

UNIVERSIDADE ESTADUAL de CAMPINAS
INSTITUTO de FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

RECOMBINAÇÃO RADIATIVA de CENTROS PROFUNDOS
em SELENETO de ZINCO DOPADO com INDIO (ZnSe:In)

Antonio Carlos Buriti da Costa

Prof. Dr. Elieirmes Arraes de Meneses,

-ORIENTADOR-

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Cam-
pinas, como parte dos requisi-
tos para obtenção do grau de
MESTRE em FÍSICA.
abril, 1983.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eliermes Arraes de Meneses, sem cuja participação efetiva a realização deste trabalho teria sido impossível.

Ao prof. Paulo Motisuke pelas proveitosas discussões.

A professora Gilda Meneses pela orientação teórica.

Aos grandes amigos R.A. Muribecá e Valdise pelo constante estímulo.

A todos os colegas do Departamento de Física CCT-UFPb pela decisiva colaboração na etapa final.

As senhoras Rosinha e Marlete pela atenção dispensada nos trabalhos de datilografia.

A todos que de qualquer forma contribuíram para a minha formação e me ajudaram neste trabalho.

E finalmente, à Ivalmira paciência dispensada durante todo o tempo para a realização deste trabalho.

MEU MUITO OBRIGADO

BURITI

Aos meus pais,

esposa

e filhos

RESUMO

A fotoluminescência do Seleneto de Zinco dopado com Índio (ZnSe:In) foi estudada usando-se diferentes energias das linhas de um laser de Argônio (Ar) e a única linha de um laser de Nitrogênio (N_2), como fontes de excitação. No primeiro caso, com energias de excitação menores do que a zona proibida, duas bandas de emissão foram observadas (1,908 eV e 2,015 eV). No segundo, com excitação maior do que a zona proibida, além daquelas duas bandas já observadas encontrou-se uma terceira (1,908 eV, 2,015 eV e 2,233 eV). Esta última (2,233 eV), em princípio, deveria ser observada com excitação das linhas do laser de Argônio. O não aparecimento, da banda C, é justificado através de uma experiência de fotoexcitação, onde a fotoionização de cada nível de impureza que dá origem as bandas (1,908 eV, 2,015 eV e 2,233 eV) depende da energia de excitação.

Um modelo semi-qualitativo dos níveis de impurezas, dentro da zona proibida de ZnSe, é apresentado para explicar os processos de excitação e emissão.

ABSTRACT

The photoluminescence of Zinc Selenide doped with Indium (ZnSe:In) was studied using different lines'energies of an Argon laser and the single line of a Nitrogen laser, as an excitation sources. In the first case, with excitation energies less than the gap energy, two emission bands were observed (1.908 eV and 2.015 eV). In the second case, with excitation energy greater than the gap, beyond the two bands observed primarily, we observed a third band (1.908 eV, 2.015 eV and 2.233 eV). In principle the last one should be observed with the excitation line of an Argon laser. The non appearance of this band is justified through an experiment of photoexcitation, where the photoionization of each impurity level that is responsible by the band origin (1.908 eV, 2.015 eV and 2.233 eV) depends on the excitation energy.

A semi-qualitative model of impurity level, in the gap of ZnSe is presented to explain the excitation and emission process.

ÍNDICE

<i>CAPÍTULO I</i>	-	<i>Introdução</i>	07
		<i>I.1 - Impurezas em semicondutores</i>	11
		<i>I.2 - Impurezas rasas</i>	15
		<i>I.3 - Impurezas profundas</i>	16
<i>CAPÍTULO II</i>	-	<i>Arranjo experimental</i>	19
		<i>Introdução</i>	19
		<i>II.1 - Espectros de Fotoluminescência</i>	19
		<i>II.2 - Espectros de excitação</i>	23
		<i>II.3 - Contrôles de temperatura</i>	24
<i>CAPÍTULO III</i>	-	<i>Introdução</i>	26
		<i>III.1 - Apresentação e discussão dos resultados</i>	28
		<i>III.2 - Conclusão</i>	38
		<i>Referências</i>	40

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Para entender a natureza de um semicondutor é necessário saber o que acontece quando átomos iguais se juntam para formar um sólido. Neste sentido, as funções de onda dos elétrons, de dois átomos iguais, se misturam quando estes se aproximam. Para satisfazer o princípio de Pauli, os estados de energia destes elétrons adquirem valores ligeiramente diferentes daqueles quando o átomo está isolado. Se agora tomamos um pacote de N átomos, dentro de um intervalo de interação, $2N$ elétrons de mesma órbita, podem ocupar $2N$ diferentes estados, fornecendo bandas de estados ao invés de estados discretos como ocorre no átomo isolado.

A distribuição de estados, de um conjunto de átomos depende fortemente da interação interatômica. Este fato pode ser visto na figura 1, onde um conjunto de átomos de carbono é considerado.

Na figura, notamos que alguns estados de energia mais alta ($2P$) se fundem com alguns estados $2S$. Como resultado desta fusão de estados, a banda resultante mais baixa contém tantos estados quanto o número de elétrons, e é chamada de banda de valência. A banda resultante superior, que não contém elétrons, é chamada banda de condução. Por outro lado, vemos que entre as bandas de condução e valência não existem estados permitidos, daí a impossibilidade de encontrarmos elétrons neste intervalo de energia. Chamamos este intervalo de banda proibida ou simplesmente "gap de energia".

A energia cinética de um elétron pode ser escrita em função do momento p como $E = p^2/2m^*$, onde m^* é a massa efetiva

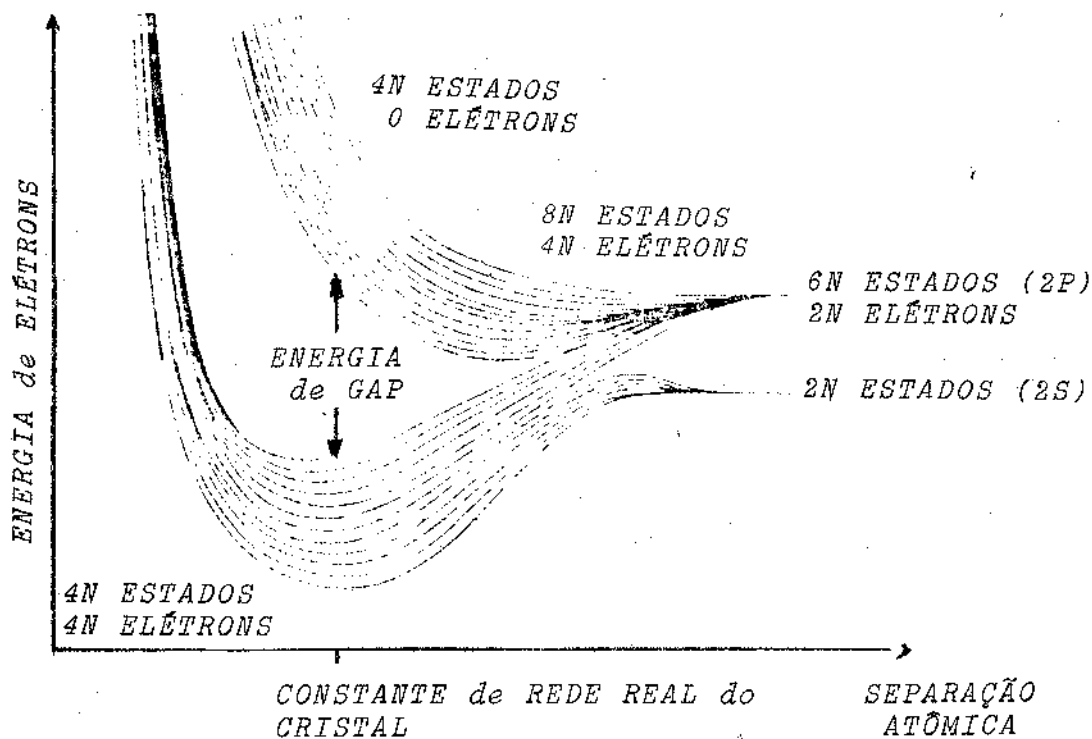


Figura 1 - BANDAS de ENERGIA de NÍVEIS PERMISSÍVEIS no DIAMANTE como FUNÇÃO da SEPARAÇÃO ATÔMICA.

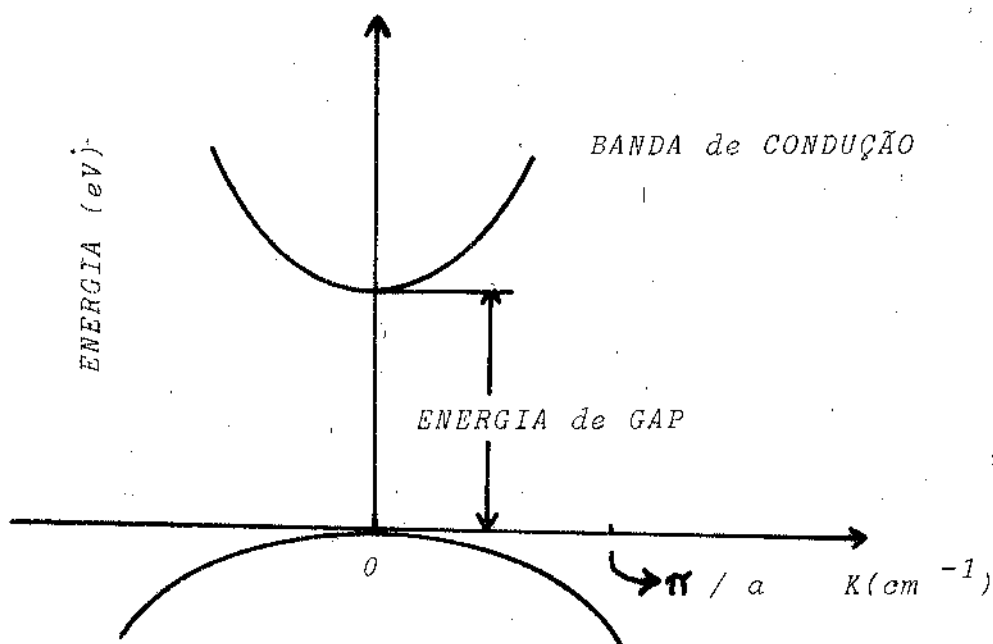


Figura -2 - ENERGIA CONTRA MOMENTO de um SISTEMA de DUAS BANDAS de GAP DIRETO.

de elétrons. Da mecânica quântica, temos $p = k\hbar$, onde k é o módulo do vetor de onda do elétron e \hbar é a constante de Planck. Daí temos então

$$E = k^2 \hbar^2 / 2m^*$$

Por razões práticas, vamos introduzir a representação dessas bandas de energia em um espaço convenientemente, dito espaço de k , onde a nossa intuição clássica permiti-nos considerar k como "vetor momento". Podemos agora representar as bandas de energia, com $E = k^2 \hbar^2 / 2m^*$, de acordo com a figura 2, onde o topo e o mínimo das bandas ocorrem no centro da zona de Brillouin. Esta zona é definida como um volume no espaço k contendo todos os valores de k até $\pm \pi/a$, onde a é o parâmetro de rede.

De acordo com o esquema de banda E contra k , figura 2, temos as seguintes definições:

a. quando em um material, que se encontra a 0 K, a banda de valência e de condução estão praticamente juntas ou superpostas, diz-se que o material é condutor;

b. se a banda de valência e de condução estão 'separadas', tendo um gap maior que 3 eV, temos um material isolante. Por exemplo: diamante (5,33 eV), óxido de zinco (3,20 eV), cloreto de prata (3,20 eV), etc;

c. no caso intermediário, o material é um semicondutor;

d. quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução possuem o mesmo vetor de onda, normalmente no centro da primeira zona de Brillouin, o semicondutor é de gap direto. Caso contrário, o semicondutor é de gap indireto.

Exemplificamos a seguir alguns semicondutores de gap direto e indireto, com suas respectivas energias de gap a 0K, e grupo a que pertence cada componente (1).

<i>semicondutor</i>	<i>grupo na tabela periódica</i>	<i>energia de gap (eV)</i>	<i>tipo de gap</i>
<i>Si</i>	<i>IV</i>	<i>1,170</i>	<i>indireto</i>
<i>Ge</i>	<i>IV</i>	<i>0,670</i>	<i>indireto</i>
<i>SiC</i>	<i>IV-IV</i>	<i>3,000</i>	<i>indireto</i>
<i>Se</i>	<i>VI</i>	<i>1,950</i>	<i>direto</i>
<i>Te</i>	<i>VI</i>	<i>0,330</i>	<i>direto</i>
<i>BP</i>	<i>III-V</i>	<i>2,000</i>	<i>indireto</i>
<i>AlP</i>	<i>III-V</i>	<i>2,500</i>	<i>indireto</i>
<i>AlAs</i>	<i>III-V</i>	<i>2,240</i>	<i>indireto</i>
<i>GaP</i>	<i>III-V</i>	<i>2,400</i>	<i>indireto</i>
<i>ZnO</i>	<i>II-VI</i>	<i>3,200 (300K)</i>	<i>direto</i>
<i>ZnSe</i>	<i>II-VI</i>	<i>2,710 (300K)</i>	<i>direto</i>
<i>HgS</i>	<i>II-VI</i>	<i>2,500 (300K)</i>	<i>?</i>
<i>PbS</i>	<i>IV-VI</i>	<i>0,290 (300K)</i>	<i>direto</i>
<i>PbSe</i>	<i>IV-VI</i>	<i>0,150</i>	<i>direto</i>
<i>PbTe</i>	<i>IV-VI</i>	<i>0,190</i>	<i>direto</i>
<i>SnTe</i>	<i>IV-VI</i>	<i>0,300</i>	<i>direto</i>

Um semicondutor puro é formado por átomos de mesma espécie. Entretanto, no seu crescimento, é impossível ter apenas átomos que irão formar o referido semicondutor. Do ponto de vista prático, esses elementos estranhos são chamados de impurezas. Quando estas impurezas são características do próprio processo de crescimento, isto é, o semicondutor não é intencionalmente dopado, usamos a expressão semicondutor intrínseco. No caso contrário, semicondutor extrínseco.

O semicondutor formado por átomos de silício são tetravalente e espacialmente se distribuem segundo um tetraedro regular. Podemos representar esta distribuição espacial em duas dimensões, devido à simetria da configuração, conforme a figura 3.

Dopando-se adequadamente este semicondutor com impurezas substitucionais (isto é, um átomo de impureza substitui um átomo da rede) pentavalentes, quatro elétrons da impureza vão se ligar às quatro ligações do átomo de silício, ficando o quinto elétron sobrando de acordo com a figura 4. A tendência deste elétron é ser doado para um processo de condução. Em linguagem de semicondutor, dizemos, quando ocorre este tipo de ligação, que este se deu com excesso de elétrons. Neste caso, as impurezas são chamadas doadoras ou tipo-N. O resultado da introdução de uma impureza tipo-N na rede de um semicondutor é o surgimento de um nível dentro da zona proibida, dito nível de impureza, e, neste caso, este nível vai se localizar próximo à banda de condução.

Analogamente, impurezas trivalentes ao serem introduzidas na rede do silício, três ligações se completam ficando a

Figura 3 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL de um CRISTAL de Si.

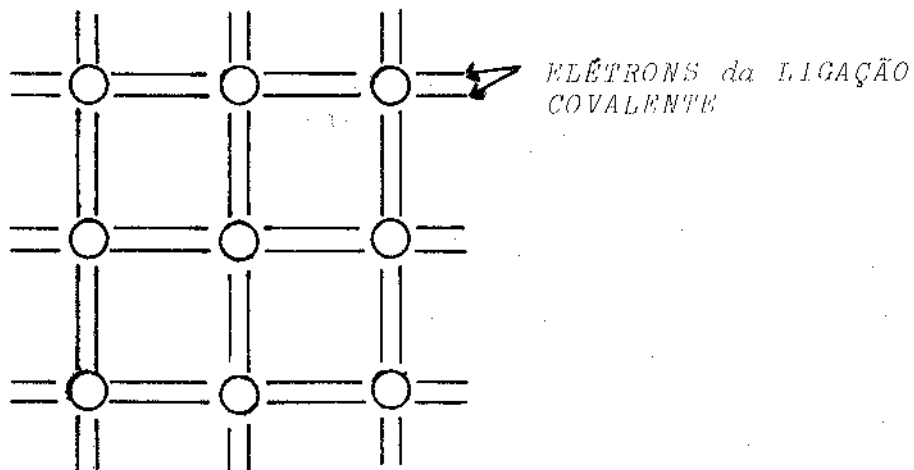


Figura 4 - IMPUREZA PENTAVALENTE ADICIONADA a um CRISTAL de Si. O ELÉTRON EXTRA FICA PRATICAMENTE LIVRE para se DESLOCAR no CRISTAL.

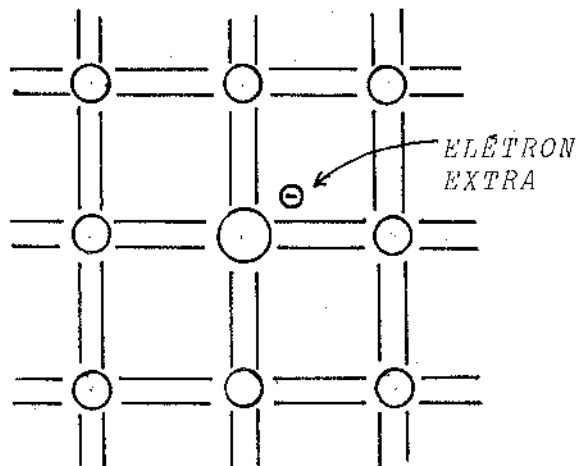
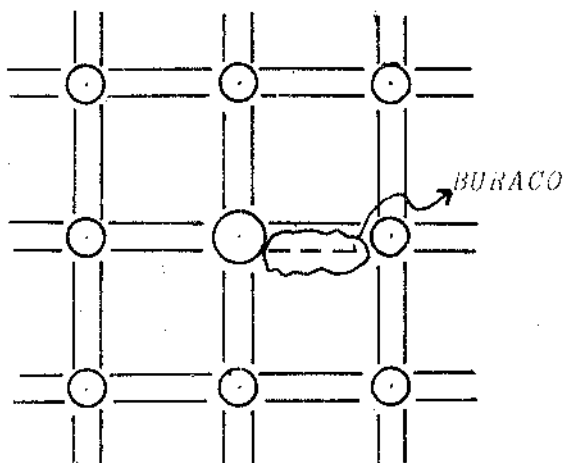


Figura 5 - IMPUREZA TRIVALENTE ADICIONADA a um CRISTAL de Si. A LIGAÇÃO COVALENTE INCOMPLETA CORRESPONDE a um BURACO INTRODUZIDO pela IMPUREZA.



quarta de cada átomo de silício necessitando de mais um elétron. Sendo assim, temos sobra de cargas positivas, buracos, e eles podem aceitar elétrons, figura 5. Desta forma, temos impurezas aceitadoras ou do tipo-P, ficando o nível de energia da impureza próximo à banda de valência.

Na figura 6 esquematizamos, em termos de posição dentro do gap, as impurezas doadoras e aceitadoras. A distância do nível introduzido até a banda correspondente é a energia de ligação da impureza dentro da rede. Usamos E_D e E_A para impurezas doadoras e aceitadoras, respectivamente. Listamos abaixo alguns valores de energia de ligação para algumas impurezas em silício e germanio, seu tipo e grupo na tabela periódica (2):

	impureza	grupo na tabela	tipo	energia de ligação
Si	Al	III	P	0,067 eV
Si	In	III	P	0,154
Ge	Sb	V	N	0,010
Ge	P	V	N	0,012
Si	P	V	N	0,046
Si	Au	I	P	0,540
Ge	Au	I	P	0,160
			P*	0,380

O silício e o germanio têm energia de gap, à 0 K, de 1,170 e 0,670 eV, respectivamente. Notamos na tabela que a impureza ouro, tipo P, introduz no germanio um nível à 0,160 eV, contudo, a mesma impureza num estado iônico, introduz um outro nível à 0,380 eV. Como o germanio tem energia de gap 0,670 eV, isto significa que o nível 0,380 eV está mais próximo à banda de condução, o que significa que uma mesma impureza pode ser considerada de tipo P ou N.

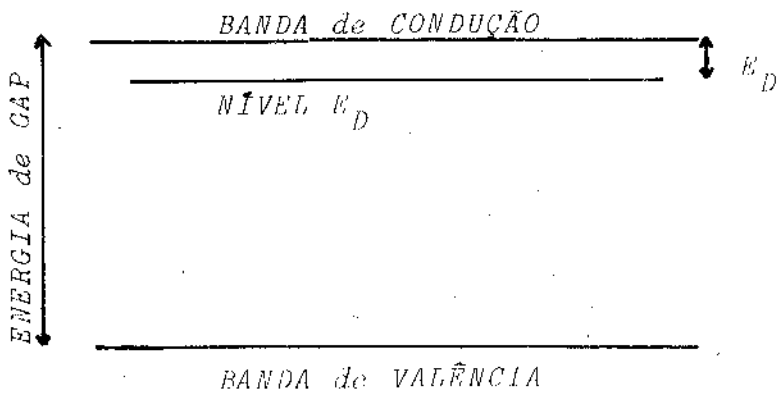


Figura 6a- NÍVEL da IMPUREZA DOADORA ou TIPO N

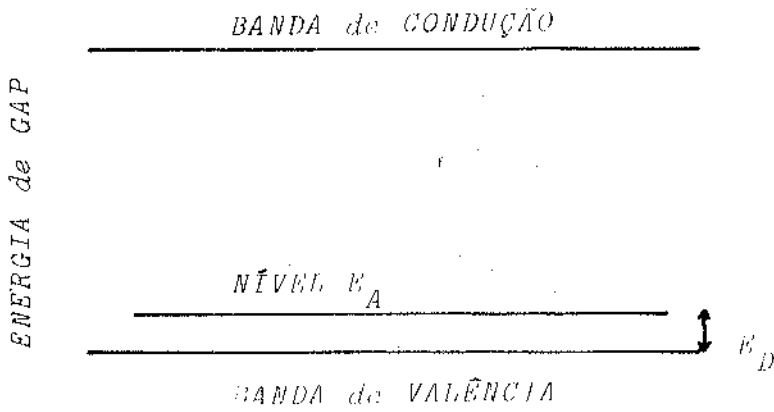


Figura 6b- NÍVEL da IMPUREZA ACELTADORA ou TIPO A

I.2 - IMPUREZAS RASAS

Conforme vimos no ítem anterior, átomos estranhos na estrutura cristalina de um semiconductor, provocam o surgimento de níveis de impurezas na zona proibida. É evidente que estes átomos se ligam à rede com menor ou maior energia, dependendo do processo químico-cinético de formação do centro de impureza.

De um modo geral, a caracterização de impurezas com baixa energia de ligação, doadora ou aceitadora, acontece em baixas temperaturas. Isto vem do fato de que a energia térmica KT (25 meV na temperatura ambiente, K a constante de Boltzmann) pode ionizar a impureza, dificultando sua caracterização. Neste sentido, é usual se estabelecer um limite de energia de ligação de uma impureza rasa ou profunda. Uma impureza é dita rasa quando sua energia de ligação é da ordem ou menor do que 50 meV (3)

Na caracterização e estudo detalhado de um nível de impureza em semicondutores, é sempre aconselhável tentar se usar o modelo do átomo de hidrogênio adaptado para o caso do centro de impureza.

Listamos abaixo alguns exemplos de impurezas rasas em alguns semicondutores:

semiconductor	impureza	tipo	energia de ligação (eV)	
Si	Al	P	0,057 (T)	0,067 (O)
Si	B	P	0,045 (T)	0,046 (O)
Si	P	N	0,044 (T)	0,046 (O)
ZnSe	Ga	N		0,028 (O)
ZnSe	Cl	N		0,027 (O)

onde T representa que o centro foi identificado termicamente e O identificado óticamente.

1.3 - IMPUREZAS PROFUNDAS

As impurezas profundas de um modo geral possuem energia de ligação maior do que 50 meV. Como pode ser comparado, é possível estudá-las em temperaturas altas.

O estudo de impurezas profundas tem se tornado essencial nêstes últimos anos, sobretudo devido à possibilidade do uso de dispositivos semicondutores para fins de energia. Por outro lado, devido à falta de dados experimentais, ainda não existe um formalismo geral que trata dos centros profundos. Isto não acontece com centros rasos.

Os semicondutores elementares, quando dopados convenientemente com elementos de grupos não adjacentes da tabela periódica, mostram no seu gap centros profundos. Em Silício dopado com Enxôfre (grupo VI), registramos um centro a 0,180 eV abaixo da banda de condução. Se os átomos de Enxôfre estão na forma iônica, então é possível registramos um novo centro profundo com uma energia de ligação diferente de 0,180 eV.

Já os semicondutores compostos, formados por elementos de grupos não-adjacentes da tabela (grupo II-IV), são os mais prováveis de apresentarem centros profundos. Isto ocorre por razões próprias (intrínsecas) do sistema semicondutor, no que se refere às impurezas não intencionalmente introduzidas (impurezas residuais) no processo de crescimento. De fato, o crescimento de um semicondutor composto é bem mais complexo que o de um semicondutor elementar.

Há evidências de que quando um semicondutor apresenta na sua estrutura espacial defeitos, então níveis profundos podem se originar. Por defeitos entendemos situações onde átomos (ou íons) encontram-se ausentes ou são deslocados dentro da distri-

buição atômica espacial do cristal ideal.

Um outro fato responsável por centros profundos é devido à flutuações na estequiometria, isto é, uma leve variação nas proporções dos elementos químicos constituintes de um composto.

Até o presente, mostramos como surgem os centros profundos "permanebtes". Entretanto, quando submetemos certos semicondutores à partículas de alta energia, como radiação gama, prótons, neutros, etc, é criado defeitos na estrutura cristalina e em consequência origina-se centros profundos, como vimos inicialmente. Estes centros são de caráter transitório e o processo que os origina é conhecido por radiação de desordem.

Na atualidade, nosso conhecimento sobre centros profundos em materiais semicondutores é frequentemente restrito à medidas experimentais de energia de ionização térmica e seção de choque de captura de portadores livres. Ionizar termicamente átomos que compõem um semiconductor é criar portadores livres na banda de condução e/ou de valência, enquanto a seção de choque de captura relaciona a probabilidade de um centro ionizado capturar portadores livres nas bandas ou em outros centros.

Quando emissão térmica de portadores em centros profundos não é possível experimentalmente, em semicondutores de gap grande, então o único caminho a ser seguido para estudarmos as propriedades de centros profundos é quanto à utilização de técnicas usadas na espectroscopia ótica, isto é, estudar a resposta de um sistema atômico quando o mesmo é excitado com fótons. As várias técnicas mais usadas em espectroscopia ótica são absorção ótica, onde registramos a absorção de fótons do sistema; luminescência, onde registramos a emissão de fótons

(luz); fotocapacitância (ou fotovoltagem) e fotocondutividade, onde medimos variações na capacitância e condutividade em amostras de junção (ou barreira Schottky); etc. Exemplificamos alguns semicondutores portadores de centros profundos, com a energia de ligação do centro relativa à banda de valência. Lembramos também que outros centros podem ser criados:

semicondutor	energia de gap	origem do centro	energia de lig.
GaAs	1,52 eV	O	0,77 eV (6)
GaAs	1,52	Cu	0,37 (6)
GaAs	1,52	Cr	0,76 (6)
ZnSe*	2,81	Cu ⁺	0,83 (7)
		Cu ⁺⁺	0,46 (7)
Si	1,17	Cu	0,49 (2)
Si	1,17	Au	0,54 (2)

* para estados de carga diferentes a impureza introduz níveis diferentes.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho, todos os espectros de emissão fotoluminescente foram obtidos com a utilização de um sistema básico para fotoluminescência, conforme representado esquematicamente na figura 7. As medidas foram realizadas com a amostra imersa em nitrogênio líquido (77 K) e em hélio no estado superfluido (2 K), utilizando-se nestas temperaturas fontes de baixa e alta excitação ótica provenientes de um laser contínuo a gás de Argônio e um laser pulsado de Nitrogênio, respectivamente. Em adição, espectros de fotoexcitação também foram obtidos com um sistema básico de fotoexcitação ótica, onde uma lâmpada de xenônio de alta pressão foi usada como fonte de excitação, à temperatura de 77 K, conforme representado na figura 8.

II.1 - ESPECTROS de FOTOLUMINESCÊNCIA

Nos espectros de emissão fotoluminescente, à baixa excitação ótica, usamos como fonte de excitação as linhas, no visível, de um laser de Argônio de comprimento de onda de 4880 Å (2,54 eV), 4965 Å (2,49 eV), 5071 Å (2,47 eV) e 5145 Å (2,41 eV).

De acordo com a figura 7, na saída do laser colocamos um prisma com a finalidade de eliminarmos os fótons oriundos da luminescência da descarga gasosa no tubo do laser. Tomamos esta precaução por causa da alta sensibilidade dos instrumentos de detecção, pois poderia haver a possibilidade da presença de tais linhas nos espectros desejados. Em seguida, um espelho plano é introduzido com a finalidade de melhor direcionar o feixe,

FILTROS (ATENUAR a INTENSIDADE do FEIXE)

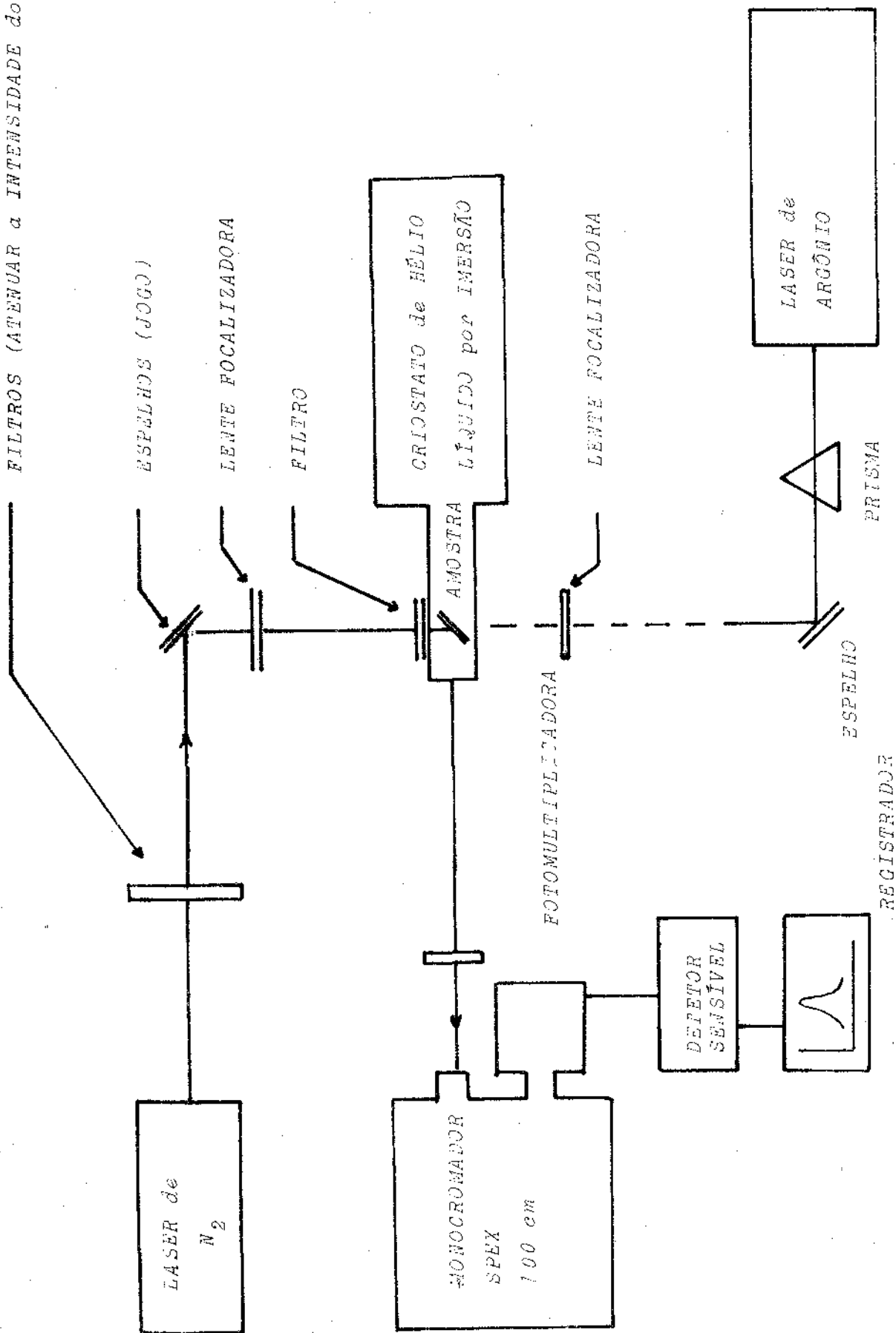


Fig 7 - ARRANJO EXPERIMENTAL para FOTOLUMINESCÊNCIA

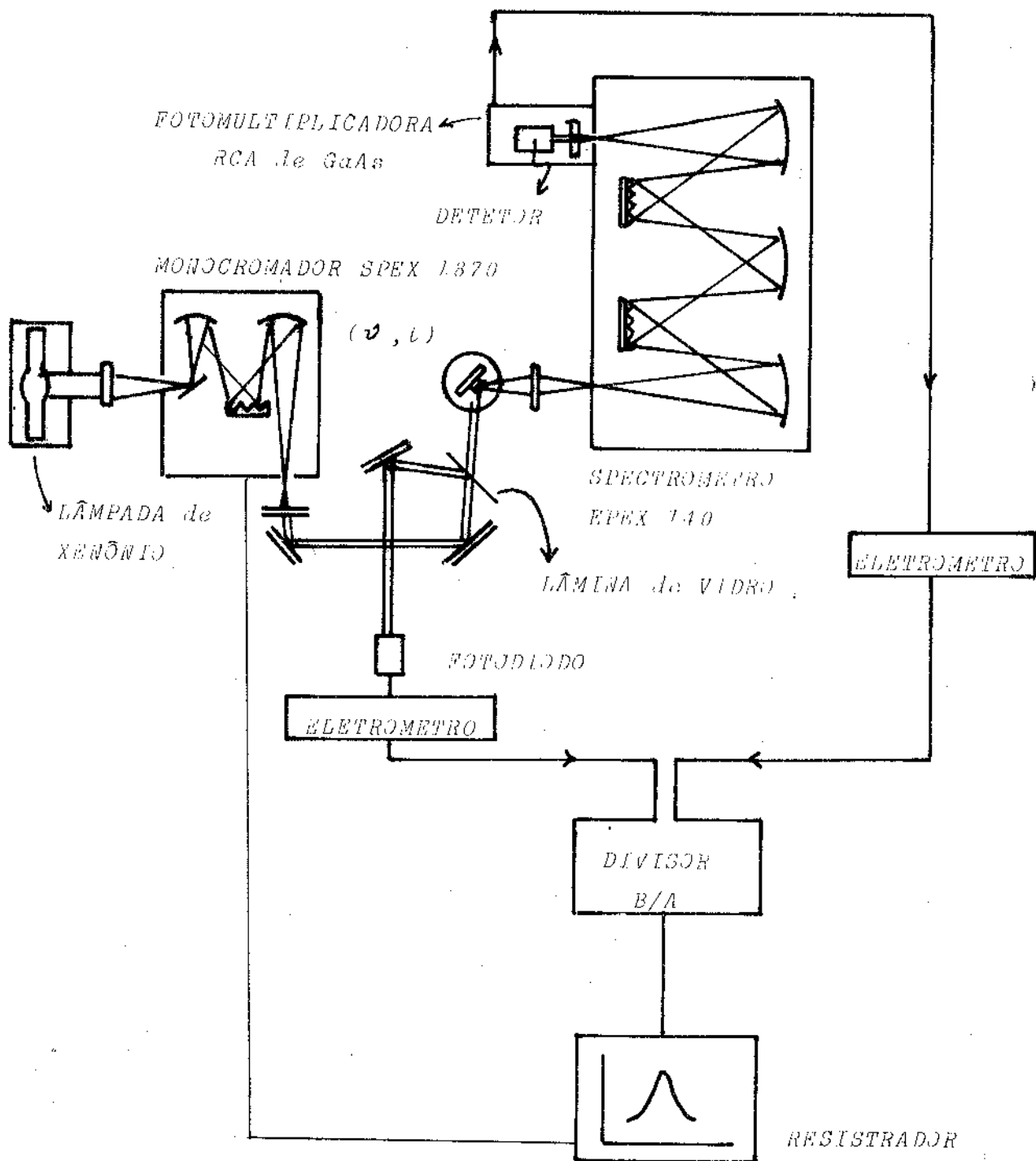


Fig 3 - ARRANJO EXPERIMENTAL para ESPECTROS de FOTOEXCITAÇÃO

o qual fizemos passar por uma lente colimadora, para finalmente focalizarmos sobre a amostra.

A amostra contida no criostato ficava imersa em hélio líquido (4,2 K). No caso da imersão em hélio, um sistema de vácuo, diretamente ligado à câmara da amostra possibilitava, quando acionado, mantermos o banho à temperatura de 20K, o que corresponde ao hélio no estado de superfluido. Isto era conseguido variando-se o fluxo de bombeamento.

Uma nova lente, posta adequadamente, entre a amostra e o espectrômetro, focalizava mais coerentemente o feixe de emissão na janela do espectrômetro, permitindo-nos uma melhor captação do sinal.

Após a análise do sinal no espectrômetro SPEX 1401 de 100 cm, a luz incidia no fotocátodo de uma fotomultiplicadora RCA (AsGa), a qual apresenta uma grande eficiência quântica entre 3000 Å e 9000 Å, além de ter a vantagem de ser refrigerada à água, permitindo assim uma queda razoável do ruído térmico e melhor razão sinal-ruído.

O sinal de saída da foto era acoplado a um electrômetro 610C da Keitjly Instruments, com boa sensibilidade (até 10^{-12} Amperes), o que permitia um ajustamento de sinal recebido com a escala do registrador, possibilitando desta forma, quando varrido o espectro, verificar se em algum ponto ha via sobrecarga de sinal. Usamos como registrador o modelo 7100B da HP para obtermos o levantamento do espectro.

Os espectros fotoluminescente em alta nível de ex citação ótica foram obtidos com um laser de Nitrogênio pulsado, cuja duração de pulso é 10 nanosegundos para a linha de 3371 Å (3,67 eV). A potência de saída do feixe é de 100 kilowatts por pulso, dando uma potência média de 100 miliwatts. A

secção do feixe é de forma retangular, medindo 0,32 cm x 5,1cm. Neste caso, o equipamento eletrônico utilizado é o mesmo descrito anteriormente. Além do uso de um conjunto de filtros, com a finalidade de variarmos a intensidade do feixe, um sistema especial ótico foi utilizado para reduzir a secção retangular do do feixe do laser à uma forma próxima da pontual.

II.2 - ESPECTROS de EXITAÇÃO

Com a técnica anterior, Fotoluminescência, conseguimos visualizar e estudar as bandas A(1,908 eV), B(2,015 eV) e C(2,233 eV) em função da intensidade de excitação e temperatura. No entanto, para o caso de centros profundos é extremamente importante saber como cada centro se fotoioniza em função da frequência de excitação. Daí, a razão de realizarmos uma experiência com excitação em função da frequência (espectro de excitação). A experiência consiste, basicamente, em incidir sobre a amostra de ZnSe, fótons de energia variável e analisar a intensidade de luz emitida por cada centro em função da frequência incidente.

Na figura 8, esquematizamos um sistema básico para espectros de excitação. Uma lâmpada de xenônio, de alta pressão e com potência de 450 watts, foi utilizada como fonte de excitação. Um monocromador SPEX 1870 de 50 cm, é inserido entre a fonte e a amostra com a finalidade de variarmos a frequência dos fótons incidentes. A luz emitida por cada centro é recolhida e analisada do mesmo modo que a técnica anterior (Fotoluminescência). A única diferença é que a intensidade medida é em função da frequência incidente.

II.3 - CONTRÔLE de TEMPERATURA

No propósito de controlarmos a temperatura do banho, usamos como termômetro um resistor de carvão (100 Ohms à temperatura ambiente) preso ao suporte da amostra. O resistor foi calibrado por intermédio de uma tabela de pressão de vapor de H_e^4 X temperatura (4). A resistência acusava o valor de 1040 Ohms quando na temperatura de He líquido e 5500 Ohms em 1,8 K (He superfluido).

O esquema da figura 9 , mostra como medimos a temperatura do banho em função da resistência (5). Usamos tal esquema pelo simples fato de que medidas diretas da resistência, com uso do ohmímetro, acarreta problemas com relação à corrente fornecida por ele, fazendo com que a resistência sofra um aquecimento, provocando assim um erro na leitura da temperatura.

Fizemos medidas AC com pequena tensão de entrada pois, não é favorável medidas DC da resistência com limitações da corrente, devido à efeitos termoelétricos. Na figura podemos ver que a fonte de alimentação foi extraída do amplificador 'lock-in' cuja amplitude é cerca de 5 milivolts. A potência dissipada pelo termômetro é muito baixa e não acarreta nenhum problema quanto à precisão da medida.

A medida da temperatura é calculada através de uma ponte de Wheatstone em equilíbrio e, para cada temperatura , tem um valor diferente da resistência variável.

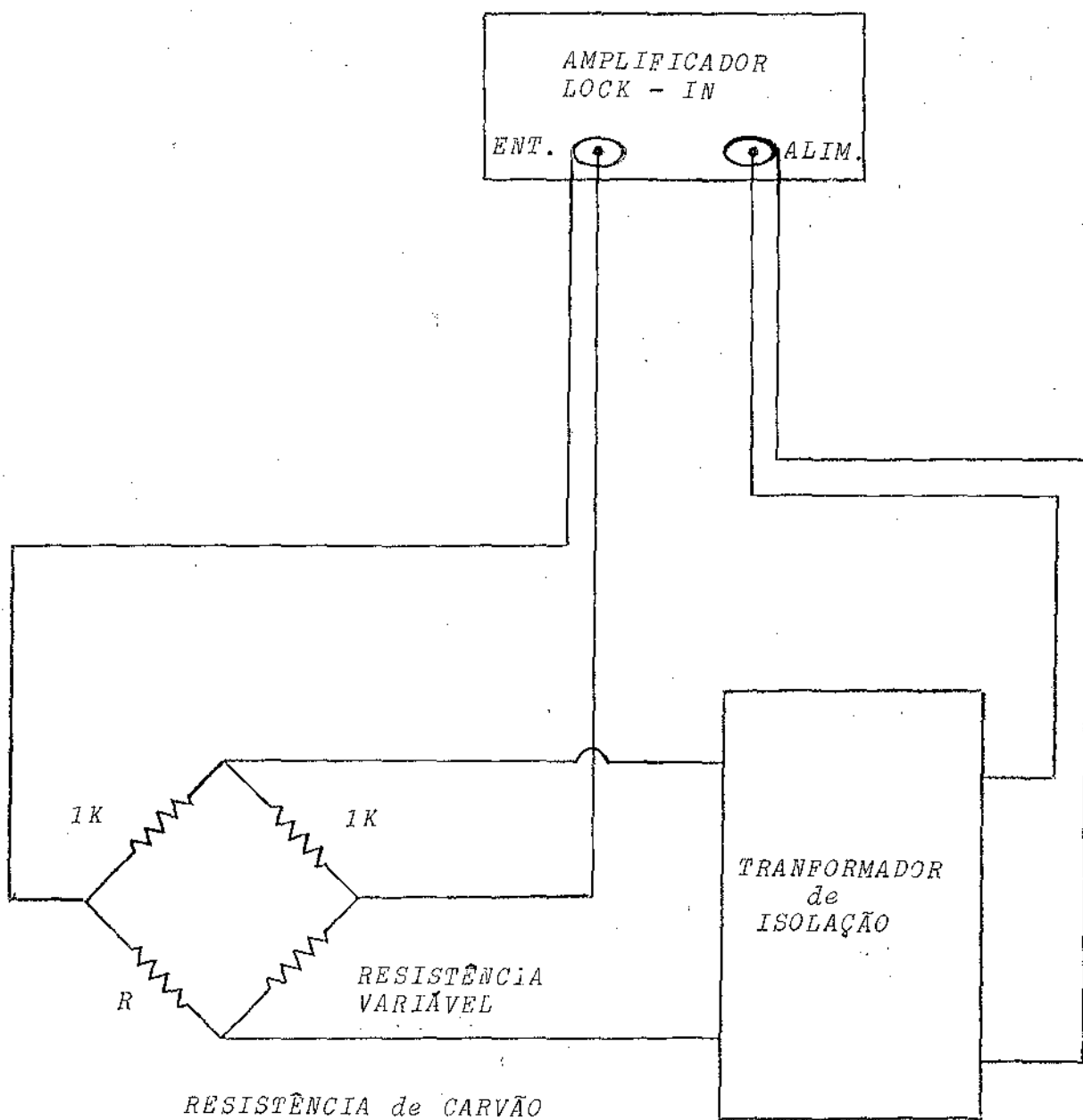


Fig 9 - ARRANJO EXPERIMENTAL para MEDIR TEMPERATURA.

INTRODUÇÃO

Seleneto de zinco é um dos mais promissores semicondutores para dispositivos eletrônicos eletroluminescentes. A eficiência da luminescência destes materiais está intimamente ligada com o controle das impurezas e defeitos. Grandes progressos tem sido realizado no sentido de avaliar a influência de diferentes dopantes em um material sobre as propriedades de emissão. Transições óticas são atribuídas a defeitos ou impurezas, que resultam em centros profundos, em ZnSe (6).

O objetivo deste trabalho foi estudar e tentar caracterizar centros profundos em ZnSe. De um modo geral, quando do crescimento, alguns tipos de centros profundos aparecem na rede deste material.

É muito comum o defeito chamado "self activated", isto é, a falta de um átomo de zinco na rede. No decorrer deste trabalho chamaremos este tipo de defeito simplesmente S.A.

Para conseguir este objetivo realizamos, basicamente, dois tipos de medidas. Na primeira, Fotoluminescência, conseguimos espectros de emissão de centros profundos com energia de excitação maior e menor do que a zona proibida do ZnSe (2,80 eV).

Estes espectros foram tirados com variações de intensidade e temperatura. Identificadas as bandas de emissão, devidos aos centros profundos, um estudo da fotoionização de cada centro foi feito com variação da energia de excitação a 77 K.

A idéia geral do trabalho foi estudar o porquê do aparecimento de algumas bandas (duas) de emissão quando a excitação era menor do que a energia da zona proibida e outras (três) quan

do a excitação era maior do que a zona proibida. A explicação foi dada baseada na variação da secção de choque de fotoionização ótica com a frequência de excitação. Por outro lado um esquema de níveis também foi sugerido.

III.I - APRESENTAÇÃO e DISCUSSÃO dos RESULTADOS

Inicialmente, os espectros fotoluminescentes da figura 10 foram realizados, sob temperatura de 77K e 2K, com radiação de energia menor que a energia da região proibida do ZnSe (2,80 eV, (8)), provenientes da linha 4880 Å (2,54 eV) de um laser de Argônio (baixa excitação ótica). As linhas 4965 Å (2,50 eV), 5017 Å (2,47 eV) e 5145 Å (2,41 eV) também foram utilizadas porém, como os espectros não se alteravam, nossa análise recai apenas nos espectros relacionados com a linha 4880 Å. Posteriormente, veremos porque esta linha é suficiente para nosso estudo.

Estes espectros nos mostram a intensidade de emissão fotoluminescente contra a energia de emissão provenientes de transições radiativas que chamaremos de bandas A e B. Tanto a 77K como a 2K, os máximos destas bandas não sofrem variações, o que nos levou a caracterizar suas respectivas posições em 1,908 eV e 2,015 eV, respectivamente. Nestas condições, nossa amostra (ZnSe) assume uma coloração alaranjada.

A etapa seguinte foi a realização de espectros fotoluminescente utilizando como fonte de radiação a única linha de um laser de Nitrogênio (alto nível de excitação ótica), de comprimento de onda 3371 Å e energia 3,67 eV, portanto, maior que a energia da região proibida do ZnSe.

Neste novo regime de excitação, nossa amostra apresenta uma coloração amarelo-esverdeada e isto em nossos espectros é caracterizado pela adição de uma nova linha, chamaremos banda C, dominante em intensidade, de acordo com a figura 11. A posição, em energia, desta nova linha, banda C, está em torno de 2,233 eV. Com cada regime de excitação, $h\nu < E_g$, foram feitas variações de temperatura e intensidade de excitação e os espectros não mostra-

INTENSIDADE de EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE
(UNIDADE ARBITRÁRIAS)

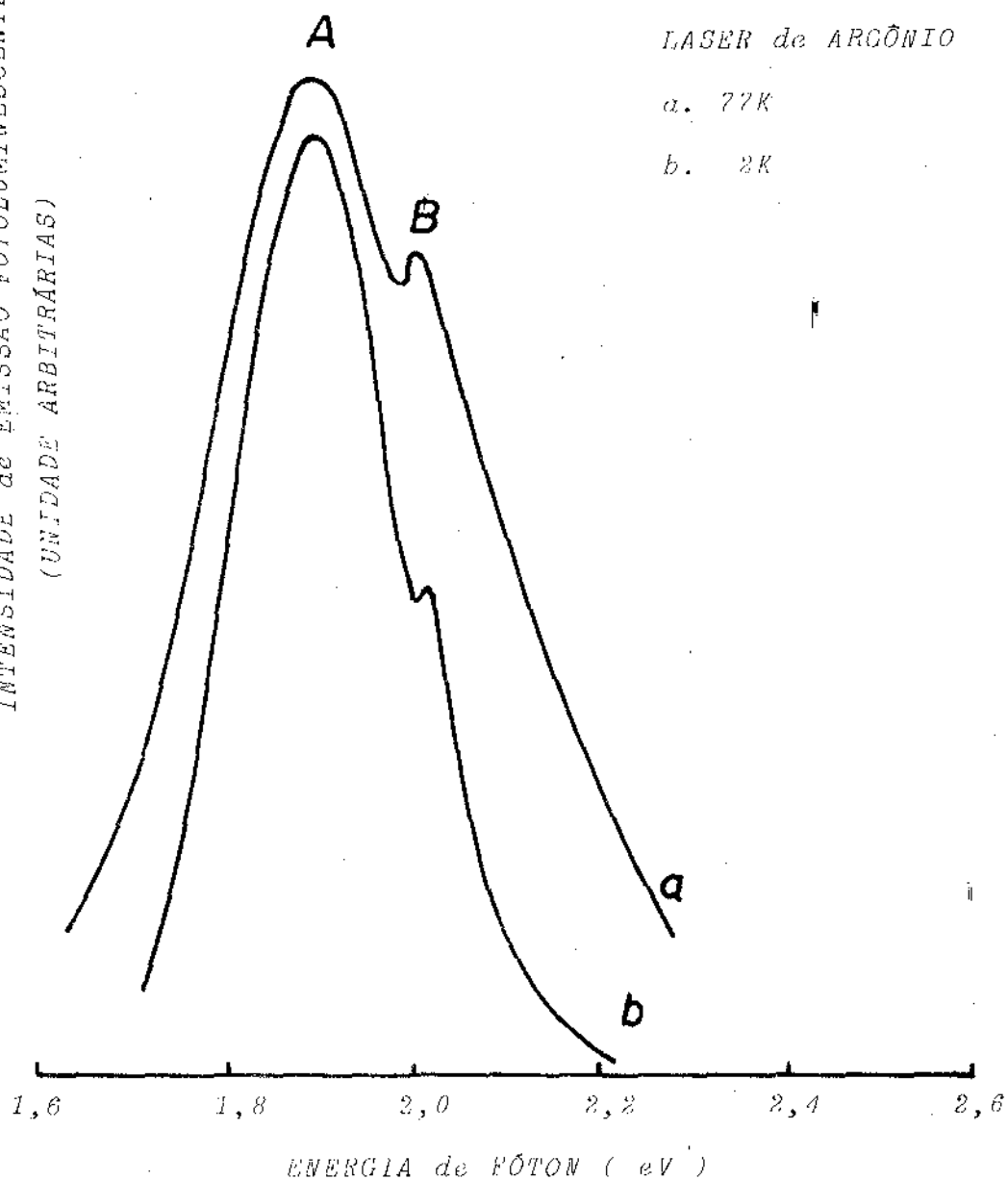


Figura 10 - ESPECTROS de EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE
TENDO como FONTE de RADIAÇÃO um LASER
de ARGÔNIO, na TEMPERATURA de 77K e 2K.

INTENSIDADE de EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE
(UNIDADES ARBITRÁRIAS)

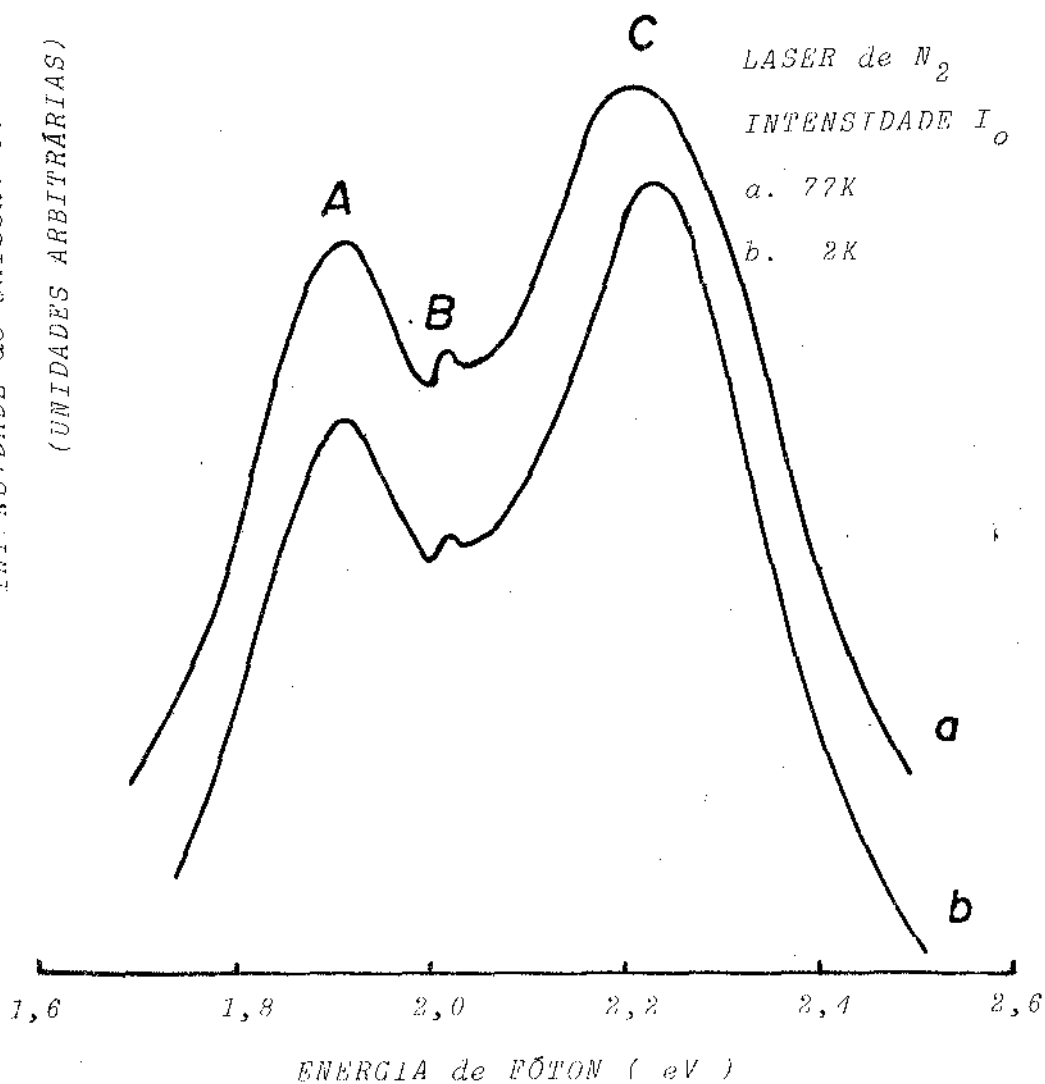


Figura 11 - ESPECTROS de EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE
TENDO como FONTE de RADIAÇÃO um LASER
de NITROGÊNIO com LINHA de INTENSIDA-
DE I₀, a 77K e 2K.

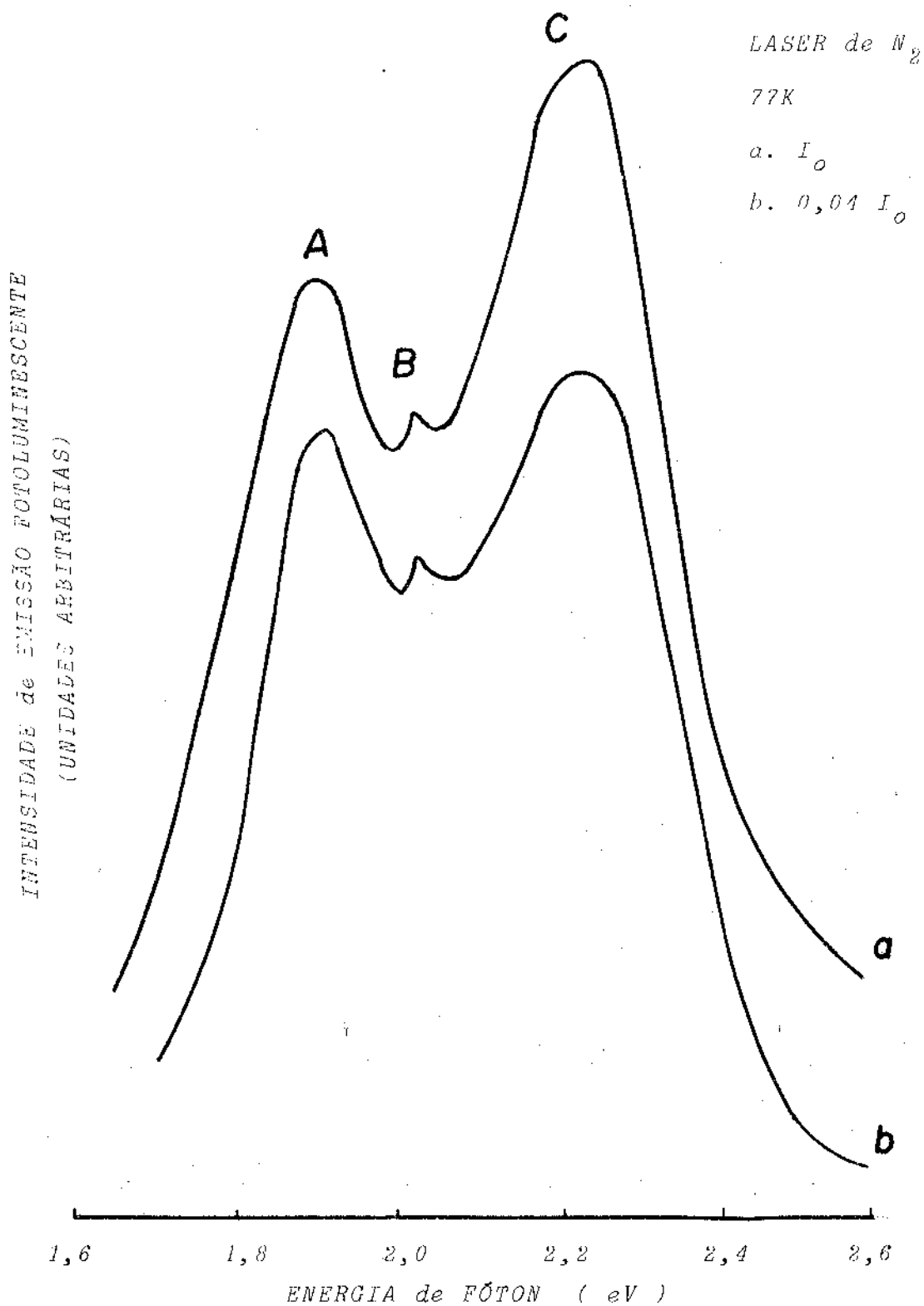


Figura 12 - ESPECTROS de EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE
TENDO como FONTE de RADIAÇÃO um LASER
de NITROGÊNIO com LINHAS de INTENSIDA
DE I_0 e $0,04 I_0$.

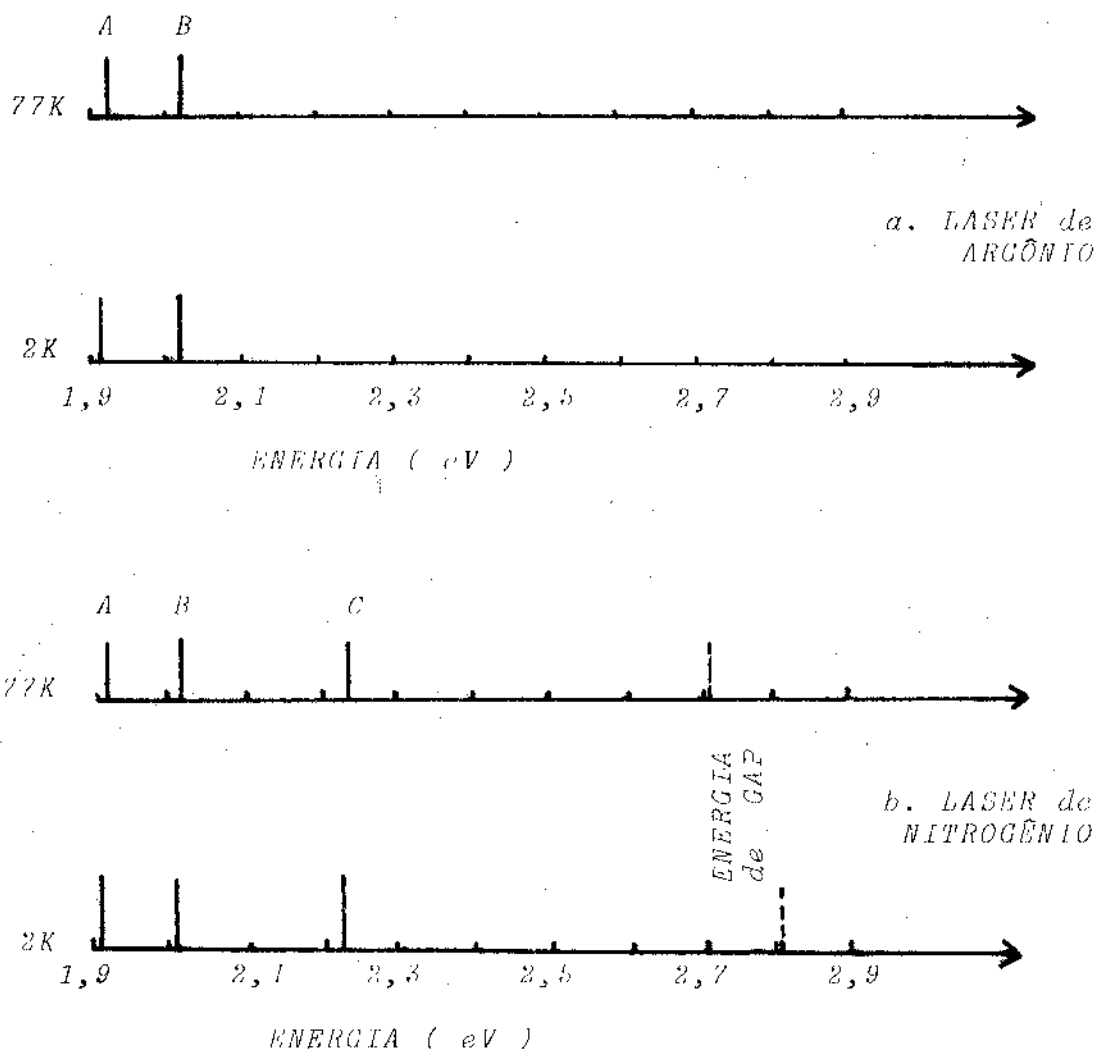


Figura 13 - POSIÇÃO das BANDAS de EMISSÃO, nas TEMPERATURAS de 77K e 2K, TENDO como FONTE de EXCITAÇÃO: a. LINHA 4880 Å (2,54 eV) de um LASER de ARGÔNIO. A LINHA TRACEJADA INDICA a POSIÇÃO da ENERGIA de GAP. b. LINHA 3371 Å (3,67 eV) de INTENSIDADE I_0 de um LASER de NITROGÊNIO.

ram sensíveis mudanças nas posições das bandas A, B e C, como vimos nas figuras 10 e 11 e também veremos nas figuras 12 e 13.

Uma comparação direta da energia de emissão da banda C com a energia de excitação das linhas do laser de Argônio, mostra-nos que a banda C deveria aparecer no espectro. No entanto, ela só aparece quando a excitação é feita com o laser de Nitrogênio (3,67 eV).

A presença das bandas de emissão A, B e C, em ZnSe, com excitação menor do que o "gap" (A e B) e maior do que o "gap" (A, B e C) nos levou a pensar em várias hipóteses para o processo de excitação. Levando em conta que todas as linhas do laser de Argônio possuem energias menores do que a energia da zona proibida do ZnSe (2,80 eV), o esquema de banda do ZnSe, e ainda que a literatura apresente impurezas aceitadoras intrínsecas para Seleneto de Zinco (3, 7, 8, 9 e 10), a única chance para a excitação é que seja feita através de impurezas aceitadoras profundas para a banda de condução. Esta hipótese também é para emissão da banda C, pois sua posição em energia é menor do que as energias das linhas do laser de Argônio.

Quanto à questão da análise dos dados experimentais vamos dividi-la em dois casos:

a. explicar o porquê do aparecimento das bandas A e B, quando $h\nu_{ex} < E_g$, e C quando $h\nu_{ex} > E_g$, embora esta devesse aparecer no caso anterior;

b. esquematizar um modelo para os níveis de impurezas, com excitações e emissões.

Caso a: nossa idéia básica é que o processo de excitação através das impurezas aceitadoras profundas depende da energia de excitação, isto é, a probabilidade de fotoionizá-las depende da energia de excitação. Por outro lado, Yamaguchi (8) em

experiências feitas em ZnSe dopado com Ga ou In, encontrou uma banda de emissão em 2,234 eV, e embora não sabendo sua origem, relatou ser ela dependente do processo de excitação. Nossa banda C é muito próxima à esta. Este fato, relatado por Yamaguchi (8), veio de encontro à nossa idéia sobre o processo de fotoexcitação.

Para comprovar nossa hipótese, fizemos uma experiência de fotoluminescência de excitação, isto é, estudamos como ocorre a fotoionização de cada um dos níveis de impureza, responsáveis pelas bandas A, B e C, em função da energia de excitação. Os resultados desta experiência, feita a 77K, estão na figura 11. Nesta figura vê-se claramente que o processo de excitação para cada nível de impureza, que envolvem as bandas A, B e C, dependem fortemente da energia de excitação. Por exemplo, para as linhas do laser de Argônio (2,54 eV, 2,47 eV e 2,41 eV), em particular 2,54 eV, as intensidades de fotoexcitação para os centros que envolvem as bandas A e B são bem diferentes daquela, que envolve a banda C. Daí, a pequena probabilidade da emissão C aparecer quando a excitação é feita com o laser de Argônio, o que não ocorre para o laser de N₂ (3,67 eV).

Na verdade, o gráfico da figura 11 é a taxa de emissão ótica versus a energia de excitação. De acordo com Grimmeiss (3) esta taxa de emissão está relacionada com a seção de choque de fotoionização através de

$$e^0 = \sigma^0 \phi \quad (1)$$

onde, e^0 = taxa de emissão ótica, σ^0 = seção de choque de fotoionização e ϕ é o fluxo de fótons usado para medir e^0 . Na experiência de fotoexcitação, referente ao gráfico da figura 11, o fluxo usado para medir e^0 foi o mesmo para as três bandas A, B e C. De certo modo, desta figura, podemos afirmar que a seção de choque de fotoionização, nas energias das linhas do laser de Argônio, é

INTENSIDADE de EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE
(UNIDADES ARBITRÁRIAS)

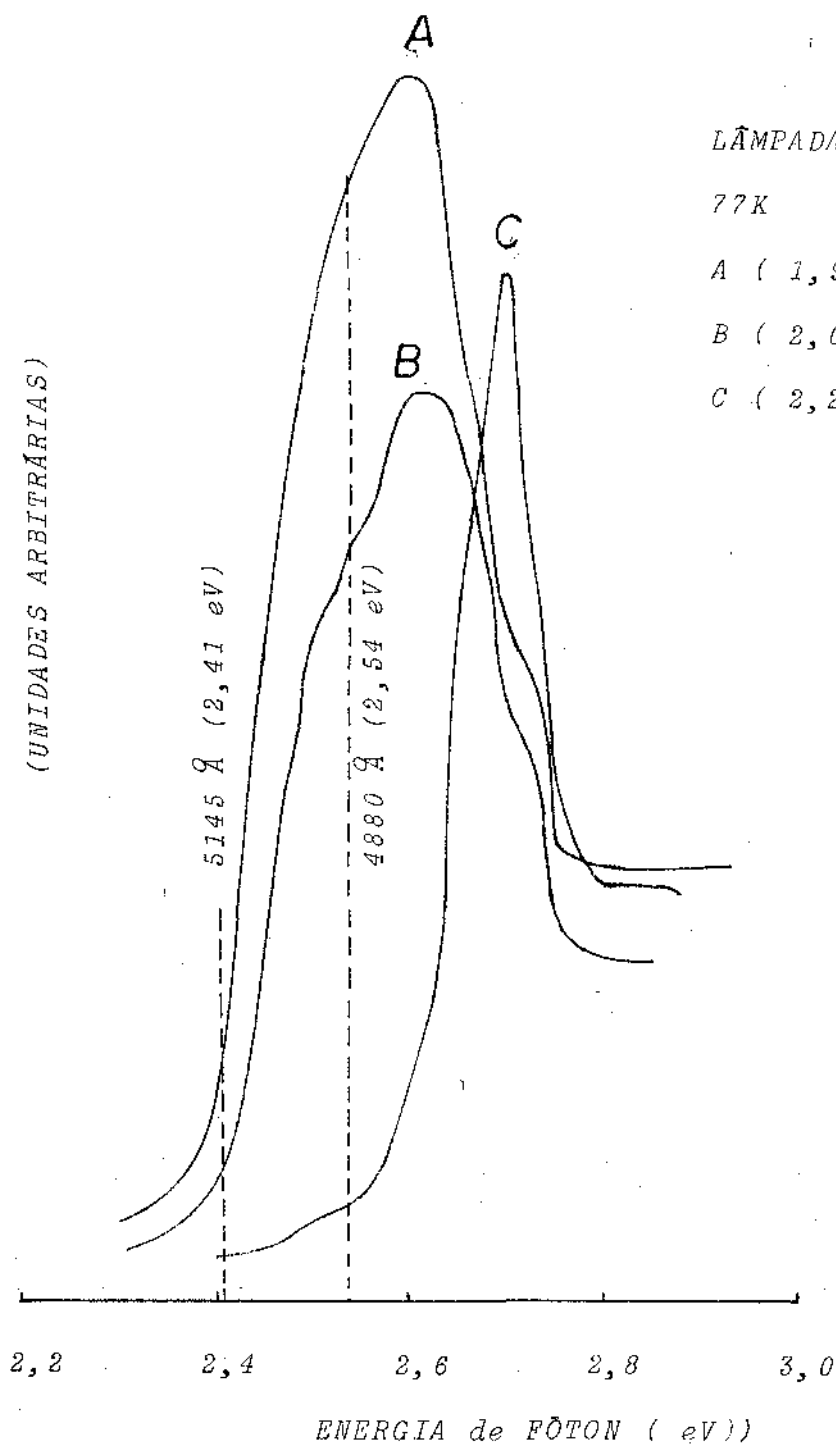


Figura 14 - ESPECTROS de EXCITAÇÃO TENDO como FONTE de EXCITAÇÃO uma LÂMPADA de XENÔNIO, a 77K.

bem menor para o centro que envolve a banda C do que para aquela das bandas A e B. Isto vem comprovar nossa idéia inicial, isto é, o porquê do não aparecimento da banda C quando da excitação do laser de Argônio.

Caso b: modelo de níveis de impureza para excitação e emissão.

A amostra de ZnSe usada nesta tese é intencionalmente dopada com Índio. A energia de ligação do In em ZnSe é 29 meV. Conforme já relatamos, as energias para as bandas A, B e C são respectivamente 1,908 eV, 2,015 eV e 2,233 eV. Considerando a banda A (1,908 eV) e o "gap" de ZnSe como 2,80 eV, temos que

$$E_A = 2,80 - 1,908 = 0,892 \text{ eV,}$$

ou seja, teríamos um centro aceitador profundo com energia de ligação $E_A = 0,892 \text{ eV}$. Jones e Wood (9) relatam um centro aceitador profundo com valor de 0,860 eV para energia de ligação e este centro é conhecido por "copper red". Já dissemos que nosso ZnSe é dopado com In, com energia de ligação de 0,029 eV e se considerarmos que a transição da banda é a partir da impureza doadora In, teremos:

$$E_A = 2,80 - 1,908 - 0,029 = 0,863 \text{ eV,}$$

ou seja, uma energia de ligação para uma impureza aceitadora bastante próxima daquela relatada por Jones e Wood (9), "copper red". Acreditamos, então, que a transição que dá origem a banda A, seja da impureza doadora In para Cu^+ , "copper red".

Quanto a banda B, ela poderia estar associada a um centro SA. Na referencia 9 é encontrada uma banda de emissão em 2,020 eV. Esta banda está associada a transições de um centro profundo doador originada por átomos de Cloro (0,370 eV) para um centro profundo SA, formado por vacâncias de Zinco, a 0,410 eV da banda de valência. Por outro lado, na referência 8

é identificada na banda de emissão em 2,000 eV transições de um centro raso para um centro SA localizado a 0,67 eV da banda de valência.

Analisando a intensidade da fotoluminescência com a variação de temperatura, 77K para 2K, a figura 10 mostra que a intensidade da banda A cresce mais do que a da banda B. Isto explica porque a razão I_A / I_B em 2K é maior do que I_A / I_B em 77K. Mostra também que a transição que envolve a banda A varia de modo diferente daquela que envolve a banda B. Por outro lado esta variação de temperatura (77K - 2K) é mais sensível para as impurezas rasas do que para as profundas. Daí, concluiremos que o centro raso doador que envolve A (In) deva ser diferente daquele que envolve B (?). Se considerarmos o centro SA, da referência 8 com energia de ligação 0,670 eV e usando o mesmo procedimento anterior (A), vamos ter uma impureza doadora, residual, para o início da transição responsável pela banda B igual a:

$$E_D = 2,800 - 2,015 - 0,670 = 0,115 \text{ eV.}$$

Este valor pode caracterizar um centro raso, embora não seja compatível com o valor de energia de ligação de centros de impureza rasa utilizado por nós. Na referência 8 é mostrado que Sódio e Lítio em ZnSe introduzem centros aceitadores de energia de ligação maior que 0,100 eV. Como o modelo do átomo de hidrogênio é compatível para este caso, isto nos faz crer que o centro determinado por nós pode ser considerado raso (0,115 eV em 2,80 eV). Portanto, a banda B deve estar associada à recombinações deste centro raso doador, originado por esta impureza residual e centro SA, de 0,67 eV.

Conforme já afirmamos, Yamaguchi (8) observou uma banda em 2,234 eV quando mediu a fotoluminescência de ZnSe dopado com o doador de In ou Ga. Uma característica básica observa-

da por este autor foi a dependência do processo de excitação para esta banda.

A banda C (2,233 eV) observada, por nós, é muito próxima daquela da experiência de Yamaguchi (8). Esta banda C depende do processo de excitação, conforme demonstramos no caso A. Yamaguchi (8) tinha dúvidas quanto ao doador nas suas amostras de Ga ou In, isto porque eles possuem energia de ligação quase iguais. No nosso caso, temos certeza que o doador proposital é In. Concluimos, pois, que a banda C observada por nós é a mesma vista por Yamaguchi, isto é, aquela em torno de 2,234 eV. Portanto o centro profundo envolvido é igual a:

$$E_C = 2,80 - 2,233 - 0,029 = 0,538 \text{ eV.}$$

Podemos resumir toda a interpretação sobre as bandas A, B e C, em termos de excitação e emissão na figura 15.

III.2 - CONCLUSÃO

Acreditamos ter mostrado o porquê do aparecimento das bandas A e B quando o processo de excitação é realizado com energia menor do que a zona proibida de ZnSe (excitação com laser de Argônio), caso a. E no caso b, mostramos de um modo semi-qualitativo o esquema dos centros profundos, dentro do "gap" de ZnSe, para os processos de excitação e emissão.

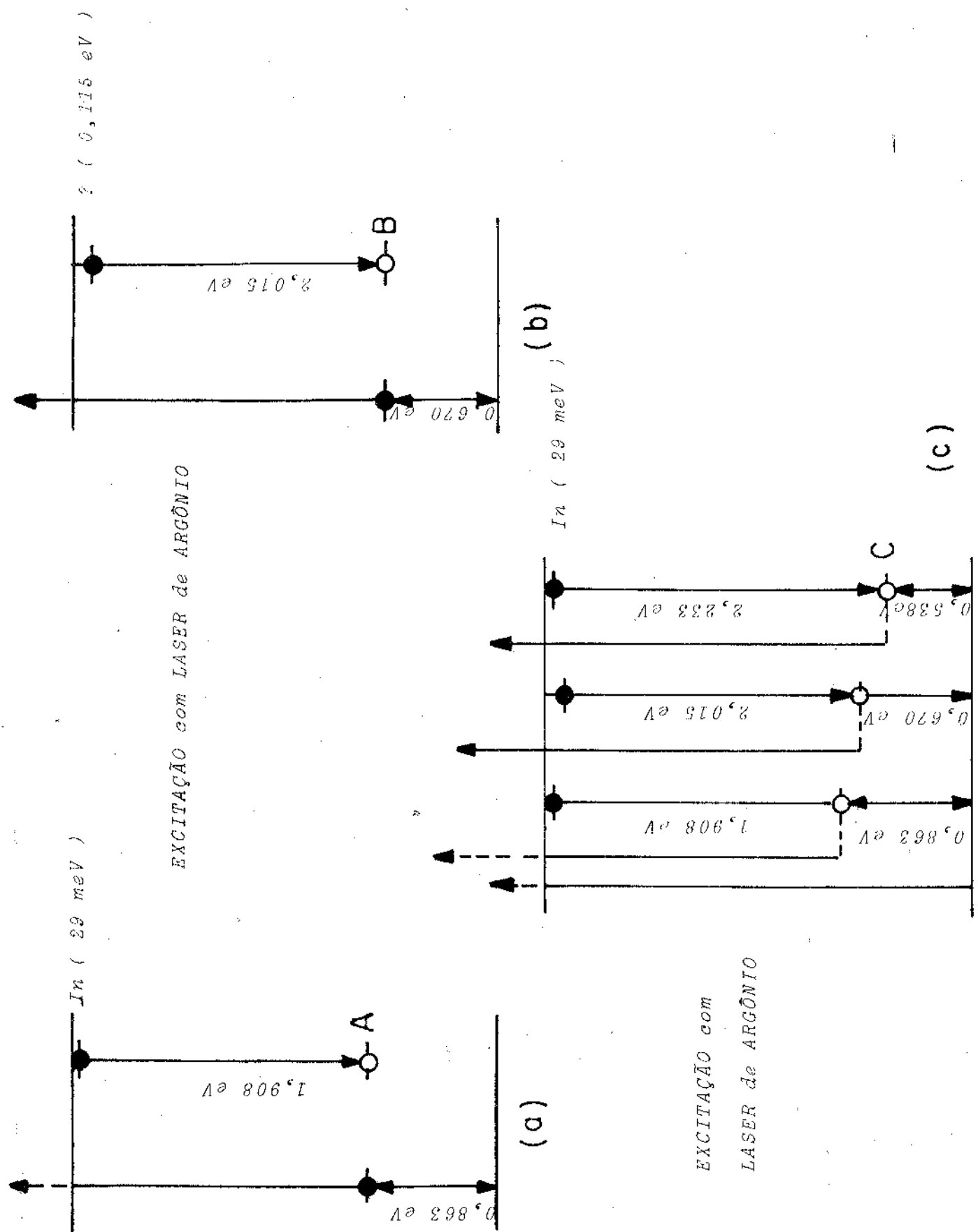


Figura 15 - ESQUEMA de NÍVEIS de ENERGIA em ZnSe:In

REFERÊNCIAS

- (1) . Jaques I. Fankove
Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall (1971).
- (2) . K.V. Shalimova
Física de los Semocondutores, Editorial Mir (1975).
- (3) . H.G. Grimmeiss
Ann. Rev.. Mater. Sci. 7, 341 (1977).
- (4) . R.A. Muribeca
Tese de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP - São Paulo (1980).
- (5) . B. Grossmann
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP - São Paulo (1977).
- (6) . A. Chantre, G. Vicente and D. Bois
Phy. Rev. B23, 5335 (1981).
- (7) . G.B. Stringfellow and R.H. Bube
Phy. Rev. 171, 903 (1968).
- (8) . M. Yamaguchi, A. Yamamoto and M. Kondo
J. Appl. Phys. 48(12), 5237 (1978).
- (9) . G. Jones and J. Wood
J. of Lumin. 9, 389 (1974).
- (10) . H.G. Grimmeiss and C. Ovrén
J. Appl. Phys. 47, 5122 (1976).