

Aspirar  
semir

# Luminescência

## I - Teoria Básica

Absorção é um experimento bastante simples de ser analisado, sendo  $\epsilon$  o coeficiente de absorção diretamente ~~ligado~~ associado à densidade de estados e às regras de seleção da transição ótica. A dificuldade maior encontra-se na realização experimental, que exige filmes finos e ambas superfícies polidas, livres (tanto quanto possível) de defeitos <sup>e paralelos</sup>. Isto exige a remoção do substrato sobre o qual o filme fino é crescido, tarefa que não é simples.

No outro extremo de experimentos óticos encontra-se a luminescência. Nos ramos nos concentramos na fotoluminescência, embora outras fontes de excitação são também possíveis (eletroluminescência, termoluminescência, catodo luminescência). Neste caso, fotoluminescência é: "a radiação ótica emitida pelo sistema físico, em excesso à radiação de corpo negro de equilíbrio térmico, resultante da excitação a um estado fora do equilíbrio devido à irradiação da luz."

Podemos separar <sup>quatro</sup> ~~três~~ etapas distintas no processo:

- 1) Criação dos pares elétron-buraco através da absorção da luz de excitação;
- 2) Termalização dos pares elétron-buraco para distribuições de quase-equilíbrio;
- 3.) Recombinação radiativa dos pares elétron-buraco;
- 4.) Saída da radiação da recombinação para fora da amostra.

O primeiro processo já foi discutido anteriormente. A maior parte da absorção ocorre a uma distância próxima da superfície da amostra. Quando isto ocorre, forma-se uma distribuição de portadores fora do equilíbrio e não-homogênea.

Para ~~retornar~~ buscar o equilíbrio, os portadores em excesso difundem através da amostra ao mesmo tempo em que processos de recombinação radiativa e não-radiativa ocorrem.

A emissão de recombinação pode ser reabsorvida pelo sistema. O resultado é que a maior parte da emissão de recombinação sai através da superfície iluminada.

Os experimentos são montados numa configuração onde o detector é colocado frontalmente a superfície que é iluminada.

A relaxação ou terminização dos portadores é um processo envolvente, ocorrendo inúmeros processos de espalhamento. Em geral, os portadores têm tempo de relaxarem aos estados de mais baixa energia. Isto não é sempre o caso, como discutiremos ~~depois~~ mais tarde.

A etapa 3, a recombinação radiativa, é muitas vezes vista como a transição inversa equivalente à absorção.

As principais vantagens da recombinação são:

- 1) simplicidade experimental;
- 2) alta sensibilidade.

A maior dificuldade encontra-se na distância existente, muitas vezes, entre o que se mede e o fenômeno físico que se está interessado.

Vamos iniciar a nossa discussão pela etapa 3.

## Emissão espontânea e estimulada

(4)

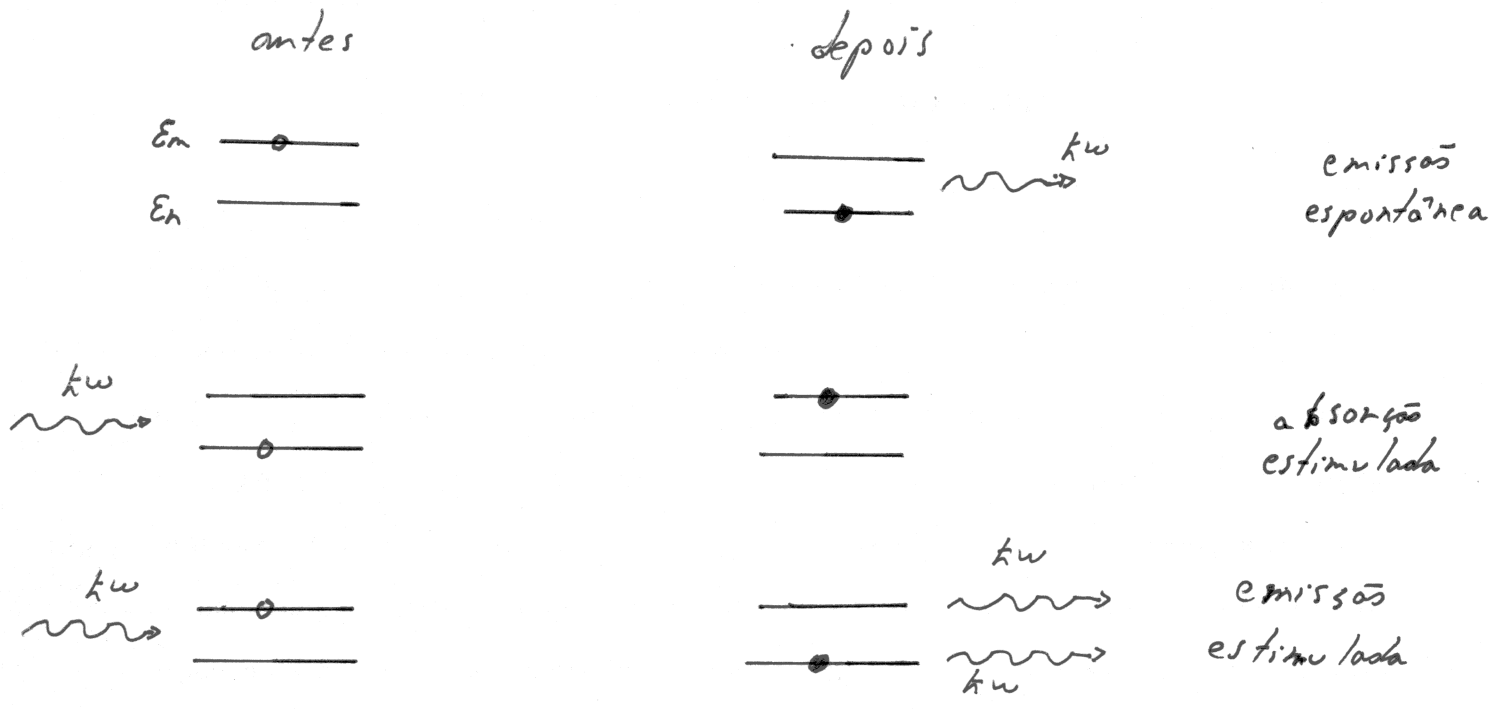
Quando discutimos a absorção, vimos que havia dois termos, um relacionado com a absorção e o outro com a emissão induzida pelo campo eletromagnético:

$$W^{abs} = \frac{2\pi e^2}{\hbar m_0^2 c^2} |A_0|^2 \sum_{mh} |\langle m | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \hat{a}_0 \cdot \vec{p} | h \rangle|^2 \delta(E_m - E_h - \hbar\omega) \quad (1.5)$$

$$W^{em} = \frac{2\pi e^2}{\hbar m_0^2 c^2} |A_0|^2 \sum_{hm} |\langle h | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \hat{a}_0 \cdot \vec{p} | m \rangle|^2 \delta(E_h - E_m + \hbar\omega) \quad (1.6)$$

Nós sabemos, no entanto, que ocorre emissão espontânea. Esta não pode ser explicada classicamente. Para isto precisamos quantizar o campo eletromagnético, bosônico. A probabilidade de criarmos um fóton é proporcional a  $1 + N_p$  onde  $N_p$  é a ocupação do modo, em equilíbrio e dada pela distribuição de Bose-Einstein. Quando  $N_p \rightarrow 0$ , a probabilidade de criar o fóton não vai a zero. Há uma amplitude de ponto zero não nula que permite a transição do por excitado para a situação de mais baixa energia + fóton. Em outras palavras, o por excitado se acopla com as oscilações de ponto zero do campo eletromagnético.

A relação entre as taxas de emissão espontânea, estimulada e ~~radia~~ absorção foi proposta pela primeira vez por Einstein. Seja  $B_{nm}$  a taxa de absorção ~~to~~ ou a probabilidade de transição do estado "n" para o estado "m" por unidade de densidade de energia do campo eletromagnético,  $B_{mn}$  a taxa de emissão estimulada e  $A_{nn}$  a taxa de emissão espontânea;



A probabilidade por unidade de tempo de ocorrer uma transição de "n" para "m" é,

$$R_{nm} = B_{nm} \rho(\nu) \tag{2}$$

onde  $\rho(\nu)$  é a densidade de energia do campo eletromagnético.

(6)

A total probabilidade de que ocorra a transição de  $m$  para  $n$  é a soma da emissão espontânea e estimulada. Como a emissão espontânea não há a presença do campo eletromagnético, temos:

$$R_{mn} = A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu) \quad (3)$$

Seja  $n_m$  e  $n_n$  as populações dos estados " $m$ " e " $n$ ", respectivamente. Neste caso, em equilíbrio termodinâmico, temos:

$$n_m R_{mn} = n_n R_{nm} \quad (4)$$

$$\Rightarrow n_m [A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu)] = n_n B_{nm} \rho(\nu) \quad (5)$$

$$\Rightarrow \rho(\nu) = \frac{A_{mn} / B_{mn}}{\frac{n_n B_{nm}}{n_m B_{mn}} - 1} \quad (6)$$

Quando o número médio de partículas por estado quântico é muito menor que 1, podemos utilizar o fator de ocupação de Boltzmann.

Em equilíbrio termodinâmico,

$$\frac{n_n}{n_m} = e^{(E_m - E_n)/kT} = e^{k\omega/kT} \quad (7)$$

$$\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{A_{mn}/B_{mn}}{\frac{B_{nm}}{B_{mn}} e^{k\omega/kT} - 1} \quad (8)$$

No limite de altas temperaturas,  $T \rightarrow \infty$ ,  $k\omega/kT \rightarrow 0$ , a densidade de energia deve ~~se~~ crescer indefinidamente, ou seja

$$B_{nm} = B_{mn}$$

Para uma temperatura qualquer, em equilíbrio, a densidade de energia deve ser consistente com o espectro de radiação de corpo negro:

$$\rho(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3 n^3}{\pi c^3} \left( \frac{1}{e^{k\omega/kT} - 1} \right) \quad (10)$$

onde "n" é o índice de refração do meio.

Comparando as Eqs. 8 e 10 e com a Eq. 9, temos

$$A_{mn} = \frac{2k\omega^3 n^3}{\pi c^3} B_{mn} \quad (11)$$

O termo  $2k\omega^3 n^3 / \pi c^3$  é igual ao produto de  $k\omega$  e a densidade de modos eletromagnéticos com frequência entre  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ , no meio. As Eqs. 9 e 11 determinam os coeficientes de Einstein.

A primeira conclusão é que os coeficientes para a absorção estimulada e a emissão estimulada são iguais.

Requerendo as Eqs., temos

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn} \rho(\omega)} = e^{-k\omega/kT} - 1 \quad (12)$$

de onde concluímos que, se  $k\omega \gg kT$ , a emissão espontânea domina sobre a emissão estimulada.

Esta é a situação que estaremos considerando aqui.

(A emissão estimulada é fundamental para a descrição do funcionamento de lasers.)

Podemos ainda escrever a Eq. 3 sob a forma

$$\begin{aligned} R_{mn} &= A_{mn} + B_{mn} \rho(\omega) = A_{mn} \left[ 1 + \frac{B_{mn} \rho(\omega)}{A_{mn}} \right] = \\ &= A_{mn} [1 + N_p] \end{aligned} \quad (13)$$



onde ~~fizemos~~ utilizamos

(9)

$$\rho(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3 n^3}{\pi c^3} \left( \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) = \frac{2\hbar\omega^3 n^3}{\pi c^3} N_p \quad (14)$$

Voltemos ao caso do sólido (Eq. 1). A densidade de energia do campo eletromagnético é,

$$\begin{aligned} u(\omega) &= \frac{\epsilon_0 \langle (\mathbf{R} \cdot \vec{E})^2 \rangle}{4\pi} = \frac{\epsilon_0 \omega^2 \langle (\mathbf{R} \cdot \vec{A})^2 \rangle}{4\pi c^2} = \frac{\epsilon_0 \omega^2 \langle 2|A_0|^2 \cos^2 \vec{q} \cdot \vec{r} \rangle}{4\pi c^2} = \\ &= \frac{\epsilon_0 \omega^2 |A_0|^2}{2\pi c^2} = \hbar\omega N_p \end{aligned} \quad (15)$$

Para casos em que a absorção for fraca, podemos aproximar

(16)

$$\epsilon_0 \sim n^2$$

e, reescrevendo,

$$|A_0|^2 = \frac{2\pi c^2 \hbar}{n^2 \omega} N_p \quad (17)$$

As Eqs. 1 se escrevem agora sob a forma

$$W_{mn}^{abs} = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} N_p |\langle m | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{a}_0 \cdot \vec{p} | n \rangle|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) \quad (18.a)$$

$$W_{mn}^{em} = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} (N_p + 1) |\langle n | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{a}_0 \cdot \vec{p} | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) \quad (18.b)$$

onde acrescentamos a emissão espontânea e  $W_{mn}^{em}$  e agora a probabilidade total de emissão.

Em geral, nos casos que consideraremos, a densidade de fótons, isto é,  $\rho(\omega)/\hbar\omega$ , ~~está~~ ~~sendo~~ muito em um intervalo de frequência  $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ , como sendo muito pequena e vamos desprezar a emissão estimulada.

A emissão espontânea não tem nenhuma conexão com o fóton incidente. A estado excitado pode emitir em qualquer direção, com qualquer polarização e frequência. A taxa de emissão espontânea, para ~~uma~~ ~~em~~ frequências entre  $\omega$  e  $\omega + d\omega$  deve ser multiplicada pela densidade de modos. Outro fator que deve ser levado em conta é a probabilidade de termos os estados iniciais vazios e os finais ocupados.

O resultado é,

$$R^{esp}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} \sum_{mn} |g_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) \cdot f_n f_m' \quad (19)$$

onde  $f_n$  é a probabilidade do estado "n" estar ocupado e  $f_m'$  a do estado "m" estar vazio.  $g(\omega)$  é a densidade de modos eletromagnéticos entre  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ :

(20)

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

A taxa de ~~transição~~ <sup>emissão</sup> estimulada pode ser obtida combinando a absorção e a emissão estimuladas:

$$R^{est}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} \sum_{mn} |g_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) (f_n f_m' - f_n' f_m) \quad (21)$$

Nós podemos substituir as somas sobre os estados por uma soma (ou integral) sobre as energias, incluindo a ~~densidade~~ densidade de degenerescência dos estados:

$$\sum_n \rightarrow \sum_{E_n} g_n(E) \xrightarrow{\text{se } \vec{k} \text{ é um } \text{bono no quântico}} \sum_{\vec{k}_n} g_n[E_n(\vec{k}_n)] \quad (22)$$

onde  $g_n[E_n(\vec{k}_n)]$  é a densidade de estados, então,

$$R^{esp}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} \sum_{E_n E_m} g_n(\omega) |\langle \rangle|^2 N_n N_m' \delta(\ ) \quad (23.a)$$

$$R^{est}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} \sum_{E_n E_m} N_{pl} |\langle \rangle|^2 (N_n N_m' - N_n' N_m) \delta(\ ) \quad (23.b)$$

onde  $N_n = g_n(E) E_n$

Vamos definir a absorção da mesma forma que fizemos anteriormente:

$$\alpha(\omega) = \frac{-R^{est}(\omega) \cdot \hbar \omega}{\hbar \omega N_{pl}(c/\hbar)} = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega (c/\hbar)} \sum_{E_n E_m} |\langle \rangle|^2 (N_n' N_m - N_n N_m') \delta(\ ) \quad (24)$$

Nós podemos relacionar a <sup>taxa de</sup> emissão espontânea com o coeficiente de absorção. As somas sobre as energias <sup>(eliminadas)</sup> podem ser tratadas em cada caso. O resultado é,

$$R_{sp}(\omega) = g_{sp}(\omega) \frac{c}{n} \alpha(\omega) \frac{n_n n_{m'}}{n_m n_n' - n_n n_{m'}} =$$

$$= \alpha(\omega) \frac{2 \omega^2 n^2}{\pi c^2} \frac{n_n n_{m'}}{n_m n_n' - n_n n_{m'}} \quad (25)$$

Esta relação é conhecida como a relação de van Roosbroeck - Shockley (W. van Roosbroeck e W. Shockley, Phys. Rev. 94, 1558 (1954)).

Vamos considerar agora diferentes casos.

1) Contínuo - contínuo

Utilizando a aproximação dipolar,

$$|\langle \rangle|^2 = |\hat{a}_0 \cdot \vec{p}_{vc}|^2 \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c} \tag{26}$$

E assumindo bandas parabólicas,

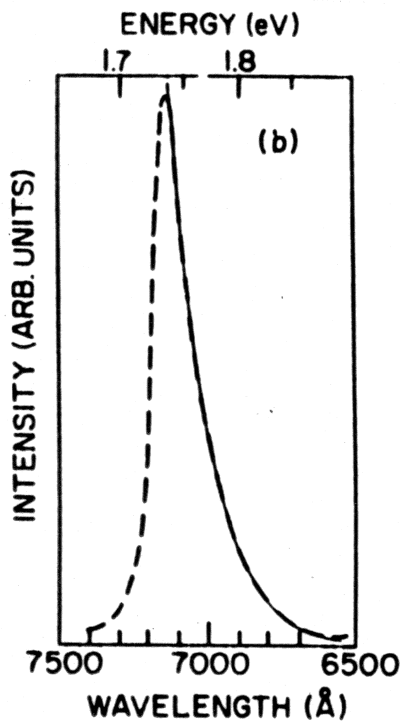
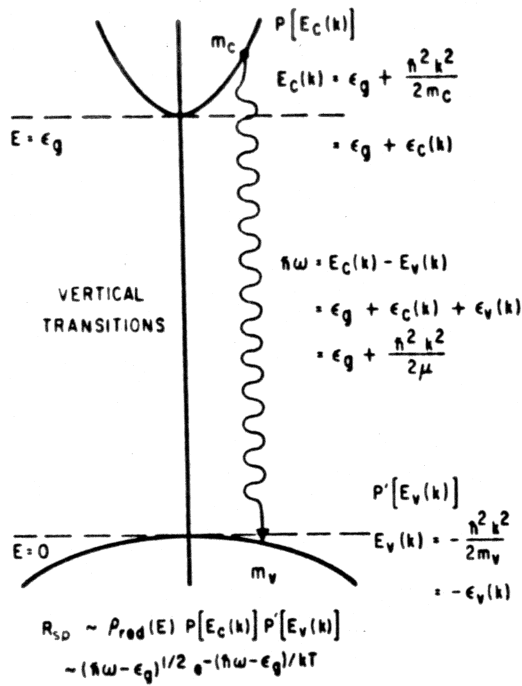
$$E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} = -E_{kv}(\vec{k}) \tag{27.a}$$

$$E_c(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \tag{27.b}$$

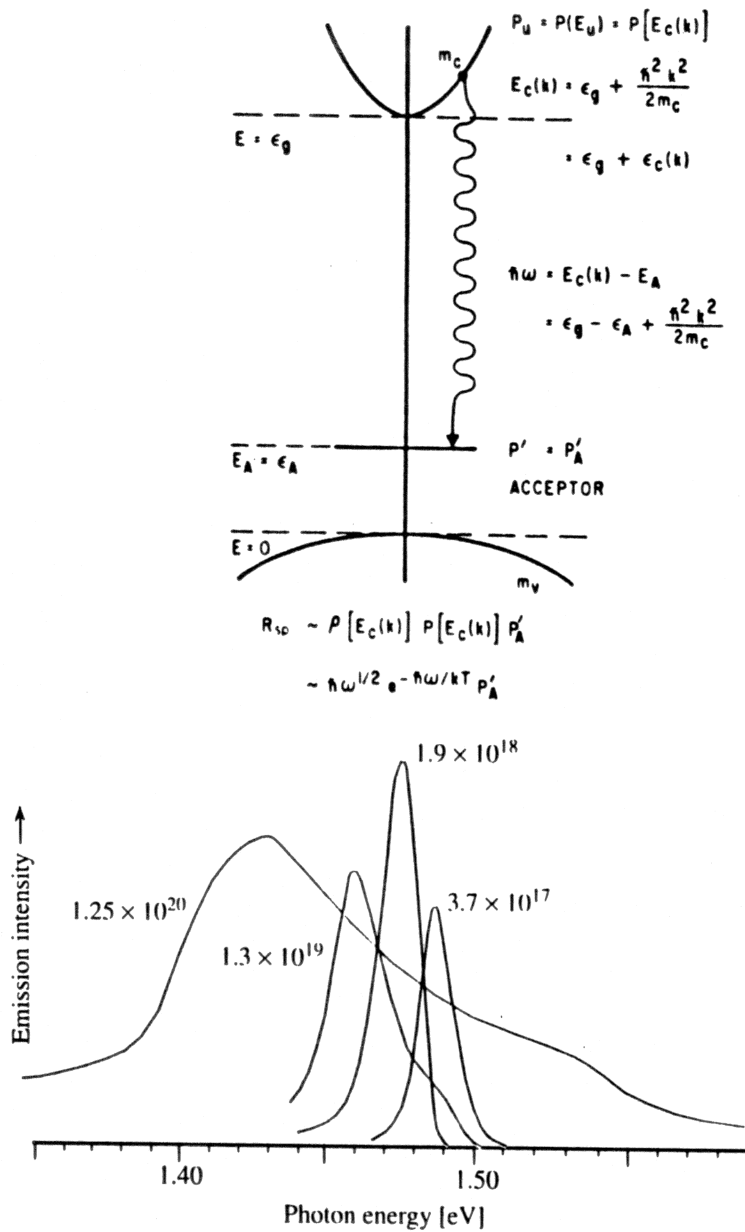
e assumindo o elemento de matriz ótica como independente de  $\vec{k}$ , temos:

$$R_{\bullet}^{res}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} \sum_{\vec{k}_v, \vec{k}_c} g_{pv}(\omega) \delta_{\vec{k}_v, \vec{k}_c} |\hat{a}_0 \cdot \vec{p}_{vc}|^2 \frac{g_c(E) g_v(E)}{\hbar(E) \rho_c(E) [1 - \rho_v(E)]} \times \int [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \tag{28}$$

~~E assumindo que o elemento de matriz ótica como sendo independente de  $\vec{k}$~~



P.Y. Yu, B. Welber: High pressure photoluminescence and resonance Raman studies of GaAs. Solid State Commun. 25, 209-211 (1978)



**Fig. 7.4.** Electroluminescence of p-type (Zn-doped) GaAs at 4.2K for increasing dopant concentrations in units of  $\text{cm}^{-3}$ . (From [Ref. 7.15, p. 136])

J. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York 1971)



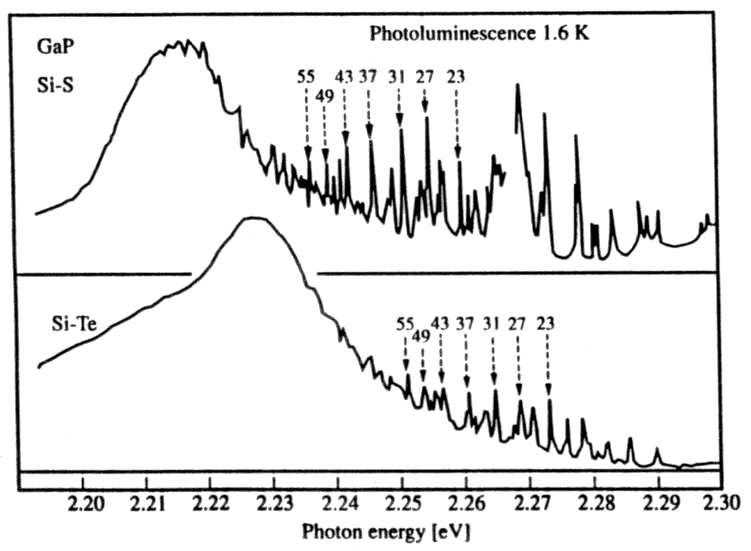
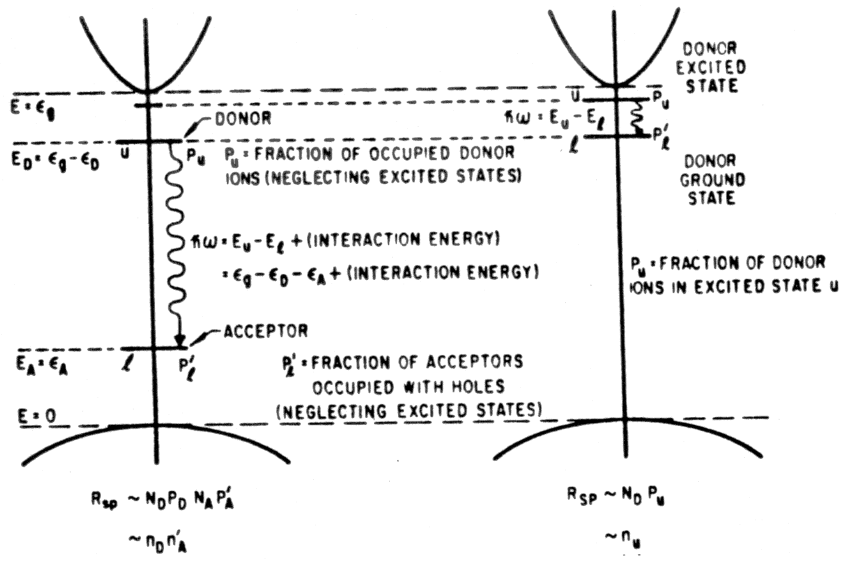


Fig. 7.6. DAP recombination spectra in GaP containing S-Si and Te-Si (type I) pairs measured at 1.6 K. The integers above the discrete peaks are the shell numbers of the pairs which have been identified by comparison with theoretical plots similar to those in Fig. 7.5. (From [7.22])

7.22 D.G. Thomas, M. Gershenson, F.A. Trumbore: Pair spectra and "edge" emission in gallium phosphide. Phys. Rev. 133, A269-279 (1964)

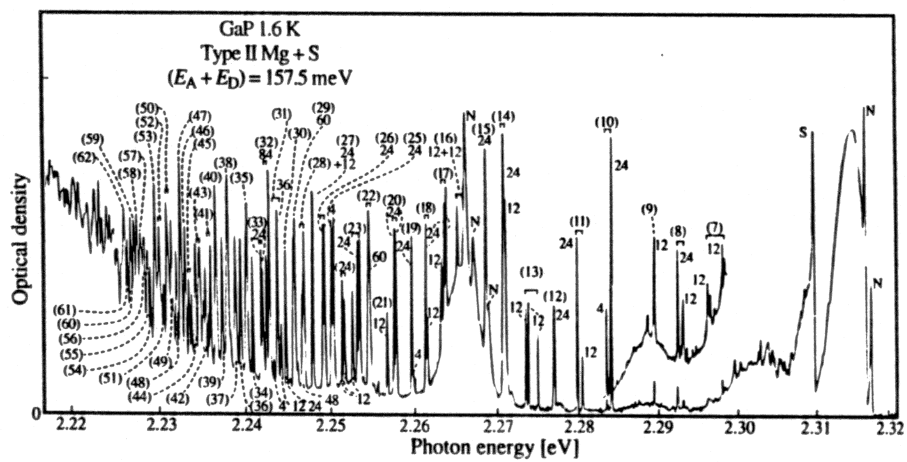


Fig. 7.7. Type II DAP spectra in GaP due to S<sub>p</sub>-Mg<sub>Ga</sub> pairs, measured at 1.6 K [7.23]

7.23 P.J. Dean, E.G. Schönherr, R.B. Zetterstrom: Pair spectra involving the shallow acceptor Mg in GaP. J. Appl. Phys. 41, 3474-3479 (1970)

$$R^{esp}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \hbar^2 \omega} g_{pk}(\omega) |d_{cv} \cdot \vec{p}_{vc}|^2 \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \times f_c(E_c) [1 - f_v(E_c - \hbar\omega)] \tag{29}$$

onde

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \tag{30}$$

e,

$$f_c(E_c) = \frac{1}{e^{(E_c - E_F^c)/kT} - 1} \tag{31}$$

$$\Rightarrow f_c(E_c) [1 - f_v(E_v)] = \frac{1}{e^{(E_c - E_F^c)/kT} - 1} \cdot \frac{1}{e^{-(E_v - E_F^v)/kT} - 1}$$

$$\approx e^{-\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_g + \Delta E_F\right)/k_B T} \rightarrow e^{-(\hbar\omega + \Delta E_F)/k_B T} \tag{32}$$

mas, no equilibrio térmico,  $\Delta E_F = 0$

$$\Rightarrow R^{esp}(\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} e^{-\hbar\omega/k_B T} \gamma(\hbar\omega - E_g) \tag{33}$$

A relação de Roosbroeck-Shockley fica, neste caso,

$$\begin{aligned}
 \frac{R^{esp}(\omega)}{\alpha(\omega)} &\propto \frac{f(E_c) [1 - f(E_v)]}{f(E_v) [1 - f(E_c)] - f(E_c) [1 - f(E_v)]} = \\
 &= \frac{f(E_c) [1 - f(E_v)]}{f(E_v) - f(E_c)} = \frac{e^{(E_v - E_F^v)/kT}}{e^{(E_c - E_F^c)/kT} - e^{(E_v - E_F^v)/kT}} = \\
 &= \frac{1}{e^{(E_c - E_v - \Delta E_F)/kT} - 1} \iff \frac{1}{e^{(k\omega - \Delta E_F)/kT} - 1} \tag{34}
 \end{aligned}$$

no equilíbrio térmico,  $\Delta E_F \rightarrow 0$  e

$$R^{esp}(\omega) = \alpha(\omega) \frac{2\omega^2 \hbar^2}{\pi c^2} \frac{1}{e^{k\omega/kT} - 1} \tag{35}$$

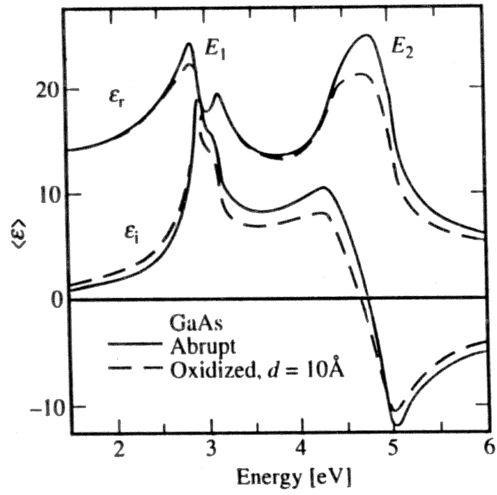
2) Contínuo-ligado :

Como exemplo, vamos considerar o caso banda de condução  $\rightarrow$  acertador.

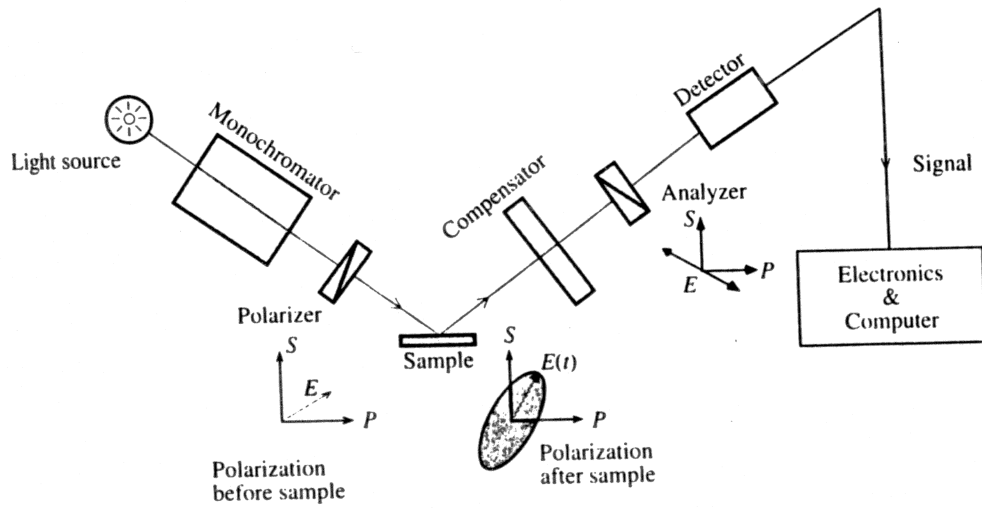
$$P_{\omega}(E_c) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2mc}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{2mc} + E_g}$$

$$R_{\omega}^{exp} = C \sum_{\vec{k}_c} |\langle K \rangle|^2 g_{pl}(\omega) P_{\omega}(E_c) f_{\omega}(E_c) f'_A(E_A) \cdot N_A g_A$$

onde  $N_A$  é a concentração de portadores e  $g_A$  a degenerescência dos mesmos. O elemento de matriz ótica depende do vetor de onda uma vez que o acertador estado ligado não tem  $\vec{k}$  como um bom número quântico e é formado por uma combinação de ondas planas com diversos valores de  $\vec{k}$ .



**Fig. 6.2.** The real and imaginary parts of the dielectric function of GaAs measured by ellipsometry. The *solid curve*, labeled "abrupt", was obtained for an atomically clean surface, the *broken one* for a surface covered by an oxide layer. [6.11]



**Fig. 6.3.** Schematic diagram of an ellipsometer [6.12]. *P* and *S* denote polarizations parallel or perpendicular to the plane of incidence, respectively