

21

EFEITO DE MUITOS CORPOS NO ESPECTRO DE EMISSÃO

RADIATIVA DE SULFETO DE CÂDMIO (Cds)

ELIERNES ARRAES MENESES

ORIENTADOR

Prof. Dr. Rogério César de Cerqueira Leite

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

JULHO, 1973

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

AGRADECIMENTOS

A Rogério Cēzar de Cerqueira Leite pela sua orientaço ao presente trabalho, o meu agradecimento especial e o meu reconhecimento da sua capacidade de estimular os estudantes ao trabalho de pesquisa, atraves dos seus costumeiros encontros depois das 17:00 hs.

Em especial e um prazer ressaltar minha gratido a Roberto Luzzi pela ajuda nos clculos teoricos.

A Nicolao Jannuzzi e Jose Galvo de P. Ramos pelas constantes discussoes proveitosas e demonstraçoes de apoio.

A realizaço de um trabalho experimental como o presente depende fundamentalmente das condiçoes tecnicas e da atmosfera de trabalho nos laboratorios. O meu agradecimento aos colegas do Instituto de Fisica que proporcionaram esta atmosfera e sem cuja colaboraço constante e amiga o trabalho no seria possivel.

A Sandra Ferreira pelo trabalho de datilografia; a Gilberto Feriani e Paulo Cesar Serra pela confecço dos graficos e desenhos.

Enfim, a todos os amigos que de uma ou outra maneira contribuíram para minha formaço cientifica,

O meu muito obrigado.

Campinas, julho de 1973

R E S U M O

Neste trabalho apresentamos os resultados experimentais obtidos medindo o espectro de fotoluminescência de sulfeto de Cádmió (CdS) em condições de forte excitação. Mostramos pela primeira vez as discrepâncias que surgem quando comparado com os espectros convencionais, isto é, deslocamento do pico para a região de menor energia e alargamento do espectro. Estes efeitos surgem à medida que aumentamos a intensidade de excitação. A seguir desenvolvemos uma teoria aplicável às condições experimentais que mostra claramente que o alargamento do espectro na região de baixas energias é essencialmente devido a distribuição não equilibrada de fonons. Mostramos ainda que correções da autoenergia dos portadores é responsável pela redução da banda proibida, sendo que em condições de muito alta excitação tem-se também contribuição para este efeito da interação entre elétrons e fonons LO não equilibrados.

I N D I C E

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	7
I.1- Introdução	7
I.2- Semicondutores Altamente Dopados	9
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	14
II.1- Equipamento	14
II.2- Resultados Experimentais	18
II.3- Considerações Sobre os Resultados Experi- mentais	20
II.4- Eletrons Quentes	23
CAPÍTULO III - TEORIA	29
III.1-Interação Coulombiana	29
III.2-Interação Eletron-Fonon	46
III.3-Conclusões	60
APÊNDICES	
A.1 - Programa do Cálculo do Espectro de Foto- luminescência incluindo interação Coulom <u>u</u> biana	62
A.2 - Programa do Cálculo do Espectro de Foto- luminescência incluindo interação Coulom <u>u</u> biana e interação eletron-fonon	63
ÍNDICE DE FIGURAS	67
BIBLIOGRAFIA	69

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Introdução

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

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

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

ma não em equilíbrio.

A recombinação R por unidade de volume e por unidade de energia \bar{e} , conforme mostraram Roosbroeck-Shockley⁽¹⁾

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

onde, n é o índice de refração e C a velocidade da luz. O coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$, é usualmente conhecido experimentalmente, de modo que a expressão (1) pode ser calculada e num intervalo de energia prévia e convenientemente escolhido.

Outra expressão importante e que também possibilita construir o espectro de fotoluminescência com auxílio do coeficiente de absorção foi deduzida por Lasher e Stern⁽²⁾,

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

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

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

tron-fonon, o que mostraremos na terceira parte deste trabalho : o lado de baixa energia do espectro de fotoluminescência em semicondutores, com um alto nível de excitação, depende fortemente da interação eletrôn-fonon. É esta a origem da discrepância dos coeficientes de absorção experimental em relação àquele obtido pela aproximação de bandas parabólicas sem interações eletrôn- eletrôn e eletrôn-fonon.

1.2 - Semicondutores altamente dopados

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

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

No limite em que o parâmetro r_s , raio de blindagem, que caracteriza a intensidade da interação eletrôn-eletrôn ou eletrôn-impureza é bem menor que 1, a teoria de perturbação pode ser usada para o estudo de certas propriedades de semicondutores degenerados. Wolff⁽⁴⁾ escreveu a densidade de estados, para este caso, em termos do propagador de eletrôn e de sua auto-energia. Mostrou então que o efeito da interação eletrôn-eletrôn é a blindagem dos campos de impurezas e que produz um abaixamento da banda de energia. Wolff, entretanto, não considerou a introdução de estados na banda proibida. Para eletrons perto do nível de Fermi, a influência do potencial de impureza é pequena. Mas, a medida -

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

Kane⁽⁸⁾ estudou a densidade de estados em semicondutores altamente dopados usando uma aproximação semiclássica tipo Thomas-Fermi. Supõe que a densidade de estados seja proporcional a $(E-V)^{1/2}$, onde V é o potencial local, calculando então a função distribuição para o potencial, a qual seria uma Gaussiana no limite de alta densidade de impurezas. Esta aproximação prediz uma cauda de estados penetrando a banda proibida a partir dos limites das bandas de valência e condução, iguais a menos de um fator multiplicativo $(m^*)^{3/2}$. As aproximações envolvidas no modelo Thomas-Fermi são todas válidas no limite de alta densidade, exceto aquela envolvida no tratamento da energia cinética de localização, que requer $(na_0^*)^{1/2} \gg 1$. Por causa disso o método nunca é muito exato no intervalo de concentração que se obtém experimentalmente.

Outro autor que tem se preocupado com este tipo de problema é V.L. Bonch-Bruevich⁽⁹⁾, de quem encontramos comentários qualitativos, claros e precisos a respeito da questão. Nesta referência, trata-se dos diferentes tipos de interações: eletron-eletron, eletron-impureza e eletron-fonon, do ponto de vista de teoria de perturbação. Em algumas situações, entretanto, a teoria de perturbação não funciona muito bem, por exemplo muito abaixo do nível de Fermi. Daí, na mesma referência, Bonch-Bruevich reexamina o problema usando a aproximação semi-clássica.

No que se refere a medidas experimentais, vamos inicialmente citar o trabalho de V.L. Bonch-Bruevich e R. Rozman,⁽⁷⁾ em

que se deduz uma expressão para redução da banda proibida

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

Na obtenção desta expressão o eixo O_z está na direção do eixo principal do elipsoide de energia e as componentes dos quase-momentos são medidas do ponto mínimo. z é o número de mínimos, $\gamma = m_t/m_l < 1$, ϵ é a constante dielétrica, e é a carga eletrônica. Para Germânio, $\epsilon = 16$, $m_l = 1,6m_0$, $m_t = 0,082m_0$, $z = 4$ e $n = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ temos $\Delta E = -0,06 \text{ eV}$. Este resultado está em concordância com os experimentais encontrados por Pancove⁽²⁷⁾.

V.M. Agnín e A.A. Rogachev⁽¹⁰⁾ estudaram a dependência da energia da banda proibida do Germânio em função da concentração de impurezas e comparam a redução da banda proibida com o valor extraído da equação, $\Delta E = -0,8 \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon}$ onde n é a concentração de impurezas, e é a carga eletrônica e ϵ é constante dielétrica do material.

Basov e colaboradores⁽¹¹⁾ comparam o valor medido da redução da banda proibida do AsGa com o valor extraído da expressão

$$\Delta E = -\frac{E_g}{1 + r_s^2/r_0^2} - \frac{e^2}{\epsilon r_s} - \frac{2e^2 n^{1/3}}{E_g}$$

nas mesmas condições da experiência. E_g é a energia da banda proibida não reduzida, r_0 é a constante da rede, e é a carga eletrônica, ϵ_0 é a constante dielétrica, r_s é o raio de blindagem e n é a concentração de impurezas. Para AsGa consideram $m_e = 0,06m_0$, $m_h = 0,44m_0$, $\epsilon = 11,5$, $r_0 = 5,6 \text{ \AA}$, $T = 300^\circ \text{K}$ e $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e encontram $\Delta E = 9 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. A conclusão deles é que a concordância quantitativa não é boa, mas a expressão proposta demonstra uma

redução da banda proibida. Não temos uma opinião formada a respeito deste trabalho, pois a fórmula que dá a redução da banda proibida é de difícil interpretação.

Finalmente, Hwang⁽³⁾ usando dados experimentais para o coeficiente de absorção e partindo da expressão que dá a taxa de emissão radiativa deduzida por Lasher e Stern⁽⁴⁾ calculou a redução da banda proibida para AsGa. A energia da banda proibida decresce de 1,36eV na concentração de $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ para 1,25eV na concentração de $6,5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. É ainda apresentada uma comparação da variação da cauda da banda de valência com a concentração de impurezas. Os pontos teóricos são encontrados através da teoria de Halperin e Lax⁽¹²⁾ e os experimentais são tomados de vários autores.

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

Do ponto de vista do esquema de bandas podemos apresentar um semicondutor altamente dopado na Fig(1).

As figuras (1-a), (1-b) e (1-c) são diagramas que mostram perturbações dos limites das caudas e formação de estados ligados tipo cauda de banda provocados por um potencial de interação, eletron-eletron, eletron-impureza ou eletron-fonon. Na Fig.(1-c), a densidade de estados pode ser descrita pela expressão

$$dN(h\nu) = \text{cte.} \exp(h\nu/E_0) dE \quad (3)$$

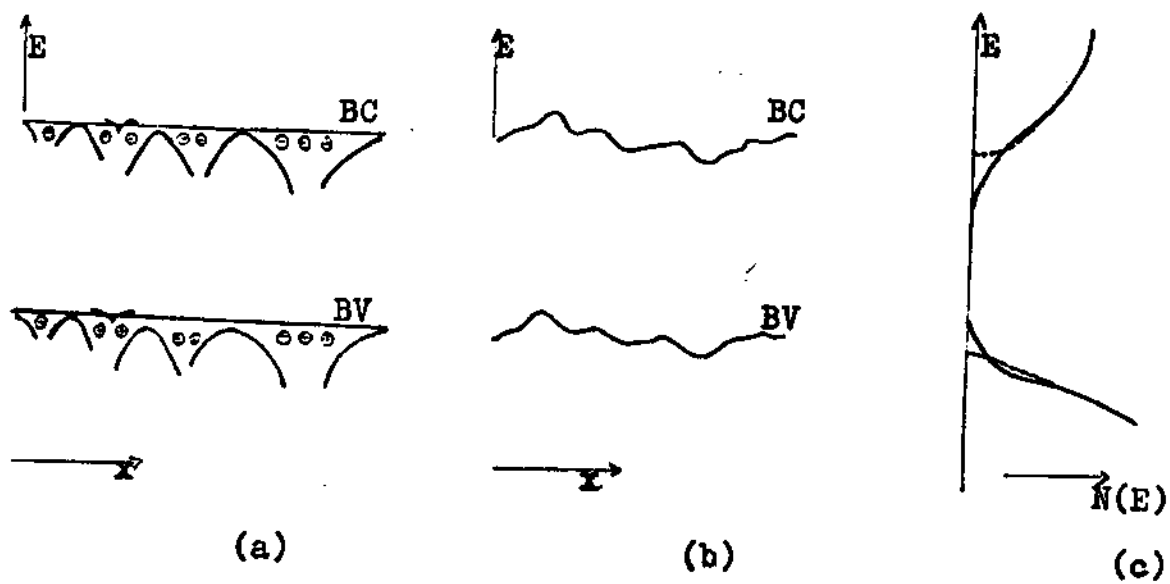


Fig. 1

onde E_0 é um parâmetro empírico que depende da concentração de im purezas.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

Introdução

O estudo sistemático experimental desenvolvido no presente trabalho utilizou um sistema básico para fotoluminescência. Um arranjo deste tipo é apresentado na Fig.(2), o qual passaremos a descrever.

II.1 - Equipamento

Laser de Nitrogênio Pulsado

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

Modelo : C950 Everett Research Lab.

Comprimento de onda de operação : 3371 Å para ultravioleta; 5401 Å para o verde.

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

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

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

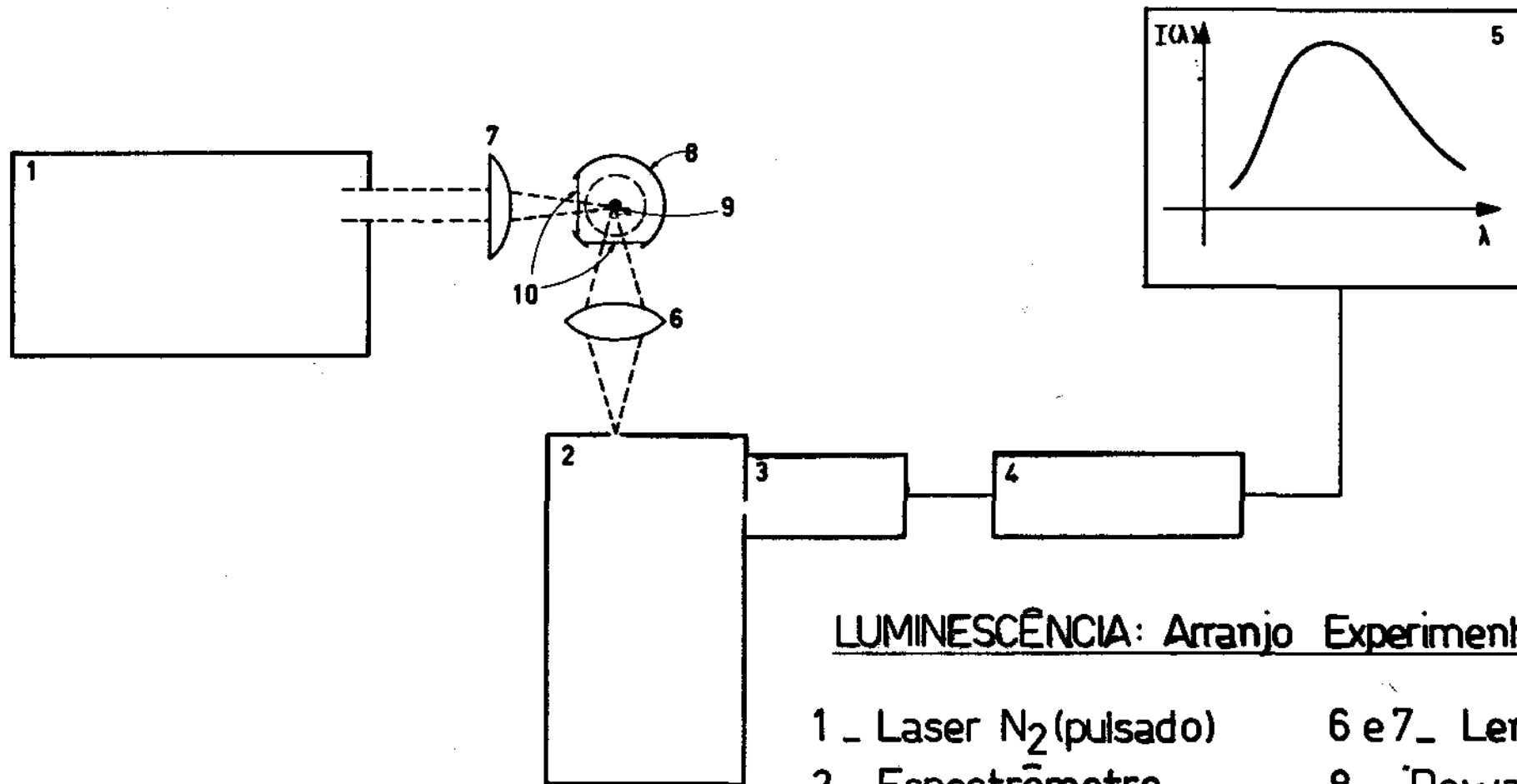
Dimensões do feixe : forma retangular de 0,32cm x 5,1cm.

Razão máxima de repetição de pulsos : 100 (cem) pulsos por segundos.

Espectrômetro

Modelo : 82000, Jarrell Ash.

Dimensão : 0,5 metro



LUMINESCÊNCIA: Arranjo Experimental

1 _ Laser N₂ (pulsado)

2 _ Espectrômetro

3 _ Foto Multiplicadora

4 _ Integrador Box-Car

5 _ Registrador

6 e 7 _ Lentes

8 _ "Dewar" (dedo frio)

9 _ Cristal

10 - Janelas

Fig. 2

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

Fotomultiplicadora

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

Integrador "Box-Car"

Modelo : 160 Princeton Applied Research

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

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

"Dewar" Tipo Dedo Frio

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

Registrador

Usamos o modelo 7100B da Hewlett-Packard com quatro penas, as quais foram utilizadas para o levantamento do espectro ,

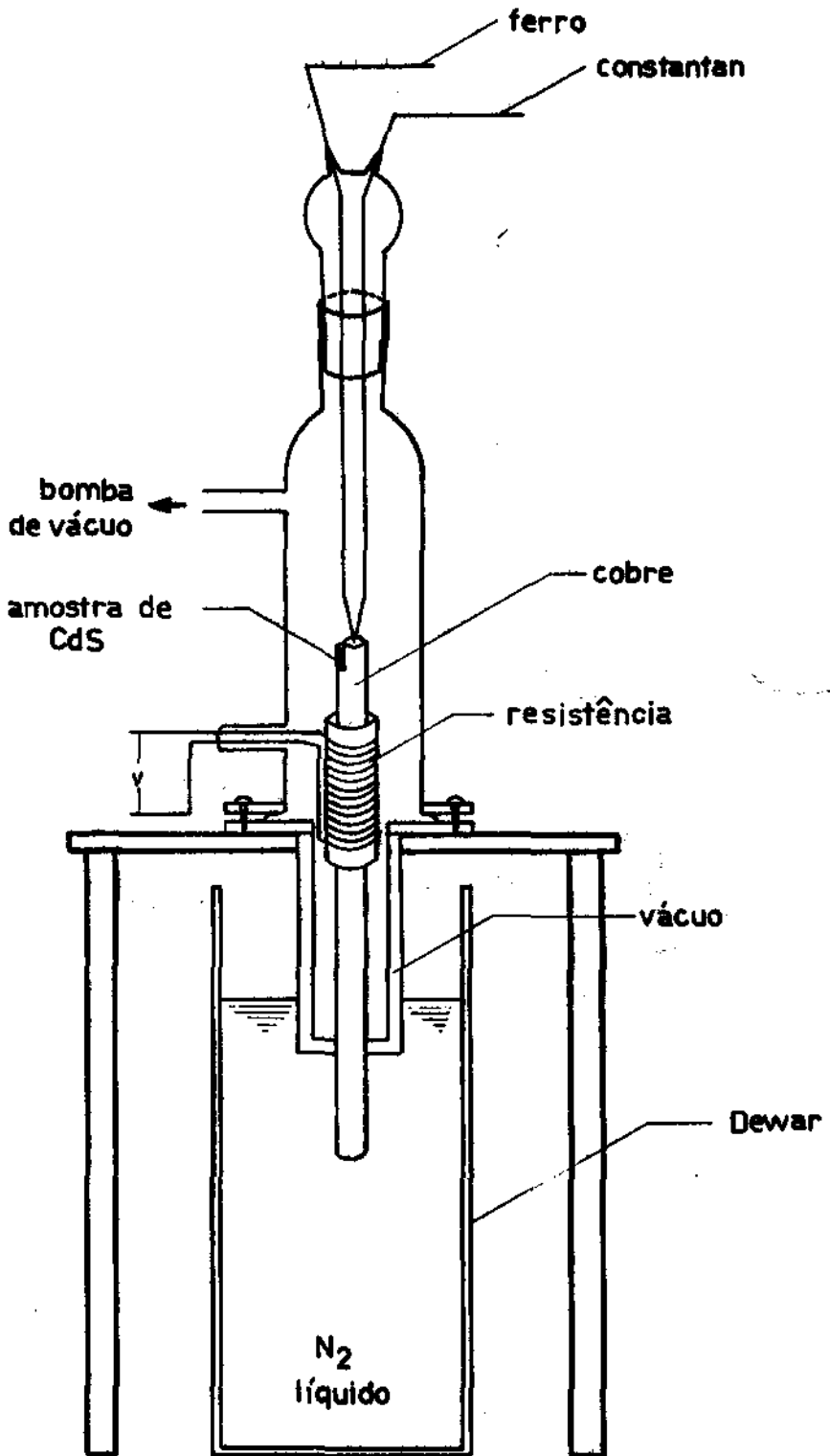


Fig. 3

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

Acessórios do Equipamento Experimental

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

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

II.2 - Resultados Experimentais

Todo estudo experimental de fotoluminescência desenvolvido neste trabalho foi realizado com sulfeto de Cádmió (CdS). Este cristal tem estrutura hexagonal e banda proibida definida pela diferença dos níveis Γ_7 e Γ_9 .

A baixas temperaturas o espectro típico de emissão de CdS, não intencionalmente dopado, envolve transições em que impurezas participam. A temperaturas acima do nitrogênio líquido, o espectro é muitas vezes dominado pela chamada banda A, atribuída a transições intrínsecas. Nossas medidas foram realizadas no intervalo de 77°K à temperatura ambiente (300°K).

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

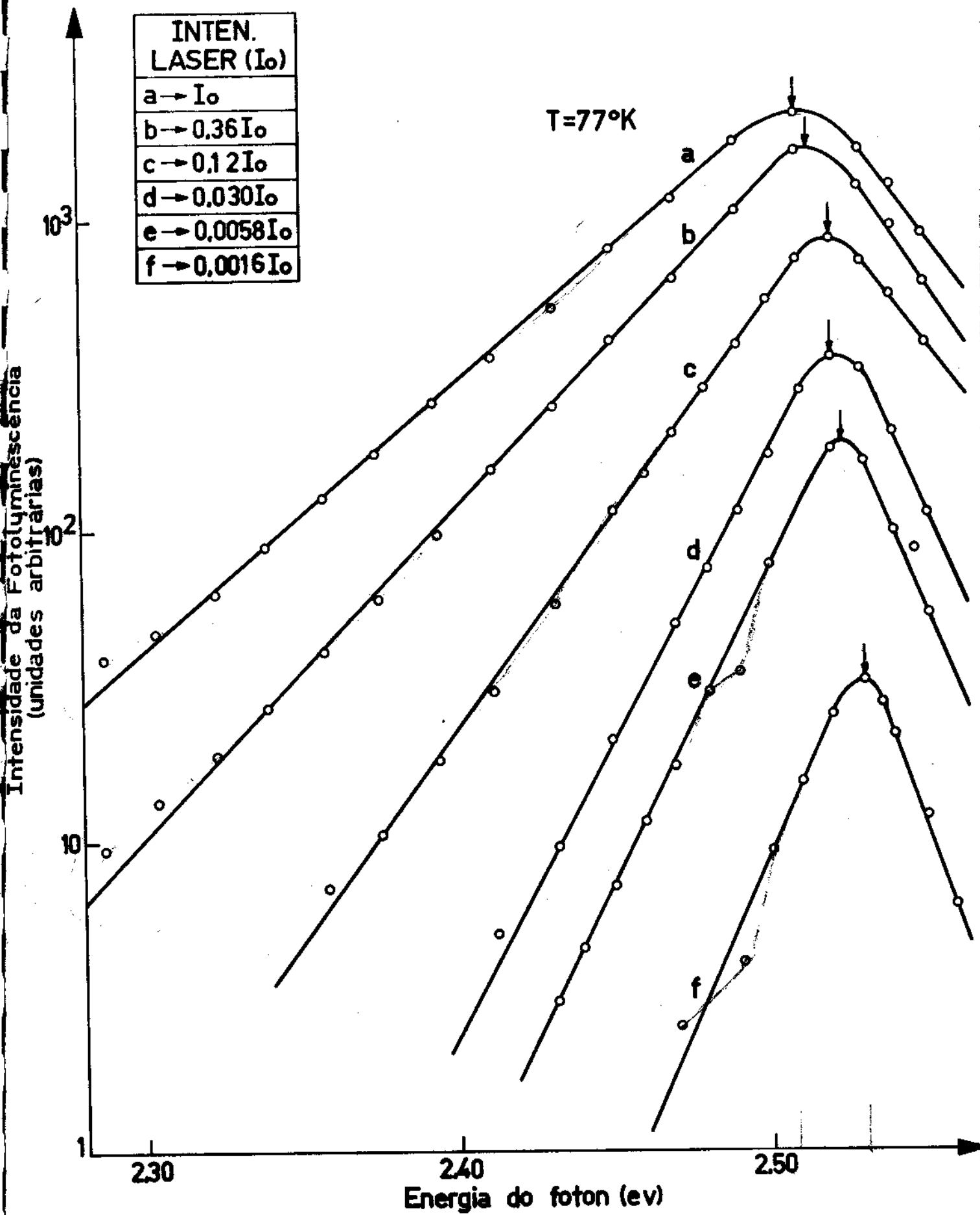


Fig 4

ra diferentes intensidades de excitação. Estas medidas foram feitas a 77°K . Um outro conjunto de resultados, nas mesmas condições de intensidade a temperatura de 300°K é visto na figura (5).

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

11.3 - Considerações Sobre os Resultados Experimentais

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

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

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

Na figura (6) podemos ver claramente que o deslocamento

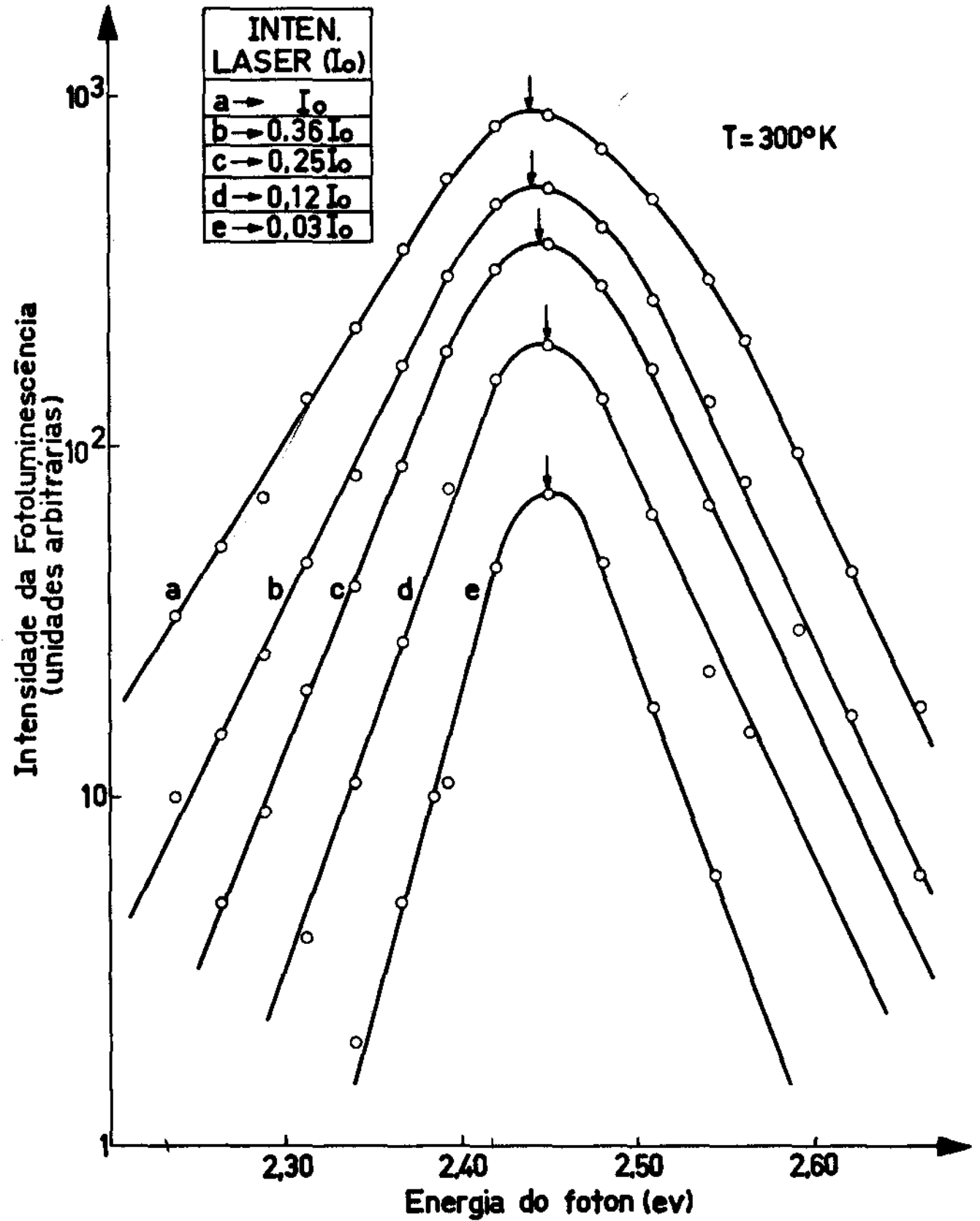


Fig. 5

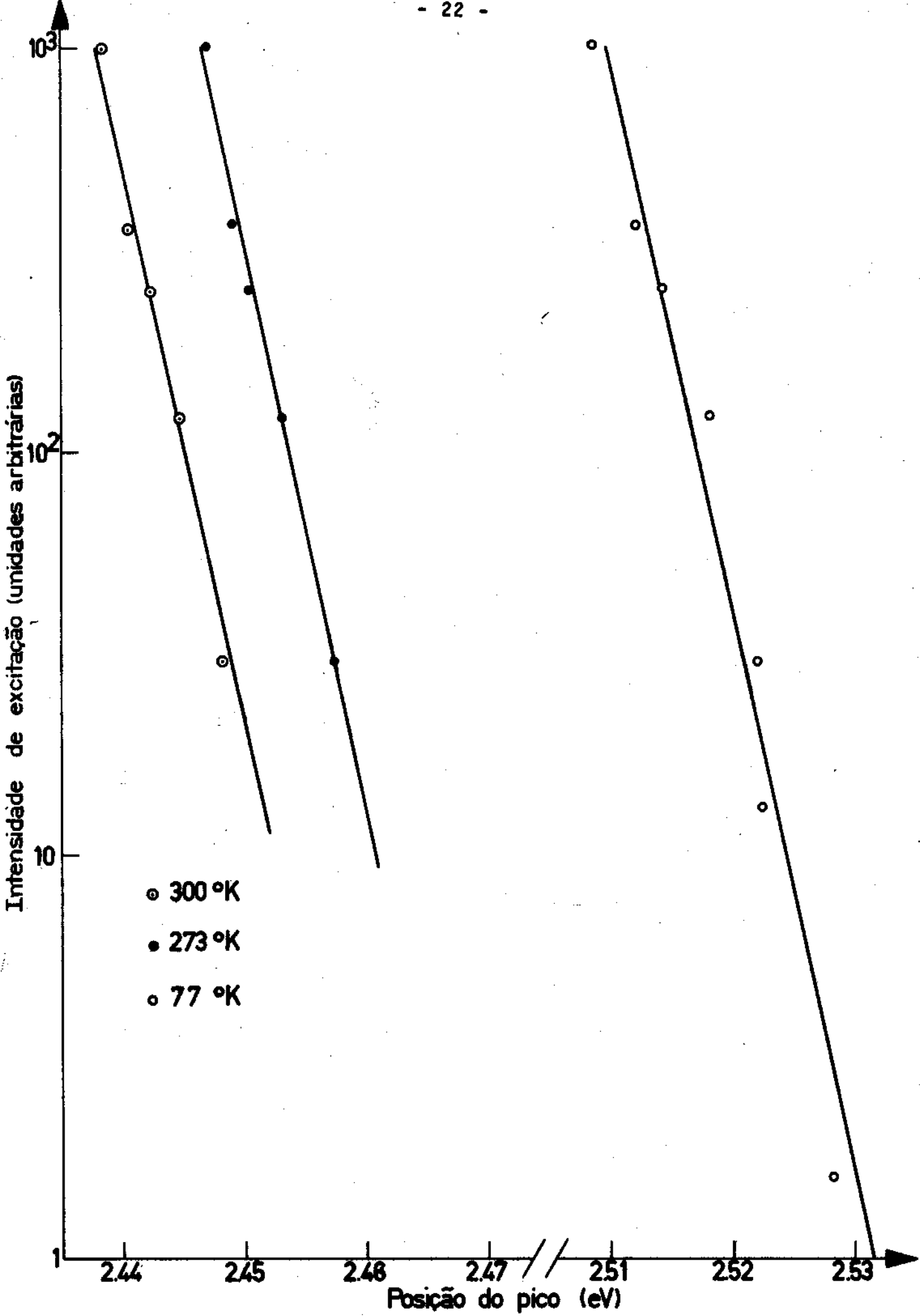


Fig. 6

do pico com a intensidade de excitação é independente da temperatura do cristal, pois as retas obtidas para as diferentes temperaturas são sensivelmente paralelas.

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

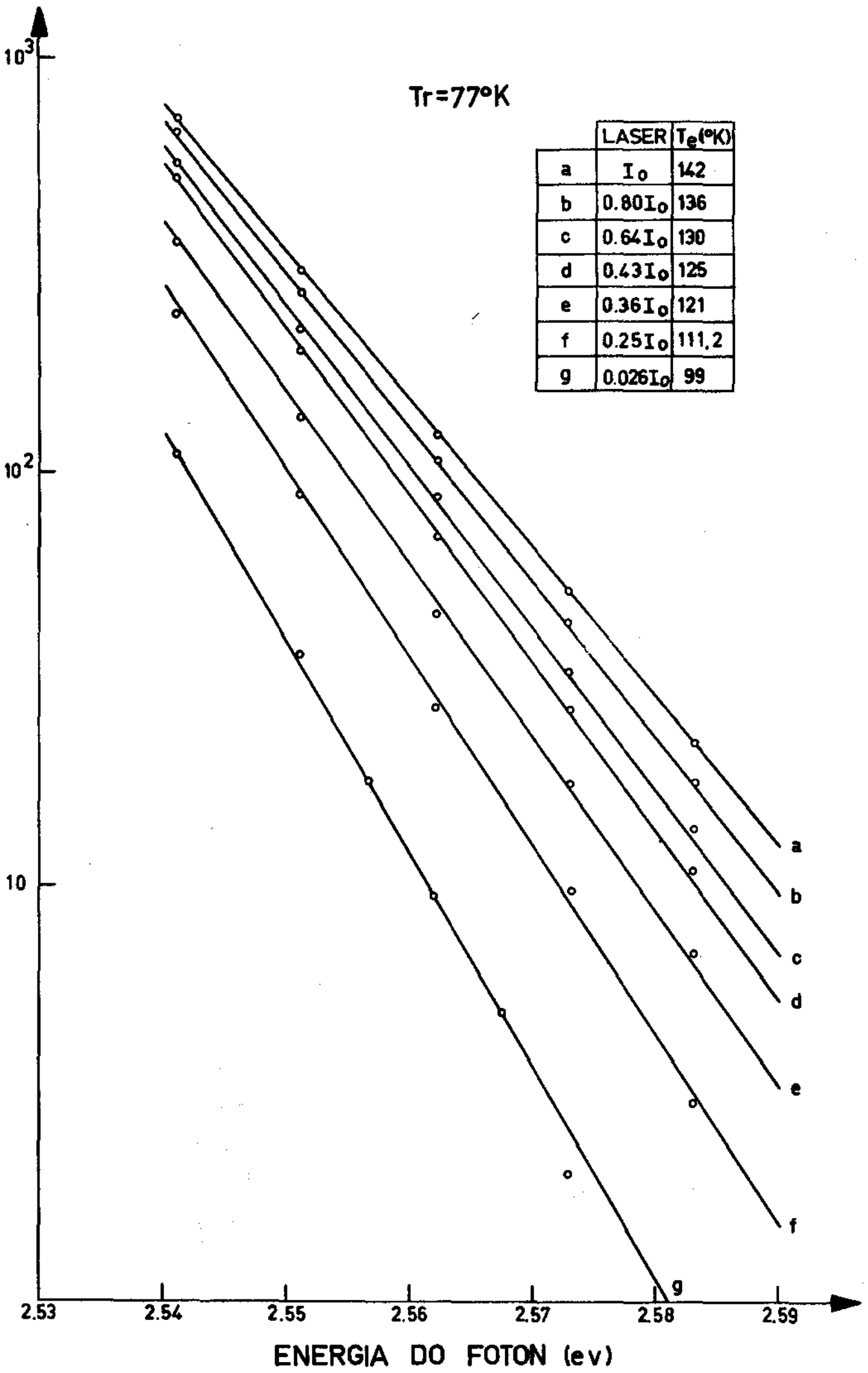
II.4 - Elétrons Quentes

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

$T_r = 77^\circ\text{K}$

	LASER	$T_e (^{\circ}\text{K})$
a	I_0	142
b	$0.80I_0$	136
c	$0.64I_0$	130
d	$0.43I_0$	125
e	$0.36I_0$	121
f	$0.25I_0$	111,2
g	$0.026I_0$	99

INTENSIDADE DA FOTOLUMINESCÊNCIA (unidades arbitrárias)



ENERGIA DO FOTON (eV)

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

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

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

A figura (8) dá a temperatura T_e do sistema de eletrons quentes como função da intensidade do fluxo F de fotons incidentes. Para comparação os resultados para AsGa são também incluídos. O fluxo de fotons é normalizado em ambos os casos para cada respectivo fluxo máximo. Aproximadamente o mesmo comportamento é observado para AsGa e CdS. Os resultados na figura (8) são explicados por emissão de fonons óticos polar, conforme o modelo proposto na referênciã (4) para o caso do AsGa em baixas temperaturas.

Gráficos similares aos das figuras (7) e (8) foram obtidos para temperaturas da rede no intervalo de 77°K até 400°K . A medida que a temperatura da rede aumenta, a diferença $T_e - T_r$ se torna cada vez menor. Os resultados da figura (9) ilustram este fato. Este comportamento pode ser entendido como devido à competição de processos de relaxação dos fotoportadores através de colisões entre eles quando a temperatura da rede cresce. Tal processo talvez seja o espalhamento direto de fonons acústicos.

Δ CdS
○ GaAs

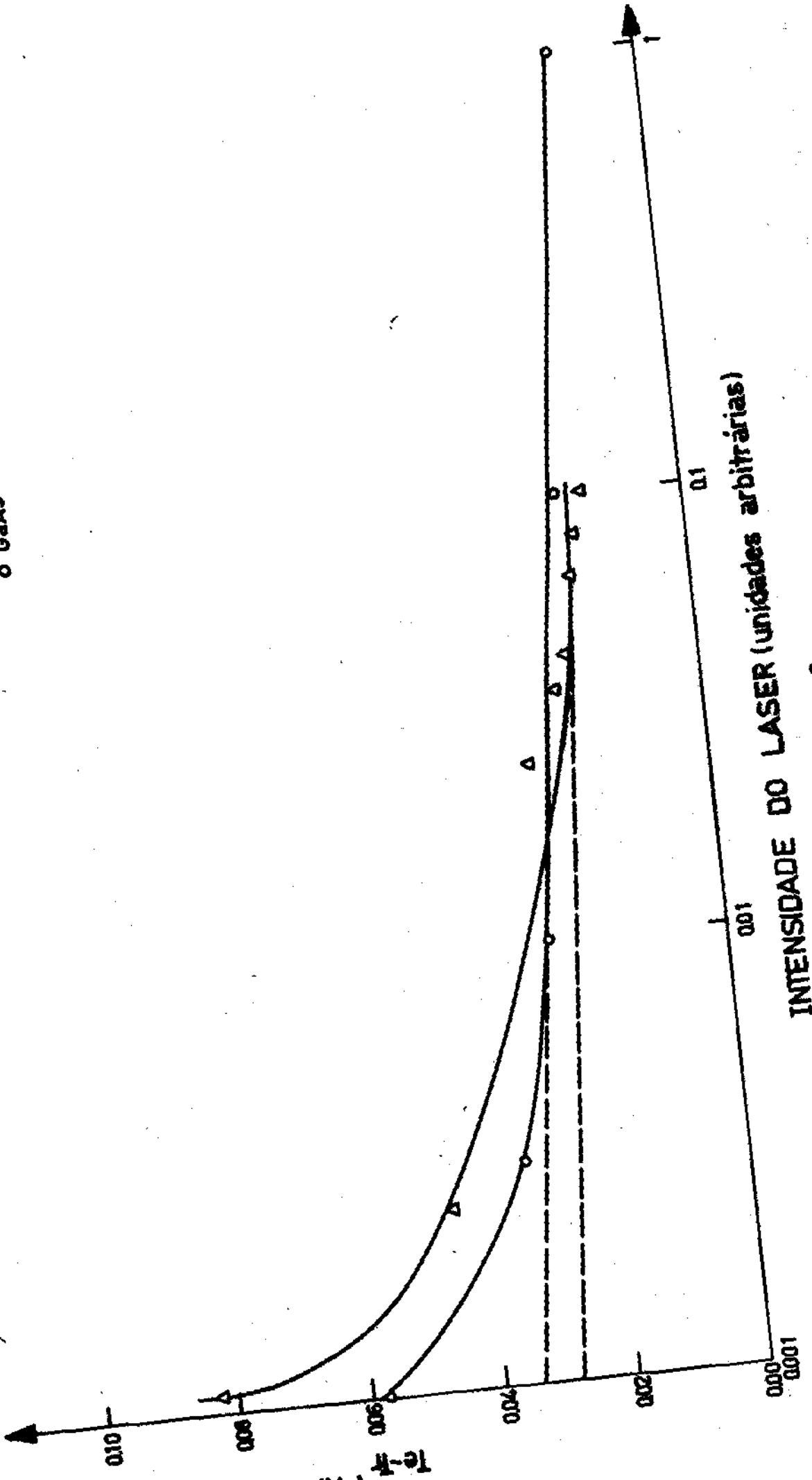


Fig. 8

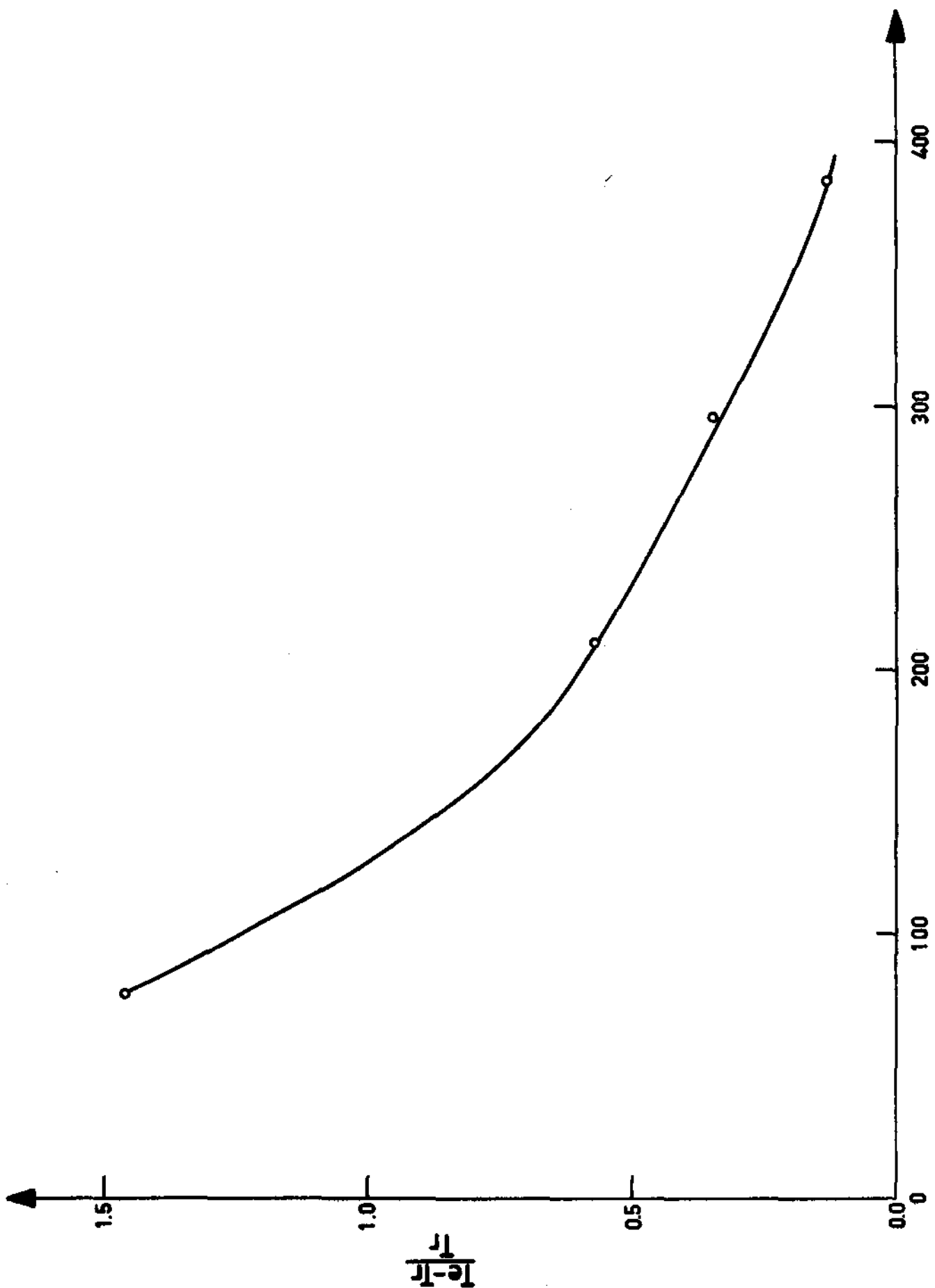


Fig. 9

CAPÍTULO III - TEORIA

Introdução

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

Algumas experiências de recombinação radiativa em semicondutores altamente dopados revelaram parte destas modificações⁽⁵⁾. O mesmo foi observado por nós no caso de grande densidade de portadores fotoinjectados⁽⁶⁾. Desde que neste último caso a interação impureza-portador não está presente, os efeitos observados devem resultar da interação Coulombiana entre portadores, como proposto por Bonch-Bruevich e Rozman⁽⁷⁾.

III.1 - Interação Coulombiana

Vamos apresentar os resultantes dos cálculos do espectro de fotoluminescência nas condições experimentais descritas no Cap. II, isto é, um sistema submetido a altos níveis de injeção de elétrons e buracos. Assumimos que eles estão em condições de quase equilíbrio nas bandas de condução e valência com populações de portadores caracterizados pelos quase níveis de Fermi μ_e e μ_h ⁽¹⁵⁾, e que podem ser discutidas na aproximação da massa efetiva.

O hamiltoniano é então :

$$H = \sum_{\underline{k}\sigma} \left[E_c(\underline{k}) - \mu_e \right] \bar{c}_{\underline{k}\sigma}^+ \bar{c}_{\underline{k}\sigma} + \sum_{\underline{k}\sigma} \left[E_v(\underline{k}) - \mu_h \right] \bar{v}_{\underline{k}\sigma}^+ \bar{v}_{\underline{k}\sigma} \quad (4)$$

onde

$$E_{\alpha}(\underline{k}) = \epsilon_{\alpha}(\underline{k}) + II_{\alpha}(\underline{k}) \quad (\alpha = c, v) \quad (5)$$

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

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

Os efeitos Coulombianos não se reduzem somente a uma simples renormalização de energia. Ao se escrever a equação (5) deixamos de lado efeitos de vida média devido a geração de plasmions e redistribuição de momento no sistema de eletrons. Não obstante este efeito só deve ser competitivo com outros mecanismos de relaxação à concentrações altas de foto-eletrons. No cálculo apresentado não incluiremos termos de relaxação.

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

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

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

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

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

onde $\langle \dots \rangle$ significa a média estatística na temperatura T e nas condições do hamiltoniano (4), e

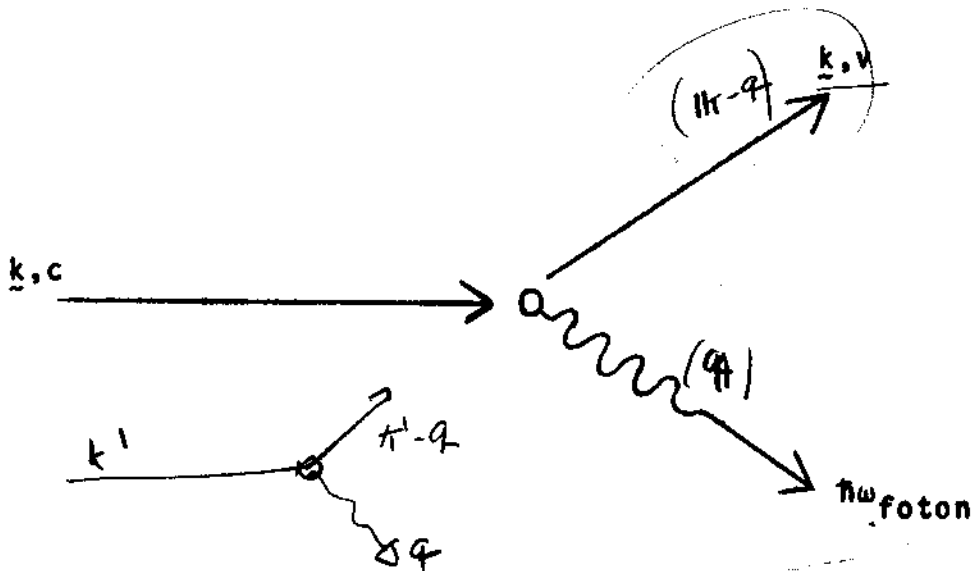
$$V(t) = \sum_{\underline{k}, \underline{q}} g(\underline{k}, \underline{q}) \bar{v}_{\underline{k}-\underline{q}}^+(t) \bar{c}_{\underline{k}}(t) \quad (8)$$

com

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

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

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



substituindo (8) em (7) temos

$$Y_{\text{esp}}(\omega) = \sum_{\underline{k}, \underline{k}', \underline{q}} g^*(\underline{k}', \underline{q}) g(\underline{k}, \underline{q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \cdot \langle \bar{c}_{\underline{k}}^+(0), \bar{c}_{\underline{k}}(t) \bar{v}_{\underline{k}'-\underline{q}}^+(0) \bar{v}_{\underline{k}-\underline{q}}^+(t) \rangle \quad (10)$$

fotom com o mesmo

Usando, agora, a transformação $\bar{c}(t) \rightarrow e^{-it\epsilon} c(t)$

e $\bar{v}^+(t) \rightarrow e^{it\epsilon} v^+(t)$ no sentido de termos a mesma origem de

energia, tem-se

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

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

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

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

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

Desprezando q , momento do foton, e negligenciando a dependência de \underline{k} no elemento de matriz $g(\underline{k},\underline{q})$ e ainda considerando,

$$\sum_{\underline{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \quad \text{com} \quad q = \frac{\omega}{c}$$

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

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

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

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

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{\omega^2}{c^2} \frac{d\omega}{c} d\Omega \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} \quad \text{o que nada mais é do que a densida}$$

de de estados de foton com momento $q = \frac{\omega}{c}$,

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

finalmente podemos escrever,

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

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

$$G_{\text{vc}}(\omega) = \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \int dt e^{i\Omega t} \langle c_{\underline{k}}^+(0) c_{\underline{k}}(t) \rangle \langle v_{\underline{k}'}(0) v_{\underline{k}}^+(t) \rangle. \quad (14)$$

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

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

De acordo com Zubarev⁽¹⁹⁾ definiremos as funções de densidades espectral de dois operadores A e B na representação de Heisenberg, como

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

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

A função de correlação $\langle B(0) A(t) \rangle$ pode ser agora escrita da forma

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

A função de Green de interesse é

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

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

$$i \frac{d}{dt} G(t) = \delta(t) \langle [A(\vec{Q}), B(0)]_{\pm} \rangle + \langle\langle [A(\vec{t}), H(t)] | B(0) \rangle\rangle \quad (18)$$

ou em termos de sua transformada de Fourier

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

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

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

Isto nos diz que o salto da função de Green no eixo real proporciona a densidade espectral e conseqüentemente as funções de correlação dependentes do tempo.

Para o presente estudo as relações entre as funções de correlação e as densidades espectrais são

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

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

onde

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

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

Na seqüência do desenvolvimento, as funções de Green são

$$\omega' \langle\langle c_{\tilde{k}} | c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [c_{\tilde{k}}, c_{\tilde{k}'}^+]_+ \rangle + \langle\langle [c_{\tilde{k}}, H_0, \text{electrons}] \rangle\rangle$$

$$|c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle = \frac{\delta_{\tilde{k}\tilde{k}'}}{2\pi} + (E_c(\tilde{k}) - \mu_e) \langle\langle c_{\tilde{k}} | c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle$$

reescrevendo,

$$\omega' \langle\langle c_{\tilde{k}} | c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle = \frac{\delta_{\tilde{k}\tilde{k}'}}{2\pi} + (E_c(\tilde{k}) - \mu_e) \langle\langle c_{\tilde{k}} | c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle$$

$$\langle\langle c_{\tilde{k}} | c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle [\omega' - E_c(\tilde{k}) + \mu_e] = \frac{\delta_{\tilde{k}\tilde{k}'}}{2\pi}$$

$$\langle\langle c_{\tilde{k}} | c_{\tilde{k}'}^+ ; \omega' \rangle\rangle = \frac{\delta_{\tilde{k}\tilde{k}'}}{2\pi} [\omega' - E_c(\tilde{k}) + \mu_e]^{-1} \quad (25)$$

Da mesma forma temos para buracos :

$$\langle\langle v_{\tilde{k}}^+ | v_{\tilde{k}'} ; \omega'' \rangle\rangle = \frac{\delta_{\tilde{k}\tilde{k}'}}{2\pi} [\omega'' + E_v(\tilde{k}) - \mu_h]^{-1} \quad (26)$$

$E_c(\tilde{k})$ e $E_v(\tilde{k})$ são respectivamente as energias renormalizadas para as bandas de condução e valência, $E_c(\tilde{k}) = \epsilon_c(\tilde{k}) + M_c(\tilde{k})$ e $E_v(\tilde{k}) = \epsilon_v(\tilde{k}) + M_v(\tilde{k})$. μ_e e μ_h são os quase níveis de Fermi para elétron e buraco respectivamente.

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

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

$$J_{\text{buraco}}(\omega'') = \frac{\delta_{\tilde{k}\tilde{k}'} \delta(\omega'' + E_v(\tilde{k}) - \mu_h)}{e^{\beta\omega''} + 1} \quad (28)$$

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

$$G_{VC}(\omega) = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \int d\omega' J_{\text{eletron}}(\omega') J_{\text{buraco}}(\Omega - \omega') \quad (29)$$

de (28) e (29) podemos escrever,

$$J_{\text{buraco}}(\Omega - \omega') = \frac{\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta(\Omega - \omega' + E_V(\vec{k}) - \mu_h)}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \quad (30)$$

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

$$\begin{aligned} G_{VC}(\omega) &= \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \int J_{\text{eletron}}(\omega') \frac{\delta(\Omega - \omega' + E_V(\vec{k}) - \mu_h)}{e^{\beta(\Omega - \omega')} + 1} \\ &= \sum_{\vec{k}} J_{\text{eletron}}(\Omega + E_V(\vec{k}) - \mu_h) \cdot \left[e^{\beta(\Omega - \Omega - E_V(\vec{k}) + \mu_h)} + 1 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (31)$$

Substituindo-se $J_{\text{eletron}}(\Omega + E_V(\vec{k}) - \mu_h)$ em (31), finalmente temos a expressão de $G_{VC}(\omega)$.

$$\begin{aligned} G_{VC}(\omega) &= \sum_{\vec{k}} \frac{\delta(\Omega + E_V(\vec{k}) - \mu_h - E_C(\vec{k}) + \mu_e)}{e^{\beta(\Omega + E_V(\vec{k}) - \mu_h)} + 1} \cdot \left[e^{-\beta(E_V(\vec{k}) - \mu_h)} + 1 \right]^{-1} \\ &= \sum_{\vec{k}} \frac{\delta(\Omega + \epsilon_V(\vec{k}) + M_V(\vec{k}) - \mu_h - \epsilon_C(\vec{k}) - M_C(\vec{k}) + \mu_e)}{e^{\beta(\Omega + \epsilon_V(\vec{k}) + M_V(\vec{k}) - \mu_h)} + 1} \\ &\cdot \left[e^{-\beta(\epsilon_V(\vec{k}) + M_V(\vec{k}) - \mu_h)} + 1 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (32)$$

Finalmente a potência $I(\omega)$ da radiação emitida é

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &= \omega \cdot \gamma_{\text{esp}}(\omega) = \omega \cdot g(\omega) |g|^2 G_{VC}(\omega) = \\
 &= \omega \cdot g(\omega) |g|^2 \cdot \sum_{\underline{k}} \frac{\delta(\omega + \epsilon_V(\underline{k}) + M_V(\underline{k}) - \mu_h - \epsilon_C(\underline{k}) - M_C(\underline{k}) + \mu_e)}{e^{\beta(\omega + \epsilon_V(\underline{k}) + M_V(\underline{k}) - \mu_h)} + 1} \cdot \\
 &\cdot \left[e^{-\beta(\epsilon_V(\underline{k}) + M_V(\underline{k}) - \mu_h)} + 1 \right]^{-1} \quad (33)
 \end{aligned}$$

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

No limite de muito baixa intensidade de excitação teremos $M_C(\underline{k})$ e $M_V(\underline{k}) \rightarrow 0$, $\mu_e \cdot \mu_h \rightarrow \mu_F$ e

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &= \omega g(\omega) |g|^2 \sum_{\underline{k}} \left[e^{-\beta(\epsilon_V(\underline{k}) - \mu_F)} + 1 \right]^{-1} \cdot \\
 &\cdot \left[e^{\beta(\omega + \epsilon_V(\underline{k}) - \mu_F)} + 1 \right]^{-1} \delta(\omega - \epsilon_C(\underline{k}) + \epsilon_V(\underline{k})) = \\
 &= \omega g(\omega) |g|^2 (e^{\beta\omega} - 1)^{-1} \sum_{\underline{k}} \delta(\omega - \epsilon_{\underline{k}C} + \epsilon_{\underline{k}V}) \quad \text{onde} \\
 f(\epsilon) &= \left(e^{\beta(\epsilon - \mu_F)} + 1 \right)^{-1} \quad \text{onde usamos a relação} \\
 f(\epsilon) [1 - f(\epsilon - \omega)] &= \frac{f(\epsilon) - f(\epsilon - \omega)}{e^{\beta\omega} - 1} .
 \end{aligned}$$

Alternativamente podemos escrever $I(\omega)$

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

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

A expressão geral (33) do espectro de emissão contém o termo de renormalização de energia $M_{C,V}(\underline{k})$. Será nosso próximo obje-

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

Diversos tratamentos para a determinação de $M(\underline{k})$ foram considerados na literatura⁽²⁰⁾. A região de alta densidade do gás de elétrons foi analisada com detalhes⁽²⁰⁾. Suas propriedades são expressas em forma de expansões em série do parâmetro $r_s^3 = \frac{3}{4\pi r_B^3 n}$ onde r_B é o raio de Bohr. Na chamada região "metálica" $r_s = 1$ até 5 os tratamentos em série de perturbação não têm sido satisfatórios. Recentemente H. Hedin⁽²¹⁾ propôs um novo método que parece ser mais satisfatório. A idéia básica consiste em derivar $M(\underline{k})$ não em termos do potencial Coulombiano de interação entre elétrons mas de um potencial Coulombiano blindado por uma constante dielétrica a ser determinada autoconsistentemente. Desta forma acredita-se ser incorporado na determinação de $M(\underline{k})$ importantes efeitos dinâmicos. Observemos que precisamente no nosso caso de concentrações da ordem de 10^{17} até 10^{19} fotoelétrons por cm^3 o raio de blindagem $r_s^3 = 3/4\pi n r_B^{*3}$, onde agora no cristal toma a forma $r_B^* = [m^* e^2 / \epsilon]^{-1}$, com ϵ a constante dielétrica e m^* , massa efetiva dos elétrons, estamos precisamente na "região metálica" com r_s variando de ~ 1 a ~ 5 . Usando este fato, tiraremos vantagem dos valores de Hedin⁽²¹⁾ para $M_c(\underline{k})$ convenientemente adaptados ao gás de elétrons de condução em CdS. Por outro lado, para o gás de buracos temos $r_s \geq 10$, nesta situação de muito baixa concentração desprezamos M_v . A figura (10) mostra o esquema de bandas renormalizadas para CdS.

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

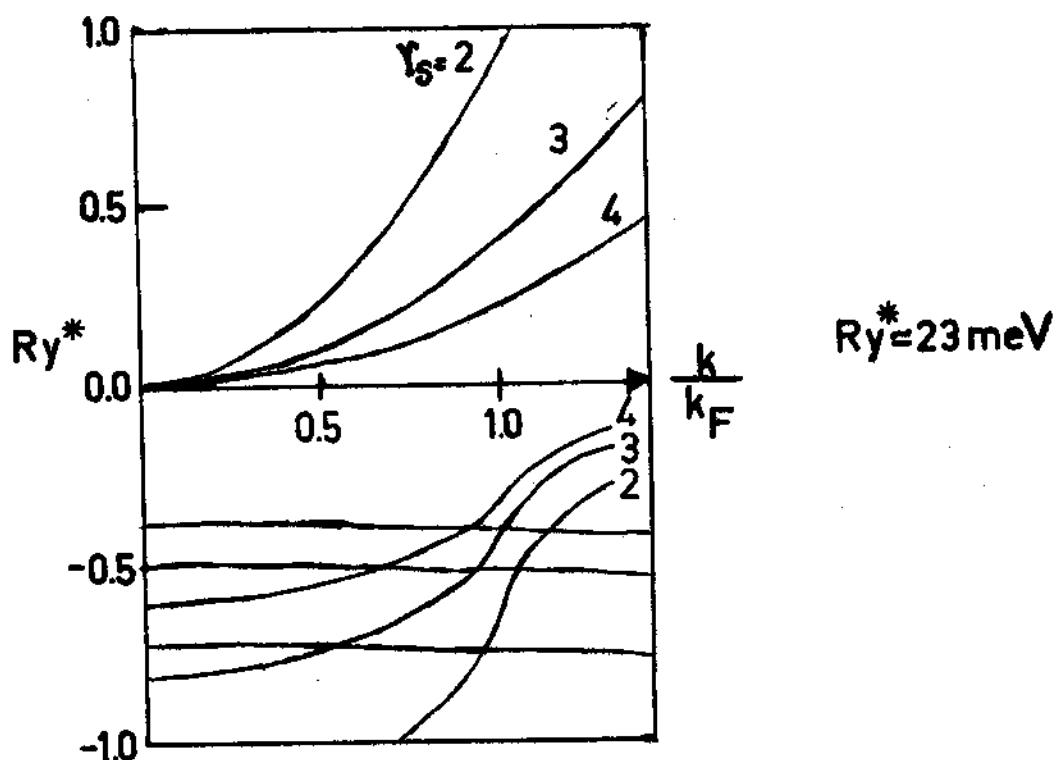


Fig. 10

a interação efetiva no espaço ordinário é quase local. A figura (11) dá uma idéia da forma do operador de renormalização de energia considerado como um potencial no espaço ordinário. Estes resultados proporcionaram uma justificativa a posteriori para processos simplificados em cálculos de energias de bandas onde os efeitos do potencial de "exchange" e correlação são simulados usando um potencial local, como por exemplo o potencial de "exchange" de Slater⁽²²⁾. A constância de $M_c(k)$ indica então que não se produz sérias distorções na forma da banda de energia neste semiconductor por efeitos das interações de muitos eletrons.

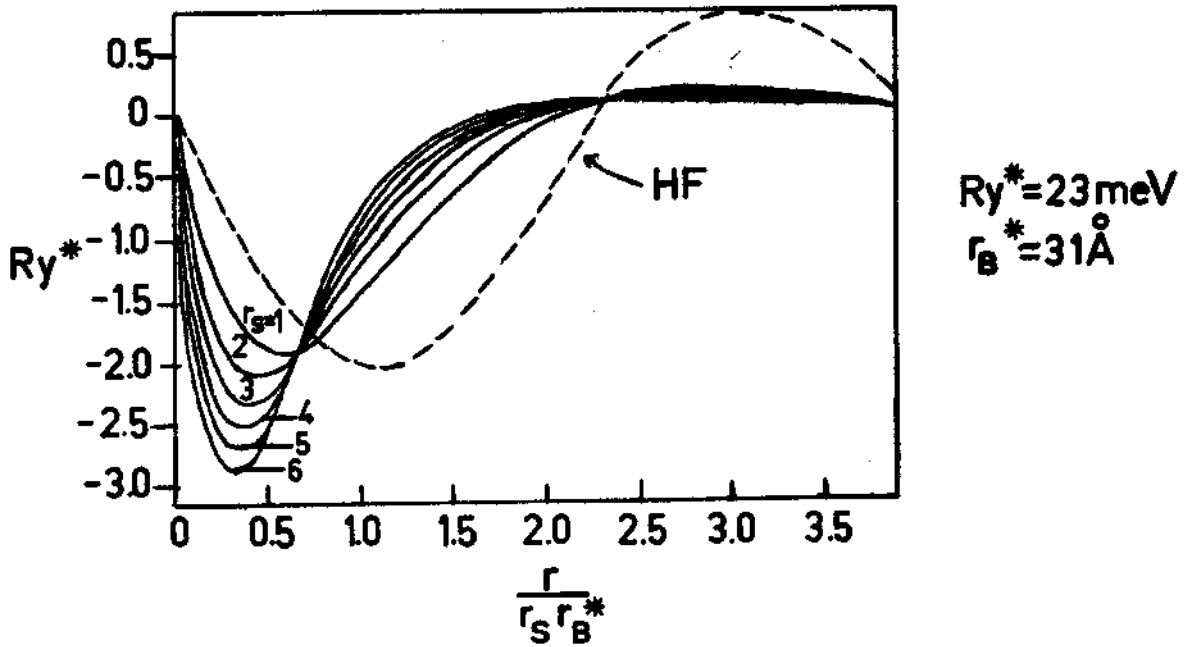


Fig. 11

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

$$\epsilon_{kc} = \frac{k^2}{2m_e}, \quad \epsilon_{kv} = -E_g - \frac{k^2}{2m_h}, \quad \mu_h = (2m_h r_s^2 r_B^{*2})^{-1},$$

$$\mu_e = (2m_e r_s^2 r_B^{*2})^{-1} + M(k_F), \quad K = k_F \cdot r_B^*, \quad T = 77^\circ \text{K},$$

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

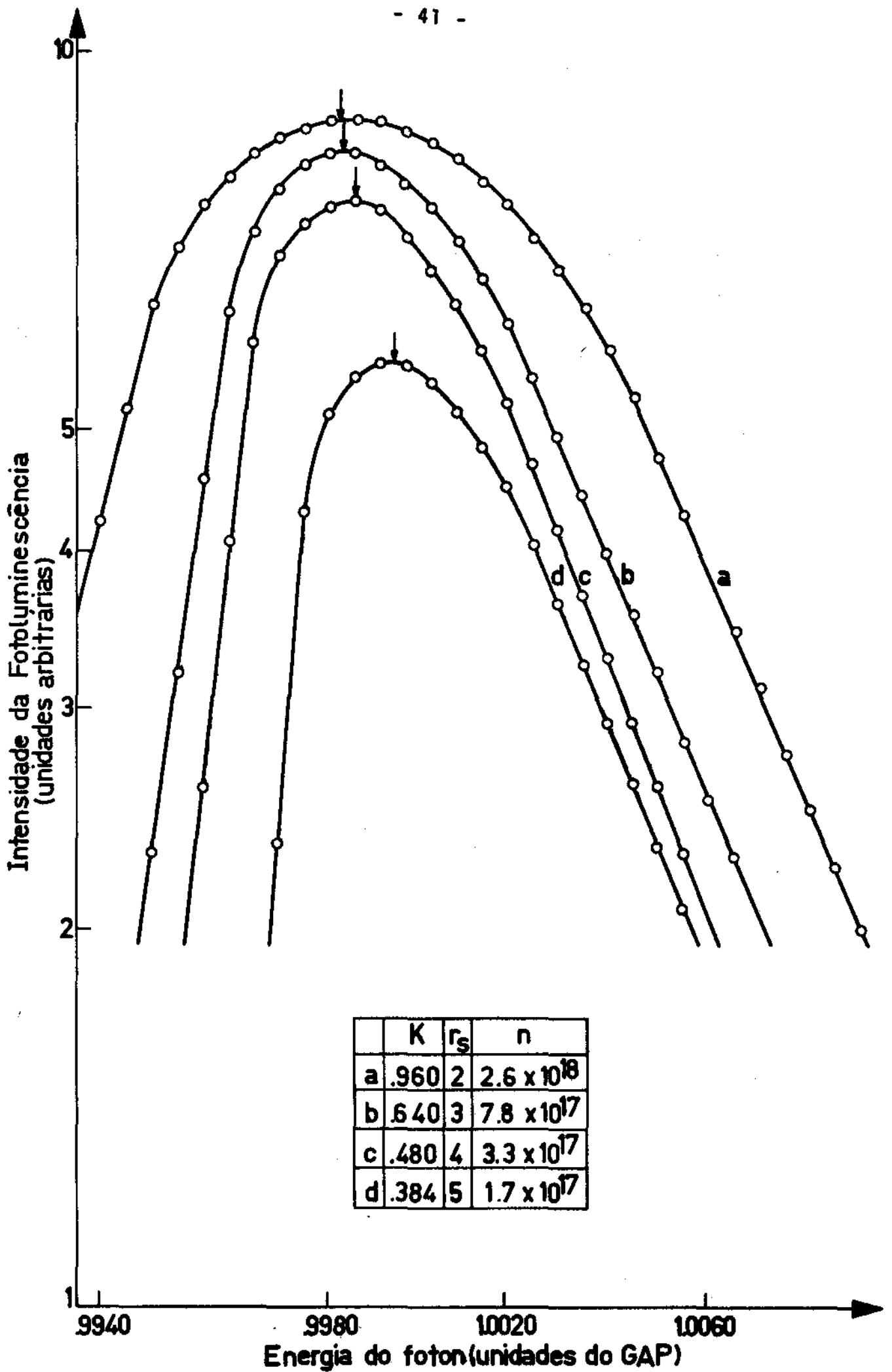


Fig. 12

observa-se um deslocamento dos picos para a região de menor energia a medida que \bar{E} é aumentada a densidade de portadores fotoinjectados, em concordância com os dados experimentais. Este deslocamento do pico para baixas energias \bar{E} é mostrado na Fig.(13), onde \bar{E} é representado por ΔE_p . Este resultado é conhecido como efeito de redução da banda proibida, $\Delta(\underline{k}, K) = \epsilon_{\underline{k},c} - |M(\underline{k})| - \epsilon_{\underline{k},v}$, ou para pequenos \underline{k} , $\Delta \approx E_g - |M(\underline{k})| + \frac{k^2}{2m_r}$. No centro da zona calculamos $\Delta E_g = [\Delta(0, K) - E_g] / E_g = M(0) / E_g \approx -0,007K$, quando usamos o resultado de Hedin⁽²¹⁾ reduzido para o caso de CdS, como mostra a Fig.(14).

Em altas concentrações de elétrons fotoinjectados o deslocamento Burstein-Moss⁽¹³⁾, deslocamento para energias maiores do espectro, também contido na teoria, começa a ser competitivo com a redução da banda proibida, como pode ser visto na Fig.(13) na parte superior da curva de E_p .

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

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

onde E_0 é um parâmetro empírico com dimensões de energia.

No item seguinte vamos introduzir em nossos cálculos a

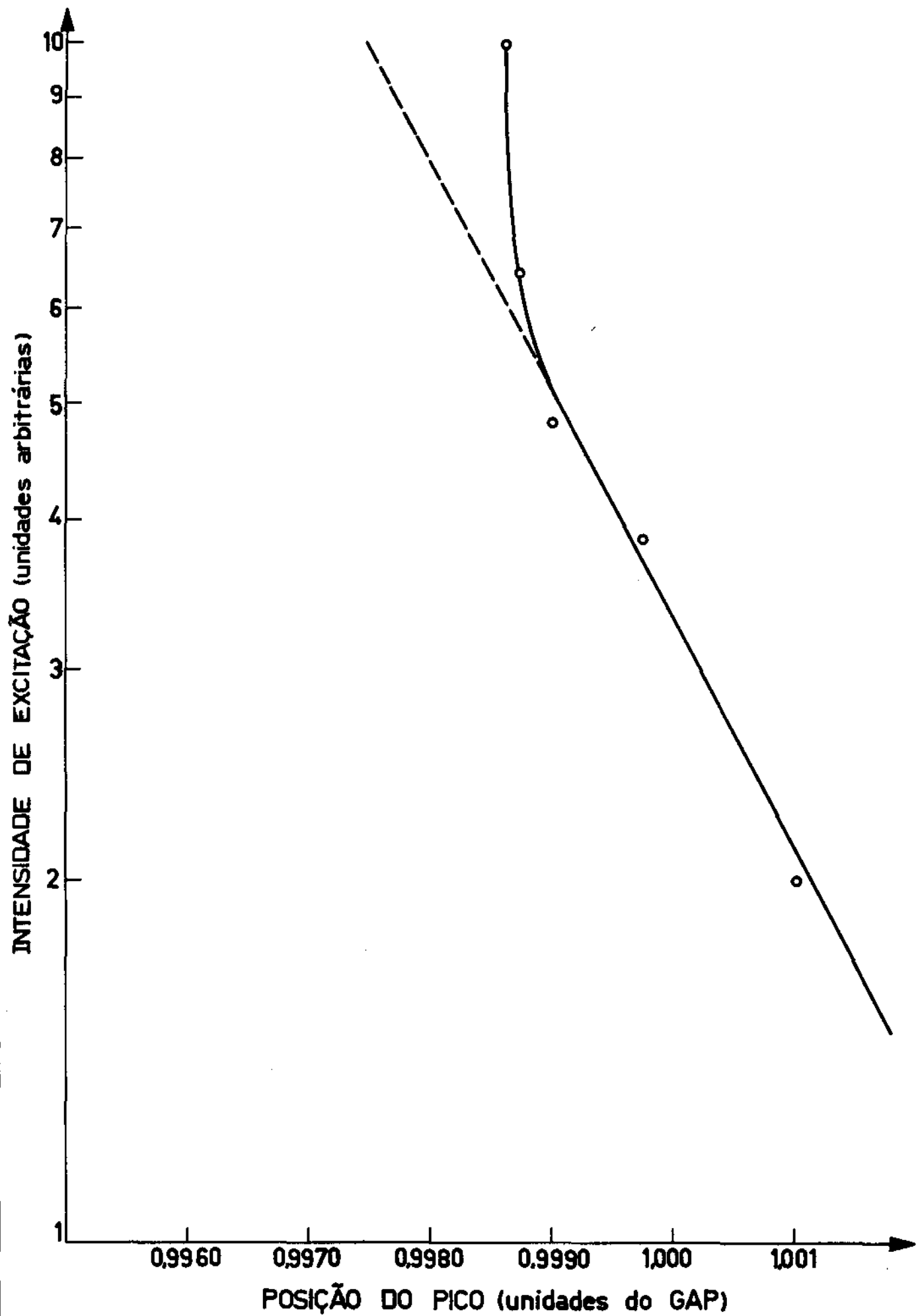


Fig. 13

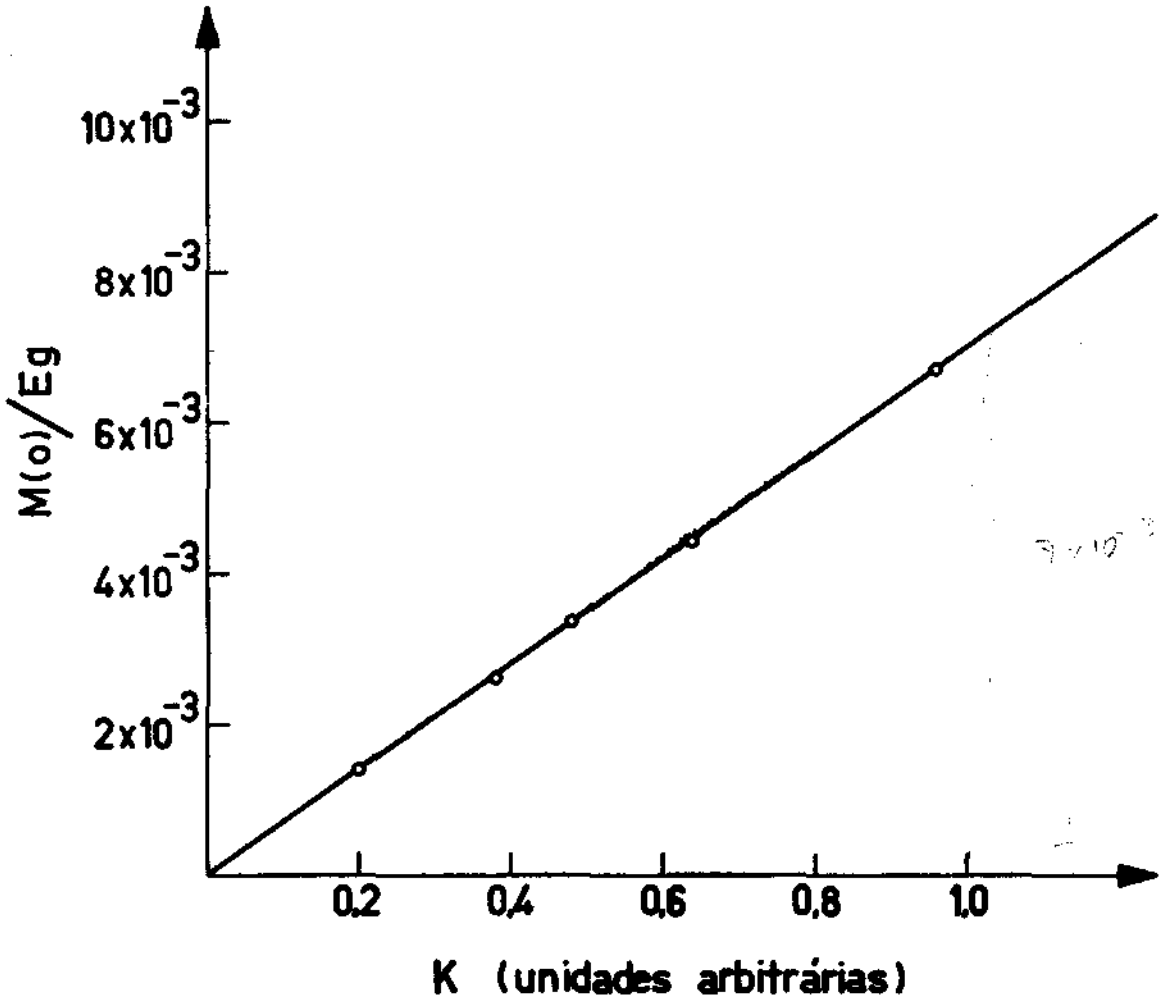


Fig. 14

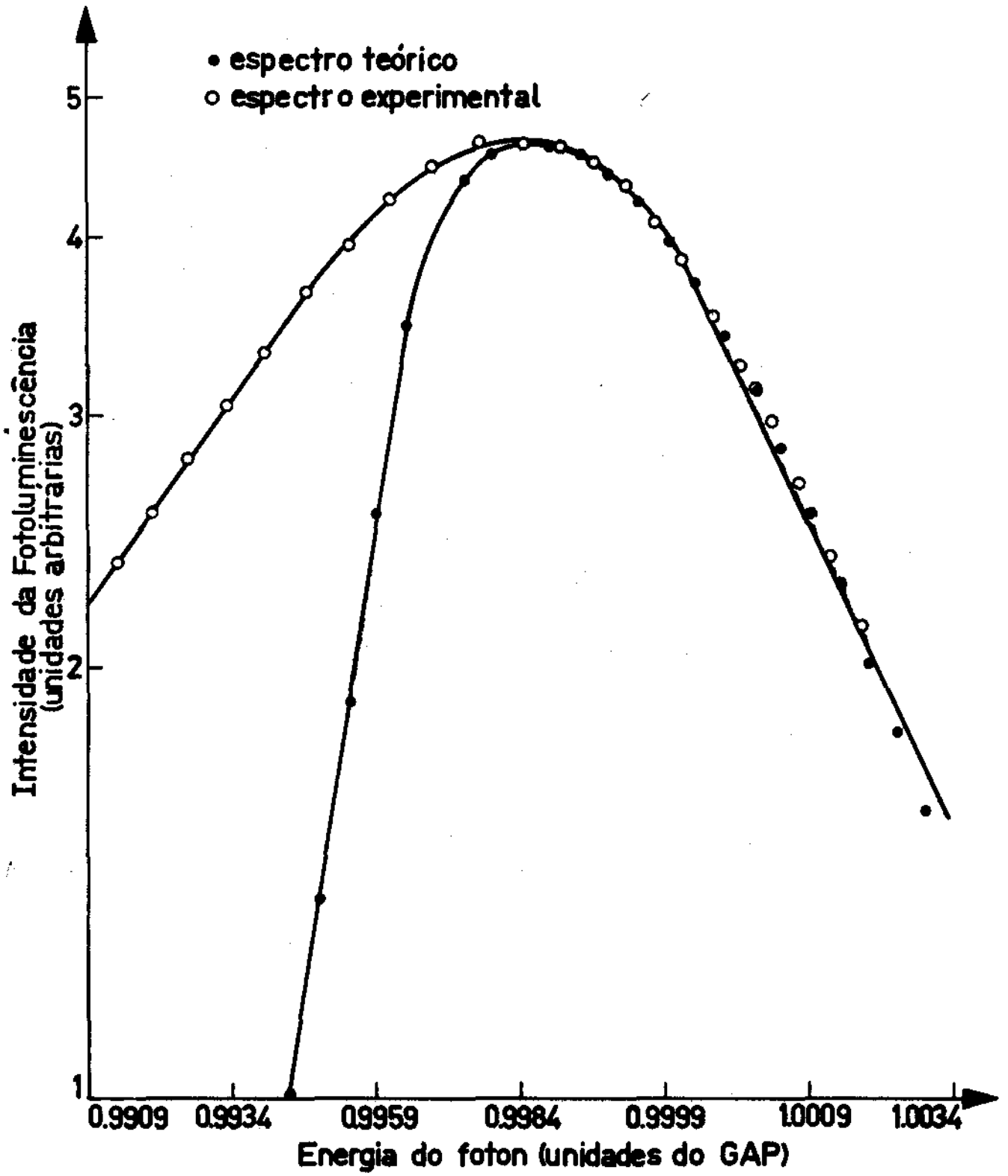


Fig. 15

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

III.2 - Interação Eletron-Fonon

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

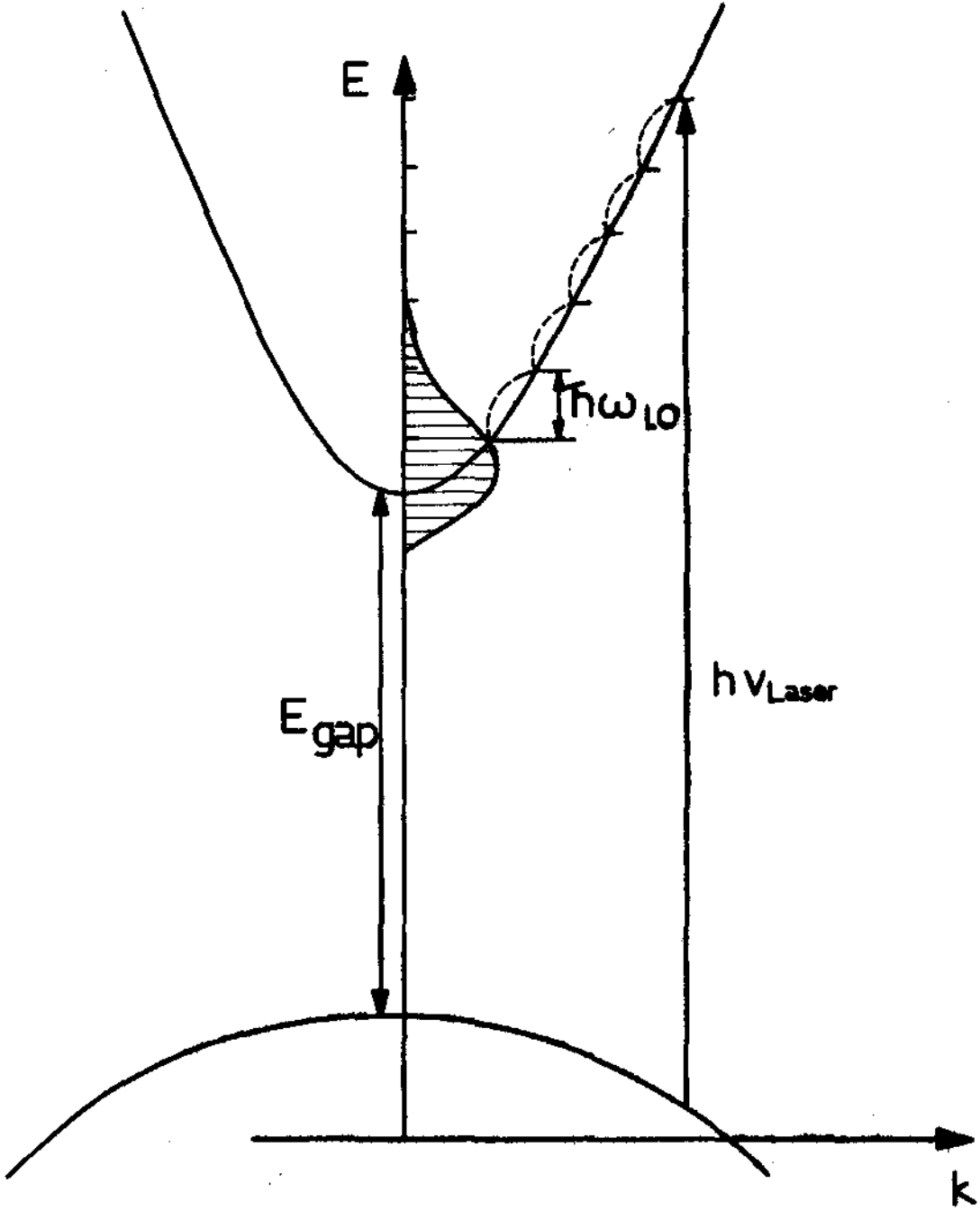


Fig. 16

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

O hamiltoniano total \bar{H} agora

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

onde

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

\bar{H} é o hamiltoniano eletrônico com $\alpha = c, v$ (bandas de condução e valência) e $\Sigma_{\alpha}(\underline{k}) = M_{\alpha}(\underline{k})$ é a correção de alta energia devido a interação Coulombiana entre portadores, H_L é o hamiltoniano de fônons LO e H_{ER} é o hamiltoniano de interação dos elétrons com fônons. Usaremos, como no trabalho da referência (24), hamiltoniano de interação do modelo de solução exata proposto por Puff e Whitfield⁽²⁷⁾,

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

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

O operador V da equação (7) contém agora as contribuições de todas as ordens da série de Born envolvendo o hamiltoniano de interação elétron-radiação e $2l + n$ vezes H_{EL} , com l e n variando de zero até infinito. A Fig. (17) mostra alguns diagramas típicos que contribuem ao operador V . Isto nos diz que o espectro de fotoluminescência na região de baixa energia resulta da superposição dos espectros de recombinação do par elétron-buraco com a produção simultânea de zero, um, dois, ..., n , ... fônons.

Como no cálculo de III.1, a transformação

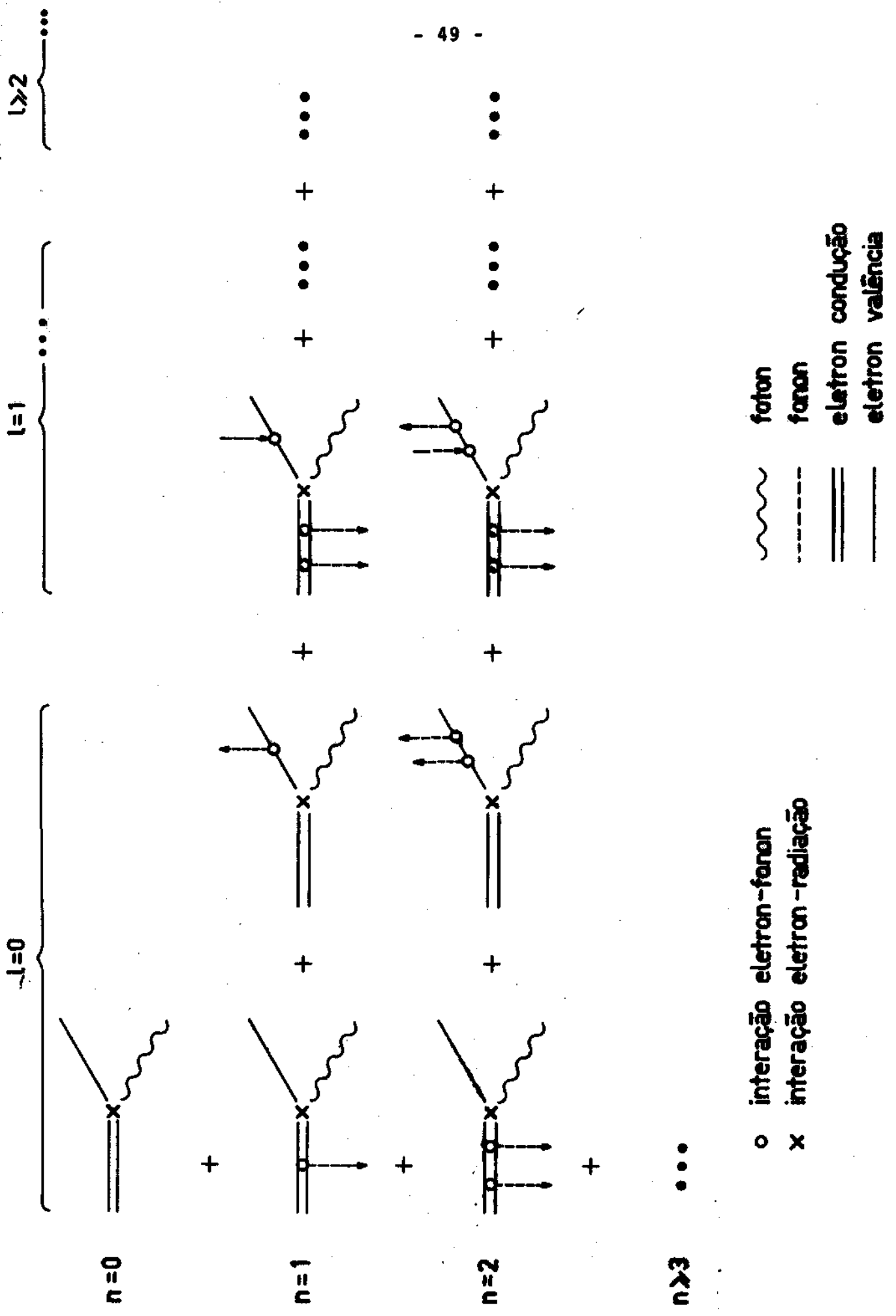


Fig.17

$\bar{c}_{\alpha k}(t) \rightarrow e^{-it\mu_\alpha} c_{\alpha k}(t)$ é introduzida de maneira a termos uma única origem em energia, escolhemos no topo da banda de condução. Daqui para frente, o cálculo procede de forma completamente similar ao já apresentado em III.1, exceto pela substituição da função densidade espectral combinada de elétrons e buracos G_{VC} da equação (22) pela dada na referência (24), isto é

$$G_{VC}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left[e^{-\beta(E_V(\underline{k}) - \mu_h) + 1} \right]^{-1} \cdot \left[e^{\beta(\Omega + E_V(\underline{k}) - \mu_h) + 1} \right]^{-1} \cdot \delta(\Omega + E_V(\underline{k}) - \mu_h - E_C(\underline{k}) + \mu_e - n\omega_f) \quad (38)$$

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

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

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

obtemos :

$$I(\omega) = \omega \cdot g(\omega) |g|^2 e^{-x} \sum_{\underline{k}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta^* n \omega_f}{2}} I_n(x) \cdot \left[e^{-\beta [\epsilon_V(\underline{k}) + M_V(\underline{k}) - \mu_h] + 1} \right]^{-1} \cdot \left[e^{\beta [\Omega + n\omega_f + \epsilon_V(\underline{k}) + M_V(\underline{k}) - \mu_h] + 1} \right]^{-1} \cdot \delta [\Omega - \epsilon_C(\underline{k}) + \epsilon_V(\underline{k}) + \mu_e - \mu_h - M_C(\underline{k}) + M_V(\underline{k}) + n\omega_f] \quad (39)$$

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

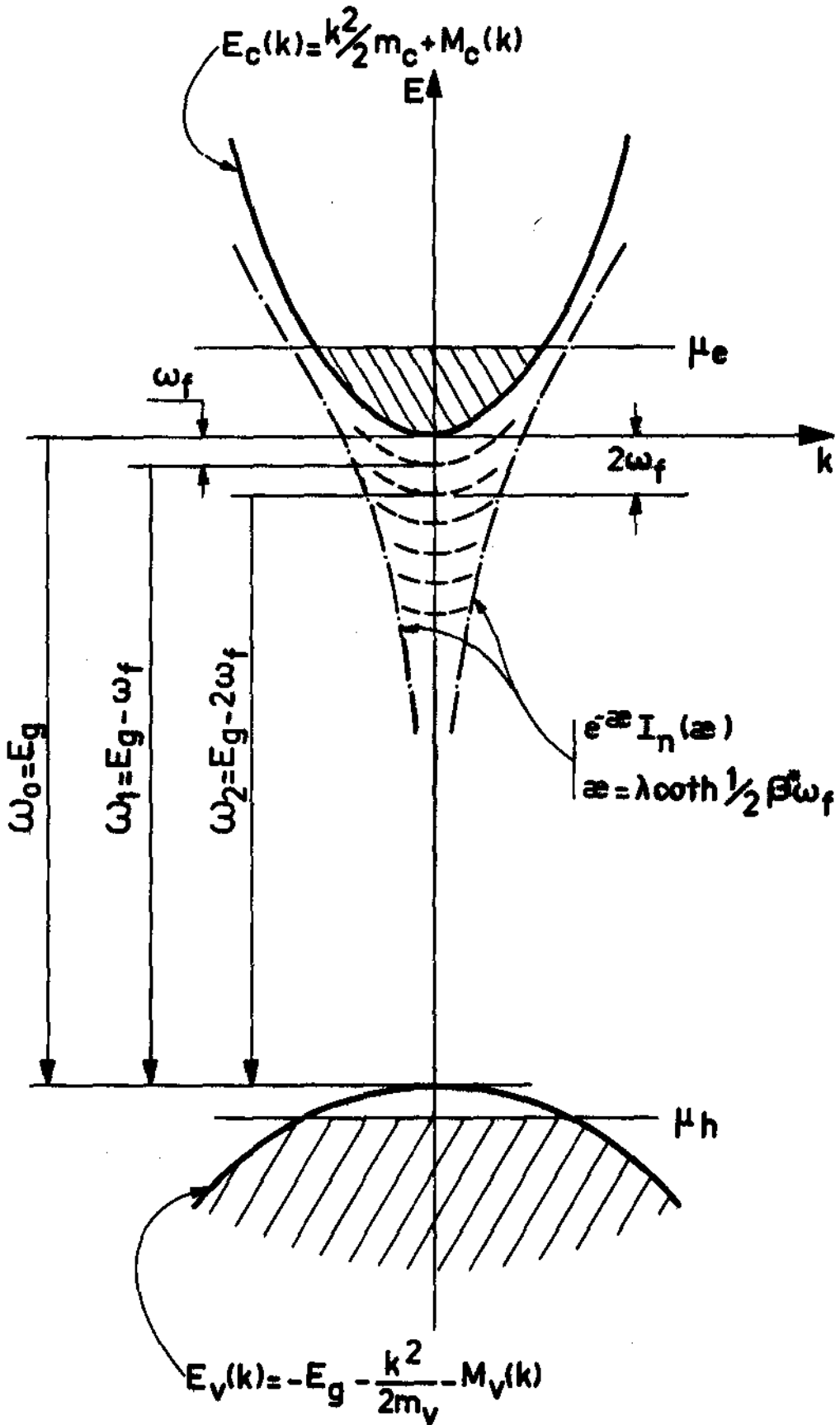


Fig. 18

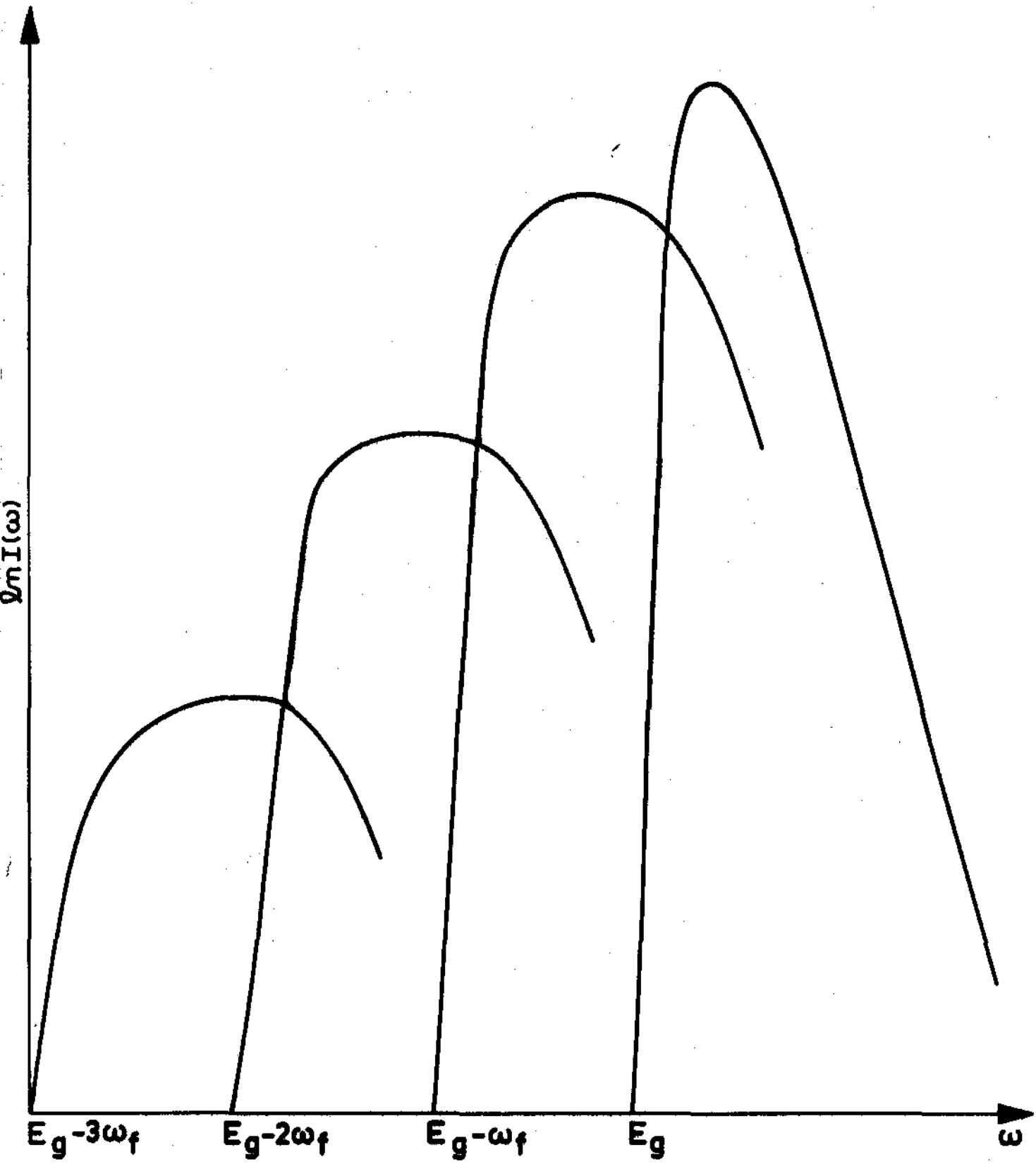


Fig. 19

responde a transição direta banda-banda com os diversos picos associados a recombinações com emissão de um fonon, dois fonons, etc. Como está indicado na Fig. (19), a diferença de energia entre os picos é sempre igual a energia do fonon ω_f e a intensidade decresce sucessivamente com o aumento do número de fonons emitidos.

Levando ao computador a expressão (39) para o cálculo de $I(\omega)$ e utilizando condições idênticas às aquelas usadas no item III.1 quando considerávamos apenas a interação Coulombiana, obtivemos os espectros mostrados na Fig. (20).

Neste cálculo o único dado novo além daqueles valores numéricos já usados no item III.1 é a frequência do fonon LO para CdS cujo valor é 36×10^{-3} eV e o coeficiente de acoplamento $\lambda = 0,8$.

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

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

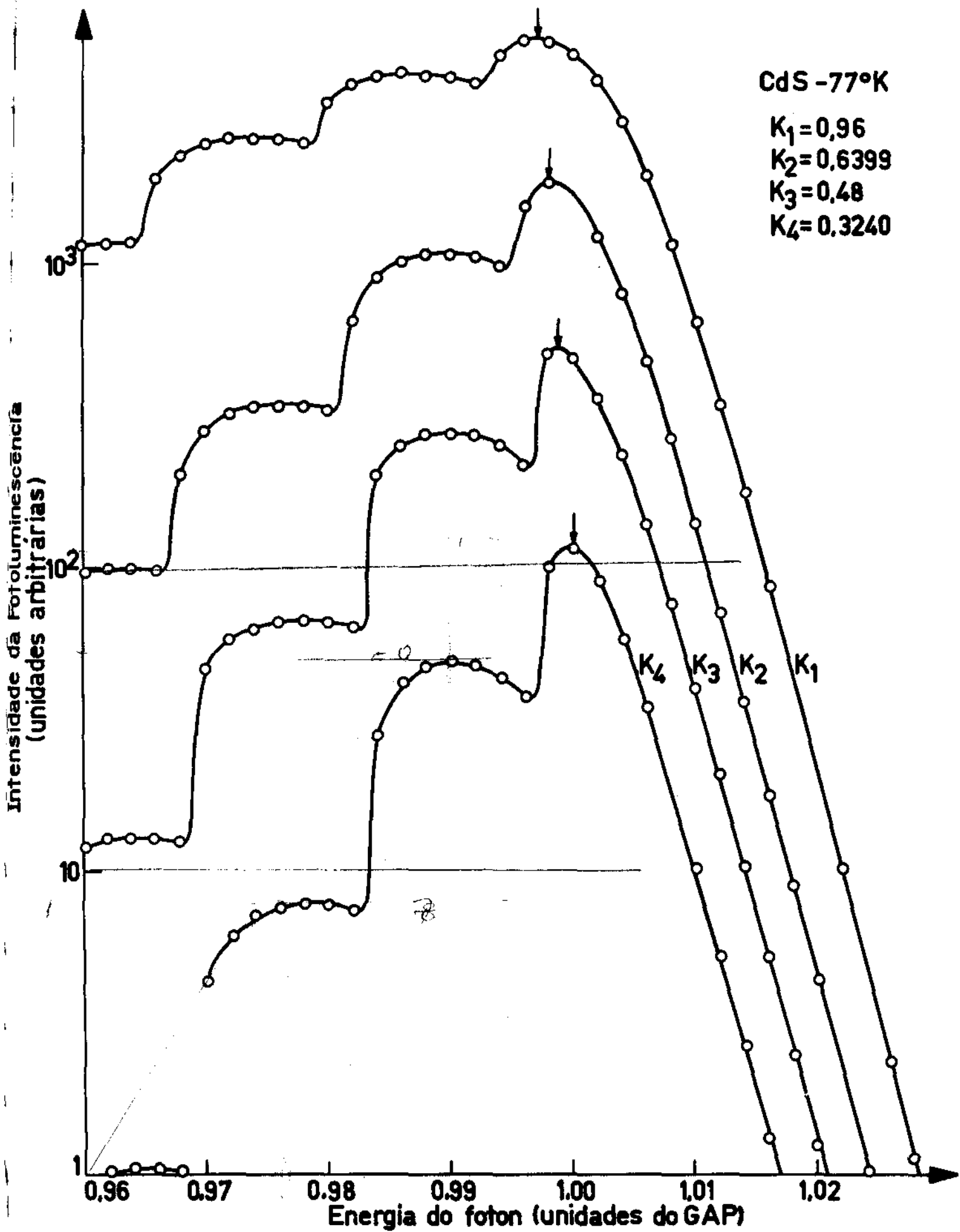


Fig. 20

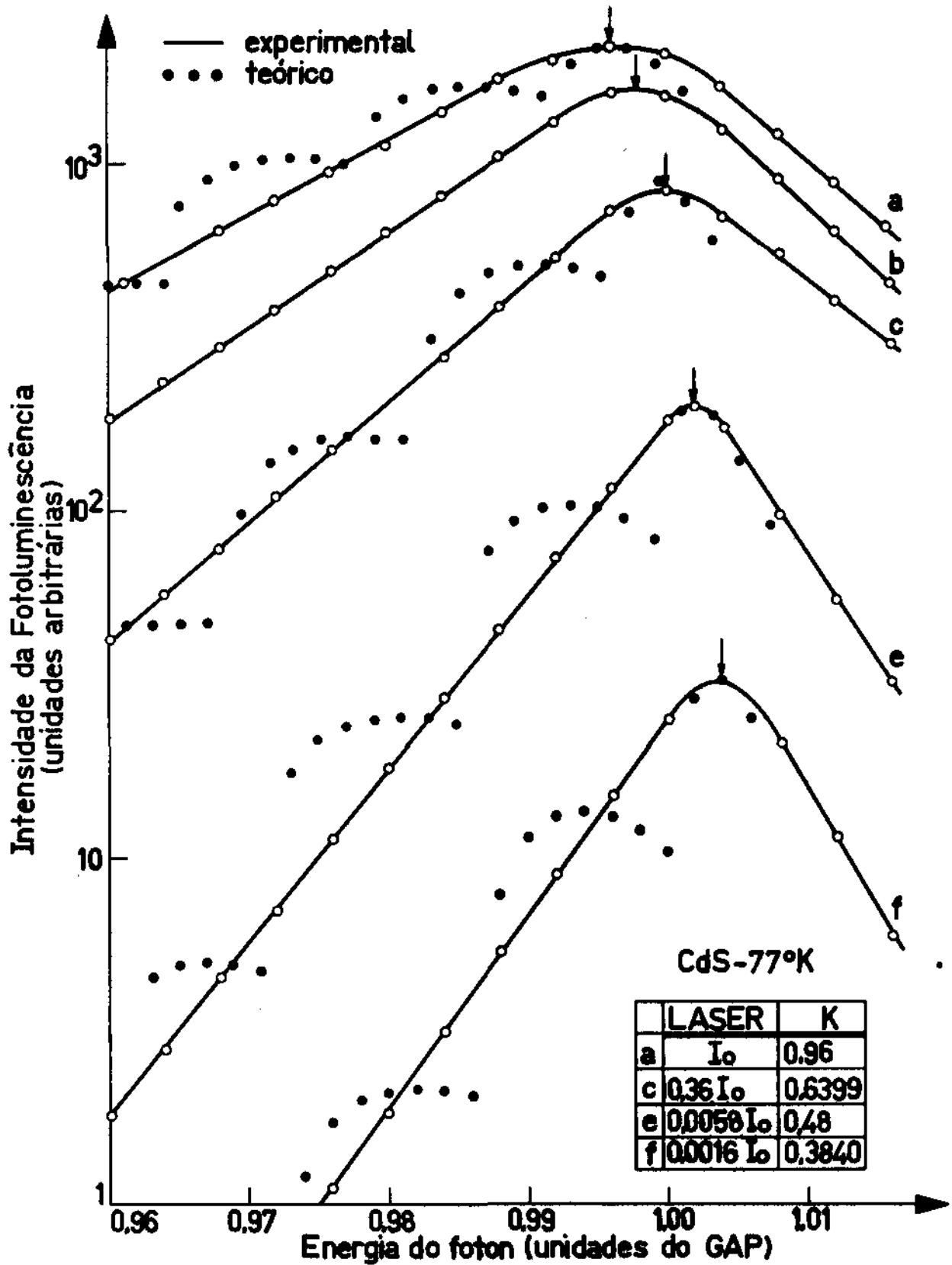


Fig. 21

to $\bar{\epsilon}$, incluindo interação Coulombiana e interação elétron-fonon. A concordância dos dados $\bar{\epsilon}$ é satisfatória, sobretudo o alargamento dos espectros na região de menor energia, que do ponto de vista quantitativo não deixa dúvidas. Esta comparação, com a experiência, foi feita através do ajuste conveniente do parâmetro T^* , temperatura efetiva para a distribuição não equilibrada de fonons.

A Fig. (22) mostra a dependência do alargamento dos espectros na região de baixa energia com a temperatura efetiva dos fonons quentes. Para as variações do alargamento, usamos o parâmetro E_0 , já definido anteriormente, com dimensões de energia. A curva encontrada na figura revela dois patamares, um em baixo valor de T^* (aproximadamente 77^0K) e o outro para altos valores de temperaturas efetivas. Um comportamento similar para E_0 contra temperatura da rede foi observado para AsGa na referência (28). Convém lembrar neste ponto que as variações de E_0 e T^* são conseqüências da variação do número de fotoelétrons injetados no CdS.

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

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

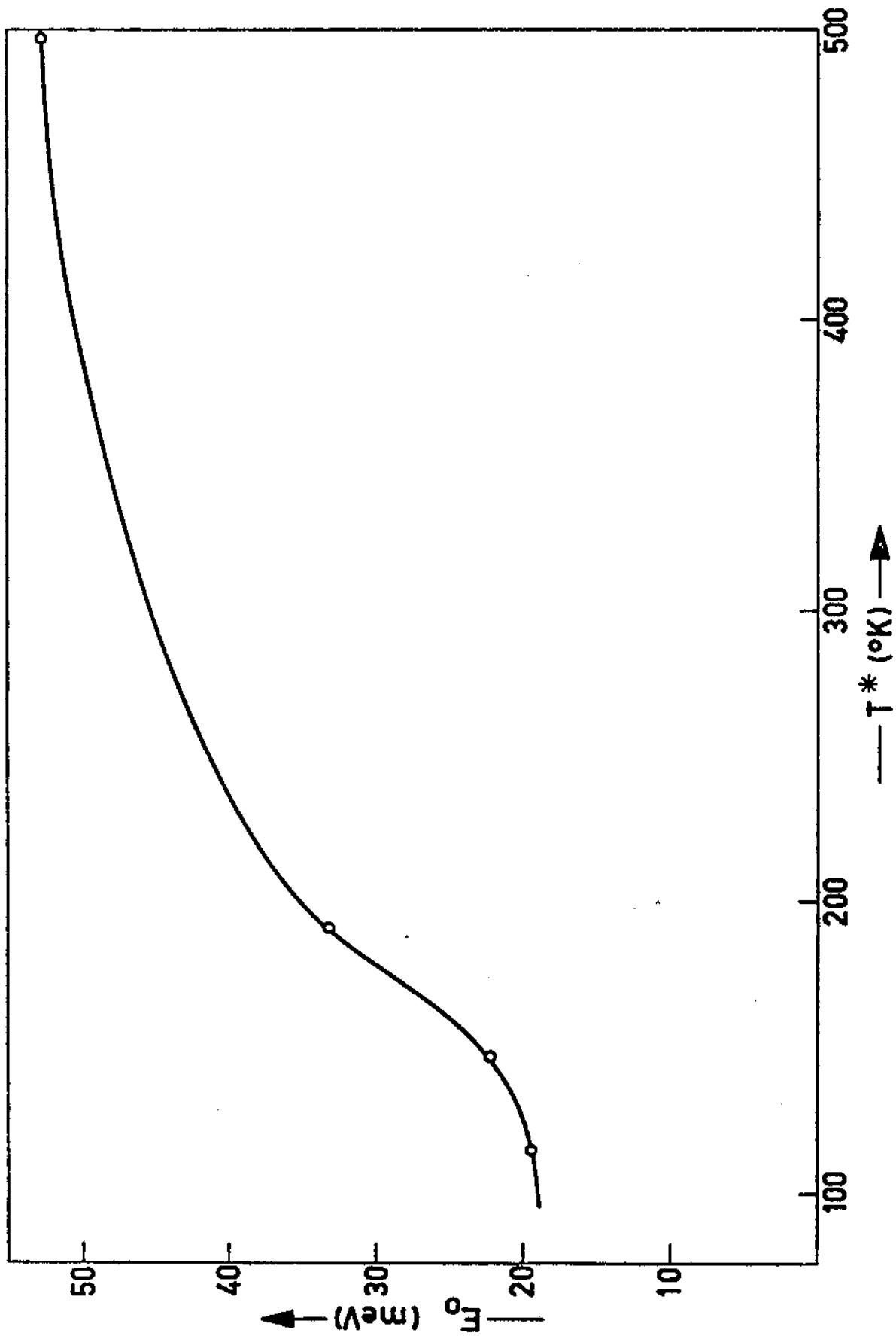


Fig. 22

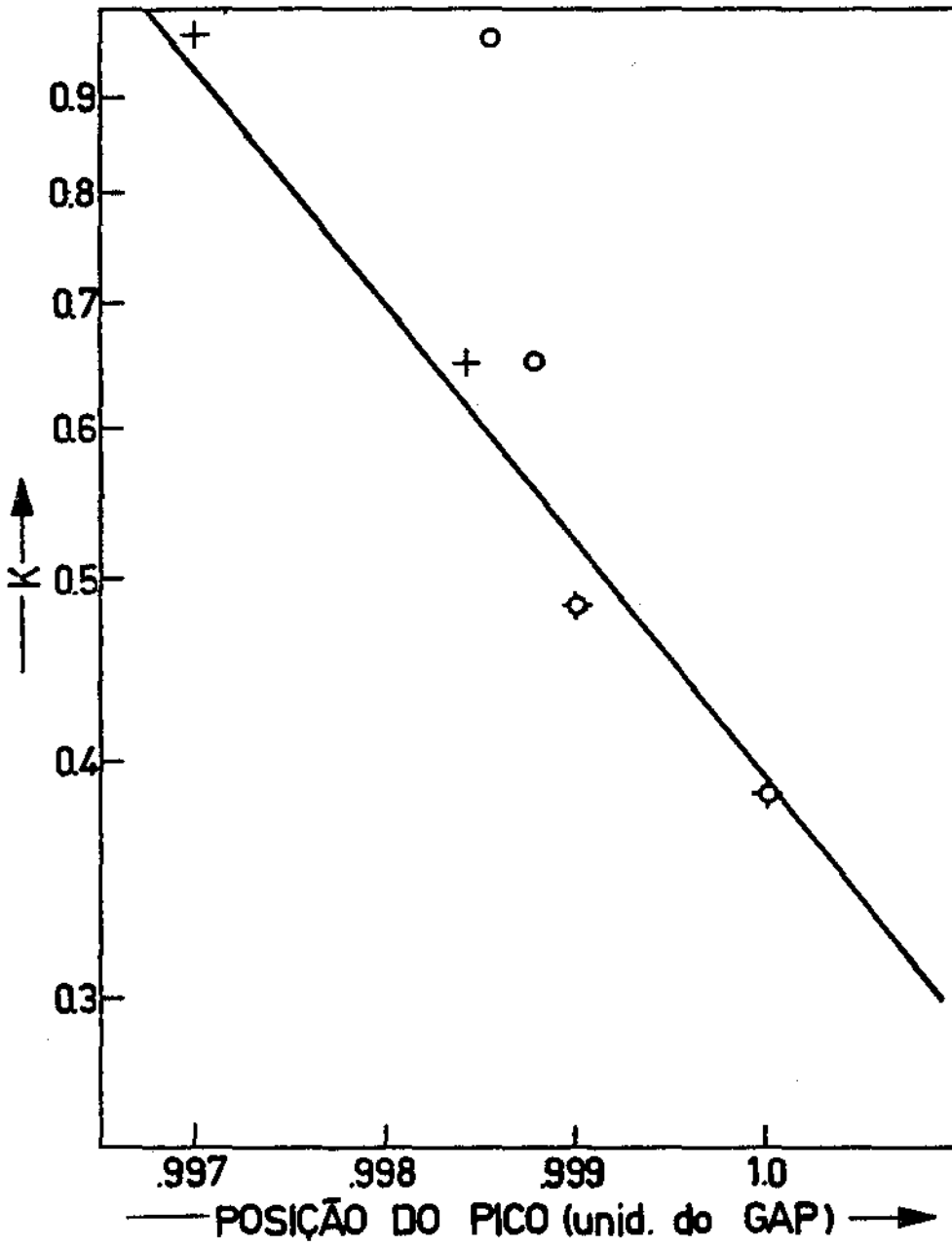


Fig. 23

posições dos picos não se alteram em relação aos dois cálculos . No entanto, para os valores mais altos de excitação há uma pequena variação. No cálculo com interação Coulombiana havíamos visto que para níveis mais alto de excitação o deslocamento Burstein-Moss⁽¹³⁾ já se tornava competitivo com a redução da banda proibida. Com a introdução da interação elétron-fonon nas mesmas condições de excitação, o deslocamento Burstein-Moss⁽¹³⁾ não chega a ultrapassar o desvio devido a excitação.

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

$$\left. \frac{dE_{\text{pico}}}{d \log K} \right|_{\text{experimental}} = 22 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

$$\left. \frac{dE_{\text{pico}}}{d \log K} \right|_{\text{teórico}} = 21 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

cujos valores razoavelmente coincidem.

Em resumo, ao encerrar este Capítulo acreditamos termos explicado razoavelmente nossa experiência através das teorias desenvolvidas nos itens III.1 e III.2. O deslocamento dos picos para as baixas energias, nos dois cálculos surge de maneira satisfatória . O alargamento dos espectros no lado de baixas energias , no primeiro desenvolvimento aparece, mas em termos quantitativo são muito menores do que os experimentais. A interação elétron-fonon é então introduzida e a concordância com a experiência melhora. Acreditamos ainda termos deduzido uma expressão bem geral para o espectro

de fotoluminescência em condições de alta densidade de portadores fotoinjectados, isto é, fora das condições de equilíbrio.

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

III.3 - Conclusões

No item II.2 desta tese, falamos sobre nossos dados experimentais. Como foi dito, fizemos uma experiência pouco convencional de fotoluminescência usando como fonte de excitação um laser de N₂ pulsado. O aspecto interessante da experiência foi o fato de utilizarmos uma taxa de excitação bastante alta. O laser de nitrogênio possui uma potência por pulso da ordem de 10⁵ watts, o que nos proporcionou uma densidade máxima da ordem de 10¹⁹ fotoeletrons/cm³ injectados na banda de condução do cristal. Atualmente, é de grande interesse tecnológico o estudo de propriedades de semicondutores quando excitados a altíssimos níveis de injeção, haja visto o exemplo dos lasers de semicondutores que são começamos a funcionar a tais níveis de excitação.

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

O espectro teórico de fotoluminescência extraído do cálculo estando presente a interação Coulombiana entre portadores revelou os mesmos efeitos observados experimentalmente. O único

senão foi que o alargamento dos espectros experimentais eram maiores do que os teóricos. O contorno exponencial das curvas experimentais, na região de menores energias, não eram então explicados pela interação Coulombiana. Esta dependência exponencial, denominada usualmente, efeito de Urbach⁽²³⁾ tem sido atribuída a vibrações da rede. Um novo cálculo foi então desenvolvido, agora introduzindo a interação dos elétrons de condução com fonons óticos tipo LO juntamente com a interação Coulombiana já introduzida. O resultado foi uma concordância razoável entre espectros teóricos e experimentais.

Acreditamos termos encontrado expressões gerais para o cálculo de espectros de emissão em condições de altíssimas densidades de portadores fotoinjetados, isto é, fora das condições de equilíbrio, mas quando condições de quase-equilíbrio são admissíveis.

APENDICE 1

// FOR

*LIST SOURCE PROGRAM

*ONE WORD INTEGERS

*IOCS(CARD,1403PRINTER,KEYBOARD,TYPEWRITER,PLOTTER,DISK)

C**** PHOTOLUMINESCENCE IN CDS

DO 80 I=1,2

AI=I

AR=0.096*(10.0**AI)

DO 70 J=1,40

AJ=J

AW=0.986+0.0005*(AJ-1.0)

AK=1.92/AR

AK2=AK**2.0

AK3=AK**3.0

AF=0.011*AK2

AD=0.007*AK

A1=394.0*0.2*(AW-1.0-AF+AD)

A2=EXP(A1)

A3=1.0/(1.0+A2)

A4=394.0*0.8*(AW-1.0-AF+AD)

A5=EXP(A4)

A6=1.0/(1.0+A5)

A7=A3*A6

A8=ABS(AW-1.0+AD)

A9=SQRT(A8)

AL=AK3*(AW**3.0)*A9*A7

WRITE(5,90)AK,AW,A3,A6,A7,A9,AL

90 FORMAT(6F10.4,E16.4)

70 CONTINUE

80 CONTINUE

CALL EXIT

END

FEATURES SUPPORTED

ONE WORD INTEGERS

IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR

COMMON 0 VARIABLES 42 PROGRAM 264

END OF COMPILATION

// XEQ

APENDICE 2

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

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

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



```
WRITE (5,90) AR,AK,ATA,AEA,AW,AL,ALAL
90  FORMAT (5F10.4,2E16.4)
70  CONTINUE
50  CONTINUE
80  CONTINUE
    CALL EXIT
    END
```

FEATURES SUPPORTED
ONE WORD INTEGERS
IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR

COMMON	0	VARIABLES	66	PROGRAM	816
--------	---	-----------	----	---------	-----

END OF COMPILATION

// XEQ

ÍNDICE DE FIGURAS

FIG.1 - Esquema de bandas qualitativo de um semiconductor altamente dopado	13
FIG.2 - Arranjo experimental de uma experiência de fotoluminescência	15
FIG.3 - "Dewar" tipo dedo frio	17
FIG.4 - Conjunto de espectros de fotoluminescência de CdS a 77 ⁰ K com variação da intensidade do laser desde um valor máximo I_0 até $0,0016 I_0$	19
FIG.5 - Conjunto de espectros de fotoluminescência de CdS a 300 ⁰ K com variação da intensidade do laser desde um valor máximo I_0 até $0,03 I_0$	21
FIG.6 - Dependência da posição do pico de fotoluminescência com a intensidade de excitação para várias temperaturas	22
FIG.7 - Conjunto de espectros de fotoluminescência (lado de altas energias) a 77 ⁰ K com variação da intensidade do laser desde um valor máximo I_0 até $0,026 I_0$	24
FIG.8 - Análise comparativa dos dados de CdS (eletrons quentes) com aquela de AsGa da ref.(14).....	27
FIG.9 - Razão percentual da temperatura de eletrons quentes em função da temperatura da rede	28
FIG.10- Esquema de bandas renormalizadas para CdS	39
FIG.11- Forma do operador de renormalização de energia considerado como um potencial no espaço ordinário	40
FIG.12- Conjunto de espectros teóricos da fotoluminescência de CdS considerada apenas a interação Coulombiana dos eletrons de condução	41

FIG.13-	Dependência da posição do pico dos espectros teóricos com a intensidade de excitação.....	43
FIG.14-	Dependência de $M(0)/E_g$ com intensidade de excitação	44
FIG.15-	Comparação entre um espectro teórico e um experimental	45
FIG.16-	Esquema do eletron excitado na banda de condução	47
FIG.17-	Alguns diagramas típicos que contribuem ao operador V quando da introdução da interação eletron-fonon	49
FIG.18-	Representação qualitativa do esquema de bandas mostrando a recombinação radiativa com emissão de n fonons, $n=0,1,2, \dots$	51
FIG.19-	Espectro teórico qualitativo esperado a partir da figura (18)	52
FIG.20-	Conjunto de espectros teóricos da fotoluminescência de CdS, consideradas as interações Coulombiana e eletron-fonon	54
FIG.21-	Comparação dos espectros teóricos e experimentais da fotoluminescência de CdS	55
FIG.22-	Dependência do parâmetro empírico E_0 com a temperatura efetiva de fonons quentes	57
FIG.23-	Dependência da posição do pico dos espectros teóricos com a intensidade de excitação. Os círculos representam o resultado quando apenas a interação Coulombiana é levada em conta. As cruces representam o resultado quando as duas interações, Coulombiana e eletron - fonon, são levadas em conta	58

BIBLIOGRAFIA

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

16. C. Kittel, "Quantum Theory of Solids" (John Willy & Sons Inc., New York, 1967).
- / 17. L. van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954).
18. S.V. Tyablikov, "Methods in the Quantum Theory of Magnetism" (Plenum Press, New York, 1967) p.290 et seq.
19. D.N. Zubarev, Soviet Physics - Uspekhi 3, 320 (1960). ~~25~~
20. D. Pines, "The Many-Body Problem" (W.A. Benjamin Inc., New York, 1961).
- / 21. L. Hedin, Phys. Rev. 139, A796 (1965).
22. J.C. Slater, Phys. Rev. 31, 385 (1951).
- / 23. F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
24. B. Bosachi and J.E. Robinson, Solid State Comm. 10, 797 (1972).
25. H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids, 2, 131 (1957).
26. Jagdeep Shah, R.C.C. Leite and J.F. Scott, Solid State Comm., 8, 1089 (1970).
- / 27. J.C.V. Mattos and R.C.C. Leite, Solid State Comm., 12, 465 (1973).
28. R. Puff and G.D. Whitfield, "Polarons and Excitons". C.G. Kuper and G.D. Whitfield. Eds. (Plenum Press, 1963) p.184 et seq.
29. Reiko S. Turtelli and R.C.C. Leite, Phys. Rev. Letters (in press).
30. J.C.V. Mattos - Tese de Doutorado, UNICAMP - Campinas -SP (1973).