

RECOMBINAÇÃO DEVIDO A PARES
DOADOR—ACEITADOR EM SEMICONDUTORES

Paulo Sérgio Guimarães

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Unicamp, para obtenção do grau de mestre em ciências.

RESUMO

É feita uma revisão da teoria da emissão radiativa devida a pares doador-aceitador em semicondutores, juntamente com uma análise dos diversos parâmetros que entram no cálculo da variação da intensidade da emissão com a distância do par.

É proposto um modelo para o cálculo de níveis de impureza, além de serem obtidas aproximações mais realistas para a seção de choque de captura e para a probabilidade de transição radiativa do par.

ABSTRACT

A revised theory of the radiative emission due to donor-acceptor pairs in semiconductors, along with the analysis of the various parameters which enter into the calculation of the variation of intensity of emission with the pair distance, is worked out.

A model to calculate the impurity states is proposed, more realistic approximations for the pair capture cross-section and for the radiative transition probability have been used.

AGRADECIMENTOS

Aos profs. Nelson de Jesus Parada e Luiz Guimarães Ferreira pelas proposição do problema e orientação.

Ao prof. Mohinder P. Sharma pelo incentivo em todas as horas.

Ao grupo de Faixas de Energia pelas discussões e apoio.

À Margareth pelo cuidadoso trabalho de datilografia.

À Alessandra por ser como é.

À Margareth por ter-me dado a Alessandra.

Ao CNPq, ao BNDE e à FINEP pelo suporte financeiro.

Meus Agradecimentos.

A meus pais, esposa e filha.

INDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - DEFEITOS LOCALIZADOS EM SEMICONDUTORES.....	4
2.1- Introdução.....	4
2.2- Cálculo dos níveis de impureza.....	4
2.3- Cálculo dos autoestados cristalinos.....	13
2.4- Tratamento do potencial de perturbação.....	17
CAPÍTULO III - O MODELO DE PRENER E WILLIAMS.....	20
3.1- Seção de choque de captura.....	22
3.2- Probabilidade de transição radiativa.....	27
CAPÍTULO IV - RESULTADOS NUMÉRICOS E CONCLUSÕES.....	32
4.1- Resultados numéricos.....	32
4.2- Conclusões.....	35
APÊNDICE I - DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARES DOADOR-ACEITADOR.....	37
APÊNDICE II - FRAÇÃO DE PARES NO ESTADO EXCITADO.....	42
APÊNDICE III - ENERGIA DO FOTON EMITIDO.....	43
APÊNDICE IV - ESTRUTURAS DE FONONS NOS ESPECTROS DE PARES.....	46
BIBLIOGRAFIA.....	50

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Há muito tempo tem-se observado a emissão luminescente em semicondutores, a qual, basicamente, consiste de duas partes; uma emissão fraca, consistindo de uma série de linhas finas próximas ao gap de bandas do material, e um conjunto de linhas largas, bastante mais intensas, as quais ocorrem em comprimentos de onda maiores que os das linhas finas.

O conjunto de linhas finas pode ser atribuído a fenômenos de excitons, porém o espectro largo tem sua natureza mais difícil de ser explicada.

O modelo que mais consistentemente explica o fenômeno é o proposto por Prener e Williams^{1,2}, que atribui a emissão à recombinação de um elétron ligado a um aceitador com um buraco ligado a um doador. Evidências em favor deste modelo foram dadas por Lambe e outros³, através da análise, no CdS, do decaimento no tempo da fotocorrente e da luminescência. Em vista do fato da corrente, no CdS, ser devida principalmente a elétrons e do fato da fotocorrente decair mais rapidamente que a emissão, atribuíram eles a emissão ao resultado da recombinação de um buraco livre com um elétron capturado em uma imperfeição, o que concorda bastante com o modelo de Prener e Williams, se observarmos que os níveis doadores, no CdS, são bastante rasos ($\sim 0,03$ eV em comparação com o gap de 2,5 eV). Outra observação importante feita por Lambe, Klick e Dexter foi que os picos da emissão possuíam réplicas devido, principalmente, à interação com os modos L.O. de vibração da rede.

Posteriormente^{4,5} foi mostrado que, além das bandas largas seriam devidas à recombinação de um elétron e um buraco, ambos capturados em um centro luminescente, tal centro seria um átomo do grupo do ferro ou, mais provavelmente, um par doador-aceitador. Hopfield e outros⁶ apresentaram evidência mais forte em favor do modelo, ao identificarem

uma série de linhas como sendo devidas a separações particulares dos pares. Calcularam também, a partir da função de distribuição de pares, a intensidade correspondente àquelas linhas, identificando as linhas finas com pares isolados e as largas com pares distantes.

Williams⁷, utilizando a aproximação da massa efetiva e considerando as funções de onda suficientemente localizadas e as impurezas suficientemente distantes para se desprezar a superposição das funções de onda, calculou a energia da emissão de um par, separado por uma distância R , como sendo:

$$E(R) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R}$$

Se a superposição das funções de onda é levada em conta, a este valor da energia se soma um termo dependente de R , que, para o caso de funções de onda hidrogenóides, seria dado por um termo de Van der Waals.

Thomas e outros⁸, analisando, para o caso do GaP, a inclusão ou não desse termo de Van der Waals, concluíram que a não inclusão do mesmo daria melhor concordância com os dados experimentais, principalmente na região de pares próximos. Num tratamento estatístico exato, Thomas, Hopfield e Augustiniak⁹ calcularam o decaimento no tempo da emissão. Introduzindo a aproximação de funções de onda hidrogenóides para as impurezas, obtiveram uma concordância bastante razoável com os dados experimentais por eles obtidos.

Hagston¹⁰ calculou o espectro de emissão, sem contudo levar em conta as réplicas de fonons, o que foi feito por Kreher¹¹, baseado nos resultados obtidos por Malm e Haering¹², que utilizaram o formalismo desenvolvido por Toyozawa¹³ para o cálculo do parâmetro de acoplamento elétron-fonon. Contudo, a dependência com a distância do par obtida por Malm e Haering, usando funções hidrogenóides para representar os estados de impurezas, se mostrou inconsistente com os resultados experimentais obtidos por Cruz Filho e outros¹⁴, que mostraram ter o parâmetro de Toyozawa um comportamento decrescente com a distância do par, o oposto do

previsto por Malm e Häering, além de ter uma forte dependência na intensidade da excitação.

A intenção deste trabalho é analisar o modelo proposto para explicar as bandas largas de emissão luminescente em semicondutores. Esse modelo leva em conta os efeitos de níveis de impureza, razão pela qual torna-se forçoso o desenvolvimento de um método para a obtenção dos autoestados localizados devidos à presença de impurezas no cristal, o que é feito no capítulo II.

No capítulo III, o modelo de Prener e Williams é discutido em maiores detalhes, obtendo-se uma expressão para o cálculo da intensidade luminescente em função da separação do par doador-aceitador. Também são discutidas as aproximações usualmente empregadas na literatura e, com isso, são obtidas expressões mais realistas para alguns parâmetros que entram na expressão obtida para a intensidade da emissão luminescente.

CAPÍTULO II

DEFEITOS LOCALIZADOS EM SEMICONDUTORES

2.1- INTRODUÇÃO

Como foi visto no capítulo anterior, as bandas largas de emissão luminescente são devidas à transição radiativa de um elétron de um nível doador para um nível aceitador, estando o doador e o aceitador separados por uma distância R . Portanto, torna-se forçoso o cálculo dos autoestados devidos à presença de impurezas no cristal, o que será feito neste capítulo.

2.2- CÁLCULO DOS NÍVEIS DE IMPUREZA

Quando se tem um cristal puro, os elétrons, na aproximação de um elétron, estão submetidos ao hamiltoniano:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_c(\vec{r}) \quad (2.1)$$

onde $V_c(r)$ é o potencial cristalino, o qual apresenta a periodicidade da rede cristalina.

O potencial cristalino, na cela que contém a origem de coordenadas, tomada como o centro de um dos átomos constituintes do cristal, pode ser escrito como:

$$V_c(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + \sum_{p \neq 0} V_p(\vec{r} - \vec{r}_p) \quad (2.2)$$

onde $V_0(\vec{r})$ é o potencial atômico do átomo situado na origem e $\sum_{p \neq 0} V_p(\vec{r} - \vec{r}_p)$ é a contribuição devida aos demais átomos.

Se agora o átomo na origem for substituído por uma impureza de diferente número atômico, então o potencial sentido pelo elétron será dado pela contribuição devida ao átomo de impureza, acrescido da contribuição devida aos demais átomos da rede:

$$V_{imp}(\vec{r}) = V_I(\vec{r}) + \sum_{p \neq 0} V_p(\vec{r} - \vec{r}_p) \quad (2.3)$$

onde qualquer tipo de perturbação, que a impureza possa exercer sobre os níveis eletrônicos dos átomos que a rodeiam, é desprezado.

Definindo:

$$U(\vec{r}) = V_I(\vec{r}) - V_0(\vec{r}) \quad (2.4)$$

tem-se:

$$\begin{aligned} V_{imp}(\vec{r}) &= V_0(\vec{r}) + U(\vec{r}) + \sum_{p \neq 0} V_p(\vec{r} - \vec{r}_p) \\ &= V_0(\vec{r}) + U(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

logo, o hamiltoniano de um eletrôn será dado por:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + V_{imp}(\vec{r}) \\ &= \frac{p^2}{2m} + V_0(\vec{r}) + U(\vec{r}) \\ &= H_0 + U(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

As autofunções de H_0 são funções de Bloch:

$$H_0 b_{n_i}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) b_{n_i}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

enquanto que as do hamiltoniano perturbado devem satisfazer:

$$H \psi(\vec{r}) = [H_0 + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Se a aproximação da massa efetiva for válida, o procedimento usualmente empregado é aproximar o hamiltoniano (2.6) por²²

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + U(\vec{r}) \quad (2.9)$$

onde m^* é a massa efetiva da quasipartícula, elétron ou buraco, em consideração. Contudo, este procedimento só é válido se a massa efetiva m^* ou, o que é equivalente, o extremo da banda de energia, for isotrópica e, também, se se tiver níveis rasos de impureza, o que não ocorre para os níveis aceitadores nos compostos semicondutores do tipo $A_{II}B_{VI}$.

Como a perturbação $U(\vec{r})$ independe do tempo, pode-se usar a teoria de perturbação normal. Para tanto, expande-se $\psi(\vec{r})$ em termos de um conjunto completo de funções. A escolha mais natural é se expandir a função de onda em termos das funções de Bloch:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k}}(\vec{r}) b_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Porém, a equação secular para obtenção dos coeficientes $C_{n, \vec{k}}(\vec{r})$ tem dimensão $n_b \times n_k$, onde n_b é o número de bandas de energia, levando-se em conta as degenerescências, e n_k é o número de vetores $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin, o que torna o cálculo computacional proibitivo.

O hamiltoniano H_0 do cristal admite um outro conjunto de autofunções, as funções de Wannier, que tem a vantagem de serem localizadas em torno da posição da rede onde elas são centradas. Se a função de onda perturbada for expandida em termos deste conjunto, tem-se:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{r}_j} A_n(\vec{r}_j) a_n(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.11)$$

Como tanto a perturbação $U(\vec{r})$ quanto as funções de Wannier são localizadas, o problema de obtenção dos coeficientes da expansão pode ser simplificado²³. Contudo, para que tal possa ocorrer, impõe-se a obtenção de funções de Wannier bem localizadas o que, até o momento, só foi obtido para cristais que possuam simetria de inversão^{24,25}, o que não ocorre para os semicondutores do tipo $A_{II}B_{VI}$.

Como o que se quer é resolver a equação de Schrödinger para o caso estacionário:

$$(H - E) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.12)$$

Vai-se aqui expandir a autofunção de impureza como sendo:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{m,i} F_{m,i}(\vec{r}) b_{m,i}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

onde $b_{n,i}(\vec{r})$ são as soluções estacionárias de H_0 e a soma é feita sobre as bandas n e sobre os parceiros i .

Como se está interessado no estado fundamental do sistema, ater-se-á aqui ao caso totalmente simétrico, isto é, dada uma rotação R do grupo de ponto do cristal, tem-se:

$$R \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Para que este fato ocorra sempre, é necessário que, se se tiver um conjunto de q estados degenerados, não necessariamente invariantes sob uma rotação da rede, se tenha:

$$R \sum_{\alpha=1}^q F_{m,\alpha}(\vec{r}) b_{m,\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^q F_{m,\alpha}(\vec{r}) b_{m,\alpha}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

então:

$$\begin{aligned} R \sum_{\alpha} F_{m,\alpha}(\vec{r}) b_{m,\alpha}(\vec{r}) &= \sum_{\alpha} F_{m,\alpha}(R^{-1}\vec{r}) b_{m,\alpha}(R^{-1}\vec{r}) \\ &= \sum_{\alpha} F_{m,\alpha}(R^{-1}\vec{r}) \sum_{\beta} \Gamma_{\beta\alpha}(R) b_{m,\beta}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\beta} b_{m,\beta}(\vec{r}) \sum_{\alpha} F_{m,\alpha}(R^{-1}\vec{r}) \Gamma_{\beta\alpha}(R) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Impondo-se que:

$$\sum_{\alpha} F_{m,\alpha}(R^{-1}\vec{r}) \Gamma_{\beta\alpha}(R) = F_{m,\beta}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

e comparando-se as equações (2.15), (2.16) e (2.17) vê-se que a condição (2.14) só é satisfeita se se impuser que as funções envelope $F_{n,i}(\vec{r})$ se comportem como o mesmo parceiro da mesma representação irredutível que as funções de Bloch às quais elas estão multiplicadas.

Então:

$$\begin{aligned}
 H \psi(\vec{r}) &= H \sum_{m,i} F_{m,i}(\vec{r}) b_{m,i}(\vec{r}) \\
 &= \sum_{m,i} (-\nabla^2 + V_c) F_{m,i}(\vec{r}) b_{m,i}(\vec{r}) + \sum_{m,i} U(\vec{r}) F_{m,i}(\vec{r}) b_{m,i}(\vec{r}) \\
 &= \sum_{m,i} \{ [(-\nabla^2 + V_c) b_{m,i}] F_{m,i} - b_{m,i} (\nabla^2 F_{m,i}) - 2(\nabla F_{m,i}) \cdot (\nabla b_{m,i}) + U F_{m,i} b_{m,i} \} \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

agora,

$$(-\nabla^2 + V_c) b_{m,i}(\vec{r}) = H_0 b_{m,i}(\vec{r}) = E_m b_{m,i}(\vec{r}) \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned}
 \nabla b_{m,i}(\vec{r}) &= \sum_{m,j} \langle b_{m,j} | \nabla | b_{m,i} \rangle b_{m,j}(\vec{r}) \\
 &= i \sum_{m,j} \langle b_{m,j} | \vec{\nabla} | b_{m,i} \rangle b_{m,j}(\vec{r}) \\
 &= i \sum_{m,j} \vec{P}_{m,m}^{i,j} b_{m,j}(\vec{r}) \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

Levando-se as equações (2.18), (2.19) e (2.20) à equação (2.12) fica-se com:

$$\begin{aligned}
 \sum_{m,i} \{ (E_m + U) F_{m,i} b_{m,i} - (\nabla^2 F_{m,i}) b_{m,i} - 2i (\nabla F_{m,i}) \cdot \sum_{m,j} \vec{P}_{m,m}^{i,j} b_{m,j} \} - \\
 - E \sum_{m,i} F_{m,i} b_{m,i} = 0
 \end{aligned}$$

ou,

$$\sum_{m,i} \{ (-\nabla^2 + U + E_m - E) F_{m,i} b_{m,i} + 2i (\vec{\nabla} F_{m,i}) \cdot \sum_{m,j} \vec{P}_{m,m}^{i,j} b_{m,j} \} \quad (2.21)$$

Este sistema admite a seguinte solução:

$$(-\nabla^2 + U + E_m - E) F_{m,i} + 2 \sum_{m,j} \left(\frac{\nabla}{i} F_{m,j} \right) \cdot \vec{p}_{m,i}^{d,i} = 0$$

A equação acima pode ser reescrita como:

$$\sum_{m,j} \left[(-\nabla^2 + U + E_m - E) \delta_{m,m} \delta_{i,j} + 2 \vec{p}_{m,i}^{d,i} \cdot \frac{\nabla}{i} \right] F_{m,j}(\vec{r}) = 0 \quad (2.22)$$

A solução da equação de Schrödinger fica, então, resumida a resolver o sistema de equações diferenciais acopladas (2.22), para obtenção das funções envelope $F_{n,i}(\vec{r})$. Para tanto, é escolhido um conjunto completo de funções $u_{n,l}(r)$, as quais são normalizadas no espaço todo, em termos das quais se expande as $F_{n,i}(\vec{r})$:

$$F_{n,i}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{n,i}^{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) u_{n,l}(r) \quad (2.23)$$

onde $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

REPRESENTAÇÃO	FUNÇÃO DE BASE	RELAÇÃO COM OS HARMÔNICOS ESFÉRICOS
Γ_1	$1/\sqrt{4\pi}$	$Y_{0,0}(\theta, \varphi)$
Γ_{12}	$\sqrt{5/16\pi} (3z^2/r^2 - 1)$	$Y_{2,0}(\theta, \varphi)$
	$\sqrt{15/16\pi} (x^2 - y^2)/r^2$	$1/\sqrt{2} (Y_{2,2}(\theta, \varphi) - Y_{2,-2}(\theta, \varphi))$
Γ_{15}	$\sqrt{3/4\pi} x/r$	$-1/\sqrt{2} (Y_{1,1}(\theta, \varphi) - Y_{1,-1}(\theta, \varphi))$
	$\sqrt{3/4\pi} y/r$	$1/\sqrt{2} (Y_{1,1}(\theta, \varphi) + Y_{1,-1}(\theta, \varphi))$
	$\sqrt{3/4\pi} z/r$	$Y_{1,0}(\theta, \varphi)$

TABELA 2.1: Funções de base para as principais representações irredutíveis do grupo Td e sua relação com os harmônicos esféricos.

Usando-se as propriedades de simetria de $F_{n,i}(\vec{r})$ e a defini-

ção das funções de base para os diferentes parceiros das diferentes representações irredutíveis, apresentada na tabela (2.1), a equação (2.23) se reduz a:

$$F_{n,i}(\vec{r}) = C_{n,i} \Phi^{L_i}(\theta, \varphi) u_{n,i}(r)$$

onde $\Phi^{L_i}(\theta, \varphi)$ é a função de base para o parceiro i da representação L_i , de acordo com o qual a função $F_{n,i}(\vec{r})$ se comporta.

Definindo-se:

$$f_{n,i}(\vec{r}) = \Phi^{L_i}(\theta, \varphi) u_{n,i}(r)$$

a equação (2.22) pode ser reescrita como:

$$\sum_{m,j} [(-\nabla^2 + U + E_n - E) \delta_{n,m} \delta_{i,j} + 2 \vec{p}_{n,m}^{L_i} \cdot \frac{\vec{\nabla}}{i}] C_{m,j} f_{m,j}(\vec{r}) = 0. \quad (2.24)$$

Multiplicando-se (2.24) à esquerda por $f_{n,i}^*(\vec{r})$ e integrando-se sobre o volume do cristal obtém-se a equação secular para os coeficientes $C_{m,j}$:

$$\sum_{m,j} \{ [H_{n,m}^{i,d} + (E_m - E) S_{n,m}^{i,d}] \delta_{n,m} \delta_{i,j} + 2 \vec{g}_{n,m}^{i,d} \cdot \vec{p}_{m,m}^{L_i} \} C_{m,j} = 0 \quad (2.25)$$

onde:

$$H_{n,m}^{i,d} = \langle f_{n,i} | -\nabla^2 + U | f_{m,j} \rangle$$

$$S_{n,m}^{i,d} = \langle f_{n,i} | f_{m,j} \rangle \quad (2.26)$$

$$\vec{g}_{n,m}^{i,d} = \langle f_{n,i} | \frac{\vec{\nabla}}{i} | f_{m,j} \rangle$$

Até este ponto, com exceção de considerações de simetria, não se impôs nenhuma restrição às funções $f_{n,i}(\vec{r})$. É interessante, porém, que as funções radiais $u_{n,i}(r)$ sejam escolhidas convenientemente. Para tanto, tome-se o caso em que a perturbação $U(\vec{r})$ é pequena e varia lentamente, o que acarreta em que $f_{n,i}(\vec{r})$ varia lentamente e $C_{n,i}$ só é não

nulo se $E = E_k$, onde E_k é a energia da banda k . Seja a banda k com simetria Γ_1 , com isso só existe uma função correspondente, $f_{k,1}(\vec{r})$. Então, tem-se que, para $n \neq k$,

$$|C_{m,1}| \ll |C_{k,1}|$$

com o quê, para a banda k , a equação (2.24) pode ser reescrita como:

$$(-\nabla^2 + U + E_k - E) C_{k,1} f_{k,1} + 2 \sum_{m,j} \vec{p}_{m,k}^{j,1} \cdot \frac{\nabla}{i} C_{m,j} f_{m,j} = 0 \quad (2.27)$$

enquanto que, para as demais bandas, pode-se escrever:

$$(E_m - E_k) C_{m,j} f_{m,j} + 2 C_{k,1} \vec{p}_{k,m}^{j,1} \cdot \frac{\nabla}{i} f_{k,1} = 0 \quad (2.28)$$

Da equação (2.28) tem-se que:

$$C_{m,j} f_{m,j}(\vec{r}) = C_{k,1} \frac{2 \vec{p}_{m,k}^{j,1} \cdot \frac{\nabla}{i} f_{k,1}(\vec{r})}{E_k - E_m} \quad (2.29)$$

Como $f_{k,1}(\vec{r})$ é suposto com simetria Γ_1 , $\vec{p}_{m,k}^{j,1}$ só é não nulo se $b_{m,j}(\vec{r})$ tiver simetria Γ_{15} , e, conseqüentemente, $C_{m,j}$ só é não nulo nesse caso. Consideremos que $f_{m,j}(\vec{r})$ se comporte como o primeiro parceiro de Γ_{15} . Neste caso:

$$\begin{aligned} \vec{p}_{m,k}^{j,1} \cdot \frac{\nabla}{i} f_{k,1}(\vec{r}) &= \frac{1}{i} (\vec{p}_{m,k}^{j,1})_x \frac{\partial f_{k,1}}{\partial x} \\ &= \frac{1}{i} (\vec{p}_{m,k}^{j,1})_x \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\partial u_{k,0}(r)}{\partial x} \\ &= \frac{1}{i} (\vec{p}_{m,k}^{j,1})_x \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{r}{r} \frac{\partial u_{k,0}(r)}{\partial r} \end{aligned}$$

levando-se a equação acima a (2.29) tem-se:

$$C_{m,j} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{r}{r} u_{m,1}(r) = C_{k,1} \frac{2 (\vec{p}_{m,k}^{j,1})_x}{E_k - E_m} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{r}{r} \frac{\partial u_{k,0}(r)}{\partial r}$$

de onde se conclui que:

$$u_{m,1}(r) \sim \frac{\partial u_{k,0}(r)}{\partial r}$$

Quando se está utilizando a aproximação da massa efetiva e se aproxima o potencial de perturbação $U(\vec{r})$ pelo seu comportamento assintótico $-e^2/\epsilon r$, onde e é a carga eletrônica e ϵ é a constante dielétrica estática do material, tem-se que a função envelope $F_{k,l}(\vec{r})$ é do tipo $e^{-\lambda r}$. Usando-se este fato, vai-se aqui tomar as funções radiais $u_{n,l}(r)$ como sendo:

$$u_{n,l}(r) = \sqrt{4\lambda^3} e^{-\lambda r}$$

onde λ é um parâmetro variacional. Com isso tem-se que:

$$f_{m,i}(\vec{r}) = \sqrt{4\lambda^3} \bar{\Phi}_{q,i}^{\Gamma_{q,i}}(\theta, \varphi) e^{-\lambda r} \quad (2.30)$$

Usando-se a definição (2.30) as equações (2.26) ficam:

$$H_{m,m}^{i,j} = \langle f_{m,i} | 1 - \nabla^2 + U(\vec{r}) | f_{m,j} \rangle$$

$$= \langle f_{m,i} | 1 - \frac{1}{r} \left(\frac{d^2}{dr^2} r \right) + \frac{1}{r^2} + U(\vec{r}) | f_{m,j} \rangle$$

$$= -4\lambda^3 \langle \bar{\Phi}_{q,i}^{\Gamma_{q,i}} | \bar{\Phi}_{q,j}^{\Gamma_{q,j}} \rangle \int_0^\infty \frac{e^{-\lambda r}}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r e^{-\lambda r}) r^2 dr +$$

$$+ 4\lambda^3 \langle \bar{\Phi}_{q,i}^{\Gamma_{q,i}} | \frac{1}{r^2} | \bar{\Phi}_{q,j}^{\Gamma_{q,j}} \rangle \int_0^\infty \frac{e^{-2\lambda r}}{r^2} r^2 dr +$$

$$+ 4\lambda^3 \langle \bar{\Phi}_{q,i}^{\Gamma_{q,i}} | \bar{\Phi}_{q,j}^{\Gamma_{q,j}} \rangle \int_0^\infty U(r) e^{-2\lambda r} r^2 dr =$$

$$= 4\lambda^3 \delta_{q,\beta} \delta_{i,j} \int_0^\infty (\lambda^2 r^2 - 2\lambda r) e^{-2\lambda r} dr +$$

$$+ 2\lambda^2 \delta_{q,\beta} \delta_{i,j} \ell(\ell+1) + 4\lambda^3 \delta_{q,\beta} \delta_{i,j} \int_0^\infty U(r) e^{-2\lambda r} r^2 dr =$$

$$= [\lambda^2 + 2\lambda^2 \ell(\ell+1) + 4\lambda^3 \int_0^\infty U(r) e^{-2\lambda r} r^2 dr] \delta_{q,\beta} \delta_{i,j} \quad (2.31)$$

$$S_{n,m}^{i,j} = 4\lambda^3 \langle \Phi_{n,m}^{i,j} | \Phi_{n,m}^{i,j} \rangle \int_0^\infty e^{-2\lambda r} r^2 dr = \delta_{n,m} \delta_{i,j} \quad (2.32)$$

Usando-se as regras de seleção, vemos que só se tem elementos de matriz do operador $\vec{p}$ diferentes de zero entre funções que se comportem, respectivamente, como parceiros das seguintes representações: Γ_1 com Γ_{15} ; Γ_{12} com Γ_{15} e Γ_{15} com Γ_{15} .

	$\Gamma_{15,1}$	$\Gamma_{15,2}$	$\Gamma_{15,3}$
Γ_1	$(-1\lambda/\sqrt{3}, 0, 0)$	$(0, -1\lambda/\sqrt{3}, 0)$	$(0, 0, -1\lambda/\sqrt{3})$
$\Gamma_{12,1}$	$(12\lambda/\sqrt{5}, 0, 0)$	$(0, -12\lambda/\sqrt{5}, 0)$	$(0, 0, 0)$
$\Gamma_{12,2}$	$(-12\lambda/\sqrt{15}, 0, 0)$	$(0, -12\lambda/\sqrt{15}, 0)$	$(0, 0, 14\lambda/\sqrt{15})$

TABELA 2.2: Elementos de matriz $\vec{p}_{n,m}^{i,j}$ não nulos.

Usando as equações (2.31) e (2.32) a equação (2.23) pode ser reescrita como:

$$\sum_m C_m \sum_j \left\{ \lambda^2 [1 + 2l(l+1) + 4\lambda \int_0^\infty u(r) e^{-2\lambda r} r^2 dr + E_m - E] \delta_{n,m} \delta_{i,j} + 2 \vec{g}_{n,m}^{i,j} \cdot \vec{p}_{n,m}^{i,j} \right\} = 0 \quad (2.33)$$

onde os elementos $\vec{p}_{n,m}^{i,j}$ não nulos são apresentados na tabela (2.2).

Para o cálculo dos autoestados de energia é necessária a obtenção do potencial perturbativo $U(\vec{r})$, assim como as autoenergias E_n do cristal puro e os elementos de matriz $\vec{p}_{m,n}^{j,i}$ entre autofunções não perturbadas, o que será feito nas próximas seções.

2.3- CÁLCULO DOS AUTOESTADOS CRISTALINOS

Para obtenção dos autoestados não perturbados foi usado o método APW. Nesse método o potencial cristalino é aproximado da seguinte

maneira: envolve-se cada átomo por uma esfera de raio R_p , de modo a serem as esferas, no máximo, tangentes umas às outras, nas quais o potencial cristalino é dado pela contribuição, esfericamente simétrica, devida ao átomo central e pela média esférica da contribuição devida aos demais átomos da rede. Fora das esferas, o potencial é aproximado por uma constante V_0 .

Desse modo tem-se dois parâmetros em aberto: os raios das esferas e o potencial constante V_0 . O critério adotado para a escolha das esferas APW é tal que elas se tangenciem, de modo a tornar mínima a região de potencial constante, enquanto que o raio das esferas é obtido definindo-se o potencial de duas esferas adjacentes e determinando-se o ponto de potencial comum. O potencial V_0 constante é mantido como um parâmetro variacional, de modo a se reproduzir o gap de bandas determinado experimentalmente.

Neste trabalho foram utilizados o potencial cristalino e o raio das esferas, $R_{Cd} = 2.41$ u.a. e $R_S = 2.36$ u.a., obtidos por Padial²⁹ em sua tese de mestrado. Este procedimento incorre no erro fundamental, como a obtenção do potencial não foi feita autoconsistentemente, de não se levar em conta a ionicidade do cristal, que no caso do sulfeto de cádmio é bastante alta, pois a carga efetiva do cádmio no cristal é³⁰ dada por $q_{Cd} \sim 0.77e$, onde e é o módulo da carga do elétron livre.

No método APW, as autofunções do hamiltoniano de um elétron são escritas como:

$$\psi^{APW}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi i^l j_l(kr) \frac{u'_{l,m}(\vec{r})}{u_{l,m}(\vec{r})} Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta', \varphi') \quad (2.34)$$

onde:

$$\delta = \begin{cases} 1, & \text{fora da esfera} \\ 0, & \text{dentro da esfera} \end{cases}$$

$$\beta = \begin{cases} 0, & \text{fora da esfera} \\ 1, & \text{dentro da esfera} \end{cases}$$

θ_k e φ_k são as coordenadas angulares do vetor $\vec{k}$; $j_l(kr)$ é a função de Bessel esférica de ordem l e $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}_p$.

As funções APW não apresentam as propriedades de rotação da rede, daí não formarem um conjunto completo de funções na região dentro das esferas. Como elas são soluções da equação de Schrödinger, impõe-se, a partir delas, definir um conjunto completo de funções, o que é feito projetando-se as APW's sobre funções que se comportem de acordo com os parceiros das representações irredutíveis do grupo de ponto do cristal, o que define as ondas planas aumentadas simetrizadas, SAPW:

$$\psi^{SAPW}_{(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r})} = \sum_{j,l} \hat{P}_{j,l}^{\vec{k}} \psi^{APW}_{(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r})} \quad (2.35)$$

onde $\sum_{j,l} \hat{P}_{j,l}^{\vec{k}}$ é o operador de projeção.

Uma vez obtido um conjunto completo de autofunções do hamiltoniano com energia E, as SAPW's, pode-se escrever as funções de Bloch como uma combinação linear das mesmas:

$$b_{\vec{k}}^{\vec{a}}(\vec{r}) = \sum_{m,l} A_{m,l}^{\vec{a}} \psi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\vec{a}}(\vec{r}) \quad (2.36)$$

O próximo passo é resolver a equação secular:

$$\langle b_{\vec{k}}^{\vec{a}} | H - E | b_{\vec{k}}^{\vec{a}} \rangle = 0 \quad (2.37)$$

o que é feito numericamente.

Na tabela (2.3) são apresentadas as energias e a composição das funções de onda, ou seja, os termos correspondentes à onda plana (região fora das esferas) e os membros $l=0, l=1, l=2, \dots$ (região dentro das esferas em torno dos átomos de S e Cd).

Usando-se as regras de seleção, obtém-se os elementos de matriz do operador p_x não nulos entre funções de onda no ponto Γ .

A massa efetiva da banda N é dada por:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{l,m} = \frac{1}{m_0} + 4 \sum_{n \neq N} \frac{\vec{p}_{l,m} \cdot \vec{p}_{n,m}}{E_N - E_n} \quad (2.38)$$

daí, usando-se os autovalores de energia no ponto Γ e os elementos de matriz do operador $\vec{p}$ obtemos, nas principais direções de simetria, que o valor da massa efetiva do elétron é dado por:

TABELA 2.3 - Energia e Composição das Funções de Onda no Ponto Γ

Nível	Energia -(Ry)	Onda Plana	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			Cd	S	Cd	S	Cd	S	Cd	S
$1\Gamma_1$	-1.672	0.151	0.035	0.811	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
$1\Gamma_{15}$	-1.388	0.032	0.000	0.000	0.002	0.031	0.934	0.002	0.000	0.000
$1\Gamma_{12}$	-1.385	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.969	0.002	0.000	0.000
$2\Gamma_{15}$	-0.776	0.132	0.000	0.000	0.013	0.767	0.084	0.000	0.004	0.000
$2\Gamma_1$	-0.593	0.629	0.216	0.149	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
$3\Gamma_{15}$	-0.204	0.488	0.000	0.000	0.260	0.000	0.000	0.246	0.003	0.001
$3\Gamma_1$	0.143	0.669	0.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030
$2\Gamma_{12}$	0.191	0.501	0.000	0.000	0.000	0.000	0.121	0.374	0.000	0.000
$4\Gamma_{15}$	0.312	0.812	0.000	0.000	0.062	0.022	0.048	0.004	0.022	0.030

$$m_e^* = 0.173 m_0$$

(2.39)

que está em concordância com o valor experimental $m_e^* = 0.18m_0$ encontrado na literatura³¹.

A discordância entre os valores calculado e medido da massa efetiva eletrônica pode ser atribuído a um erro da ordem de 30% no cálculo dos elementos de matriz de $\vec{p}$, o qual pode ser causado pelo erro na obtenção do potencial cristalino.

2.4- TRATAMENTO DO POTENCIAL DE PERTURBAÇÃO

Para resolver a equação secular (2.33), o único parâmetro em aberto é o potencial de perturbação $U(\vec{r})$. Tome-se o caso em que se tem um doador. Neste caso, a impureza possui um eletrôn de valência a mais que o átomo original da rede. Tais eletrons ocuparão níveis de energia, que são, basicamente, níveis de valência. Porém, nem todos os eletrons de valência da impureza podem ocupar tais níveis, com o que um desses eletrons ocupará um nível de energia mais alta.

Para distancias maiores que a distancia interatômica do cristal, o último eletrôn de valência da impureza vê seu átomo de origem como sendo uma única carga protônica o que, devido à polarização da rede, dá um comportamento assintótico para o potencial de perturbação como sendo:

$$U(\vec{r}) \rightarrow - \frac{e^2}{\epsilon r}$$

onde e é a carga eletrônica e ϵ_s é a constante dielétrica estática do material ($\epsilon_s = 8.9$, para o CdS).

Para distancias pequenas do centro de impureza, o potencial perturbativo é dado, de acordo com (2.4), por:

$$U(\vec{r}) = V_I(\vec{r}) - V_D(\vec{r})$$

onde se está desprezando os efeitos da impureza sobre os estados de energia dos átomos vizinhos. Então, o potencial perturbativo será dado pela diferença das contribuições atômicas do átomo de impureza e do átomo original da rede.

Para a obtenção dos potenciais atômicos, foi usado o método de Herman e Skillman²⁶ que usa a aproximação do campo efetivo de Hartree-Fock²⁷, com a qual o potencial, devido ao núcleo e aos demais eletrons, sentido pelo eletron i é dado por:

$$V_{HF}(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{k=1}^N \int \Phi_k^*(r') \frac{Z}{|r-r'|} \Phi_k(r') d\tau' - \sum_{k=1}^N \frac{\int \Phi_k^*(r') \Phi_k(r') (Z/|r-r'|) \Phi_k(r') \Phi_k(r') d\tau'}{\Phi_k^*(r) \Phi_k(r)} \quad (2.40)$$

o último termo da expansão dá a interação entre os eletrons, que é usualmente chamado de termo de troca, é aproximado, de acordo com Slater²⁸, pelo termo de troca de um gas de eletrons livres que tivesse a mesma densidade local de cargas, $\rho(r)$, onde a densidade local de cargas é dada por $\rho(r) = \sum_i \Phi_i^*(r) \Phi_i(r)$. Se é considerado um igual número de eletrons de spin para cima e para baixo, tem-se:

$$V_{troca}^{Slater}(r) = -\frac{3}{\pi} \sqrt{3\pi^2 \rho(r)} \quad (2.41)$$

Usando-se o fato de que a densidade de cargas é esfericamente simétrica, tem-se:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{k=1}^N \int \Phi_k^*(r') \frac{Z}{|r-r'|} \Phi_k(r') d\tau' - \frac{3}{\pi} \sqrt{3\pi^2 \rho(r)} \\ = -\frac{Z}{r} + \frac{Z}{r} \int_0^r 4\pi \rho(x) x^2 dx + \int_r^\infty 4\pi \rho(x) x dx - \frac{3}{\pi} \sqrt{3\pi^2 \rho(r)} \quad (2.42)$$

Com isso, o potencial de perturbação pode ser escrito como:

$$U(r) = U(r) = V_z(r) - V_0(r) \\ = \frac{Z(Z_1 - Z_0)}{r} + \frac{Z}{r} \int_0^r 4\pi [\rho_1(x) - \rho_0(x)] x^2 dx + \\ + \int_r^\infty 4\pi [\rho_1(x) - \rho_0(x)] x dx - \frac{3}{\pi} \sqrt{3\pi^2 [\rho_1(r) - \rho_0(r)]} \quad (2.43)$$

onde os índices I e o se referem, respectivamente, ao átomo de impureza e ao átomo original da rede.

Neste ponto é feita a seguinte aproximação para o termo de troca:

$$\begin{aligned} V_{\text{troca}}(r) &= -\frac{3}{\pi} \sqrt[3]{3\pi^2 |\rho_I(r) - \rho_o(r)|} \\ &\approx -\frac{3}{\pi} \left[\sqrt[3]{3\pi^2 |\rho_I(r)|} - \sqrt[3]{3\pi^2 |\rho_o(r)|} \right] \quad (2.44) \end{aligned}$$

o que permite a obtenção do potencial de perturbação, para distancias pequenas da posição da impureza, diretamente pela diferença dos potenciais atômicos calculados por Herman e Skillman.

Então, o procedimento usado para definir o potencial $U(\vec{r})$ foi o seguinte: tomou-se o potencial atômico do átomo da impureza até o ponto em que este se iguala ao valor assintótico de $U(\vec{r})$, fazendo-se, então, a diferença com o potencial do átomo original da rede.

CAPÍTULO III

O MODELO DE PRENER E WILLIAMS

O modelo que mais precisamente explicou as bandas largas, proposto por Prenner e Williams^{1,2}, atribuiu a emissão à recombinação de um elétron capturado em um nível doador com um buraco capturado em um nível aceitador, sendo o doador e o aceitador separados por uma distância R . Basicamente, o processo de excitação do cristal, com o posterior decaimento para seu estado de energia mais baixa e emissão de um foton, se comportaria do seguinte modo: a presença de doadores cria níveis populados localizados, com energia mais baixa que a da banda de condução, enquanto que a presença de aceitadores cria níveis não populados (ou populados com "buracos"), com energia mais alta que a da banda de valência do cristal. Como a energia do nível aceitador é menor que a do nível doador, o elétron do nível doador decai para o nível aceitador, sendo este o estado fundamental do nosso cristal.

Ao excitarmos o cristal, transferimos elétrons do nível aceitador para o nível doador, através de um processo de três etapas: elétrons da banda de valência passam para a de condução, criando buracos, que serão preenchidos pelo decaimento dos elétrons do nível aceitador. Os elétrons injetados na banda de condução, por sua vez, decairão para o nível doador.

O par, agora excitado, decairá para o seu estado fundamental, através da emissão de um foton, cujas energia e intensidade dependerão da distância do par.

A energia do par⁷ será dada por:

$$E(R) = h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (3.1)$$

onde E_g é o gap de bandas do material ; E_D e E_A são, respectivamente, as energias de ionização do doador e do aceitador; ϵ é a constante dielétrica do material e R a distância do par. Por seu lado, a intensidade da g

missão $I_H(R)$ - sem levar em conta a interação com a rede que dá as várias réplicas de fonons - será¹⁰ proporcional ao número $G(R)$ de pares separados pela distancia R , à fração f_c desses pares que se encontra no estado excitado e à probabilidade $W(R)$ de que cada par venha a decair, ou seja:

$$I_H(R) \sim G(R) f_c(R) W(R) \frac{1}{dE/dR} \quad (3.2)$$

Agora, o fato de haver interação com a rede acarreta que o resultado acima deve ser multiplicado por um fator $U_{p,0}$, calculado por Toyozawa¹³ e dado por:

$$U_{p,0}(R) = \frac{S^p}{p!} e^{-S} \quad (3.3)$$

onde S é um parâmetro que dá a intensidade da interação e p é o número de fonons emitidos. Assim sendo, a intensidade da emissão passa a ser¹¹:

$$I_H(R) \sim G(R) f_c(R) W(R) \frac{1}{dE/dR} \frac{S^p}{p!} e^{-S} \quad (3.4)$$

A expressão para o número $G(R)$ de pares separados pela distancia R é deduzida no Apêndice I. Lá mostra-se que:

$$G(R) = 4\pi a N_A R^3 \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R T}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_D R^3\right) \quad (3.5)$$

onde N_A é o número de aceitadores, N_D é o número de doadores, T é a temperatura abaixo da qual não ocorre mais a difusão das impurezas no material¹⁵ e a é função de R (veja relação (A.14) do Apêndice I).

A dedução da fração de centros no estado excitado, f_c , é feita no Apêndice II, no qual obtemos:

$$1 - \exp(-g \sigma(R)), \text{ para excitação pulsada} \quad (3.6.a)$$

$$f_c(R) = \begin{cases} 1 - \exp(-g \sigma(R)), & \text{para excitação pulsada} \\ \left[1 + \frac{W(R)}{g \sigma(R)}\right]^{-1}, & \text{para excitação contínua} \end{cases} \quad (3.6.b)$$

sendo g a intensidade da excitação; $\sigma(R)$ é a seção de choque de captura de um eletrón e um buraco livres pelo par doador-aceitador ionizado e $W(R)$ é a probabilidade de transição radiativa para um eletrón decair do nível doador para o nível aceitador.

Resta, portanto, calcular a probabilidade de transição radiativa $W(R)$, assim como a seção de choque $\sigma(R)$, o que será feito nas seções seguintes.

3.1- SEÇÃO DE CHOQUE DE CAPTURA

Lax¹⁶, usando um formalismo matemático rigoroso, calculou a seção de choque de captura de um eletrón por um doador ionizado encontrando, como esperado experimentalmente, valores bastante altos (10^{-15} cm^2 , $\sigma_0 \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$).

Partindo deste fato e do fato que se tivermos o doador e o aceitador ionizados muito próximos, eles constituem, para o eletrón e o buraco, um sistema neutro, então, deve-se esperar que a seção de choque de captura seja muito pequena, quando a distância do par tender a zero, Thomas e outros⁹ supuzeram que, na região dos pares, a seção de choque de captura, como função da distância do par, deveria ter um comportamento dado por:

$$\sigma(r) = A r^p \quad (3.7)$$

onde A e p seriam constantes. Através dos dados experimentais por eles obtidos com o GaP, encontraram que o valor de p , inteiro, que daria melhor concordância com as medidas seria $p=2$.

Agora, se g for o fluxo de partículas incidentes, a relação entre a seção de choque de captura e a probabilidade de transição $P(R)$ de um eletrón e um buraco livres serem capturados, respectivamente, pelo doador e pelo aceitador é:

$$P(r) = g \sigma(r) \quad (3.8)$$

Pode-se calcular a probabilidade de transição de captura dessas duas partículas, como sendo o produto das probabilidades de captura de cada uma delas, independentemente. Supondo-se que o campo externo tenha lançado um elétron da banda de valência para a banda de condução, criando um buraco e que, cessando a excitação, este elétron de condução seja capturado pelo doador, então, quando de sua captura, o elétron sofre influência tanto do doador quanto do aceitador, assim como a atração coulombiana do buraco da banda de valência. Contudo, uma vez tendo o elétron sido capturado, o doador fica neutro e o buraco da banda de valência passa a sentir apenas a influência do aceitador.

A primeira etapa do processo é a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução através da absorção de um fôton. Para um material que possui gap direto no ponto Γ ($\vec{k} = 0$) da zona de Brillouin - que é o caso a ser discutido neste trabalho - tem-se:

$$P_1 = g A | \langle \psi_c(\vec{k}=0, \vec{r}) | \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_v(\vec{k}=0, \vec{r}) \rangle |^2 \quad (3.9)$$

A segunda etapa consiste no decaimento do elétron da banda de condução, sob a influência tanto do doador ionizado quanto do aceitador, também ionizado. Então:

$$P_2(R) \sim | \langle \psi_c(\vec{k}=0, \vec{r}_e) | \psi_v(\vec{k}=0, \vec{r}_h) | V_D(\vec{r}_e) - V_A(\vec{r}_e - \vec{R}) + \frac{e^2}{\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} | \psi_D(\vec{r}_e) \psi_v(\vec{k}=0, \vec{r}_h) \rangle |^2 \quad (3.10)$$

A etapa final do processo é o decaimento do elétron do nível aceitador para a banda de condução, sob o efeito do potencial do aceitador. Com isso:

$$P_3 \sim | \langle \phi_A(\vec{r}) | V_A(\vec{r}) | \psi_v(\vec{k}=0, \vec{r}) \rangle |^2 \quad (3.11)$$

Então, a probabilidade de transição total será dada por:

$$P_t(R) = g P_1 P_2(R) P_3 \quad (3.12)$$

Existe, também, um processo competitivo, no qual, ao invés de decair primeiro o elétron da banda de condução para o nível doador, é o elétron do nível aceitador que decai para a banda de valência, seguindo-se a transição do elétron de condução para o nível doador. Assim sendo tem-se:

$$P_2(R) \sim g \beta_1 \beta_2'(R) \beta_3' \quad (3.13)$$

onde:

$$\beta_2'(R) \sim \left| \langle \psi_c(\vec{k}=0, \vec{r}_e) | \psi_v(\vec{k}=0, \vec{r}_h) | \psi_d(\vec{r}_h) - \psi_d(\vec{r}_e) + \frac{e^2}{\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right| \quad (3.14)$$

$$\psi_c(\vec{k}=0, \vec{r}_e) \psi_d(\vec{r}_h) > 1^2$$

$$\beta_3' \sim \left| \langle \psi_c(\vec{k}=0, \vec{r}) | \psi_d(\vec{r}) | \psi_g(\vec{r}) \rangle \right|^2 \quad (3.15)$$

A probabilidade total de ocorrerem as transições que nos levam ao estado excitado do sistema será, uma vez que os eventos são mutuamente exclusivos, igual a:

$$P(R) = P_1(R) + P_2(R) \quad (3.16)$$

Neste ponto seria interessante, para efeitos de comparação, calcular as probabilidades de transição na aproximação da massa efetiva. Neste caso:

$$\psi_g(\vec{r}) = \sqrt{4/Q_g^3} \psi_c(\vec{k}=0, \vec{r}) e^{-r/Q_g} \quad (3.17.a)$$

$$\psi_h(\vec{r}) = \sqrt{4/Q_h^3} \psi_v(\vec{k}=0, \vec{r}) e^{-r/Q_h} \quad (3.17.b)$$

$$\psi_d(\vec{r}) = -\psi_h(\vec{r}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (3.17.c)$$

Então, desprezando a interação elétron-buraco:

$$\begin{aligned} \rho_2(R) &= \Delta / \langle \psi_0(0, \vec{r}_e) \psi_0(0, \vec{r}_h) | \frac{e^2}{\epsilon_s} \left(\frac{1}{r_e} - \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right) | \psi_0(\vec{r}_e) \psi_0(0, \vec{r}_h) \rangle |^2 \approx \\ &\approx \Delta Q_D \left(\frac{4\sqrt{2} \pi e^2}{\epsilon_s \Omega^{1/2}} \right)^2 \alpha^2 (1 - e^{-R/a_D})^2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \rho_3 &= g / \langle \psi_0(0, \vec{r}) | \frac{e^2}{\epsilon_s r} | \psi_0(\vec{r}) \rangle |^2 \approx \\ &\approx g Q_A \left(\frac{4\sqrt{2} \pi e^2}{\epsilon_s \Omega^{1/2}} \right)^2 \beta^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde Ω é o volume da cela unitária do cristal e:

$$\alpha = \int_0^\infty \frac{e^{-r/a_D}}{r} dr = 4\pi a_D^2 \quad (3.20.2)$$

$$\beta = \int_0^\infty \frac{e^{-r/a_A}}{r} dr = 4\pi a_A^2 \quad (3.20.6)$$

analogamente, obtém-se:

$$\rho_2'(R) \approx \Delta Q_A \left(\frac{4\sqrt{2} \pi e^2}{\epsilon_s \Omega^{1/2}} \right)^2 \beta^2 (1 - e^{-R/a_A})^2 \quad (3.21)$$

$$\rho_3' \approx g Q_D \left(\frac{4\sqrt{2} \pi e^2}{\epsilon_s \Omega^{1/2}} \right)^2 \alpha^2 \quad (3.22)$$

obtendo-se:

$$\begin{aligned} \sigma(R) &= P(R) / g \\ &\approx A \left[(1 - e^{-R/a_D})^2 + (1 - e^{-R/a_A})^2 \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

Como:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \sigma(R) = \sigma_0$$

onde σ_0 é a seção de choque para uma impureza isolada, calculada por Lax¹⁶, então:

$$A = \sigma_0 / 2$$

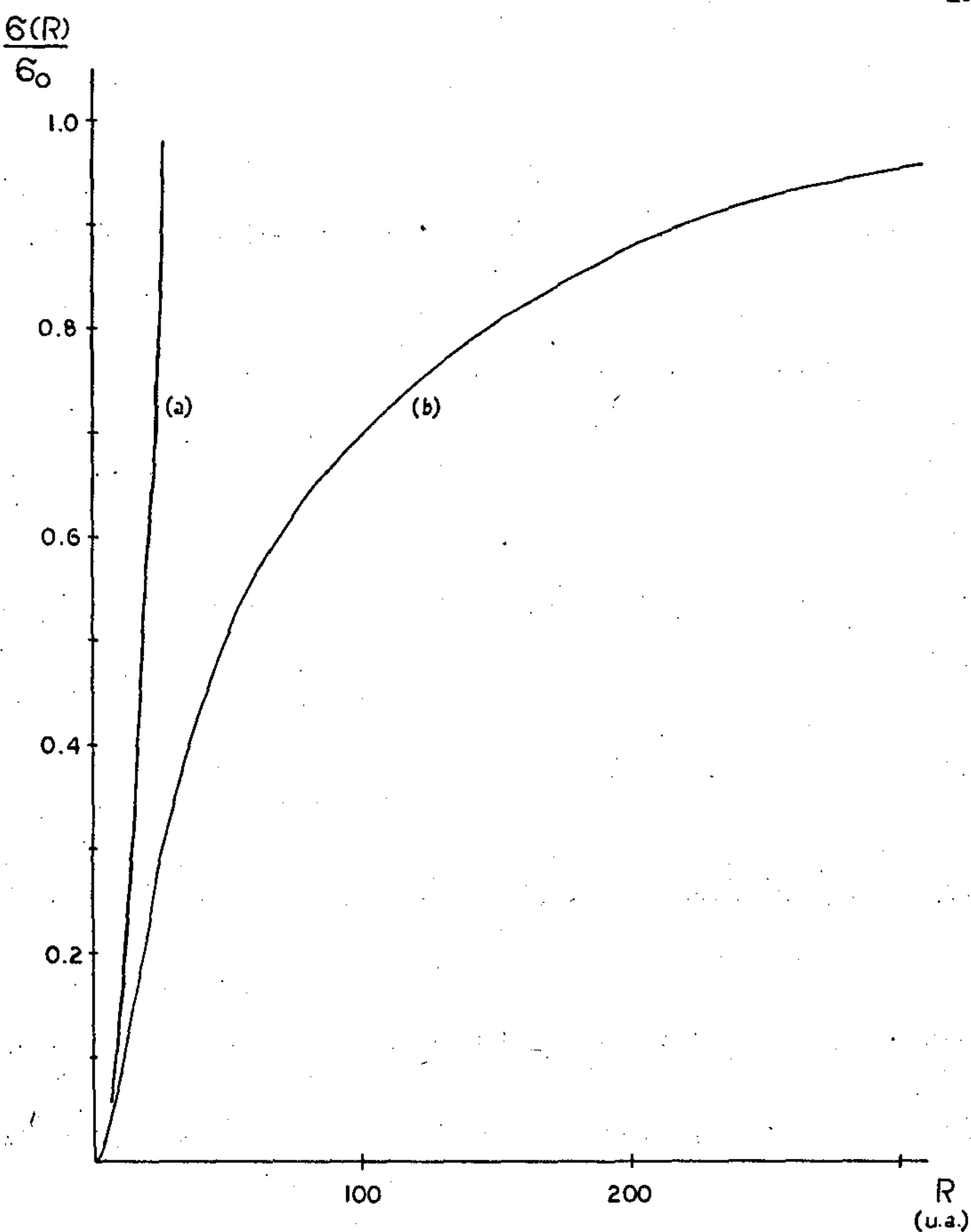


FIGURA 3.1- Seção de choque de captura em função da separação R do par. A curva (a) apresenta a aproximação proposta na referência (9), enquanto que, na curva (b), é apresentado o resultado obtido pela aproximação da massa efetiva.

Assim sendo:

$$\sigma(r) \approx \frac{G_0}{2} \left[(1 - e^{-r/a_0})^2 + (1 - e^{-r/a_n})^2 \right] \quad (3.24)$$

Na figura 3.1, o comportamento de $\sigma(r)$, para as aproximações de Thomas e outros e a dada pela equação (3.24), é apresentado.

3.2- PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO RADIATIVA

A probabilidade de transição radiativa é proporcional ao elemento de matriz de dipolo:

$$W(r) \sim |\vec{d}_{0n}|^2 \quad (3.25)$$

$$\vec{d}_{0n} = \langle \psi_0(\vec{r}) | \vec{r} | \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \quad (3.26)$$

usando-se as equações (3.17.a) e (3.17.b) resulta que:

$$\vec{d}_{0n} = \frac{4}{\sqrt{a_0^3 a_n^3}} \int \psi_0^*(\vec{r} - \vec{0}, \vec{r}) e^{-r/a_0} \vec{r} \psi_n(\vec{r} - \vec{0}, \vec{r}) e^{-r/a_n} d\vec{r} \quad (3.27)$$

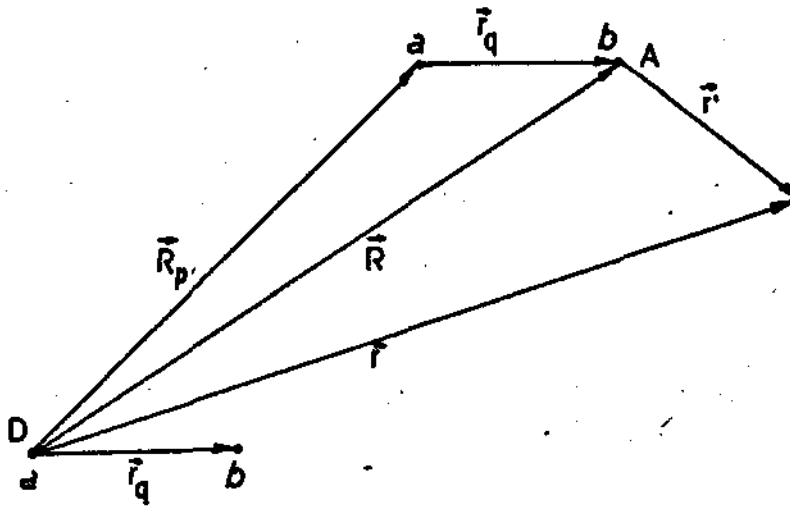
Se a aproximação da massa efetiva é válida, pode-se fazer a aproximação:

$$\vec{d}_{0n} \approx \frac{4}{\sqrt{a_0^3 a_n^3}} \sum_j E_j e^{-\vec{R}_j/a_0} e^{-|\vec{R}_j - \vec{R}|/a_n} \int_{u_{0j}} \psi_0^*(\vec{0}, \vec{r}) \vec{r} \psi_n(\vec{0}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (3.28)$$

Supondo que o vetor da rede que translada a cela unitária, onde se acha o doador até a cela onde se acha o aceitador, é $\vec{R}_p$ então, transformando para a p-ésima cela, obtém-se:

$$\begin{aligned} \int_{u_{0j}} \psi_0^*(\vec{0}, \vec{r}) \vec{r} \psi_n(\vec{0}, \vec{r}) d\vec{r} &= \int_{u_{0j}} \psi_0^*(\vec{0}, \vec{r}_j) \vec{r}' \psi_n(\vec{0}, \vec{r}') d\vec{r}' + \\ &+ \vec{R}_j \cdot \int_{u_{0j}} \psi_0^*(\vec{0}, \vec{r}' - \vec{r}_j) \psi_n(\vec{0}, \vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde a relação entre $\vec{r}$ e $\vec{r}_j$ e $\vec{r}, \vec{R}$ e $\vec{R}_p$ é dada, de acordo com a seguinte figura, por:



$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}_p, \quad \vec{R} = \vec{R}_p + \vec{r}_q \quad (3.30)$$

$$\vec{r} - \vec{R} = \vec{r}' + \vec{R}_p - (\vec{R}_p + \vec{r}_q) = \vec{r}' - \vec{r}_q \quad (3.31)$$

Substituindo (2.29) em (2.28) e denominando:

$$\begin{aligned} S_{3A} &= \frac{4}{\sqrt{a_3^3 a_n^3}} \int d\vec{r} e^{-i\vec{r}_j \cdot \vec{R}/a_n} e^{-R_j/a_3} \\ &= \frac{4}{\sqrt{a_3^3 a_n^3}} \int e^{-i\vec{r} \cdot \vec{R}/a_n} e^{-r/a_3} d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.32)$$

resulta que:

$$\begin{aligned} \vec{J}_{3A} &= \frac{4}{\sqrt{a_3^3 a_n^3}} \int d\vec{r} e^{-i\vec{r}_j \cdot \vec{R}/a_n} e^{-R_j/a_3} \left\{ \int \psi_v^*(0, \vec{r} - \vec{r}_q) \vec{r}' \psi_v(0, \vec{r}') d\vec{r}' + \right. \\ &\quad \left. + \vec{r}_j \int \psi_v^*(0, \vec{r} - \vec{r}_q) \psi_v(0, \vec{r}') d\vec{r}' \right\} \approx \\ &\approx S_{3A} \int \psi_v^*(0, \vec{r} - \vec{r}_q) \vec{r}' \psi_v(0, \vec{r}') d\vec{r}' + \\ &\quad + \frac{4}{\sqrt{a_3^3 a_n^3}} \int e^{-i\vec{r} \cdot \vec{R}/a_n} e^{-r/a_3} d\vec{r} \int \psi_v^*(0, \vec{r} - \vec{r}_q) \psi_v(0, \vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \quad (3.33)$$

Se o doador e o aceitador ocupam posições equivalentes da rede, isto é, $\vec{R}$ é um vetor da rede cristalina, acarreta que $\vec{r}_i = 0$, de onde, pela ortogonalidade das funções de Bloch:

$$\int_P \psi_v^*(0, \vec{r}') \psi_c(0, \vec{r}') d\vec{r}' = 0$$

o que acarreta:

$$\begin{aligned} \vec{J}_{DA} &\approx S_{DA} \int_P \psi_v^*(0, \vec{r}') \psi_c(0, \vec{r}') d\vec{r}' \\ &\approx S_{DA} \vec{p}_{vc} \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde:

$$\vec{p}_{vc} = \int_P \psi_v^*(0, \vec{r}) \vec{r} \psi_c(0, \vec{r}) d\vec{r} \quad (3.35)$$

O outro caso importante é quando $\vec{R}$ não mais é um vetor da rede, embora, como se está tratando de impurezas substitucionais, ainda seja um vetor que leve a uma posição possível da rede. Na aproximação do elétron quase livre tem-se:

$$\begin{aligned} \int_P \psi_v^*(\vec{k}, \vec{r} - \vec{r}_i) \hat{O} \psi_c(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} &\approx \frac{1}{\Omega} \int_P e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)} \hat{O} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \\ &= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}}{\Omega} \int_P e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{O} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \int_P \psi_v^*(\vec{k}, \vec{r}) \hat{O} \psi_c(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} = 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

O que mostra que, nesta aproximação, a probabilidade de transição radiativa só depende da distância do par, e é dada por:

$$\begin{aligned} W(e) &\sim |\vec{J}_{DA}|^2 \approx |S_{DA} \vec{p}_{vc}|^2 \\ &\sim |S_{DA}(e)|^2 \end{aligned} \quad (3.37)$$

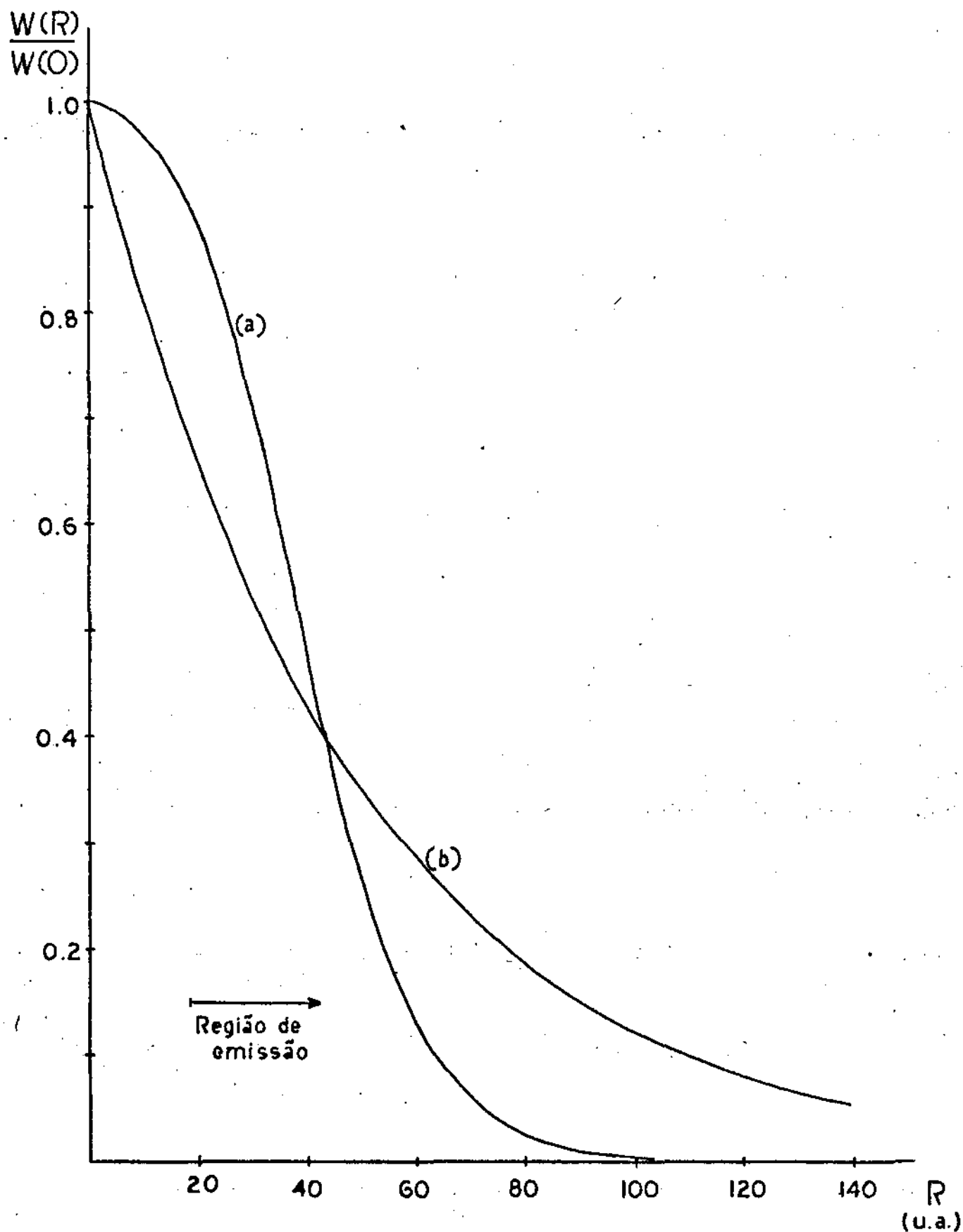


FIGURA 3.2- Probabilidade de transição radiativa em função da separação R do par. A curva (a) apresenta o resultado obtido pela aproximação da massa efetiva, enquanto que a curva (b) mostra a aproximação proposta na referência (9).

Foi obtido, numericamente, o valor de $W(R)$, que é mostrado na figura (3.2) em comparação com a aproximação proposta por Thomas, Hopfield e Augustiniak, que levando em conta que $a_A \gg a_D$ fazem a substituição:

$$\varphi_A(\vec{r}) \approx \delta(\vec{r}) \quad (3.38)$$

o que acarreta:

$$W(R) \sim |S_{DA}|^2 \sim \left| \int_0^\infty \delta(\vec{r}, \vec{e}) e^{-r/a_D} d\vec{r} \right|^2$$

$$\sim |e^{-R/a_D}|^2 = e^{-2/R_D} \quad (3.39)$$

onde: $R_D = a_D/2$.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS NUMÉRICOS E CONCLUSÕES

4.1- RESULTADOS NUMÉRICOS

Usando-se a equação (2.33), as tabelas (2.2) e (2.3), os elementos de matriz do operador $\tilde{p}$ entre funções de Bloch no centro da zona de Brillouin, além da definição do potencial de perturbação $U(\vec{r})$, como feita na seção (2.4), com os potenciais atômicos tabelados por Herman e Skillman, montou-se um pequeno programa de computação para a obtenção dos autoestados devidos à presença de impurezas no cristal.

Como se deseja o estado estacionário do sistema, isto é, o estado de energia mínima, deve-se obter o valor de λ para o qual:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

o qual é obtido graficamente, traçando-se a curva de variação da energia em função do parâmetro variacional λ .

Como teste do método, foi escolhido o cálculo do nível doador devido à substituição de um átomo de enxofre do cristal por um átomo de cloro. Na figura (4.1) são apresentados os resultados obtidos para o nível doador relativo ao nível de condução do material em função de λ , com o que se obtém que a energia de ionização do doador é dada por:

$$E_i = -2.079 \times 10^{-3} \text{ Ry} \quad (\text{IV.2})$$

a qual, na tabela (4.1), é comparada com o valor experimental E_g , citado na literatura³¹, e o valor E_{me} obtido pela teoria da massa efetiva, usando-se o valor da massa efetiva eletrônica teórica, dada por (2.39), enquanto que na tabela (4.2) são apresentados os coeficientes $C_{n,1}$ da expansão de $\psi(\vec{r})$.

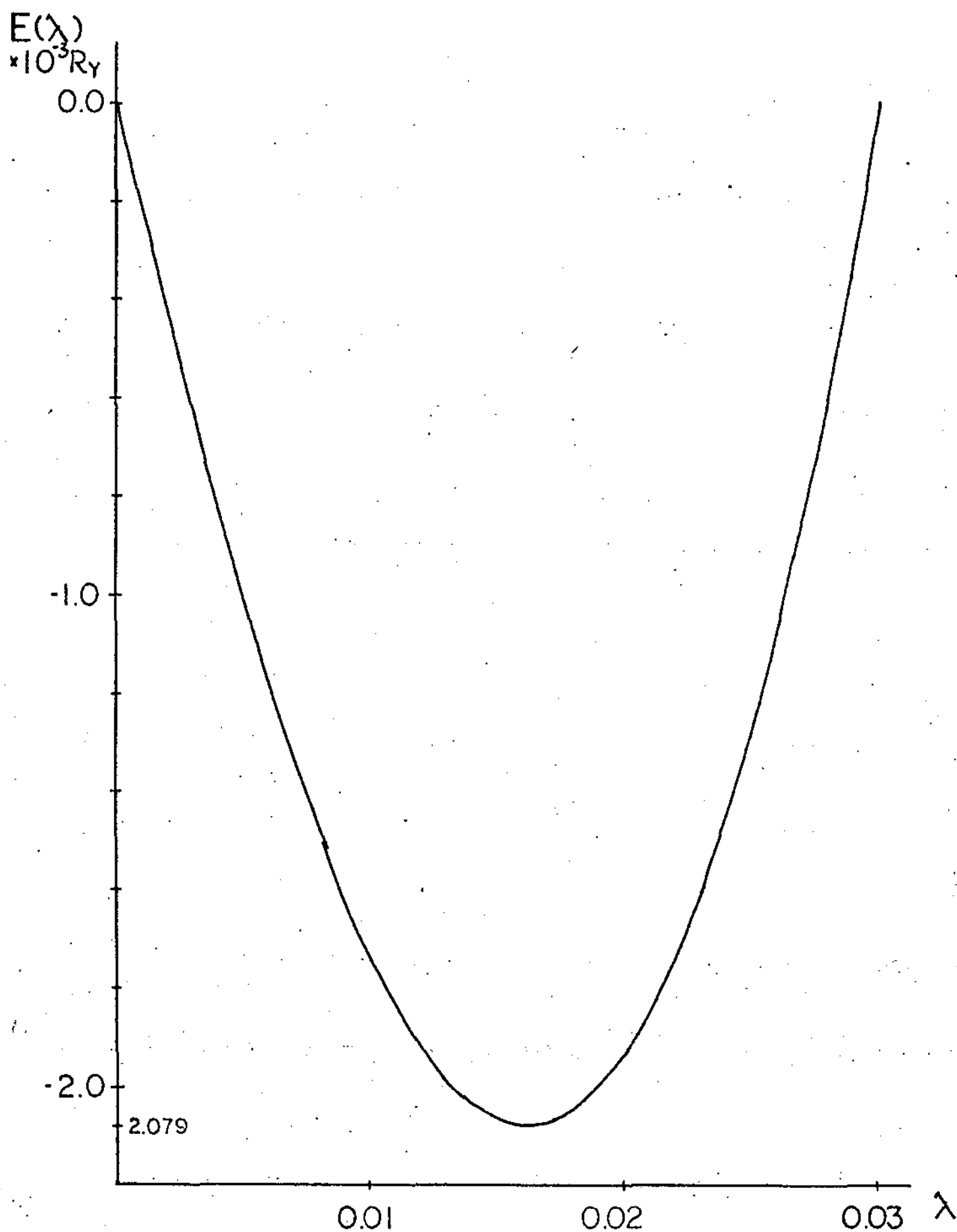


FIGURA 4.1- Energia do nível doador, relativa à banda de condução, em função do parâmetro variacional λ .

E_e	E_t	E_{me}	E'_{me}
-2.53mRy	-2.079mRy	-3.46mRy	-2.074mRy

TABELA 4.1: Valores da energia de ionização do cloro como doador no CdS: E_e é o valor medido experimentalmente, E_t é o valor obtido diagonalizando-se (2.33), E_{me} é o valor obtido pela aproximação da massa efetiva com o potencial $-e^2/r$ e E'_{me} é o valor obtido pela aproximação da massa efetiva com o potencial definido na seção (2.4).

NIVEL	PARTE REAL	PARTE IMAG.	MÓDULO
$1r_1$	-0.0005	0.0003	0.0006
$2r_1$	-0.6666	-0.7430	0.9998
$3r_1$	0.0000	0.0000	0.0000
$1r_{12}$	0.0002	0.0000	0.0002
$2r_{12}$	0.0012	-0.0004	0.0013
$1r_{15}$	-0.0026	-0.0021	0.0033
$2r_{15}$	-0.0335	0.0098	0.0349
$3r_{15}$	0.0002	-0.0018	0.0018
$4r_{15}$	0.0008	0.0003	0.0008

TABELA 4.2: Coeficientes $C_{n,i}$ para a expansão de $\psi(\vec{r})$ nas $f_{n,i}(\vec{r})$.

4.2- CONCLUSÕES

Embora o modelo de Prenner e Williams seja o que melhor explique, qualitativamente, as bandas largas de emissão luminescente, quantitativamente ainda apresenta alguns resultados teóricos em discrepância com os resultados experimentais. Esse fato pode ser facilmente compreendido, uma vez que o modelo depende fundamentalmente da obtenção dos estados devidos às impurezas, como pode ser observado no capítulo III, quando do cálculo da probabilidade de transição radiativa e da seção de choque de captura, estados estes que tem sido a grande fonte de erros no modelo.

Foi, então, proposto um modelo para a obtenção desses estados localizados, visando, principalmente, a obtenção de níveis profundos, para os quais não vale a aproximação da massa efetiva, usualmente empregada para obtenção dos níveis rasos. Outra deficiência da aproximação da massa efetiva, que se procura corrigir, é o fato de que ela, por não levar em conta o potencial de impureza nas proximidades da origem, não diferencia níveis devidos a impurezas diferentes.

O método de obtenção dos níveis de impureza, proposto neste trabalho, depende apenas de dois fatores:

- a- da obtenção dos níveis de energia no ponto Γ da zona de Brillouin e dos elementos de matriz de $\vec{p}$ entre funções de onda cristalinas, que podem ser obtidos por qualquer dos métodos quantitativos de primeiros princípios (OPW, APW ou KKR);
- b- da determinação do potencial de perturbação $U(\vec{r})$, que foi feita de tal modo a levar em conta a natureza da impureza que se tem no cristal.

Conforme pode ser observado pelas tabelas (4.1) e (4.2) tem-se que:

- a- uma vez definido o potencial de perturbação $U(\vec{r})$, os resultados obtidos utilizando-se o modelo teórico proposto neste trabalho são bastante próximos daqueles que se obtém utilizando-se a aproximação da massa efe

tiva com o valor de m_g^* obtido teoricamente;

b- a composição da função de onda da impureza indica que a contribuição para o nível de impureza doadora deve-se fundamentalmente ao nível de condução, 2r_1 , o que vem a demonstrar mais uma vez que, para níveis rasos, o formalismo aqui proposto recai na aproximação da massa efetiva;

c- uma vez que se tenha obtido resultados bons no cálculo das bandas de energia, o procedimento apresentado no capítulo II tenderá a reproduzir os valores experimentais dos níveis de impureza;

d- como a contribuição devida ao nível $^2r_{12}$ é da mesma ordem de grandeza que as contribuições devidas aos níveis $^1r_{15}$, $^3r_{15}$ e $^4r_{15}$, o que, de modo algum, concorda com a aproximação da massa efetiva, tudo parece indicar que o modelo aqui proposto se presta bastante bem ao cálculo de níveis de impurezas que não sejam rasos.

APÊNDICE I

DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARES DOADOR-ACEITADOR

A distribuição estatística de pares doador-aceitador em semicondutores, como função da sua separação, não é, em verdade, uma propriedade de equilíbrio à temperatura em que a amostra se encontra, mas sim, da temperatura durante a qual o cristal foi preparado e, abaixo da qual, não ocorre difusão entre as impurezas. Portanto, são muito relevantes os resultados obtidos no cálculo da função de distribuição de pares, para o caso de eletrólitos líquidos.

Os primeiros trabalhos de Debye e Hückel¹⁷ levaram em conta o caso de eletrólitos diluídos, no limite de interações interiônicas fracas. Nesse modelo considera-se que cada íon é circundado por uma atmosfera iônica, com íons de ambos os sinais, a qual exatamente contrabalança a carga do íon em questão, e que há uma distância R_0 mínima permitida entre os dois íons. Aproximaram esses autores a densidade de íons em cada ponto por uma distribuição de Boltzmann do potencial local. Contudo, o modelo desenvolvido levava em conta apenas o efeito de muitos íons e não é aplicável para separações menores que uma distância R_c , dada por:

$$R_c = z_1 z_2 e^2 / \epsilon K T \quad (AI-1)$$

onde $z_1 e$ e $z_2 e$ são as cargas dos íons, ϵ é a constante dielétrica do meio, K é a constante de Boltzmann e T a temperatura de equilíbrio. Em vista disto, tal teoria não é válida para levar em conta o caso da formação de pares.

Bjerrum^{18,20} introduziu a idéia de que os pares separados por uma distância menor que R_c estariam emparelhados e Fuoss^{19,20} desenvolveu-a, considerando que os íons de ambos os sinais desenvolveriam atmosferas de sinais opostos. Quando os íons estivessem suficientemente próximos, as atmosferas se superporiam e se anulariam, resultando, apenas, a interação entre íons:

$$V(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon r} \quad (A I.2)$$

A função de distribuição de pares $G(R)$ seria, então, especificada pela probabilidade de ocorrerem, simultaneamente, os dois eventos seguintes:

- 1- existir um íon de sinal oposto, entre as camadas concêntricas com raios R e $R + dR$; e
 - 2- não haver nenhum outro íon de mesmo sinal, dentro da esfera de raio R .
- Foram desprezadas as probabilidades de existirem íons de mesmo sinal dentro destas regiões e de existirem dois ou mais íons de sinais opostos com a mesma distância.

Por conseguinte, $G(R)$ é dada por:

$$G(R) = 4\pi R^2 N(R) \left[1 - \int_{R_0}^R G(r) dr \right] \quad (A I.3)$$

onde $N(R)$ é a concentração de íons de sinais opostos situados à distância R , incluindo efeitos de interação, e que contém uma constante de normalização dada por:

$$\int_{R_0}^{\infty} G(r) dr = 1 \quad (A I.4)$$

sendo R_0 a menor distância permitida para íons de sinais opostos. Resolvendo a equação integral, dada por (A I.3), obtém-se:

$$G(R) = 4\pi R^2 N(R) \exp \left[-4\pi \int_{R_0}^R N(r) r^2 dr \right] \quad (A I.5)$$

A concentração de íons será, aqui, aproximada por uma distribuição de Boltzmann²⁰ do potencial coulombiano:

$$N(r) = N \exp \left(\frac{e^2}{\epsilon R k T} \right) \quad (A I.6)$$

na qual N é a densidade macroscópica de ambas as espécies de íons.

Se a distribuição levar em conta a repulsão do íon, na camada $4\pi R^2 dR$, com outro íon do mesmo sinal, na esfera de raio R , a função de

distribuição de centros pode ser reescrita como:

$$G(R) = 4\pi R^2 N_1(R) \left[1 - \int_{R_0}^R G(r) N(r) dr \right] \quad (A I.7)$$

onde:

$$N_1(R) = N \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R k T}\right) \quad (A I.8.a)$$

$$N_2(R) = N \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R k T}\right) \quad (A I.8.b)$$

Resolvendo a equação de definição (A I.7), obtém-se:

$$\begin{aligned} G(R) &= 4\pi a R^2 \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R k T}\right) \exp\left[-4\pi \int_{R_0}^R r^2 \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R k T}\right) dr\right] \\ &= 4\pi a R^2 \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R k T}\right) \exp\left[-\frac{4\pi}{3} N R^3\right] \quad (A I.9) \end{aligned}$$

com:

$$a = \left[4\pi \int_{R_0}^{\infty} R^2 \exp\left(\frac{e^2}{\epsilon R k T}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N R^3\right) dR \right]^{-1} \quad (A I.10)$$

Este mesmo resultado foi obtido por Reiss²¹, a partir de argumentos bastante diferentes dos usados por Fuoss. Em vez de partir de uma lei de ação de massas, como o faz Fuoss, partiu do fato que, num semicondutor, durante o crescimento do cristal, os aceitadores, carregados negativamente, são distribuídos ao acaso e imóveis, enquanto que os doadores são livres de se moverem.

Considerou Reiss que, quando um estado estacionário é alcançado - não necessariamente um estado de equilíbrio - cada íon positivo terá selecionado, para seu vizinho próximo, um íon negativo, ignorando, portanto, a possibilidade de outro íon negativo ser selecionado. Considerou ele, também, os íons suficientemente próximos para que suas atmosferas se superpusessem.

A função $G(R)$ dada por (A I.10) tem o seguinte comportamento:

decai exponencialmente, a partir de um máximo em R_0 , até um longo mínimo nas proximidades de $R_c \approx e^2/2 \text{ KT}$, e, eventualmente, passa por um segundo máximo, em torno de $R_M \approx (2N)^{-1/3}$, decaindo depois a zero, rapidamente.

Seja, agora, o caso em que se tem um número diferente de doadores e aceitadores - N_D e N_A , respectivamente, aquele que em geral ocorre, em que $N_D > N_A$. No sistema de coordenadas centrado num doador, a função de distribuição de pares pode ser escrita como:

$$G(R) = 4\pi a R^2 n_a(R) \left[1 - \int_{R_0}^R n_d(r) G(r) \frac{dr}{a N_A} \right] \quad (\text{A I.11})$$

onde:

$$n_a(R) = N_A \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R K T}\right) \quad (\text{A I.12.a})$$

$$n_d(R) = N_D \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R K T}\right) \quad (\text{A I.12.b})$$

e a é uma constante de normalização.

Resolvendo-se a equação (A I.11) resulta:

$$G(R) = 4\pi a R^2 N_A \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R K T}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_D R^3\right) \quad (\text{A I.13})$$

e a constante de normalização a é dada por:

$$a = \left[4\pi N_A \int_{R_0}^{\infty} R^2 \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R K T}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_D R^3\right) dR \right]^{-1} \quad (\text{A I.14})$$

Praner² reescreveu a equação de definição de $G(R)$, obtida por Reiss, no caso em que se tem uma distribuição discreta na posição das impurezas, situação essa que ocorre em sólidos:

$$g_i = A Z_i \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R_i K T}\right) \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} g_k \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R_k K T}\right) \frac{n}{\sum Z_s} \right] \quad (\text{A I.15})$$

onde g_i é a fração de íons com separação R_i ; Z_i é o número de posições permitidas para uma impureza positiva, a uma distância R_i de outra negativa; A é uma constante de normalização obtida a partir de $\sum g_i = 1$ e n é o

número total de impurezas.

Para baixas concentrações de impurezas ($n \ll \sum_i Z_i$), a equação de Prenner apresenta a solução:

$$y_i = C \exp\left(\frac{Z_i Z_j \ell^2}{\epsilon R_i \kappa T}\right) \exp\left(-n \frac{\sum_k Z_k}{\sum_i Z_i}\right) \left[\exp\left(\frac{n Z_i}{\sum_i Z_i}\right) - 1\right] \quad (A.16)$$

a qual tem o mesmo comportamento geral que a função obtida para o caso contínuo. Contudo, embora se tenha um problema de distribuição discreta de impurezas, será aqui considerada a aproximação de distribuição contínua, dada por:

$$G(R) = 4\pi a N_A R^2 \exp\left(-\frac{\ell^2}{\epsilon R \kappa T}\right) \exp\left(-\frac{4\ell}{3} N_D R^3\right) \quad (A.17)$$

APÊNDICE II

CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CENTROS NO ESTADO EXCITADO

A fração de centros no estado excitado depende fundamentalmente da maneira como se está excitando o cristal. Seja $g(t)$ a intensidade instantânea da excitação. Dois são os principais tipos de excitação: excitação pulsada e excitação contínua, a saber:

a- Excitação Pulsada:

Neste caso, $g(t) = g^{\delta}(t)$ e a variação da fração de centros excitados no tempo é proporcional à fração de centros não excitados:

$$\begin{aligned} \frac{df_c}{dt} &= (1 - f_c) g(t) \sigma(e) \\ &= (1 - f_c) g^{\delta}(t) \sigma(e) \end{aligned} \quad (AII.1)$$

daí:

$$f_c = 1 - \exp(-g \sigma(e)) \quad (AII.2)$$

b- Excitação Contínua:

Neste caso $g(t) = g$ e, no estado estacionário, tem-se que o número de pares não excitados lançados no estado excitado deve ser igual ao número de pares que decaem para o estado fundamental, ou seja:

$$(1 - f_c) g \sigma(e) = f_c w(e) \quad (AII.3)$$

daí:

$$\begin{aligned} f_c &= \frac{g \sigma(e)}{g \sigma(e) + w(e)} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{w(e)}{g \sigma(e)}} \end{aligned} \quad (AII.4)$$

APÊNDICE III

CÁLCULO DA ENERGIA DO FOTON EMITIDO

O sulfeto de cádmio, como os demais semicondutores II-VI, é um composto iônico; portanto, será aqui considerado o caso de um par doador-aceitador ionizado e um par eletrôn-buraco a ele ligado, estando o conjunto imerso num meio polar, com constantes dielétricas estática ϵ_s e óptica ϵ_o . Num meio polar, todavia, podem ocorrer dois tipos de polarização: eletrônica e iônica. Se numa interação entre duas partículas carregadas ocorrerem ambos os tipos de polarização, a interação será governada pela constante dielétrica estática; entretanto, será ela governada pela constante dielétrica óptica, se apenas a polarização eletrônica ocorrer.

Esquemáticamente, o sistema em estudo pode ser representado pela figura A.1:

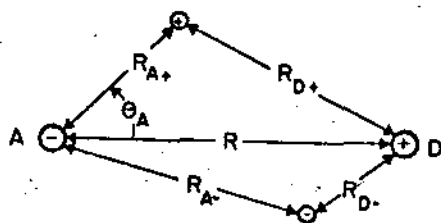


Figura A.1- Modelo do par doador-aceitador.

Quando houver interações em que, pelo menos, um dos íons, doador ou aceitador, toma parte, tais interações serão governadas pela constante dielétrica estática, pois os íons já produziram ambas as polarizações do meio. Contudo, na interação eletrôn-buraco, só a polarização eletrônica ocorre. Daí, na aproximação da massa efetiva, o hamiltoniano do sistema poder ser escrito como⁷:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla_e^2}{m_e} + \frac{\nabla_h^2}{m_h} \right) + \frac{e^2}{\epsilon_s} \left(-\frac{1}{r_{A+}} - \frac{1}{r_{D-}} + \frac{1}{r_{A-}} + \frac{1}{r_{D+}} - \frac{1}{R} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_o r_{+-}} \quad (AIII-1)$$

Se a função de onda do par eletrôn-buraco for escrita como o produto das autofunções do eletrôn e do buraco:

$$\psi_{DA}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \varphi_A(\vec{r}_h) \varphi_D(\vec{r}_e) \quad (AIII-2)$$

então, o autovalor da energia será dado por:

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{\langle \psi_{DA} | H | \psi_{DA} \rangle}{\langle \psi_{DA} | \psi_{DA} \rangle} = \\ &= \frac{\langle \varphi_D | H | \varphi_D \rangle}{\langle \varphi_D | \varphi_D \rangle \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle} \end{aligned} \quad (AIII-3)$$

Usando o fato de que $\varphi_A(\vec{r}_h)$ e $\varphi_D(\vec{r}_e)$ são normalizadas, resulta:

$$\begin{aligned} E_L &= \langle \psi_{DA} | H | \psi_{DA} \rangle = \\ &= \int d\vec{r}_e \int d\vec{r}_h \psi_{DA}^*(\vec{r}_e, \vec{r}_h) H \psi_{DA}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \\ &= \int d\vec{r}_e \varphi_D^*(\vec{r}_e) \varphi_D(\vec{r}_e) \int d\vec{r}_h \varphi_A^*(\vec{r}_h) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon_s r_{h+}} \right] \varphi_A(\vec{r}_h) + \\ &\quad + \int d\vec{r}_h \varphi_A^*(\vec{r}_h) \varphi_A(\vec{r}_h) \int d\vec{r}_e \varphi_D^*(\vec{r}_e) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{\epsilon_s r_{e-}} \right] \varphi_D(\vec{r}_e) + \\ &\quad + \left(-\frac{e^2}{\epsilon_s R} \right) \int d\vec{r}_e \varphi_D^*(\vec{r}_e) \varphi_D(\vec{r}_e) \int d\vec{r}_h \varphi_A^*(\vec{r}_h) \varphi_A(\vec{r}_h) + \\ &\quad + e^2 \int d\vec{r}_h \int d\vec{r}_e \varphi_A^*(\vec{r}_h) \varphi_D^*(\vec{r}_e) \left[\frac{1}{\epsilon_s} \left(\frac{1}{r_{h-}} + \frac{1}{r_{e+}} \right) - \frac{1}{\epsilon_s r_{+-}} \right] \varphi_A(\vec{r}_h) \varphi_D(\vec{r}_e) = \\ &= E_A + E_D - \frac{e^2}{\epsilon_s R} + J \end{aligned} \quad (AIII-4)$$

onde E_A e E_D são, respectivamente, as energias de ionização dos níveis aceitador e doador.

A integral J depende fortemente do recobrimento das funções de onda do eletrão ligado ao doador e do buraco ligado ao aceitador. Se for suposto que tal recobrimento é nulo, devido ao fato das funções acima serem bastante localizadas e de que a distancia R entre os íons é bem maior que os raios de Bohr do doador e do aceitador, obtém-se:

$$E_L \approx E_A + E_D - \frac{e^2}{\epsilon_s R} \quad (A III. 5)$$

Dai, a energia do foton emitido será dada por:

$$E = E_g - E_L \approx E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon_s R} \quad (A III. 6)$$

Agora, como cada pico de emissão do par é acompanhado de uma série de réplicas devidas à interação com os fonons L.O. da rede, então, a n -ésima réplica terá energia:

$$E_m(R) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon_s R} - m \hbar \omega_0 \quad (A III. 7)$$

onde $\hbar \omega_0$ é a energia de um fonon L.O.

APÊNDICE IV

ESTRUTURAS DE FONONS NOS ESPECTROS DE PARES

Na maioria dos trabalhos experimentais, que estudam a existência de linhas de emissão devidas a pares doador-aceitador, verifica-se a existência de réplicas de tais linhas devidas à interação eletrôn-fonon. Este acoplamento eletrôn-fonon pode ser entendido em termos do modelo de Franck-Condon, como propôs Toyozawa, o qual demonstrou que, pelo menos qualitativamente, a intensidade S desse acoplamento dependia do tamanho do centro luminescente.

A idéia de Toyozawa foi partir de um hamiltoniano do cristal que pudesse ser escrito como:

$$H_T = H_L + H = H_L + H_e + H_{eL} \quad (A\text{ IV}.1)$$

onde H_T é o hamiltoniano total do cristal, H_L é o hamiltoniano da vibração da rede, H_e é o hamiltoniano eletrônico e H_{eL} é a interação eletrôn-fonon, obtida ao se expandir H , o hamiltoniano total dos efeitos eletrônicos, em potências das coordenadas q_i normais da rede:

$$H = H_e + \sum_i I'(\vec{r}) q_i + \dots \quad (A\text{ IV}.2)$$

Da expansão de H_{eL} nos q_i só será considerado o termo de primeira ordem.

O hamiltoniano H_L da vibração da rede pode ser escrito do seguinte modo, no sistema de coordenadas normais da rede:

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) \quad (A\text{ IV}.3)$$

Assim sendo, pode-se escrever os potenciais adiabáticos para os estados fundamental e excitado como:

$$E_g(q) = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 q_i^2 \quad (A\text{ IV}.4.a)$$

$$E_e(q) = \epsilon_0 + \sum_i I' q_i + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 q_i^2 =$$

$$= \epsilon_1 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 (q_i - \Delta_i)^2 \quad (A IV.4.b)$$

onde, considerando-se apenas perturbação de primeira ordem, tem-se:

$$\Delta_i = - \frac{I_i}{\omega_i^2} = \frac{I_{ij}^i - I_{ee}^i}{\omega_i^2} \quad (A IV.5.a)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 - \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 \Delta_i^2 \quad (A IV.5.b)$$

As equações (A IV.4.a) e (A IV.4.b) são os bem conhecidos potenciais de oscilador harmônico, que dão os seguintes autovalores de energia:

$$\epsilon_{y,m} = \hbar \left(m + \frac{1}{2} \right) \omega_0 \quad (A IV.6.2)$$

$$\epsilon_{e,p} = \hbar \left(p + \frac{1}{2} \right) \omega_e \quad (A IV.6.5)$$

onde ω_0 é a frequência de vibração dos fonons L.O., por serem com eles que os eletrons interagem mais fortemente.

Se, agora, o elemento de matriz de p for calculado entre os estados fundamental e excitado ou, o que é equivalente, o elemento de matriz de r , obtém-se, devido ao fato de que $\psi_{ep} = \phi_e \chi_{ep}$ a seguinte expansão:

$$\langle \psi_{ep} | \vec{r} | \psi_{ym} \rangle = \langle \phi_e | \vec{r} | \phi_y \rangle \langle \chi_{ep} | \chi_{ym} \rangle \quad (A IV.7)$$

onde as χ_{en} são soluções do oscilador harmônico. Se os osciladores fossem unidimensionais ter-se-ia:

$$\begin{aligned} W_{p,m} &= | \langle \chi_{ep} | \chi_{ym} \rangle |^2 \\ &= | \langle \chi_p (Q-\Delta) | \chi_m (\Delta) \rangle |^2 \\ &= e^{-S} S^{p-m} \frac{m!}{p!} L_{m-m}^{p-m}(S) \end{aligned} \quad (A IV.8)$$

onde $S = w_0 \Delta^2 / 2\hbar$ é o número de fonons emitidos e L_m^{p-m} são os polinômios associados de Laguerre. A $T = 0K$, apenas o estado vibracional $m = 0$ está ocupado, de onde se obtém:

$$W_{p,m}(T=0) = e^{-S} \frac{S^p}{p!} \quad (AIV.9)$$

Como os casos mais realistas envolvem configurações multidimensionais, torna-se necessário generalizar a expressão de S , o que pode ser feito escrevendo-se:

$$S = \int D(\omega) d\omega \quad (AIV.10)$$

onde:

$$D(\omega) = \sum_i \frac{w_i \Delta_i^2}{2\hbar} \delta(\omega - \omega_i) \quad (AIV.11)$$

$D(\omega)$ é denominada função de acoplamento. É ela a responsável pela forma dos picos de múltiplos fonons pois, enquanto a linha de zero fonons é fina, com intensidade e^{-S} , a forma da linha de um fonon é dada por $e^{-S} D(\omega)$, a de dois fonons é dada pela convolução $(e^{-S}/2!) \int D(\omega - \omega') \times D(\omega') d\omega'$ e assim por diante.

Resta, agora, calcular o único parâmetro que falta, ou seja, o deslocamento Δ_1 , na coordenada generalizada q_1 , do mínimo do potencial do estado excitado em relação ao do estado fundamental, o qual é dado por (A IV.5.a):

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{I_{eg} - I_{ee}}{w_1^2} \\ &= \frac{1}{w_1^2} (\langle \phi_g | I_1(\vec{r}) | \phi_g \rangle - \langle \phi_e | I_1(\vec{r}) | \phi_e \rangle) \\ &= \frac{1}{w_1^2} \int \{ |\phi_g|^2 - |\phi_e|^2 \} I_1(\vec{r}) d\vec{r} \quad (AIV.12) \end{aligned}$$

Substituindo o termo de interação eletrôn-fonon pelo termo de Frölich calculado para cristais iônicos:

$$I_i(\vec{r}) = \left[\frac{4\pi \omega_0^2 e^2}{N V_0} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \right]^{1/2} \frac{1}{q_i} e^{i\vec{q}_i \cdot \vec{r}} \quad (\text{AIX. 13})$$

obtem-se, para S:

$$\begin{aligned} S &= \sum_i \frac{\omega_i \Delta_i^2}{2k} \\ &= \frac{4\pi \omega_0^2 e^2}{2N V_0 k} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \sum_i \frac{1}{\omega_i} \left[\int (|\psi_g|^2 - |\psi_e|^2) \frac{1}{q_i} e^{i\vec{q}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right] \\ &= \beta \sum_i \frac{1}{\omega_i} \left[\int (|\psi_g|^2 - |\psi_e|^2) \frac{1}{q_i} e^{i\vec{q}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right] \\ &= \beta \sum_{\vec{q}_i} \frac{1}{\omega_i} \left[\int (|\psi_g|^2 - |\psi_e|^2) \frac{1}{q_i} e^{i\vec{q}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right] \quad (\text{AIX. 14}) \end{aligned}$$

onde:

$$\beta = \frac{4\pi \omega_0^2 e^2}{2N V_0 k} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{AIX. 15})$$

Agora, substituindo a soma em $\vec{q}_i$ por uma integral na zona de Brillouin, isto é:

$$\sum_{\vec{q}_i} F(\vec{q}_i) \approx \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{z_0} F(\vec{q}) d\vec{q}$$

onde $F(\vec{q})$ é uma função qualquer, e desprezando a dispersão, resulta:

$$\begin{aligned} S &\approx \frac{\beta}{\omega_0} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{z_0} d\vec{q} \int d\vec{r} (|\psi_g|^2 - |\psi_e|^2) \frac{1}{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{\beta}{\omega_0} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} (|\psi_g|^2 - |\psi_e|^2) \int_{z_0} d\vec{q} \frac{1}{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (\text{AIX. 16}) \end{aligned}$$

Aproximando a zona de Brillouin por uma esfera de raio

$Q = \sqrt{3}\Omega_{\text{ZB}}/4\pi$ obtém-se:

$$\int_{z_0} d\vec{q} \frac{1}{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \approx \frac{4\pi}{r^2} (1 - \cos Qr) \quad (\text{AIX. 17})$$

resultando, finalmente:

$$S \approx \frac{\beta}{\omega_0} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int (|\psi_g|^2 - |\psi_e|^2) \frac{1 - \cos Qr}{r^2} d\vec{r} \quad (\text{AIX. 18})$$

BIBLIOGRAFIA

- 1- J.S.Prenner e F.E.Williams, Phys.Rev. 101, 1427(1956).
- 2- J.S.Prenner, J.Chem.Phys. 25, 1294(1956).
- 3- J.J.Lambe, C.C.Klick e D.L.Dexter, Phys.Rev. 103, 1715(1956).
- 4- W.J.Choike, D.R.Hamilton e L.Patrick, Phys.Rev.117, 1430(1960).
- 5- L.Patrick, Phys.Rev. 117, 1439(1960).
- 6- J.J.Hopfield, D.G.Thomas e M.Gershenson, Phys.Rev.Lett. 10, 162(1963).
- 7- F.E.Williams, J.Phys.Chem.Sol. 12, 265(1960).
- 8- D.G.Thomas, M.Gershenson e F.A.Trumbore, Phys.Rev. 133, A269(1964).
- 9- D.G.Thomas, J.J.Hopfield e W.M.Augustiniak, Phys.Rev. 140, A202(1965).
- 10- W.E.Hagston, J.Luminescence 3, 253(1971).
- 11- K.Kreher, Phys.Stat.Sol. 56, K75(1973).
- 12- H.L.Malm e R.R.Haering, Can.J.Phys. 49, 2970(1971).
- 13- Y.Toyozawa, J.Luminescence 1/2, 732(1970).
- 14- S.P.Cruz Filho, N.Januzzi, E.A.Farah e R.C.C.Leite, Sol.St.Comm. 15, 1749(1974).
- 15- C.J.Radford, W.E.Hagston e F.J.Bryant, Sol.St.Phys. 5, 1526(1972).
- 16- M.Lax, J.Phys.Chem.Sol. 8, 66(1959).
- 17- P.Debye e H.Hückel, Phys.Z. 24, 195(1923).
- 18- N.Bjerrum, Kgl.Danske.Vidensk.Selskab 7, 9(1926).
- 19- R.M.Fuoss, Trans.Faraday Soc. 30, 967(1934).
- 20- R.H.Fowler e E.A.Guggenheim, "STATISTICAL THERMODYNAMICS", Cambridge Press p.409(1939).
- 21- H.Reiss, J.Chem.Phys. 25, 400(1956).
- 22- W.Kohn, Sol.State Phys. 5, 257(1957).
- 23- G.F.Koster e J.C.Slater, Phys.Rev. 95, 1167(1954).
- 24- N.J.Parada, Phys.Rev. B 3, 2042(1971).
- 25- J.A.M.Morais e N.J.Parada, Sol.State Com. 16, 561(1975).
- 26- F.Herman e S.Skillman, "ATOMIC STRUCTURE CALCULATIONS", Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J.,(1963).

- 27- J.C.Slater, "QUANTUM THEORY OF MOLECULES AND SOLIDS", New York, McGraw-Hill, v.1 p.256(1963).
- 28- J.C.Slater, Phys.Rev. 81, 385(1951).
- 29- N.T.Padial, Tese de Mestrado, UNICAMP(1972).
- 30- N.Abrikosov et al., "SEMICONDUCTING II-VI, IV-VI AND V-VI COMPOUNDS", New York, Plenum(1969).
- 31- C.H.Henry e K.Nassau, Phys.Rev. B 2, 997(1970).