incidentes sobre a amostra pode ser obtido o espectro de fotocondutividade através da medida de fotocorrente. Este espectro dá a informação direta da presença de certos níveis profundos a partir de vários limiares observados no espectro. No entanto, geralmente não é possível obter informações detalhadas, por exemplo, da seção de choque óptico, a menos que a experiência seja realizada com certas precauções especiais. Isto vem do fato de que a densidade de portadores de carga fotoexcitados, geralmente, ser uma função não linear da intensidade da luz incidente. Isto pode ser observado, por exemplo, no caso simples de um estado de carga de impureza ou de defeito, o qual chamaremos de A^- , com nível de energia E_T localizado acima da metade do "gap", como mostrado na Fig. 01. Na fotoionização de A^- com energia de fóton $h\nu$, tal que $(E_C - E_T) < h\nu < (E_T - E_V)$, a densidade "n" de elétrons fotoexcitados na banda de condução depende da taxa de emissão de elétrons, devido a transição de A^- para A^0 , onde A^0 é o estado de carga A^- menos um elétron, e da recaptura desses elétrons por A^0 , criando de novo o estado A^- . Seja N_T , a densidade total de impurezas ou de defeitos no cristal, então, $N_T = n_{A^0} + n_{A^-}$, onde n_{A^0} é a densidade de impurezas ou defeitos no estado A^0 , e n_{A^-} , no estado A^- . Assim, a equação de continuidade será dada por:

$$\frac{dn}{dt} = e_n^0 \cdot n_{A^-} - C_n \cdot n \cdot n_{A^0} \quad (\text{II.1.3})$$

onde e_n^0 é a taxa de emissão óptica e C_n é a constante de captura. Nesta expressão, a excitação térmica foi desprezada. A taxa de emissão óptica é definida como

$$e_n^0 = \sigma_n^0 \cdot \phi \quad (\text{II.1.4})$$

onde σ_n^O é a seção de choque óptica e ϕ é a intensidade da luz incidente. Substituindo a eq.(II.1.4) juntamente com a relação de conservação de carga $n = N_T - n_A^- = n_A^O$, na eq.(II.1.3), e considerando o sistema no regime estacionário, isto é, $dn/dt = 0$, obtemos:

$$n^2 + \frac{\sigma_n^O \cdot \phi}{C_n} \cdot n - \frac{\sigma_n^O \cdot \phi \cdot N_T}{C_n} = 0 \quad (\text{II.1.5})$$

A solução desta equação é dada por:

$$n = -\frac{\sigma_n^O \cdot \phi}{2 \cdot C_n} + \left[\left(\frac{\sigma_n^O \cdot \phi}{2 \cdot C_n} \right)^2 + \frac{N_T \cdot \sigma_n^O \cdot \phi}{C_n} \right]^{1/2} \quad (\text{II.1.6})$$

Pode-se observar que nesta equação a densidade de elétrons livres não é uma função linear de intensidade da luz, e isto implica que qualquer resposta à excitação óptica proporcional a "n" não pode ser normalizada simplesmente dividindo o sinal pela intensidade da luz. Experimentalmente, "n" é obtida a partir da medida de fotocorrente. A relação entre eles pode ser obtida juntando as eqs. (II.1.1) e (II.1.2), isto é,

$$\vec{J} = (e \cdot \mu_n \cdot \vec{E}) \cdot n \quad (\text{II.1.7})$$

O campo elétrico $\vec{E}$ pode ser mantido constante e a mobilidade de elétrons μ_n , geralmente é função somente da temperatura para uma dada amostra [3], portanto a fotocorrente é proporcional a densidade de elétrons livres.

Devido a não linearidade de "n" com ϕ , se torna difícil obter o espectro de $\sigma_n^O(h\nu)$, a partir do espectro de $n(h\nu)$. Para tornar este problema, a densidade de elétrons pode ser mantida cons

tante em todo o espectro controlando a intensidade da luz de tal maneira a medir sempre um mesmo valor da fotocorrente. Assim, se "n" é constante pela eq. (II.1.5) a seção de choque será proporcional ao inverso da intensidade da luz. Esta técnica será discutida na seção seguinte.

II.2. FOTOCONDUTIVIDADE A CORRENTE CONSTANTE

A determinação do espectro de seção de choque óptico a partir da técnica de fotocondutividade a corrente constante foi proposto por Grimmeiss e Ledebro [1]: "O espectro de seção de choque óptico pode ser obtida através da medida do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante". Entretanto, o sucesso desta técnica depende muito de localização e da quantidade de níveis de impurezas existentes na amostra. Discutiremos a seguir alguns casos:

a) Sistema com um nível de energia localizado acima da meta de do "gap" de energia, como mostrado na Fig. 01.

Seja $\phi(h\nu)$, a intensidade da luz incidente sobre a amostra com energia $(E_C - E_T) < h\nu < (E_T - E_V)$, A equação da taxa de variação da densidade de elétrons na BC no regime estacionário será dada pela equação (II.1.3):

$$\sigma_n^O(h\nu) \cdot \phi(h\nu) \cdot n_{A^-} - C_n \cdot n \cdot n_{A^O} = 0 \quad (\text{II.2.1.a})$$

ou

$$\sigma_n^O(h\nu) \cdot \phi(h\nu) \cdot (N_T - n) - C_n n^2 = 0 \quad (\text{II.2.1.b})$$

se a densidade de elétrons livres for mantida constante, controlando a intensidade de luz, em todo o espectro temos:

$$\sigma_n^o(h\nu) = \frac{\text{constante}}{\phi(h\nu)} \quad (\text{II.2.2})$$

pois, N_T e C_n são constantes. Isto significa que o espectro de $\sigma_n^o(h\nu)$ pode ser obtido através do inverso da intensidade da luz necessária para manter constante a densidade de elétrons livres.

Experimentalmente, a densidade constante de elétrons livres é obtida mantendo a fotocorrente constante (eq.(II.1.7)). Portanto, se fizermos o gráfico do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante, obteremos o espectro de seção de choque de fotoionização relativa deste nível localizado.

b) Sistema com um nível profundo, com mesmas condições anteriores, mais níveis rasos.

Incluindo também a excitação térmica dos elétrons devido a presença de níveis doadores rasos próximos ao mínimo da BC a equação de continuidade toma a forma:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} = & e_n^o \cdot n_A - C_n \cdot n \cdot n_{A^o} + \sum_i [e_{n_i}^t \cdot n_{T_i} + e_{n_i}^o \cdot n_{T_i} - \\ & - C_{n_i} \cdot (N_{T_i} - n_{T_i}) \cdot n] \end{aligned} \quad (\text{II.2.3})$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação são referentes a fotoexcitação e captura dos elétrons que envolvem somente o nível profundo e os termos que estão dentro da somatória são contribuições devido a níveis rasos, onde $e_{n_i}^t$ e $e_{n_i}^o$ são taxas de emissões térmicas e ópticas do nível raso E_{T_i} , C_{n_i} é a constante de

captura, N_{T_i} é a densidade total de impurezas doadoras rasas e n_{T_i} é a densidade de estado dessas impurezas ocupados por elétrons. A seção de choque de fotoionização dos níveis rasos tem um máximo, geralmente, próximo a $(E_C - E_{T_i})$ e depois decai rapidamente [4]. Como a região espectral que estamos interessados é $h\nu \geq (E_C - E_T)$, a seção de choque de fotoionização dos níveis rasos pode ser considerada desprezível com relação a fotoionização do nível profundo. A taxa de emissão térmica é função somente da temperatura, logo para uma temperatura fixa, este termo é constante. No regime estacionário, isto é, $dn/dt = 0$, se mantivermos a densidade de elétrons livres constante em todo espectro, os termos relacionados com os níveis rasos são constantes, com isso podemos obter a seção de choque de fotoionização a partir do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante. Assim, as impurezas rasas não interferem significativamente na medida de seção de choque de fotoionização de níveis profundos.

c) Sistema com dois níveis profundos de um mesmo estado de carga A^- , ambos localizados acima da metade do "gap" e o nível de Fermi localizado entre eles como mostrado na Fig. 02.

Neste caso, teremos a fotoionização do nível fundamental do estado A^- e a recaptura dos elétrons da BC pelo estado de carga A^0 criando um dos dois níveis do estado A^- . A equação de continuidade será:

$$\frac{dn}{dt} = e_{n_2}^0 \cdot n_{A^-}^{(2)} - C_{n_1} \cdot n \cdot n_{A^0} - C_{n_2} \cdot n \cdot n_{A^0} = 0 \quad (\text{II.2.4})$$

e

$$\left. \begin{aligned} n &= N_T - n_{A^-} \\ N_T &= n_{A^0} + n_{A^-} = n_{A^0} + n_{A^-}^{(1)} + n_{A^-}^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.5})$$

mas

$$n_{A^-}^{(1)} \ll n_{A^-}^{(2)} \quad (\text{II.2.6})$$

logo, $n_{A^0} = n \approx N_T - n_{A^-}^{(2)}$ e no sistema em regime estacionário, temos

$$\sigma_{n_2}^0 = \frac{(C_{n_1} + C_{n_2}) \cdot n^2}{(N_T - n)} \cdot \frac{1}{\phi} \quad (\text{II.2.7})$$

Assim, quando "n" for mantida constante em todo o espectro, $\sigma_{n_2}^0(h\nu)$ será proporcional ao inverso de $\phi(h\nu)$.

d) Sistema com um nível profundo localizado acima da metade do "gap", como no caso (a), mas com a energia do fóton $(E_C - E_V) > h\nu > (E_T - E_V)$ como mostrado na Fig. 03.

Neste caso, teremos tanto a fotoexcitação de elétrons para a BC como de buracos para a BV. Devido a contribuição de ambos os portadores de carga livres na fotocorrente, as densidades de elétrons e de buracos nas suas respectivas bandas não serão constantes apesar da fotocorrente ser constante. Entretanto, se a densidade de elétrons for muito maior que a de buracos, podemos fazer a aproximação fotocorrente constante igual a densidade de elétrons constante.

Inicialmente, vamos analisar a relação entre as densidades de elétrons livres (n) e de buracos livres (p). As equações de continuidade para estas densidades são:

$$\frac{dn}{dt} = e_n^0 \cdot n_{A^-} - C_n \cdot n \cdot n_{A^0} - C_{eh} \cdot n \cdot p \quad (\text{II.2.8})$$

$$\frac{dp}{dt} = e_p^0 \cdot n_{A^0} - C_p \cdot p \cdot n_{A^-} - C_{eh} \cdot n \cdot p \quad (\text{II.2.9})$$

onde C_p é a constante de captura de buracos. O termo $C_{eh} \cdot n \cdot p$ é a taxa de recombinação do par elétron-buraco com constante de captura igual a C_{eh} . A equação de neutralização de carga, neste caso, será:

$$n - p = N_T - n_{A^-} = n_{A^0} \quad (\text{II.2.10})$$

Esta expressão pode ser escrita também da forma:

$$n_{A^-} = \frac{N_T}{1 + n_{A^0}/n_{A^-}} \quad (\text{II.2.11})$$

Se substituirmos n_{A^0} por $(N_T - n_{A^-})$ e n_{A^-} pela eq. (II.2.11) na equação (II.2.9), no regime estacionário, obteremos a seguinte relação:

$$\frac{n}{p} = 1 + \frac{C_p \cdot N_T}{\sigma_p^0 \cdot (1 + n_{A^0}/n_{A^-})} \cdot \frac{1}{\phi} + \frac{C_{eh} \cdot n}{\sigma_p^0 \cdot \phi} \quad (\text{II.2.12})$$

onde $e_p^0 = \sigma_p^0 \cdot \phi$, σ_p^0 é a seção de choque de fotoexcitação de buracos para a BV. Vamos verificar a ordem de grandeza do segundo termo da eq. (II.2.15). Geralmente, a intensidade da luz é no máximo da ordem de 10^{17} fótons/seg.cm², isso usando como fonte de luz uma lâmpada de filamento. Mesmo que outros parâmetros tenha valores próximos do limite como: $C_p \sim 10^{-8}$ cm³/seg, $\sigma_p^0 \sim 10^{-13}$ cm² e $N_T \sim 10^{14}$ cm⁻³, a relação $C_p \cdot N_T / \sigma_p^0$ é da ordem de 10^{19} seg⁻¹ cm⁻². Como n_{A^-} normalmente, é maior que $n_{A^0} = N_T - n_{A^-}$, então o segundo termo é da ordem de 10^2 . Portanto, para considerarmos $n \gg p$ estamos cometendo um erro menor que 1%.

Vimos, então, que se trabalharmos com a intensidade de luz não muito alta ($\sim 10^{17}$ fótons/seg.cm²), pode se considerar que $n \gg p$. Desde que isso seja verdadeiro, para fotocorrente constante a densi

dade de elétrons também será constante. Com isso, através da eq. (II. 2.8), no regime estacionário, desprezando o último termo, podemos obter a seção de choque de fotoionização do nível E_T a partir do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante.

Os casos apresentados até agora são suficientes para analisar os nossos dados experimentais. Há ainda outros casos onde a seção de choque pode ser obtida a partir do inverso da intensidade da luz, porém envolvem cálculos mais complicados. Inclusive é possível obtermos também a seção de choque de fotoionização do centro de captura de buracos utilizando uma segunda fonte de luz [1].

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. MEDIDA DO ESPECTRO DE SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO DE Fe^{2+} EM InP:F

III.1.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As amostras de InP:Fe utilizado neste trabalho fazem parte de um lote que foi adquirido na MCP (Electronic Materials Ltda.), as quais são utilizadas como substratos na fabricação de lasers e detetores ópticos no DFA (Departamento de Física Aplicada). A sua resistividade é de $\sim 2 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente e no escuro, o que implica que o nível de Fermi, nestas amostras, estão em torno de 0,60eV abaixo do mínimo da banda de condução, como mostra a Tabela I, e também pelo fato da inexistência do sinal de fotocondutividade para energias de fótons menores que 0,65eV.

Tabela I

ρ (Ωcm)	n_o (cm^{-3})	$(E_{BC} - E_F)$ (ev)
$1,7 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$	0,565
$2,9 \times 10^7$	$4,3 \times 10^7$	0,587
$1,0 \times 10^7$	$8,6 \times 10^7$	0,569

Tabela I - Estes dados foram obtidos por Look [5], onde ρ é a resistividade, n_o é a densidade de elétrons livres a temperatura ambiente e $(E_{BC} - E_F)$ posição do nível de Fermi em relação a banda de condução.

O átomo de Fe quando entra substituindo o In em InP pode ocorrer num dois estados de carga, $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$, que é o estado neutro, e $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$, que é um estado ionizado [5-7]. Estes estados criam níveis de energias profundos na banda proibida do InP, como mostra a Fig. 04. No caso do estado de Fe^{3+} , o nível se localiza a $\sim 1,15\text{eV}$ abaixo do mínimo da banda de condução. Os dois níveis do estado de Fe^{2+} estão localizados a $\sim 0,65\text{eV}$ e $\sim 0,30\text{eV}$ abaixo do mínimo da banda de condução. Assim, o nível de Fermi se localiza entre os níveis $^5\text{T}_2$ e ^5E , o que significa que podemos obter o espectro de seção de choque de fotoionização do Fe^{2+} no estado fundamental através do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante. Este é um dos casos descritos no Capítulo II.

As dimensões da amostra utilizada para medidas de seção de choque de fotoionização são $0,4 \times 2,5 \times 7,0 \text{ mm}^3$. Como a região espectral do nosso interesse está entre $\sim 0,6\text{eV}$ a $\sim 1,4\text{eV}$, onde o coeficiente de absorção está em torno de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (ver a Fig. 05), o feixe de luz, para medidas de fotocondutividade, foi incidido paralelamente a superfície de maior área, como mostra a Fig. 6a. Os contatos ôhmicos foram feitos nas duas faces maiores com uma liga metálica composta de $\text{Au} + \text{Ge} + \text{Ni}$ depositada no vácuo cobrindo totalmente cada superfície. Um fio metálico flexível de cobre foi soldado nestas superfícies com um pingo de Índio metálico. A Fig. 06b mostra um desenho do suporte com a amostra e as conexões elétricas. A amostra foi colada com cola de silicone em uma lâmina de vidro e esta no suporte de cobre. A cola de silicone e a lâmina de vidro são utilizadas para dar uma boa isolamento elétrica.

III.1.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Na Fig. 07 está esquematizada a montagem experimental

para medidas de fotocondutividades a corrente constante. Como fonte de luz utilizamos uma lâmpada de filamento de tungstênio de 75 Watts, um espectrômetro (SPEX, modelo 1870) com grade de difração de 600 linhas/mm e um conjunto de lentes e filtros. Para evitar a difração de segunda ordem utilizamos dois filtros: um deles é o filtro passa-baixa, com corte em $\lambda = 0,73\mu\text{m}$ e o outro é uma lâmina de silício. As aberturas das fendas de entrada e de saída do espectrômetro foram mantidas em 2mm. Focalizando a luz proveniente da fenda de saída do espectrômetro com uma lente de 2,5cm de distância focal foi obtida uma imagem luminosa de $\sim 1 \times 8 \text{ mm}^2$ sobre a amostra. O alinhamento do sistema sempre foi feito de tal forma a obter um valor mínimo da resistência da amostra. A medida de fotocorrente (constante) foi feita com o eletrômetro (Keithley, modelo 610) através da medida da resistência da amostra também mantida constante. A intensidade da luz necessária para manter a resistência da amostra constante foi medida com um detetor fotoacústico construído no próprio laboratório e um amplificador "Lock-in" PAR, modelo 124, sintonizado na frequência externa de 338 Hz dada pelo "chopper" de luz PAR, modelo 125, colocado na entrada do espectrômetro. O controle da intensidade da luz foi feito manualmente, variando a tensão de alimentação da lâmpada e algumas vezes colocando filtros de densidade óptica neutra no feixe. Finalmente, como sistema de refrigeração da amostra foi utilizado um criostato tipo dedo frio (Air Products, modelo LT-3-110).

Com o sistema descrito acima, medimos a resistência da amostra no escuro e obtivemos, na temperatura ambiente, $\sim 4 \times 10^7 \Omega$ e para temperatura de 80K a resistência de $\sim 8 \times 10^{13} \Omega$. O espectro do inverso da intensidade da luz foi medido em várias partes, onde em cada segmento a fotocorrente foi mantida constante, e a construção do espectro todo foi feito normalizando os pontos equivalentes dos trechos contíguos [1]. Isso foi necessário devido a limitação da inten

sidade disponível da luz e da sensibilidade do detetor. As fotocorrentes mantidas constantes em cada trecho do espectro estiveram no intervalo de 10^{-12} a 10^{-10} amperes. Na Fig. 08 está mostrado o gráfico do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante. Para obtermos os pontos do espectro, inicialmente, foi fixado um valor da resistência (consequentemente a fotocorrente) para uma dada energia do fóton e medimos a intensidade da luz. Em seguida, o espectrômetro foi posicionado para a energia do fóton correspondente ao próximo ponto do espectro e a intensidade da luz controlada para obter a mesma resistência (ou fotocorrente) e a intensidade da luz medida novamente, e assim sucessivamente. O tempo gasto para obtermos cada ponto foi em torno de 10 a 20 minutos.

III.1.3. RESULTADO EXPERIMENTAL DE FOTOCONDUTIVIDADE A CORRENTE CONSTANTE

No espectro do inverso da intensidade da luz, mostrado na Fig. 08, observamos dois limiares, um em $\sim 0,65\text{eV}$ e o outro em $\sim 1,15\text{eV}$. Estes limiares são atribuídos as transições que envolvem os estados de carga da impureza de Fe [5,6,8,9]. O limiar em $\sim 0,65\text{eV}$ é atribuído a transição do estado de carga $\text{Fe}^{2+} (^5\text{E})$ para o estado Fe^{3+} com a emissão de um elétron para a banda de condução [5,6,8,9]. O segundo limiar em $\sim 1,15\text{eV}$ é atribuído a superposição da transição do estado Fe^{3+} para o Fe^{4+} com a emissão de um elétron para a banda de condução [6,37] e da transição do estado Fe^{3+} para $\text{Fe}^{2+} (^5\text{T}_2)$ com a emissão de buraco para a banda de valência [6,8,9]. Observamos também um aumento suave no espectro de $1/\phi$ em torno de $0,77\text{eV}$ e $0,88\text{eV}$. Estas variações no inverso de ϕ é bem possível que sejam devido às transições de estados de carga Fe^{3+} para $\text{Fe}^{2+} (^5\text{E})$ com as emissões de

buracos para as duas bandas de valência [5,6,8,9].

De acordo com o que vimos no Capítulo II, a região do espectro da Fig. 08 que é proporcional à seção de choque de fotoionização é somente a região espectral correspondente ao intervalo entre $\sim 0,65\text{eV}$ a $\sim 0,77\text{eV}$. Para a energia do fóton acima de $\sim 0,77\text{eV}$, ocorre fotoexcitação também de buracos, então a fotocorrente sendo mantida constante não implica que as densidades de portadores de carga também seja constante. Neste caso, a seção de choque não é mais proporcional ao inverso da intensidade da luz. Portanto, a região espectral de $1/\phi$ compreendida entre $\sim 0,65\text{eV}$ e $\sim 0,77\text{eV}$ é também o espectro de seção de choque de fotoionização do $\text{Fe}^{2+} (^5\text{E})$. Assim, apenas esta região do espectro será analisada comparando-as com o espectro teórico calculado segundo o modelo que será apresentado no Capítulo IV.

III.2. MEDIDA DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM AMOSTRA DE InP:Fe

III.2.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Para podermos caracterizar melhor a nossa amostra, inclusive quanto às impurezas rasas e a existência de formação de complexos de Fe, realizamos medidas de fotoluminescência a temperatura de He superfluido ($\sim 2\text{K}$).

O sistema experimental consistiu de um laser de Ar (Coherent Radiation, modelo 52), sintonizado na linha $5145\text{\AA}$, um espectrômetro simples (SPEX, 1870) com grade de difração de 600 linhas / mm, uma fotomultiplicadora S-1 e um eletrômetro (Keithley, 610C). A

amostra foi submersa no He superfluido, $T \sim 2^{\circ}\text{K}$, dentro de um criostato superelevado (Janis Research Co., DT). Na Fig. 09 mostramos um esquema da montagem experimental.

Os espectros de fotoluminescência assim obtidos estão mostrados nas Figs. 10a e 10b.

III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

No espectro da Fig. 10a a banda de emissão 'A', em 1,41eV é atribuído a recombinação do exciton ligado a uma impureza rasa [7, 10]. As bandas 'B' e 'C' são atribuídas as recombinações devido a par doador-aceitador com emissões respectivamente de zero e um fonon LO [7,10,11] ($\hbar\omega_{LO} = 42\text{meV}$). Quanto a banda 'D' não foi encontrada nenhuma referência na literatura.

No espectro da Fig. 10b, a banda 'E' é atribuída a vacância de In ou P intersticial [12]. As bandas 'F' e 'G' são atribuídas a recombinação devido a complexos formados por impurezas doadoras rasas e as impurezas de Fe com emissões de zero e um fonon T0 (38meV) [7,11,13]. Temkin e outros [12] associaram esta banda como sendo também a recombinação devida a vacância de In. Porém como a nossa amostra é intencionalmente dopada com Fe, o aparecimento das bandas 'F' e 'G' são bastante prováveis que sejam devido a recombinações que envolvem impurezas de Fe.

IV. MODELO TEÓRICO

IV.1. INTRODUÇÃO

O modelo que utilizaremos para analisar os nossos dados experimentais de seção de choque de fotoionização é aquele desenvolvido por Chantre e outros [2]. Este modelo engloba os modelos desenvolvidos anteriormente por outros autores como Lucowsky [14], Grimmeiss e Ledebó [15], etc.

A razão desta escolha está no fato tanto deste modelo levar em conta a interação elétron-rede como também os excelentes resultados obtidos pelos autores na análise de dados experimentais de DLOS em GaAs:O.

IV.2. MODELO DE CHANTRE E OUTROS [2]

O sistema é descrito por um Hamiltoniano total da forma:

$$H_T = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (\text{IV.2.1})$$

onde T_e é o operador energia cinética dos elétrons, e T_N dos núcleos, V_{ee} é a energia de interações entre os elétrons e V_{NN} , entre os núcleos, e V_{eN} é a energia de interações dos elétrons com os núcleos. A equação de Schrödinger para esse Hamiltoniano é escrita como:

$$H_T \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{IV.2.2})$$

onde $\vec{r}$ representa as coordenadas dos elétrons e $\vec{R}$ dos núcleos. Devido a massa do elétron ser muito menor que a do núcleo, é conveniente

separarmos o Hamiltoniano dos elétrons definindo como:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{IV.2.3})$$

este Hamiltoniano depende parametricamente das coordenadas dos núcleos. Para cada configuração nuclear $\vec{R}$, consideramos a equação do autovalor

$$[T_e + V_{ee} + V_{eN}] \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{IV.2.4})$$

onde "n" indica os números quânticos para as coordenadas eletrônicas $\vec{r}$. Devido a grande diferença das massas dos elétrons e dos núcleos podemos assumir que os elétrons acompanham adiabaticamente os movimentos dos núcleos e os autovalores $E_n(\vec{R})$ e as autofunções $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ vai depender das coordenadas do núcleo $\vec{R}$ de uma forma lenta e contínua. Nós queremos obter as autofunções do Hamiltoniano total H_T da forma

$$\psi_{n,v}(\vec{r}, \vec{R}) = X_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{IV.2.5})$$

onde "v" indica os números quânticos para as coordenadas nucleares $\vec{R}$. A equação de autovalor será:

$$\begin{aligned} [T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}] X_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) &= \\ &= E_{n,v} X_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{IV.2.6.a})$$

ou

$$[T_N + V_{NN} + E_n(R)] X_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E_{n,v} X_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{IV.2.6.b})$$

Vamos analisar o termo $T_N(X_{n,v} \phi_n)$:

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{R}}^2 x_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) &= \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 x_{n,v}(\vec{R}) + \\ &+ 2 \nabla_{\vec{R}} \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_{\vec{R}} x_{n,v}(\vec{R}) + x_{n,v}(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{IV.2.7}) \end{aligned}$$

Devido a dependência lenta da função $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ com a coordenada nuclear $\vec{R}$, esperamos que o primeiro termo da direita seja dominante, e faremos uma aproximação básica de considerarmos somente esse termo. Em consequência disso, o operador energia cinética T_N pode ser escrito como:

$$T_N x_{n,v}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \approx \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) T_N x_{n,v}(\vec{R}) \quad (\text{IV.2.8})$$

Substituindo (IV.2.8) em (IV.2.6.b) e dividindo por $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$,

$$[T_N + V_{NN} + E_n(\vec{R})] x_{n,v}(\vec{R}) = E_{n,v} x_{n,v}(\vec{R}) \quad (\text{IV.2.9})$$

As equações (IV.2.4) e (IV.2.9) são equações fundamentais da aproximação adiabática. Através da equação (IV.2.4), podemos obter os valores de energia dos estados eletrônicos $E_n(\vec{R})$ quando as posições dos núcleos são fixos. Estes valores de energia, portanto, aparecem como funções potenciais na equação de autovalor do movimento nuclear (IV.2.9). Em resumo, as equações (IV.2.4) e (IV.2.9) permite-nos calcular as autofunções dos estados eletrônicos e estados vibracionais separadamente, embora sejam interdependentes.

A seção de choque óptico da transição entre dois estados do sistema descrito acima é dada por [16]:

$$\begin{aligned} \sigma(h\nu) &\propto \frac{1}{h\nu} A_V \sum_{n',v'} |\langle \psi_{n',v'} | \vec{p} | \psi_{n,v} \rangle|^2 \times \\ &\times \delta(h\nu - (E_{n',v'} - E_{n,v})) \quad (\text{IV.2.10}) \end{aligned}$$

onde A_V representa a média térmica sobre todos os estados iniciais vibracionais, e a somatória é feita sobre todos os estados finais n' e v' . Sabendo que a função de onda total, na aproximação adiabática, pode ser escrita na forma (IV.2.5), e também considerando que o elétron (ou buraco) no estado final esteja na banda de condução (ou banda de valência), $\sigma(h\nu)$ será dada por:

$$\sigma(h\nu) \propto \frac{1}{h\nu} \sum_{\vec{k}} |\langle \phi_{\vec{k}} | \vec{p} | \phi_n \rangle|^2 \times$$

$$\times A_V \sum_{v'} |\langle X_{\vec{k},v'} | X_{n,v} \rangle|^2 \delta(h\nu - (E_{kv'} - E_{nv}))$$

(IV.2.11)

Usando a expressão da função forma da linha e chamando de $n = a$, $v' = \beta$ e $v = \alpha$, obtemos

$$\sigma(h\nu) \propto \frac{1}{h\nu} \sum_{\vec{k}} |\langle \phi_{\vec{k}} | \vec{p} | \phi_a \rangle|^2 I_{a\vec{k}}(h\nu)$$

(IV.2.12)

onde

$$I_{a\vec{k}}(h\nu) = A_V \sum_{\beta} |\langle X_{\vec{k}\beta} | X_{a\alpha} \rangle|^2 \delta(h\nu - (E_{\vec{k}\beta} - E_{a\alpha}))$$

(IV.2.13)

A somatória em $\vec{k}$ da equação (IV.2.12) pode ser convertida numa integral em energia multiplicando pela densidade de estados $\rho(E)$ da banda

$$\sigma(h\nu) \propto \frac{1}{h\nu} \int_{E_C}^{\infty} dE |\langle \phi_{\vec{k}(E)} | \vec{p} | \phi_a \rangle|^2 \cdot I_{a\vec{k}(E)}(h\nu) \cdot \rho(E)$$

(IV.2.14)

onde

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} = \begin{cases} (E - E_C) & , \text{ para BC} \\ (E_V - E) & , \text{ para BV} \end{cases}$$

(IV.2.15)

sendo que $E_c(E_v)$ é a energia do ponto mínimo (máximo) da banda de condução (valência). Para definirmos as funções de ondas eletrônicas, a densidade de estado e a função $I_{a\vec{k}}(h\nu)$, basearemos nas seguintes hipóteses físicas [2]:

i) Os elétrons ligados a impurezas ou defeitos estão sujeitos a um potencial tipo função delta [14].

ii) A função de onda do elétron no estado ligado é dada pela autofunção do estado fundamental de um elétron num poço de potencial tipo função delta [14], isto é:

$$\phi_a(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{e^{-\alpha r}}{r}, \quad r > 0 \quad (\text{IV.2.16})$$

onde

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m_T E_I^O}{\hbar^2}} \quad (\text{IV.2.17})$$

m_T é a massa do elétron neste estado e E_I^O é a energia de ionização óptica.

iii) O estado final é considerado como sendo descrito pelas funções de Bloch da banda "n":

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (\text{IV.2.18})$$

iv) A função de onda $\phi_a(\vec{r})$ é expandida em termos de funções de Bloch da banda "n":

$$\phi_a(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} \phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (\text{IV.2.19})$$

onde o coeficiente da expansão $A_{\vec{k}}$ é obtido através da transformada de Fourier de $\phi_a(\vec{r})$. Para $\phi_a(\vec{r})$ dada pela equação (IV.2.16), a sua transformada de Fourier é:

$$A_{\vec{k}} \propto \frac{\alpha^{1/2}}{(\alpha^2 + k^2)} \quad (\text{IV.2.20})$$

v) A estrutura da banda é aproximada por uma série de bandas parabólicas onde cada uma é localizada no extremo "j" com a massa efetiva m_j^* . Para cada extremo "j" a densidade de estado é dada por:

$$\rho_j(E) \propto m_j^{*3/2} (E - (E_I^0 + \Delta j))^{1/2} \quad (\text{IV.2.21})$$

onde Δj é a diferença de energia entre o extremo "j" e o ponto mínimo, no caso da banda de condução, e o ponto máximo, no caso da banda de valência.

vi) O espectro total é dado pela superposição dos espectros elementares $\sigma_j(h\nu)$ correspondentes a transições para várias bandas "j" de condução ou de valência com o peso $P_j M_j$, onde M_j é o número de extremos equivalentes e P_j a probabilidade relativa de transição para cada extremo da banda.

vii) O acoplamento elétron-fonon é considerado forte onde é válido a expressão semi-clássica para $I_{a\vec{k}}(h\nu)$ [17].

Através das considerações acima, vamos determinar os elementos de matriz e a função $I_{a\vec{k}}(h\nu)$:

$$\langle \phi_{\vec{k},n}^{\vec{r}} | \vec{p} | \phi_a \rangle = \sum_{\vec{k}'} A_{\vec{k}'} \langle \phi_{\vec{k},n}^{\vec{r}} | \vec{p} | \phi_{\vec{k}',n'}^{\vec{r}} \rangle \quad (\text{IV.2.22})$$

Considerando que a transição ocorre somente para $\vec{k}' = \vec{k}$, então

$$\langle \phi_{\vec{k},n} | \vec{p} | \phi_a \rangle = A_{\vec{k}} \langle \phi_{\vec{k},n} | \vec{p} | \phi_{\vec{k},n'} \rangle \quad (\text{IV.2.23})$$

Para $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ e $\phi_{\vec{k},n}^{\rightarrow}(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k},n}^{\rightarrow}(\vec{r})$, teremos que:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\vec{k},n}^{\rightarrow} | \vec{p} | \phi_{\vec{k},n'}^{\rightarrow} \rangle = -i\hbar \left\{ \int d\vec{r} u_{\vec{k},n}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} u_{\vec{k},n'}^{\rightarrow}(\vec{r}) + \right. \\ \left. + i\vec{k} \int d\vec{r} u_{\vec{k},n}^*(\vec{r}) u_{\vec{k},n'}^{\rightarrow}(\vec{r}) \right\} \quad (\text{IV.2.24}) \end{aligned}$$

Para $n' = n$ a primeira integral se anula e a segunda é finita e diferente de zero [2]. Consequentemente, o elemento de matriz será proporcional a $\vec{k}$.

$$\langle \phi_{\vec{k},n}^{\rightarrow} | \vec{p} | \phi_{\vec{k},n}^{\rightarrow} \rangle \propto \vec{k} \quad (\text{IV.2.25})$$

ou seja, uma transição bipolar proibida. Para $n' \neq n$, a segunda inte-gral se anula e a primeira é finita, e assim obtemos:

$$\langle \phi_{\vec{k},n}^{\rightarrow} | \vec{p} | \phi_{\vec{k},n'}^{\rightarrow} \rangle \propto \text{constante independente de } \vec{k} \quad (\text{IV.2.26})$$

esta transição é considerada permitida.

A forma espectral de $I_{a\vec{k}}^{\rightarrow}(\hbar\nu)$, na aproximação semi-clássi-ca, é uma gaussiana [17] dada por:

$$I_{a\vec{k}}^{\rightarrow}(E)(\hbar\nu) = \left(\frac{1}{\pi^4 K_B T^* d_{FC}} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{(\hbar\nu - E)^2}{4 K_B T^* d_{FC}} \right] \quad (\text{IV.2.27})$$

onde

$$4K_B T^* = 2 \hbar \omega_f / \tanh(\hbar \omega_f / 2K_B T) \quad (\text{IV.2.28})$$

e

$$d_{FC} = \frac{a^2}{2} \hbar \omega_f \quad (\text{IV.2.29})$$

onde $\hbar \omega_f$ é a energia de vibração, "a" é a constante adimensional que indica a intensidade da interação eletrôn-rede, d_{FC} é o parâmetro de Franck-Condon, que é a diferença entre a energia de ionização óptica e a térmica (ver a Fig. 11), K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Finalmente, obtemos a expressão para $\sigma_j^O(h\nu)$ dado por:

$$\sigma_j^O(h\nu) \propto \frac{\alpha m_j^*}{h\nu} \int_{E_I^O + \Delta j}^{\infty} \frac{k^{2s} (E - E_I^O - \Delta j)^{1/2}}{(\alpha^2 + k^2)^2} \frac{e^{-\left[\frac{(h\nu - E)^2}{4K_B T^* d_{FC}} \right]}}{(4K_B T^* d_{FC})^{1/2}} dE \quad (IV.2.30)$$

Esta expressão pode ser generalizada também para o caso do potencial Coulombiano [2], inserindo o índice "b", isto é:

$$\sigma_j^O(h\nu) \propto \frac{m_j^{*3/2}}{(h\nu)} \int_{E_I + \Delta j}^{\infty} \frac{k^{2s} (E - E_I - \Delta j)^{1/2}}{(\alpha^2 + k^2)^{2b}} \cdot \frac{e^{-\left[\frac{(h\nu - E)^2}{4K_B T^* d_{FC}} \right]}}{(4K_B T^* d_{FC})^{1/2}} dE \quad ((IV.2.31)$$

sendo que, para $b = 1$, a expressão é válida para o potencial tipo função delta e para $b = 2$ é válida para o potencial Coulombiano. O índice "s", se for igual a zero, o elemento de matriz de $\vec{p}$ é proporcional a uma constante independente de $\vec{k}$ e para $s = 1$, o elemento de matriz é proporcional a $\vec{k}$. Substituindo $\vec{k}^2$ por $(2m_j^*)/\hbar^2 (E - E_I - \Delta j)$, obtemos:

$$\sigma_j^O(h\nu) \propto \frac{m_j^{*S-2b+3/2}}{(4K_B T^* d_{FC})^{1/2} (h\nu)} \int_{E_I + \Delta j}^{\infty} dE \frac{(E - E_I^O - \Delta j)^{1/2+S} e^{-\left[\frac{(h\nu - E)^2}{4K_B T^* d_{FC}} \right]}}{(E - E_I^O - \Delta j + (\hbar^2 \alpha^2)/2m_j^*)^{2b}} \quad (IV.2.32)$$

Em forma de energia normalizada do tipo $y = h\nu/E_I^O$ e $x = E/E_I^O$,

obtemos:

$$\sigma_j^0(y) \propto \frac{C_j^{2b-s-3/2}}{y \theta^{1/2}} \int_{1+\Delta j/E_I^0}^{\infty} \frac{(x-1-\Delta j/E_I^0)^{s+1/2} e^{-\frac{(y-x)^2}{\theta}}}{(x-1-\Delta j/E_I^0 + mC_j)^{2b}} dx \quad (\text{IV.2.33})$$

onde

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \frac{4 K_B T^* d_{FC}}{E_I^0} \\ C_j &= \frac{m_{\Gamma}^*}{m_j^*} \\ m &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2 m_{\Gamma}^* E_I^0} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.2.34})$$

m_{Γ}^* é a massa efetiva na banda $j = \Gamma$. Finalmente, o espectro total será dado pela expressão

$$\sigma(y) \propto \frac{1}{\theta^{1/2} y} \sum_j P_j M_j C_j^{2b-s-3/2} \int_{1+\Delta j/E_I^0}^{\infty} \frac{(x-1-\Delta j/E_I^0)^{s+1/2}}{(x-1-\Delta j/E_I^0 + m C_j)^{2b}} \exp \left\{ -\frac{(y-x)^2}{\theta} \right\} dx \quad (\text{IV.2.35})$$

A somatória em j é feita sobre diferentes extremos da banda, por exemplo, para semicondutores compostos como: GaAs, InP, etc., os extremos da banda de condução são $j = \Gamma, L, X$.

As informações que podemos obter através desse modelo são: a energia de ionização térmica, E_n (ou E_p , para buracos), o parâmetro de Franck-Coudon, d_{FC} , a extensão da função de onda do estado

ligado, α^{-1} . Mas, geralmente, o valor de E_n (E_p) é obtido experimentalmente e entra na expressão como um parâmetro fixo, e utilizamos somente os outros dois parâmetros, d_{FC} e α^{-1} para ajustar o espectro teórico com aquele obtido experimentalmente.

Chantre e outros [2] testaram esse modelo para analisar os dados experimentais obtidos por técnicas de espectroscopia óptica DLDS ("Deep Level Optical Spectroscopy"), correspondente a fotoexcitação de buracos em GaAs dopado com O, cujo resultado está mostrado na Fig. 12. Os valores dos parâmetros que deram o melhor ajuste foram: $d_{FC} = 0,12\text{eV}$ e $\alpha^{-1} \approx 5\text{\AA}$. A energia de ionização térmica foi medida através da técnica de DLTS ("Deep Level Transient Spectroscopy") e entrou no cálculo como um parâmetro fixo, $E_p = 0,69\text{eV}$.

Dos nossos dados experimentais, mostrados na Fig. 08, apenas a região espectral compreendida entre 0,65eV a 0,77eV corresponde a um espectro de seção de choque de fotoionização do nível 5E com emissão de elétron para a banda de condução no ponto Γ . Assim, para analisá-lo, a expressão (IV.2.35) poderá ser simplificada fazendo $j = \Gamma$, $\Delta j = 0$ e $C_j = 1$. O termo $P_j M_j$ entra como constante de normalização. Considerando um potencial tipo função delta, isto é, o índice "b" é igual a um, e $n' \neq n$, ou seja, o índice $S = 0$, a expressão (IV.2.35) será reduzida a:

$$\sigma^O(y) \propto \frac{1}{\theta^{1/2} y} \int_1^\infty \frac{(x-1)^{1/2}}{(x-1+m)^2} e^{-\frac{(y-x)^2}{\theta}} dx \quad (\text{IV.2.36})$$

Os termos θ e m estão relacionados com d_{FC} , E_I^O e α através das equações (IV.2.34). No nosso cálculo de ajuste de curva, os parâmetros deixados em aberto foram: energia de ionização térmica, $E_n = E_I^O - d_{FC}$, o parâmetro de Franck-Coudon, d_{FC} e a extensão da função de onda do estado ligado, α^{-1} .

V. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

V.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos uma análise dos nossos resultados experimentais utilizando o modelo teórico de seção de choque de fotoionização desenvolvido por Chantre e outros [2]. Entretanto, para verificar o bom funcionamento dos vários programas de cálculos computacionais, fizemos o teste reproduzindo os cálculos de Chantre e outros [2] na análise de dados experimentais de $\sigma_p^O(h\nu)$, obtidos por DLOS em GaAs:O. Além disso, aplicamos esta análise também aos dados experimentais de seção de choque de fotoionização de impurezas de Au em Si medidos por Braun e Grimmeiss [18]. Como nos dois casos obtivemos resultados bastante coerentes, somos levados a admitir tanto a validade do modelo escolhido como o bom funcionamento dos diversos programas de cálculos.

No Apêndice A mostramos os detalhes do método utilizado para o cálculo de regressão não linear.

V.2. ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE $\sigma_p^O(h\nu)$ DO NÍVEL DE O EM GaAs

Na Fig. 12, mostramos os dados experimentais de $\sigma_p^O(h\nu)$ do nível de O em GaAs obtidos por DLOS e também o espectro teórico calculado por Chantre e outros [2], cujos parâmetros de melhor ajuste obtidos por eles são: $d_{FC} = 0,12\text{eV}$, $\alpha^{-1} \approx 5\text{\AA}$ e $E_p = 0,69\text{eV}$. Com estes mesmos dados experimentais de $\sigma_p^O(h\nu)$, utilizados pelos autores acima, fizemos o cálculo de espectro teórico de ajuste utilizando a

equação (IV.2.35) e o programa de computador apresentado no Apêndice A. Os parâmetros de ajuste deixados em aberto foram: energia de ionização térmica, E_p , parâmetro de Franck-Coudon, d_{FC} , e a extensão da função de onda do estado ligado, α^{-1} . Na equação (IV.2.28), consideramos $T^* = T$, onde T é a temperatura da amostra que é igual a 305°K . Para o valor da massa efetiva do buraco na banda de valência, utilizamos $m_v^* = 0,54m$. Os resultados destes cálculos estão mostrados na Fig. 13, com os seguintes valores dos parâmetros para o melhor ajuste: $E_p = 0,69\text{eV}$, $d_{FC} = 0,13\text{eV}$ e $\alpha^{-1} = 5,6\text{\AA}$. Estes valores são praticamente os mesmos obtidos por Chantre e outros [2] nos cálculos mostrados na Fig. 12. Isso mostra que o nosso programa de cálculo do espectro teórico de melhor ajuste de curva funciona a contento.

V.3. ANÁLISE DO ESPECTRO DE $\sigma_p(h\nu)$ DO NÍVEL DE Au EM Si

Os dados experimentais medidos por Braun e Grimmeiss [18] foram obtidos através da técnica de fotocorrente de junção. Estes dados correspondem a fotoionização do nível de energia de Au em Si com emissões de buracos para as duas bandas de valência. Como nesta transição envolvem duas bandas, a expressão de seção de choque total que utilizamos para o cálculo foi da forma:

$$\sigma = A(\sigma_1 + p \sigma_2) \quad (\text{V.3.1})$$

onde A é a constante de normalização, p é o peso relativo da transição para a segunda banda de valência, e σ_1 e σ_2 são seções de choque de fotoionização para as bandas 1 e 2, as quais podem ser escritas como:

$$\sigma_i(Y) = \frac{1}{Y \theta^{1/2}} \int_{1+\xi_i}^{\infty} \frac{(x-1-\xi_i)^{1/2} \cdot e^{-\frac{(x-Y)^2}{\theta}}}{(x-1-\xi_i+m_i)^2} dx, \quad i = 1, 2 \quad (V.3.2)$$

onde

$$\xi_i = \Delta i / (E^0 + \Delta i), \quad i = 1, 2 \quad (V.3.3)$$

$$\Delta i = \begin{cases} 0 \text{ eV} & \text{para } i = 1 \\ 0,044 \text{ eV} & \text{para } i = 2 \end{cases} \quad (V.3.4)$$

$$\left. \begin{aligned} m_i &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2 m_i^* (E^0 + \Delta i)^2} \\ m_i^* &= \begin{cases} 0,56 m_0, & i = 1 \\ 0,24 m_0, & i = 2 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (V.3.5)$$

O valor de m_1^* foi calculado através da expressão [19]

$$m_1^* = [m_h^{*3/2} + m_1^{*3/2}]^{2/3} \quad (V.3.6)$$

onde $m_h^* = 0,52 m_0$ e $m_1^* = 0,16 m_0$ são massas efetivas dos buracos na banda de valência de buracos pesados e de buracos leves, respectivamente [20]. Neste cálculo, consideramos também $T^* = T = 90^\circ \text{K}$, a temperatura de banho da amostra.

Os resultados do cálculo estão mostrados na Fig. 14. Obtemos um bom ajuste do espectro teórico com os dados experimentais e os valores dos parâmetros para o melhor ajuste foram: $E_p = 0,58 \text{ eV}$,

$d_{FC} = 0,12\text{eV}$ e $\alpha^{-1} = 4,4\text{\AA}$. Estes valores estão de acordo com os valores previstos para um estado localizado. O valor de $\alpha^{-1} = 4,4\text{\AA}$ significa que a impureza de Au em Si é bem localizada. Esse resultado mostra a validade do modelo de Chantre e outros [2] também para analisar o espectro experimental de seção de choque de fotoionização de impurezas de Au em Si, que apresenta estados com pequena percentagem de caráter d.

V.4. ANÁLISE DOS NOSSOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO DE Fe^{2+} (^5E) EM InP

Para o cálculo do espectro teórico de melhor ajuste aos nossos dados experimentais vamos considerar, como nos casos anteriores, $T^* = T = 80^\circ\text{K}$ (ver a eq. (IV.2.28)) e a massa efetiva do elétron na banda de condução em InP como sendo $m^* = 0,07m_0$ [20]. Na Fig. 15 mostramos os resultados destes cálculos. O ajuste entre o espectro teórico e os dados experimentais é excelente, resultando nos seguintes valores dos parâmetros: $E_n = 0,63\text{eV}$, $d_{FC} = 0,10\text{eV}$ e $\alpha^{-1} = 477\text{\AA}$. O valor da energia de ionização térmica está de acordo com os valores encontrados na literatura [5,6] e o valor do parâmetro de Frank-Condon está bastante razoável para o tipo de amostra que estamos estudando. Entretanto, o valor de $\alpha^{-1} = 477\text{\AA}$, é extremamente grande, pois o Fe em InP é considerado uma impureza bem localizada. Quando em vez de considerarmos $T^* = T$, utilizamos a expressão (IV.2.28) com o valor da energia de vibração $\hbar\omega_f$ igual a energia do fonon TO, $\hbar\omega_{TO} = 38\text{meV}$ [13], os cálculos nos levaram aos seguintes resultados mostrados na Fig. 16. Para o melhor ajuste espectral os valores dos parâmetros foram: $E_n = 0,69\text{eV}$, $d_{FC} = 0,036\text{eV}$ e $\alpha^{-1} = 906\text{\AA}$. O valor do parâmetro da extensão da função de onda do estado ligado

continua grande e os valores dos outros parâmetros mostram uma certa variação.

Como as análises dos dados experimentais de seção de choque de fotoionização em GaAs:O e de Si:Au, apresentados nos itens V.2 e V.3, mostraram que o método é bastante coerente e também como os nossos dados experimentais são bastante reprodutíveis e confiáveis, a única hipótese que podemos levantar para explicar o resultado absurdamente grande do parâmetro da função de onda α^{-1} é a incompatibilidade do modelo teórico adotado para descrever os níveis de Fe em InP. Esta incompatibilidade do modelo parece ser proveniente da aproximação feita na forma da função de onda do estado ligado como sendo uma função completamente simétrica da forma $\exp[-\alpha r]/r$, pois um estado que tem uma forte contribuição de orbitais com caráter tipo "3d", como é o caso do Fe em InP, não pode ser descrita por uma simples função de onda de forma definida acima. Por outro lado, nos casos analisados, tanto dos estados de 0 em GaAs, que não têm a contribuição de orbitais com caráter "d", como no caso do Au em Si que segundo o trabalho recente de Fazzio e outros [21] mostra que a contribuição de orbitais com caráter "d" nos estados do "gap" é muito pequena (~ 18%), a descrição dos estados por função de onda completamente simétricas são bastante razoáveis. Assim, a aplicabilidade do modelo de Chantre e outros aos espectros de fotoionização de níveis de 0 em GaAs e também de Au em Si é bastante razoável.

V.5. CONCLUSÕES E PROSSEGUIMENTO DO TRABALHO

A alta resistividade de $\sim 2 \times 10^8$ ohm.cm medida a temperatura ambiente e o limiar do fotocondutividade em 0,65eV são indicações de que as impurezas de Fe na amostra utilizada estão no estado

de carga Fe^{2+} ocupando principalmente o nível fundamental ^5E . A inexistência do sinal de fotocondutividade para energias do foton menores que 0,65eV é devido aos níveis excitados $^5\text{T}_2$ do Fe^{2+} estarem praticamente vazios.

O espectro de fotoluminescência além de confirmar a existência de impurezas de Fe na amostra utilizada, as bandas F e G apresentam-se bastante alargadas, indicando forte interação elétron-rede e que estas impurezas são bastante localizadas espacialmente.

O programa de cálculos para ajuste do espectro teórico de seção de choque de fotoionização, dado pela equação integral (IV.2.35) do texto, com o espectro medido experimentalmente, funciona muito bem, pois foi possível reproduzir os resultados da análise feita por Chantre e outros [2] em dados de DLOS em GaAs:O obtendo os parâmetros de ajuste praticamente coincidentes.

Dos resultados que obtivemos das análises dos dados experimentais de seção de choque de fotoionização de impurezas profundas em GaAs:O, Si:Au e InP:Fe, concluimos que o modelo teórico de Chantre e outros [2] descrevem muito bem os processos de fotoionização de impurezas ou defeitos que têm a contribuição dominante de orbitais com caracteres "S" ou "P", por exemplo, O em GaAs e Au em Si. Como no caso de Fe em InP, tem uma forte contribuição de orbitais com caráter 3d a descrição de tal estado por uma função de onda completamente simétrica é uma aproximação muito grosseira. Uma das formas para contornar este problema é justamente a descrição da função de onda do estado ligado de acordo com a sua simetria. Loualiche e outros [22] propuseram um modelo onde no cálculo levam em consideração tanto a simetria do estado de impureza ou defeito como também a simetria da banda. Neste trabalho, os autores [22] fizeram os cálculos para os casos em que as transições eletrônicas ocorrem a partir

de um estado com simetria "p" para o estado com simetria "S" (banda de condução) e de buracos a partir do estado com simetria "S" para "p" (banda de valência). Eles obtiveram um bom resultado. Baseado neste método, pretendemos desenvolver método de cálculo que levem conta a transição eletrônica a partir de um estado com simetria "d" para o estado com simetria "S" (banda de condução) ou "P" (banda de valência). Entretanto, é um cálculo não muito simples, pois a descrição da função de onda do estado "d" não é tão simples quanto o estado "S" ou "P". Pretendemos também fazer um estudo sistemático dos níveis profundos que apresentam caráter dominante "d" principalmente aqueles criados por metais de transição em compostos III-V, em particular em GaAs e InP. Para tanto, utilizaremos técnicas de medidas baseadas em processos elétrico-ópticos e térmicos, tais como fotocondutividade, DLOS, fotoluminescência, etc.

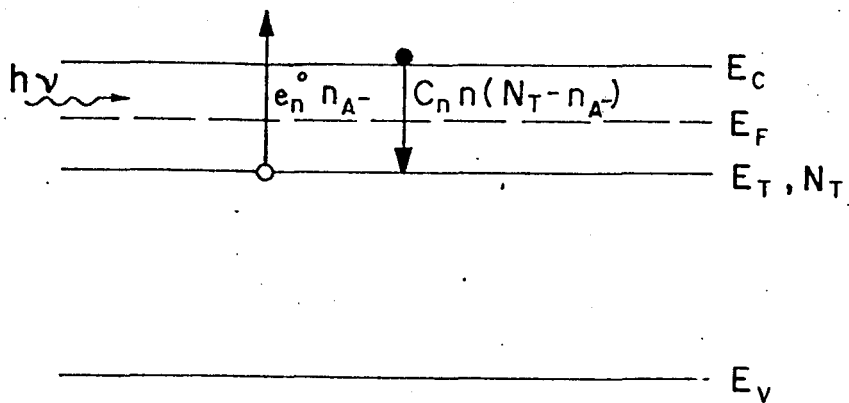


Figura 01 - Desenho esquemático do processo de fotoionização do estado de carga A^- , cujo nível E_T está localizado acima da metade do "gap". $e_n^0 n_{A^-}$ é a taxa com que os elétrons são fotoexcitados para a banda de condução, $C_n n (N_T - n_{A^-})$ é a taxa com que os elétrons são recapturados pelo estado de carga A^0 .

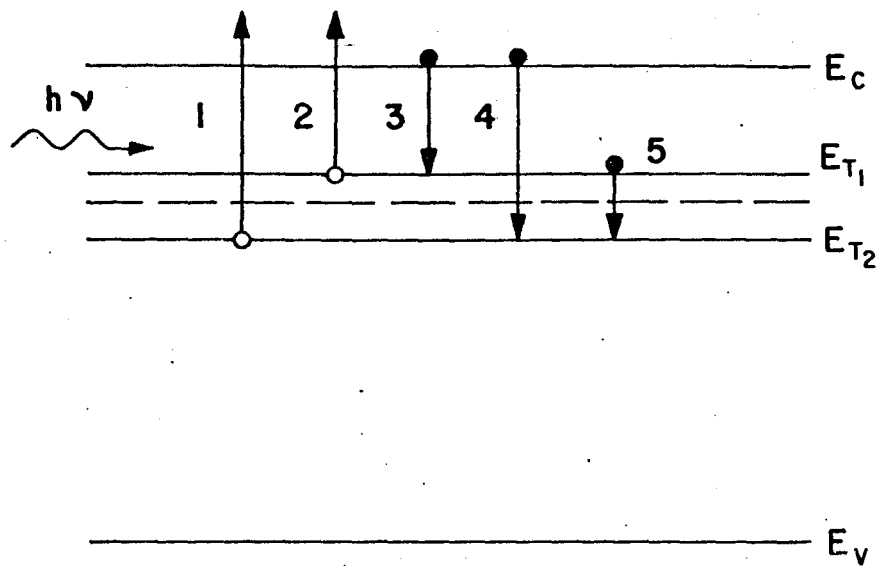


Figura 02 - Desenho esquemático do processo de fotoexcitação e captura de elétrons da banda de condução através dos estados de carga A^- e A^0 respectivamente. 1) A^- (nível fundamental E_{T2}) $\rightarrow A^0 + e(BC)$; 2) A^- (nível excitado E_{T1}) $\rightarrow A^0 + e(BC)$; 3) $A^0 + e(BC) \rightarrow A^-$ (nível excitado E_{T1}); 4) $A^0 + e(BC) \rightarrow A^-$ (nível fundamental E_{T2}); 5) transição interna de E_{T1} para E_{T2} do estado A^- .

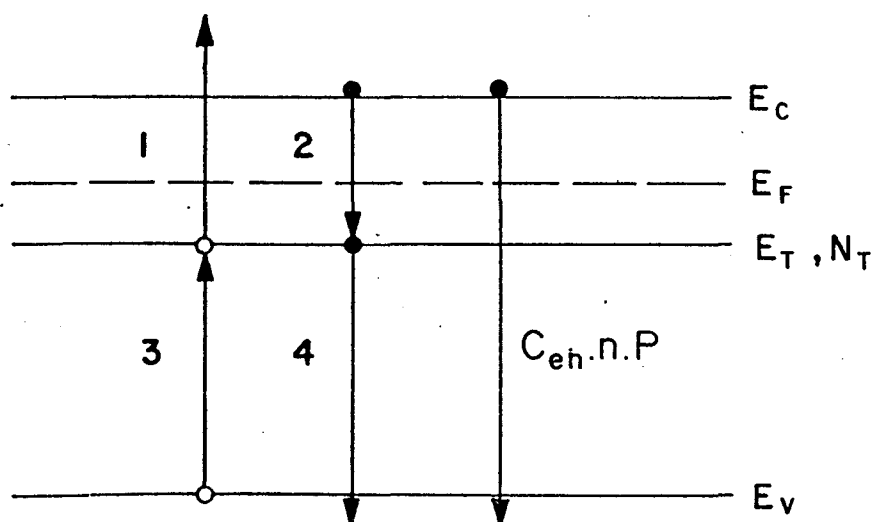


Figura 03 - Desenho esquemático de fotoionização dos estados de carga A^- e A^0 com emissões de elétrons para banda de condução e buracos para banda de valência. 1) $A^- \rightarrow A^0 + e(BC)$; 2) $A^0 + e(BC) \rightarrow A^-$; 3) $A^0 \rightarrow A^- + h(BV)$; 4) $A^- + h(BV) \rightarrow A^0$; e) elétrons; (h) buracos.

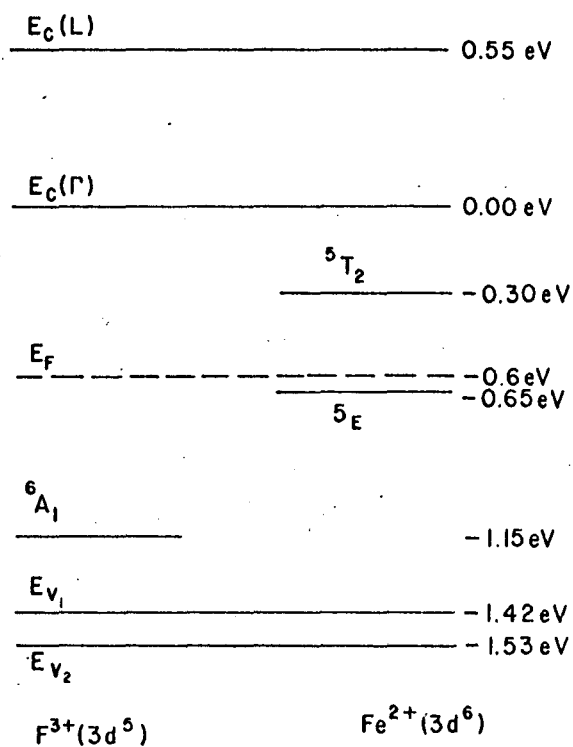


Figura 04 - Diagrama dos níveis de energia dos estados de carga Fe^{2+} e Fe^{3+} em InP. $E_C(\Gamma)$ e $E_C(L)$ são os extremos da banda de condução nos pontos Γ e L , respectivamente; E_F é o nível de Fermi; E_{V_1} e E_{V_2} são os dois máximos da banda de valência.

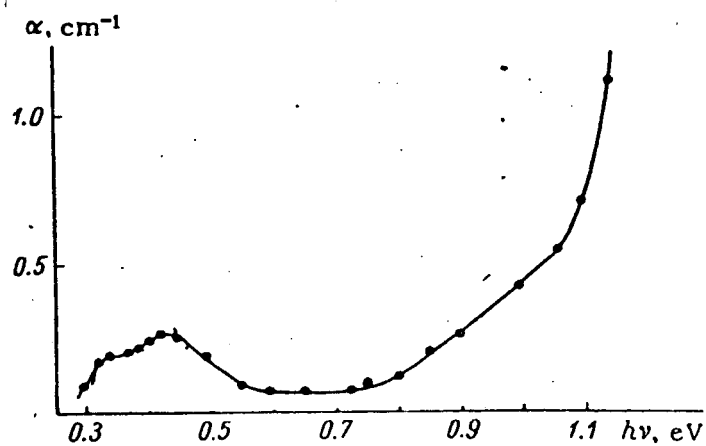
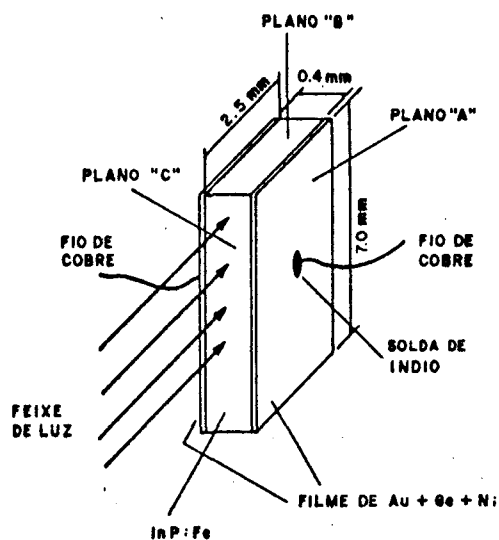
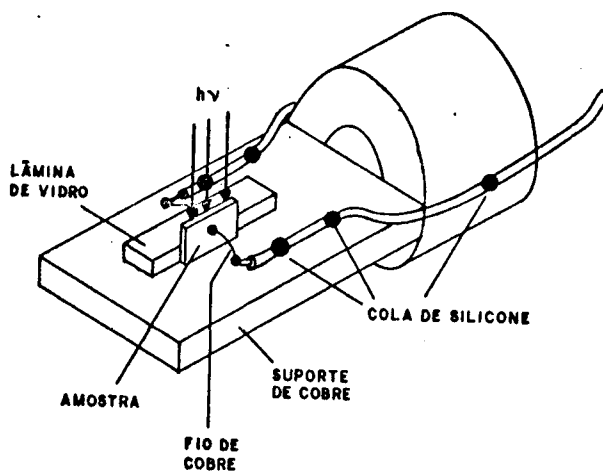


Figura 05 - Espectro de absorção de InP:Fe [11] na região abaixo do "gap".



(a)



(b)

Figura 06 - Detalhes experimentais da preparação e montagem da amostra de InP:Fe : a) dimensões, contatos elétricos e geometria de incidência do feixe de luz; b) montagem da amostra no suporte.

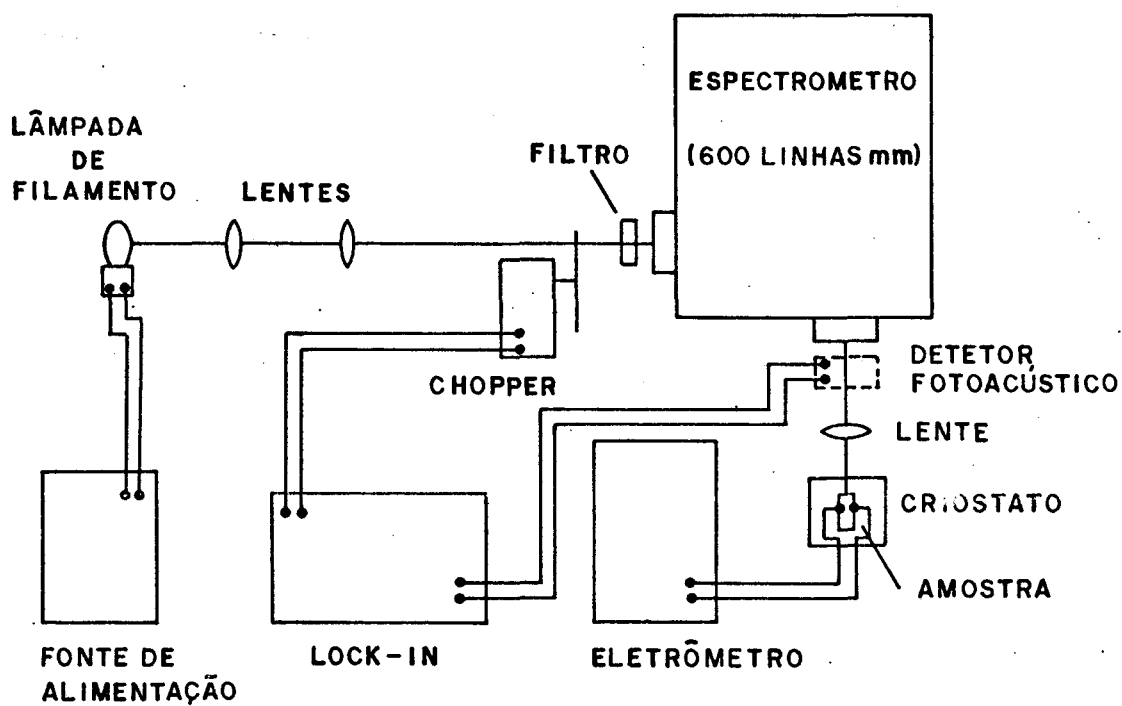


Figura 07 - Esquema da montagem experimental para medidas de seção de choque de fotoionização a 80°K.

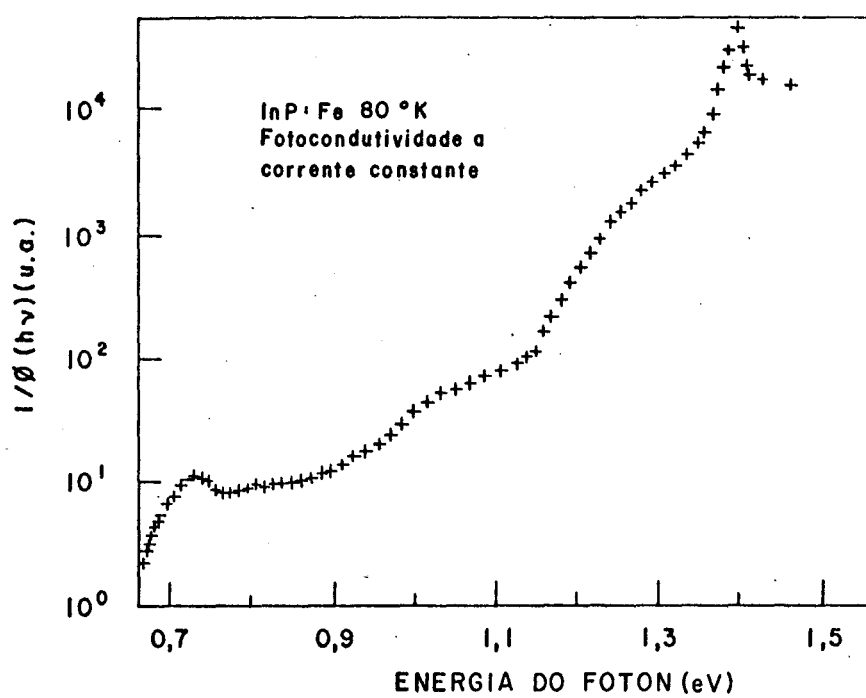


Figura 08 - Espectro do inverso da intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante.

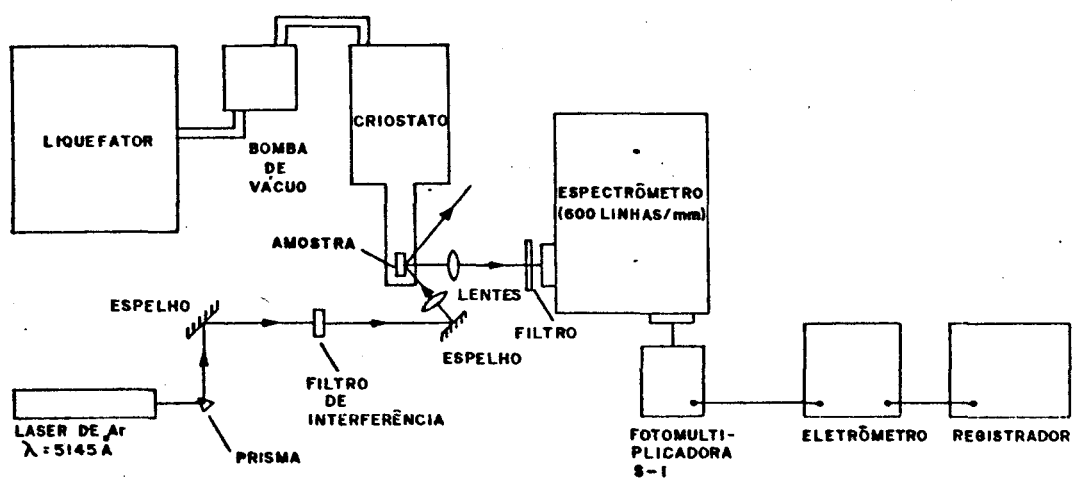
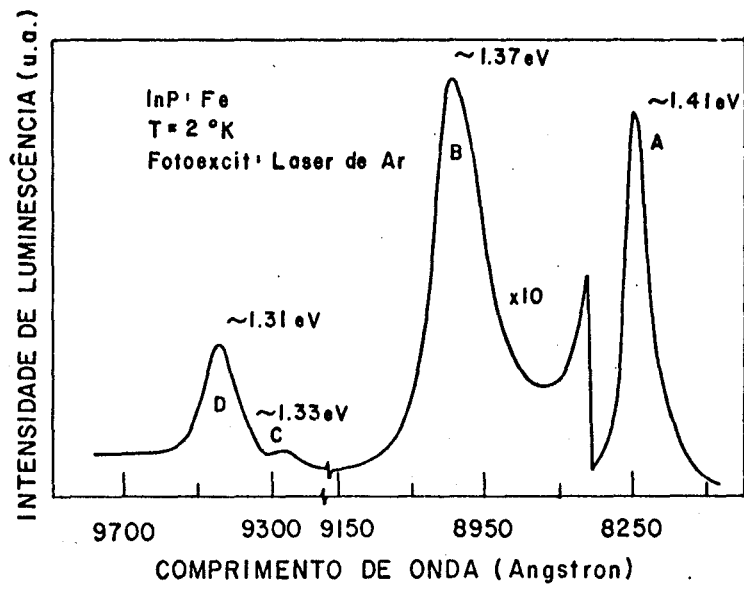
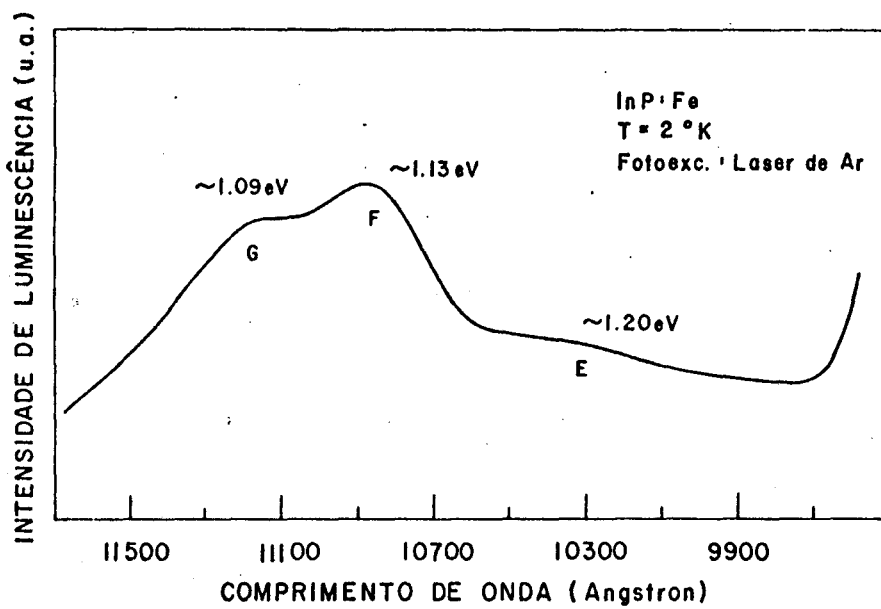


Figura 09 - Esquema da montagem experimental para medidas de foto-luminescência a temperatura do Helio superfluido ($\sim 2^{\circ}\text{K}$)



(a)



(b)

Figura 10 - Espectro do fotoluminescência da amostra de InP:Fe a temperatura de He superfluido ($\sim 2^{\circ}\text{K}$): a) região espectral próxima a energia do "gap"; b) região longe da energia do "gap".

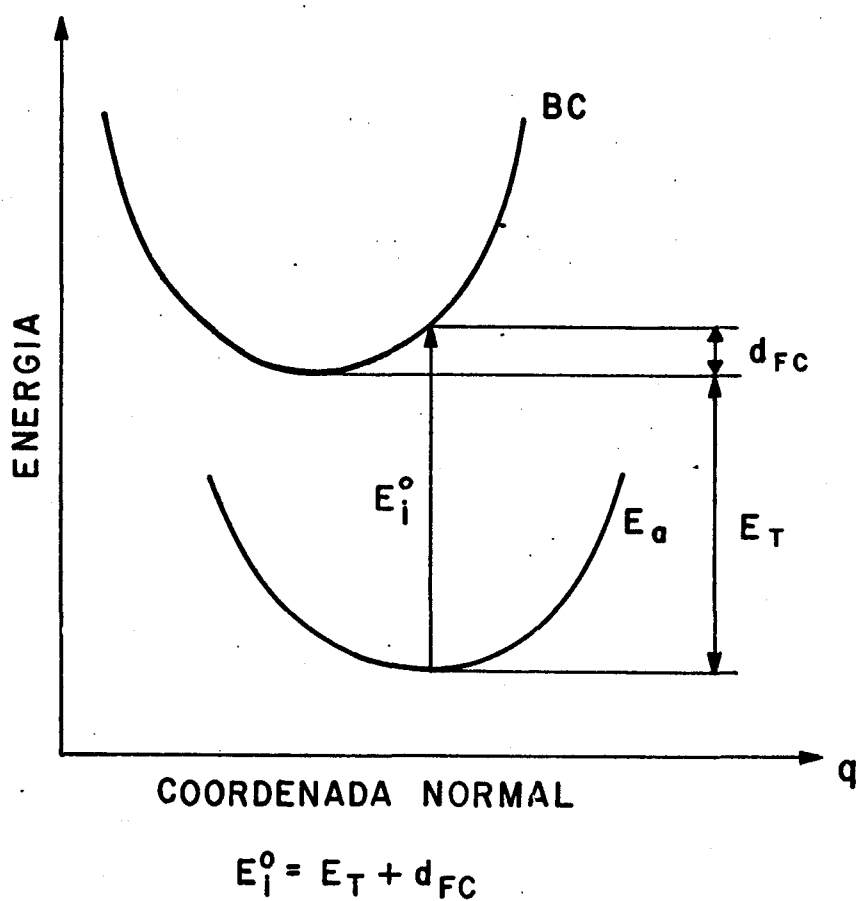


Figura 11 - Diagrama de coordenada de configuração, onde E_i^o é a energia de ionização óptica; E_T é a energia de ionização térmica e d_{FC} é o parâmetro de Franck-Coudon.

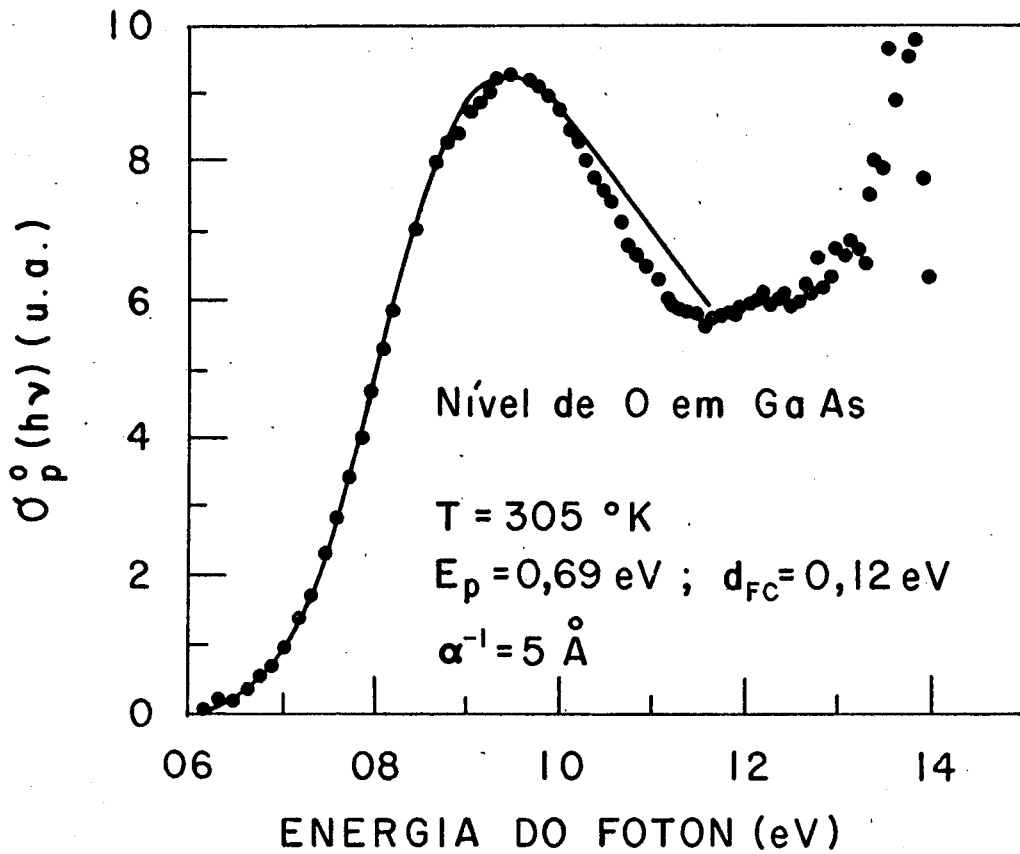


Figura 12 - Espectro de $\sigma_p^0(h\nu)$ de O em GaAs onde (•) são os dados experimentais e a curva contínua é o espectro teórico calculado por Chantre e outros [2].

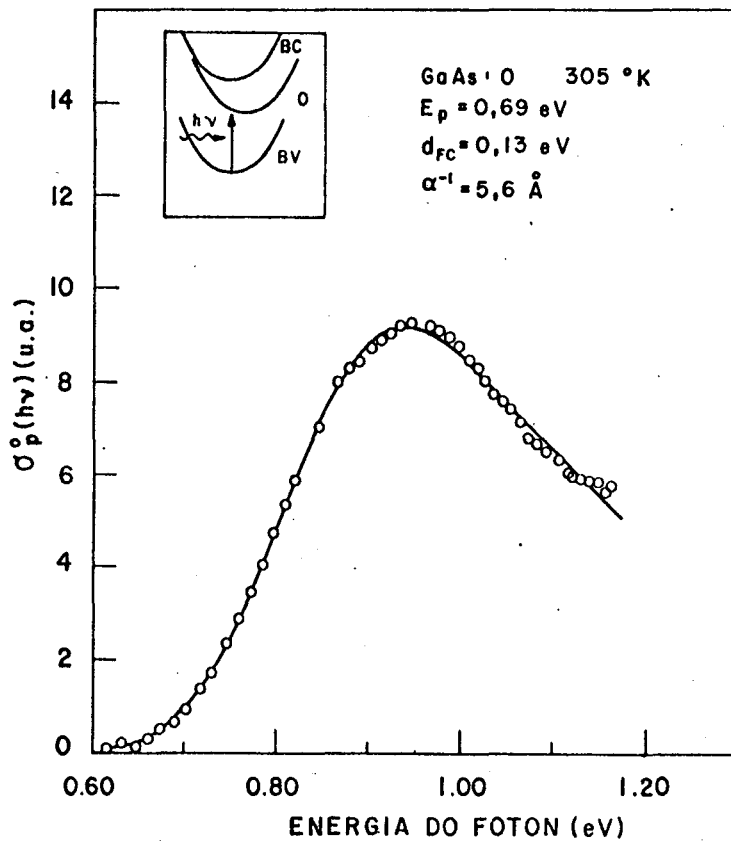


Figura 13 - Espectro de $\sigma_p^O(h\nu)$ de O em GaAs, onde (000) são os dados experimentais mostrados na Figura 12 e (—) é o espectro teórico calculado pela equação (IV.2.35) do texto.

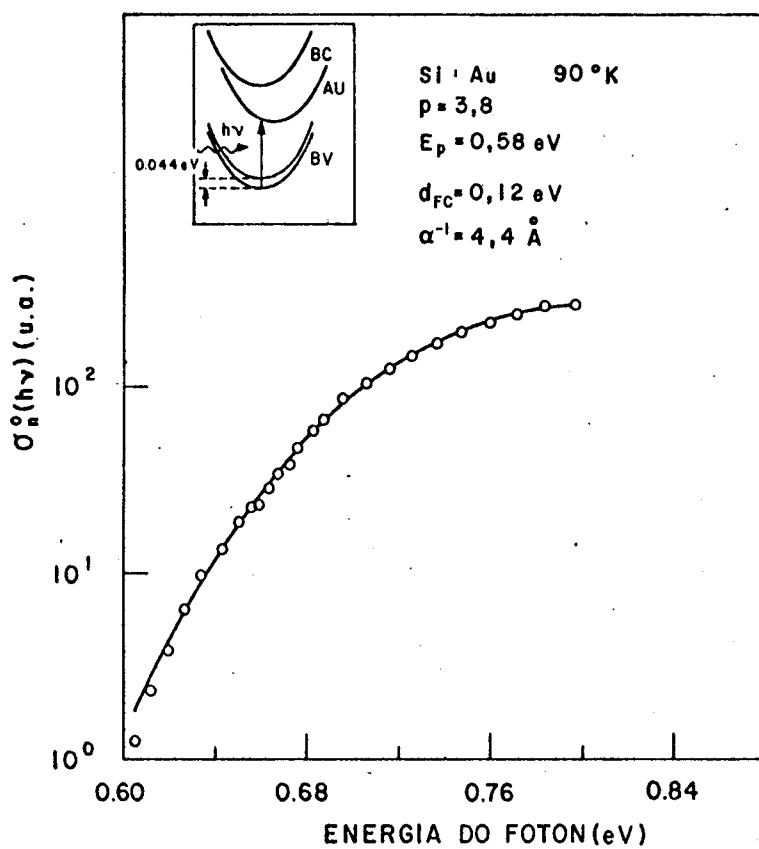


Figura 14 - Espectro de $\sigma_p^0(h\nu)$ do Au em Si, onde (000) são os dados experimentais [18] e (—) é o espectro teórico calculado utilizando a equação (IV.2.35) do texto.

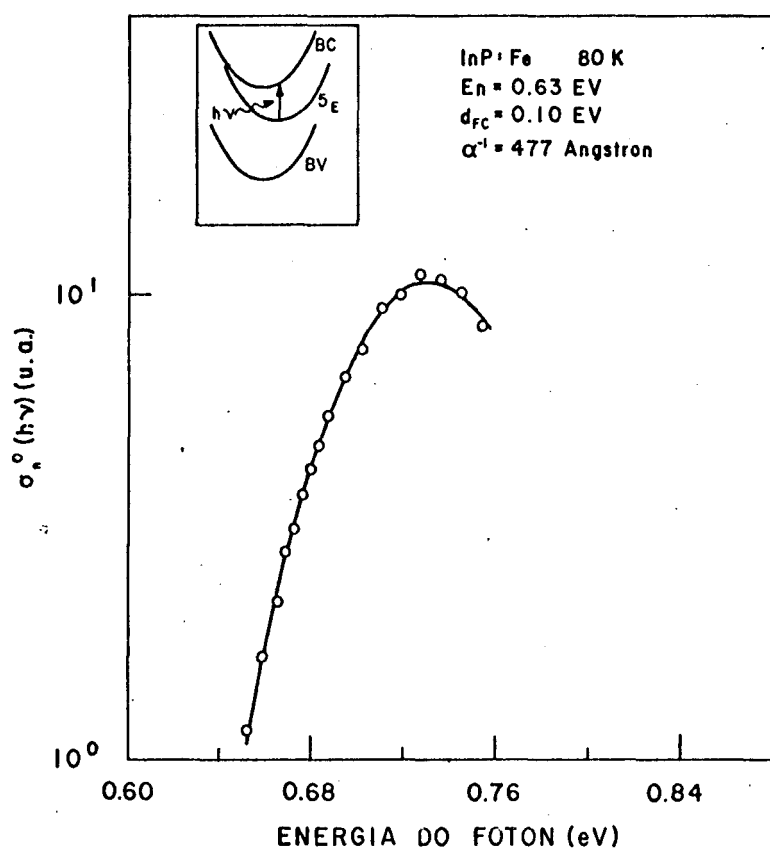


Figura 15 - Espectro de $\sigma_n^0(h\nu)$ do $\text{Fe}^{2+}(^5\text{E})$ em InP, onde (000) são os dados experimentais e (—) é a curva teórica dada pela equação (IV.2.35) do texto. No cálculo, consideramos $T^* = T$.

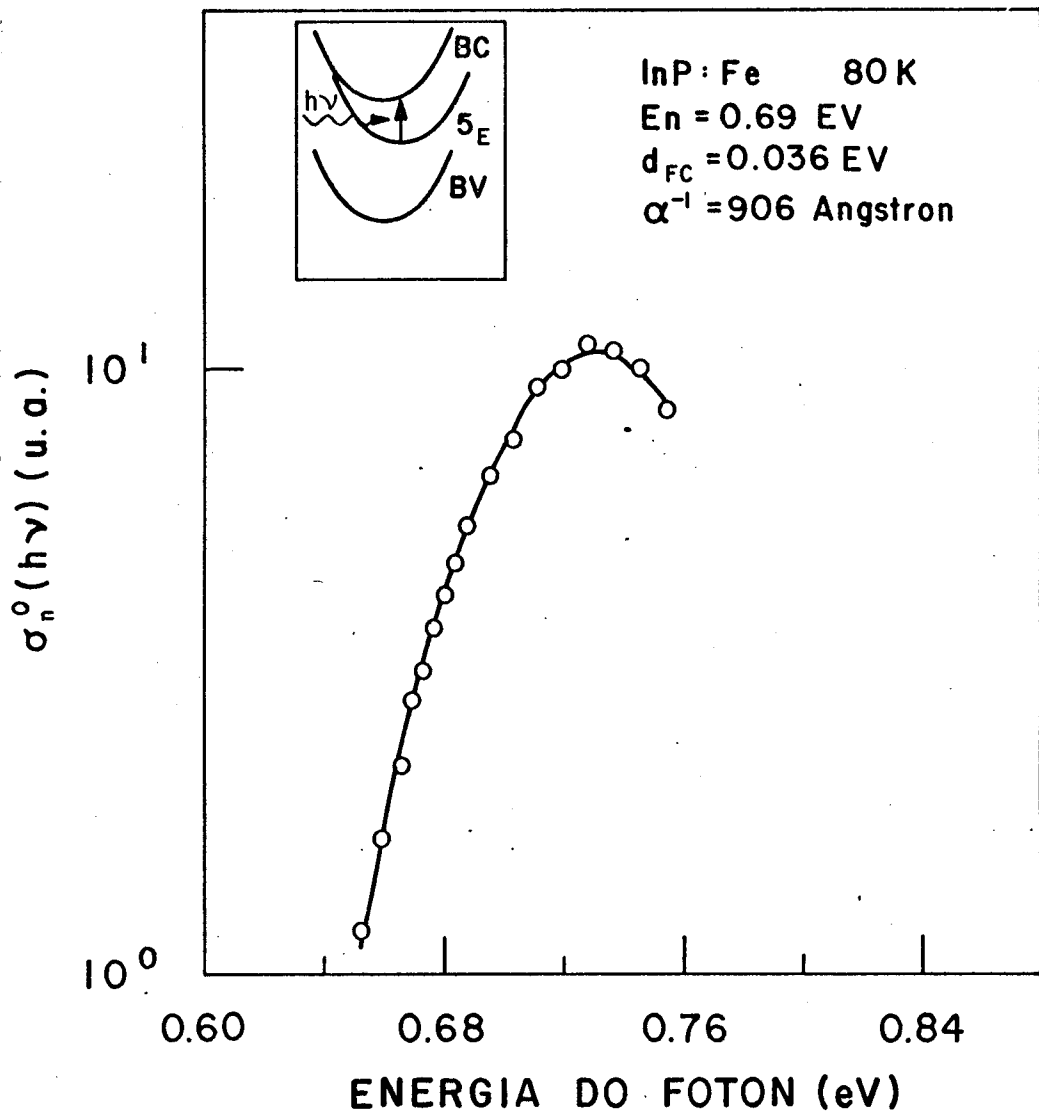


Figura 16 - Espectro de $\sigma_n^o(h\nu)$ do $\text{Fe}^{2+} (^5\text{E})$ em InP, onde (000) são os dados experimentais e (—) é a curva teórica calculada segundo as equações (IV.2.35) e (IV.2.28) do texto com $\hbar \omega_f = 38\text{meV}$.

REFERÊNCIAS

- [1] Grimmeiss, H.G. and Ledebor, L.A., J. Appl. Phys., 46, 2155 (1975).
- [2] Chantre, A., Vincent, G. and Bois, D., Phys. Rev., B23, 5335 (1981).
- [3] Bube, R.H. "Photoconductivity of Solids", 2^a ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1967).
- [4] Pantelides, S.T., Rev. Modern Physics, 50, 798 (1978).
- [5] Look, D.C. Phys. Rev., B20, 4160 (1979).
- [6] Eaves, L., Smith, A.W., Williams, P.J., Cockayne, B. and MacEwan, W.R., J. Phys. C: Solid State Phys., 14, 5063 (1981).
- [7] Eaves, L., Smith, A.W., Skolnick, M.S. and Cockayne, B., J. Appl. Phys., 53, 4955 (1982).
- [8] Tapster, P.R., Skolnick, M.S., Humphrey, R.G., Dean, P.I., Cockayne, B. and MacEwan, W.R., J. Phys. C: Solid State Phys., 14, 5069 (1981).
- [9] Fung, S., Nickolas, R.J., and Stradling, R.A., J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 5145 (1979).
- [10] Write, A.M., Deam, P.J., Fairhenst, K.M., Bardsley, W., Willian, E.W., and Day, B., Solid State Commun., 11, 1099 (1972).
- [11] Demberel, L.A., Popov, A.S., Kushev, D.B., and Zheliva, N.N., Phys. State Solid, 52, 341 (1979).

- [12] Temkin, H., Dutt, B.V., Bonner, W.A., and Keramidas, V.G., J. Appl. Phys., 53, 7526 (1982).
- [13] Yu, P.W., Solid State Commun., 34, 193 (1980).
- [14] Luconsky, G., Solid State Commun., 3, 299 (1965).
- [15] Grimmeiss, H.G., and Ledebor, J.A., J. Phys. C: Solid State Phys., 8, 2615 (1975).
- [16] Stoneham, A.M., "Theory of defects in Solids", 1st ed., Clarendon Press, Oxford (1975).
- [17] Lax, M., Journal of Chemical Phys., 20, 1752 (1952).
- [18] Braun, S. and Grimmeiss, H.G., J. Appl. Phys., 45, 2658 (1974).
- [19] Blakemore, J.S., "Semiconductor Statistics", 1st ed., Pergamon Press, N.Y. (1962).
- [20] American Institute of Physics Handbook, 3rd ed. (1972).
- [21] Fazzio, A., Caldas, M.J., and Zunger, A., a ser publicado em Phys. Rev. B.
- [22] Loualiche, S., Nouailhat, A., Guilhot, G., and Lanoo, M., Phys. Rev., B30, 5822 (1984).
- [23] Bevington, P.K., "Data reduction and error analysis for the physical sciences", 1st ed., McGraw-Hill, N.Y. (1969).

APÊNDICE A

MÉTODO DE REGRESSÃO NÃO LINEAR

Os dados experimentais consistem de pares de medidas (x_i, y_i) de uma variável independente x e uma variável dependente y . Nós queremos é ajustar uma equação da forma $y = F(x, a_1, a_2, \dots, a_m)$, onde a_j são parâmetros, aos dados experimentais. Para determinarmos os valores destes parâmetros que melhor descrevem os dados experimentais, devemos minimizar o desvio entre os valores medidos y_i e os seus correspondentes $y = f(x_i)$.

O método utilizado aqui é baseado na distribuição Gaussiana dos desvios $\Delta_i = y_i - y(x_i)$ [23], dado por:

$$P_i = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2 \right\} \quad (\text{A.1})$$

A probabilidade de medir um conjunto de N valores de y_i , correspondentes a N valores de x_i , será o produto das probabilidades de medir cada valor de y_i [23]

$$P = \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

esta probabilidade depende dos parâmetros a_j , isto é,

$$P = P(a_1, a_2, \dots, a_m) \quad (\text{A.3})$$

onde m é o número de parâmetros. O método de probabilidade máxima [23] diz que um conjunto de medidas é mais provável quando os valores dos parâmetros, a_j , são tais que a distribuição de probabilidade é máxima. Portanto, se arrumarmos a equação (A.2), obtemos:

$$P(a_1, a_2, \dots, a_m) = \left\{ \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \right\} \left\{ \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{A.4})$$

Esta equação é máxima quando o valor do expoente é mínimo, ou seja, quando

$$x^2 = \sum_i \left(\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (\text{A.5})$$

é mínimo. Uma das formas de minimizar a expressão (A.5) é determinar as derivadas com relação aos parâmetros a_j e igualar a zero. Existem muitos métodos computacionais para calcular essa derivada no ponto mínimo. Bevington [23] discute vários métodos para este cálculo com as sub-rotinas em linguagem FORTRAN. Nós utilizamos um destes métodos onde a convergência do cálculo é o mais rápido.

O resultado consiste em expandir $y(x_i)$ em função dos parâmetros a_j numa série de Taylor e considerar apenas a aproximação de primeira ordem:

$$y(x_i) = y(x_i) \Big|_{\text{ponto inicial}} + \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial y(x_i)}{\partial a_j} \right]_{\text{ponto inicial}} \delta a_j \quad (\text{A.6})$$

onde os incrementos δa_j são determinados por regressão linear [23]. As derivadas são determinadas no ponto inicial. Nesta aproximação, x^2 pode ser expressa explicitamente como função do incremento dos parâmetros δa_j :

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ y_i - y_0(x_i) - \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right] \right\}^2 \right) \quad (\text{A.7})$$

onde $y_0(x_i)$ é o $y(x_i)$ no ponto inicial e $(\partial y_0(x_0))/\partial a_j$ é a derivada no ponto inicial. Se definirmos o novo conjunto de dados $y'_i \equiv y_i - y(x_i)$, nós podemos ajustar estes dados com uma função linear do tipo

$$y'(x_i) = \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} a'_j \right] \quad (\text{A.8})$$

com os coeficientes $a'_j = \delta a_j$. Seguindo o método de regressão linear [23], X^2 pode ser minimizado com respeito a cada um dos parâmetros δa_j fazendo cada uma das derivadas igual a zero, isto é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X^2}{\partial a_k} &= -2 \sum_i \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ (y_i - y_0(x_i)) - \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right] \right\} \right) \times \\ &\times \left(\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

onde $k = 1, 2, \dots, m$. Se definirmos

$$\beta_k \equiv \sum_i \left(\frac{1}{\sigma_i^2} [y_i - y_0(x_i)] \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \right) = - \frac{1}{2} \frac{\partial X_0^2}{\partial a_k} \quad (\text{A.10})$$

onde

$$X_0^2 \equiv \sum_i \left[\frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y_0(x_i))^2 \right] \quad (\text{A.11})$$

é o valor inicial de X^2 no ponto inicial, e

$$\alpha_{jk} \equiv \sum_i \left[\left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \right) \left(\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

teremos

$$\beta_k = \sum_{j=1}^m (\delta a_j \alpha_{jk}) \quad (\text{A.13})$$

ou ainda

$$\underline{\beta} = \underline{\delta a} \cdot \underline{\alpha} \quad (\text{A.14})$$

onde $\underline{\beta}$ e $\underline{\delta a}$ são matrizes linhas e $\underline{\alpha}$ uma matriz quadrada de ordem m conhecida como matriz de curvatura. A matriz $\underline{\delta a}$ pode ser obtida a partir da relação

$$\underline{\delta a} = \underline{\beta} \cdot \underline{\alpha}^{-1} \quad (\text{A.15})$$

onde $\underline{\alpha}^{-1}$ é a matriz inversa de $\underline{\alpha}$. A desvantagem deste método de expansão da função $y(x)$ em série de Taylor é que a convergência só é rápida para os pontos bem próximos do mínimo de x^2 [23], contrariamente o método Gradiente [23] tem uma convergência mais rápida para os pontos longe do mínimo. Uma combinação destes dois métodos pode ser obtido acrescentando os elementos da diagonal da matriz de curvatura $\underline{\alpha}$ por um fator λ , o qual controla a interpolação do algoritmo entre dois extremos, ou seja,

$$\underline{\beta} = \underline{\delta a} \underline{\alpha}' \quad (\text{A.16})$$

onde

$$\alpha'_{jk} = \begin{cases} \alpha_{jk}(1 + \lambda) & , \quad j = k \\ \alpha_{jk} & , \quad j \neq k \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Se λ é pequeno comparado com 1, a equação (A.16) se torna semelhante a equação (A.14), desenvolvida a partir da expansão de Taylor. Se λ é suficientemente grande, o termo da diagonal da matriz de curvatura domina a equação matricial gerando m equações independentes:

$$\beta_j \approx \lambda \delta a_j \alpha_{jj} \quad (\text{A.18})$$

Isto significa que, neste caso, teremos incremento δa_j na mesma direção de β_j do gradiente de x_0^2 , cujo módulo está relacionado com α_{jj} e reduzido por um fator λ . Assim, podemos escolher o valor de λ tal que o processo de minimização de x^2 seja rápido de acordo com a diferença entre x^2 e x_0^2 . Baseado nesses cálculos, a subrotina para minimizar x^2 funciona da seguinte forma [23]:

1. Computar $x^2(\{a_j\})$
2. Inicialmente, definir o valor de $\lambda = 0,001$
3. Computar δa_j e $x^2(\{a_j + \delta a_j\})$ com o valor de λ dado acima
4. Se $x^2(\{a_j + \delta a_j\}) > x^2(\{a_j\})$, aumentar λ por um fator de 10 e repetir o passo (3)
5. Se $x^2(\{a_j + \delta a_j\}) < x^2(\{a_j\})$, diminuir λ por um fator de 10 e considerar $a'_j = a_j + \delta a_j$ para ser o novo ponto de partida, e retornar ao passo (3) substituindo a_j por a'_j .

Para cada iteração, é necessário recomputar os incrementos dos parâmetros δa_j , através da equação

$$\delta a_j = \sum_{k=1}^m \beta_k (\alpha^{-1})_{kj} \quad (\text{A.19})$$

várias vezes para otimizar λ . Como x^2 se aproxima ao mínimo, o valor de λ diminui, assim x^2 tenderá ao mínimo com poucas iterações.

Esta subrotina se chama CURFIT [23] e foi programada na lin

guagem FORTRAN. Ela exige também outros subprogramas como o cálculo do inverso da matriz α , o cálculo da derivada $(\partial y_0(x))/\partial a_j$ e o cálculo das funções $x^2(\{a_j\})$ e $y(x_i, \{a_j\})$. No cálculo da função $y(x_i, \{a_j\})$ utilizamos uma subrotina que é baseada no método de Quadratura de Gauss para determinar a integral que aparece na equação de seção de choque de fotoionização.

```

C      PROGRAMA PARA AJUSTE DE CURVA
C      USANDO O METODO DE REGRESSAO NAO LINEAR
C      DA EQUACAO DE SECAO DE CHOQUE DESENVOLVIDO
C      POR CHANTRE, ROIS E VINCENT (PHYS. REV., B23,
C      5335, (1981)). A SUBROTINA UTILIZADA PARA FAZER
C      O AJUSTE E' A = CUMFIT = (BEVINGTON, P. R., DATA
C      REDUCTION AND ERROR ANALYSIS FOR THE PHYSICAL
C      SCIENCES, CAP. 11, MACGRAW-HILL, NY, 1969)
C      OBS: SUBROTINA EXTERNA: VPILOT
C      VPILOT = SUBROTINA DO VAX P/ GRAFICO
C
C      MODELO DE ARQUIVO DE DADOS: DINPFE1.DAT
C      VARIÁVEIS DE ENTRADA:
C      NPTS = NUMERO TOTAL DE PONTOS
C      NPT = NUMERO DE PONTOS A SER AJUSTADOS
C      NTERMS = NUMERO DE PARAMETROS
C      MODE = 0 = PARA DELTA=1.0
C      TEMP = TEMPERATURA DA AMOSTRA
C      GAM1=MASSA EFETIVA *MEDIA*/MASSA DO ELETRON LIVRE = BANDA
C      PESADA, LEVE, MASSA EFETIVA *MEDIA*=(MP*.3/2+ML*.3/2)*.2/3
C      MP = MASSA EFETIVA DA BANDA PESADA
C      ML = MASSA EFETIVA DA BANDA LEVE
C      GAM2=MASSA EFETIVA/MASSA DO ELETRON LIVRE = BANDA SPLITOFF
C      X(I) = ENERGIA DO FOTON
C      Y(I) = SECAO DE CHOQUE
C      A(1) = CONSTANTE DE NORMALIZACAO
C      A(2) = PESO DA TRANSICAO ATRAVES DA BANDA SPLITOFF
C      A(3) = ENERGIA DE IONIZACAO TERMICA
C      A(4) = PARAMETRO DE FRANCK-CONDON
C      A(5) = EXTENSAO DA FUNCAO DE ONDA DO ESTADO LIGADO
C      EL = DIFERENCA DE ENERGIA ENTRE O CENTRO E A BV
C      EG = ENERGIA DO GAP
C      MEQ = 0 = ELEMENTO DE MATRIZ DO MOMENTO E' PROPORCIONAL A K
C      " 1 = " " " " " E' PROPORCIONAL A CONSTANTE INDEPENDENTE DE K
C      MLOG = 0 = O GRAFICO DE SECAO DE CHOQUE NA ESCALA NORMAL
C      " 1 = O GRAFICO DE " " NA ESCALA LOGARITMICA
C
C      OS ARQUIVOS QUE DEVEM SER ASSINALADOS:
C      DADOS DE ENTRADA (DD4.DAT) EM FORDD5
C      DADOS DE SAIDA EM FORDD6 "
C      GRAFICO EM FORDD3
C
C      DIMENSION X(50),Y(50),A(10),DELTA(10),
C      YFIT(50),SIGMA(10),SIGMAF(50),AANT(10)
C      CHARACTER*21 TITLE,AMOSTRA,DADOS,DATA,NIVEL
C      COMMON/C1/TEMP,DFLT,MEQ
C      COMMON/C2/TITLE,AMOSTRA,DADOS,DATA,NIVEL
C      COMMON/C3/NP,NPT,YFIT,EL,EG,MLOG
C      COMMON/G1/GAM1,GAM2
C      READ(5,11)TITLE
C      READ(5,11)AMOSTRA
C      READ(5,11)DADOS
C      READ(5,11)NIVEL
C      READ(5,11)DATA
C      READ(5,*)EL,EG,MEQ,MLOG
C      READ(5,*)GAM1,GAM2
C      WRITE(6,11)TITLE
C      WRITE(6,11)AMOSTRA
C      WRITE(6,11)DADOS
C      WRITE(6,11)NIVEL
C      WRITE(6,11)DATA
C      WRITE(6,*)EL,EG,MEQ,MLOG
C      WRITE(6,*)GAM1,GAM2
C      FORMAT(A20)
C      READ(5,*) NPTS,NPT, NTERMS, MODE
C      FLAND=0.001
C      WRITE(6,*) NPTS,NPT, NTERMS, MODE
C      READ(5,*)TEMP,DFLT
C      WRITE(6,*)TEMP,DFLT
C      READ(5,*)(X(I),Y(I),I=1,NPTS)
C      READ(5,*)(A(J),J=1,NTERMS)

```

```

WRITE(6,300)(A(J),J=1,NTERM8)
NYFIT=NPT
NP=(NPTS-NPT)/2.
DO 17 I=1,NPT
  SIGMA(I)=1.0
  YFIT(I)=FUNCTN(X,I,A)
  NFREE=NPT-NTERM8
  CHISQ1=FCN1SQ(Y,SIGMA,NPT,NFREE,MODE,YFIT)
  WRITE(6,99)CHISQ1
  DO 19 I=1,NTERM8
    AANT(I)=A(I)
    ITER=0
    ITER=ITER+1
    DO 22 J=1,NTERM8
      DELTAA(J)=0.35*A(J)
      CALL CURFIT(X,Y,SIGMA,NPT,NTERM8,MODE,A,DELTAA,
        * SIGMAA,FLAMDA,YFIT,CHISQR)
      * WRITE(6,400)ITER,FLAMDA,CHISQR,(A(J),SIGMAA(J),
        * J=1,NTERM8)
      IF(CHISQR)69,69,24
    24 IF(ABS((CHISQ1-CHISQR)/CHISQ1)-0.001)26,26,29
    26 DO 28 I=1,NTERM8
      IF(A(I))27,28,27
    27 ERRO=(ABS(A(I))-ABS(AANT(I)))/AANT(I)
      IF(ABS(ERRO)-0.001)28,28,40
    28 CONTINUE
    GO TO 40
    29 CHISQ1=CHISQR
    DO 31 I=1,NTERM8
      AANT(I)=A(I)
    31 IF(ITER-100)23,40,40
    50 FORMAT(/,10X,'CHISQR = 0.0')
    40 WRITE(6,500)(X(I),Y(I),YFIT(I),I=1,NPT)
    99 FORMAT(5X,'VALOR INICIAL DE CHISQR =',E14,5)
    100 FORMAT(5X,3I10)
    200 FORMAT(5X,F10,4,E14,2)
    300 FORMAT(2E14,4)
    400 FORMAT(12X,'ITER =',I3,4X,'FLAMDA = 10*',1PE7,1,4X,
      * 'CHISQR =',1PE11,4,/,/(6X,1P2E14,4))
    500 FORMAT(/,13X,'E(I)',9X,'V(I)',9X,'YFIT(I)',/,/(6X,
      * 1PJE14,4))

```

```

C
  CALL GRAFICO(X,Y,A,CHISQR,ITER,NPTS)
  GO TO 70
60  WRITE(6,50)
70  STOP
  END

```

```

C
C
  FUNCTION FUNCTN(Y,I,A)
  DIMENSION X(100),A(10)
  COMMON/C1/TEMP,DELT,MEQ
  COMMON/G1/GAMA1,GAMA2
  XI=X(I)
  FSIG1=FSIGMA(XI,A,GAMA1)
  A3=A(3)
  A(J)=A(J)+DELT
  FSIG2=FSIGMA(XI,A,GAMA2)
  A(3)=A3
  FUNCTN=A(1)+(FSIG1+A(2)+FSIG2)
  RETURN
  END

```

```

C
C
  EQUACAO DE SECAO DE CHOQUE DESENVOLVIDA POR
  CHANTRE, BOIS E VINCENT (PHYS. REV., 823,
  5335, (1981))
C

```

```

  FUNCTION FSIGMA(XI,A,GM)
  DIMENSION A(10)
  EXTERNAL G
  COMMON/A/A3,A4,A5,D,VGM,XI
  COMMON/C1/TEMP,DPLT,MEQ
  XI=XI
  VGM=GM
  A3=A(3)
  A4=A(4)
  A5=A(5)
  XK8=0.8017E-04
  XK8 = CONSTANTE DE BOLTZMANN EM EV/KELVIN
  D=4.*XK8*TEMP
  DKT=4.*XK8*TEMP
  D=2.*EVI8/TANH(2.*EVI8/DKT)

```

```

  A1=A3+A4
  B1=0.8*A1

```

```

C
C
  QSUBA = SUBROTINA DE CALCULO DE INTEGRAL
  (METODO DE QUADRATURA DE GAUSS).
C

```

```

  ASIMP=QSUBA(A1,B1,.0E+05,NPTS,ICHECK,RELERR,G)
  IF(MEQ.EQ.0)GO TO 50
  EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANCAICAO PERMITIDA
  FUN=((SQRT(A3+A4))+5)/((SQRT(D+A4))*XI)
  GO TO 50
  EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANCAICAO PROIBIDA
  50 FUN=((SQRT(A3+A4))+3)/((SQRT(D+A4))*XI)
  55 FSIGMA=ASIMP*FUN
  RETURN
  END

```

```

FUNCTION G(T)
COMMON/A/A3,A4,A5,D,VGM,XI
COMMON/C1/TEMP,ONLY,MEQ
C VA=(H**2)/(2*MASSA DO ELETRON LIVRE)
C H=CONSTANTE DE PLANCHK/2*PI
C VA = EM EV*ANGSTROM**2
VA=3.8152481
IF(MEQ.EQ.3)GO TO 10
C EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANSICAO PERMITIDA
F1=(SQRT(T-(A3+A4)))*EXP((-1./(D*A4))*((XI-Y)**2))
GO TO 15
C EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANSICAO PROIBIDA
10 F1=((SQRT(T-(A3+A4)))*3)*EXP((-1./(D*A4))*((XI-
T)**2))
15 EALFA=VA/(VGM*A5**2)
GF1/((T-(A3+A4)*EALFA)**2)
RETURN
END

```

```

C PROGRAMA PARA AJUSTE DE CURVA
C USANDO O METODO DE REGRESSAO NAO LINEAR
C DA EQUACAO DE SECAO DE CHOQUE DESENVOLVIDO
C POR CHANTRE, ROIS E VINCENT (PHYS. REV., 623,
C 5335, (1981)), A SUBROTINA UTILIZADA PARA FAZER
C O AJUSTE E: A = CURFIT = , BEVINGTON, P. R., IDATA
C REDUCTION AND ERROR ANALYSIS FOR THE PHYSICAL
C SCIENCES, CAP. 11, MACGRAW-HILL, NY, 1969)
C OBS: SUBROTINA EXTERNA: VPLOT
C VPLOT = SUBROTINA DO VAX P/ GRAFICO
C
C MODELO DE ARQUIVO DE DADOS: DD4.DAT
C VARIÁVEIS DE ENTRADA:
C NPTS = NUMERO TOTAL DE PONTOS
C NPT = NUMERO DE PONTOS A SER AJUSTADOS
C NTERMS = NUMERO DE PARAMETROS
C MODU = 0 = PARA WEIGHT=1.0
C TEMP = TEMPERATURA DA AMOSTRA
C XMASS=MASSA EFETIVA / MASSA DO ELETRON LIVRE
C EVIB = ENERGIA DE VIBRACAO DA REDE = PHONON LO
C X(1) = ENERGIA DO FOTON
C Y(1) = SECAO DE CHOQUE
C A(1) = CONSTANTE DE NORMALIZACAO
C A(2) = ENERGIA DE IONIZACAO TERMICA
C A(3) = PARAMETRO DE FRANK-CONDON
C A(4) = EXTENSAO NA FUNCAO DE ONDA DO ESTADO LIGADO EM ANGSTROM
C EL = DIFERENCA DE ENERGIA ENTRE O CENTRO E A BV
C EG = ENERGIA DO GAP
C MEQ = 0 = ELEMENTO DE MATRIZ DO MOMENTO E1 PROPORCIONAL A K
C      1 = " " " " E1 PROPORCIONAL A CONSTANTE INDEPENDENTE DE K
C MLOG = 0 = O GRAFICO DE SECAO DE CHOQUE NA ESCALA NORMAL
C      1 = O GRAFICO DE " " NA ESCALA LOGARITMICA
C
C OS ARQUIVOS QUE DEVEM SER ASSINALADOS:
C DADOS DE ENTRADA (DD4.DAT) EM FORU05
C DADOS DE SAIDA EM FORU06
C GRAFICO EM FORU07
C

```

```

C DIMENSION X(50),Y(50),A(10),DELTA(10),
C YFIT(50),SIGMA(10),SIGMA(50),AANT(10)
C CHARACTER*21 TITLE1,AMOSTRA,DADOS,DATA,NIVEL,CARGA
C COMMON/C1/TEMP,EVIB,MEQ
C COMMON/C2/TITLE1,AMOSTRA,DADOS,DATA,NIVEL,CARGA
C COMMON/C3/NPT,NYFIT,EL,EG,MLOG
C COMMON/M/XMASS
C READ(5,11)TITLE1
C READ(5,11)AMOSTRA
C READ(5,11)DADOS
C READ(5,11)NIVEL
C READ(5,11)CARGA
C READ(5,11)DATA
C READ(5,*)EL,EG,MLOG
C WRITE(6,11)TITLE1
C WRITE(6,11)AMOSTRA
C WRITE(6,11)DADOS
C WRITE(6,11)NIVEL
C WRITE(6,11)DATA
11 FORMAT(A20)
C READ(5,*) NPTS,NPT, NTERMS, MODE
C FLAMDA=0.001
C WRITE(A,*) NPTS,NPT, NTERMS, MODE
C READ(5,*) XMASS,TEMP,EVIB
C WRITE(A,*) XMASS,TEMP,EVIB
C READ(5,*) (X(T),Y(I),I=1,NPTS)
C READ(5,*) (A(J),J=1,NTERMS)
C WRITE(6,300)(A(J),J=1,NTERMS)
C NYFIT=NPT
C
C NY=(NPTS-NPT)/2,
C NY=NPTS-NPT

```

```

C
DO 17 I=1,NPT
  SIGMA(I)=1.0
17 YFIT(I)=FUNCTN(X,I,A)
  NFREE=NPT-NTERMS
  CHISQ1=FCCHISQ(Y,SIGMA,NPT,NFREE,MODE,YFIT)
  WRITE(6,99)CHISQ1
  DO 19 I=1,NTERMS
19 AANT(I)=A(I)
  ITER=0
20 ITER=ITER+1
  DO 22 J=1,NTERMS
22 DELTAA(J)=0.05*A(J)
  CALL CURFIT(X,Y,SIGMA,NPT,NTERMS,MODE,A,DELTAA,
  * SIGMAA,FLAMDA,YFIT,CHISQR)
  * WRITE(6,400)ITER,FLAMDA,CN78QR,(A(J),SIGMAA(J)
  * ,J=1,NTERMS)
  IF(CHISQR)69,69,24
24 IF(ABS((CHISQ1-CHISQR)/CHISQ1)-0.001)26,26,29
26 DO 28 I=1,NTERMS
  IF(A(I))27,48,27
27 ERROR=ABS(A(I))-ABS(AANT(I))/AANT(I)
  IF(ABS(ERROR)-0.001)28,28,20
28 CONTINUE
  GO TO 40
29 CHISQ1=CHISQR
  DO 31 I=1,NTERMS
31 AANT(I)=A(I)
  IF(ITER-100)20,40,40
50 FORMAT(/,10X,'CHISQR = 0.0')
40 WRITE(6,500)(X(I),Y(I),YFIT(I),I=1,NPT)
99 FORMAT(5X,'VALOR INICIAL DE CHISQR =',E14,5)
100 FORMAT(5X,3I12)
200 FORMAT(5X,F10,4,E14,2)
300 FORMAT(2E14,4)
400 FORMAT(10X,'ITER =',I3,4X,'FLAMDA = 10*',1PE7.1,4X,
  * 'CHISQR =',1PE11.4,/, (5X,1P2E14,4))
500 FORMAT(/,13X,'E(I)',0X,'Y(I)',0X,'YFIT(I)',/, (6X,
  * 1P3E14,4))
C
CALL GRAFICO(X,Y,A,CHISQR,ITER,NPTS)
GO TO 70
69 WRITE(6,50)
70 STOP
END
C
FUNCTION FUNCTN(X,I,A)
  DIMENSION X(100),A(10)
  EXTERNAL G
  COMMON XI,AA1,AA2,AA3,AA4,AA5,D
  COMMON/CI/TEMP,EV18,MEQ
  XI=X(I)
  AA1=A(1)
  AA2=A(2)
  AA3=A(3)
  AA4=A(4)
  AA5=A(5)
C
  XK8=0.8617E-04
C
  XK8 = CONSTANTE DE BOLTZMANN EM EV/KELVIN
  D=4.*XK8*TEMP
C
  DKT=4.*XK8*TEMP
C
  D=2.*AA4/TANH(2.*AA5/DKT)
C
  A1=AA2+AA3
  B1=0.8*A1
C
  QSUBA = SUBROTINA DE CALCULO DE INTEGRAL
  (METODO DE QUADRATURA DE GAUSS).
C
  ASIMP=QSUBA(A1,B1,1.0E-05,NPTS,ICHECK,RELERR,G)
  IF(MEQ.EQ.J)GO TO 50
C
  EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANSICAO PERMITIDA
  FUN=((SQRT(AA2+AA3))+.5)/((SQRT(D*AA3))*XI)
  GO TO 55
C
  EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANSICAO PROIBIDA
50 FUN=((SQRT(AA2+AA3))+.3)/((SQRT(D*AA3))*XI)
55 FUNCTN=AA1+ASIMP*FUN
  RETURN
  END
C
FUNCTION G(T)
  DIMENSION X(100)
  COMMON XI,AA1,AA2,AA3,AA4,AA5,D
  COMMON/CI/TEMP,EV18,MEQ
  COMMON/M/XMAS3
C
  VA=(H*2)/(2*XMAS3A DO ELETRON LIVRE)
  VA=3.8152481
C
  IF(MEQ.EQ.0)GO TO 10
C
  EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANSICAO PERMITIDA
  F1=(SQRT(T-(AA2+AA3)))*EXP((-1./(D*AA3))*((XI-T)+.2))
  GO TO 15
C
  EXPRESSAO VALIDA P/ A TRANSICAO PROIBIDA
10 F1=((SQRT(T-(AA2+AA3)))+.3)*EXP((-1./(D*AA3))*((XI-
  * T)+.2))
10 EALFA=VA/(XMAS3+AA4+.2)
  G=F1/((T-AA2-AA3.EALFA)+.2)
  RETURN
  END

```