

5. Luminescência (Tradução / adaptação do Cap. 5.3 do M. Fox)¹

Nos capítulos anteriores estudamos a absorção de luz (Cap.3) e as modificações produzidas nas imediações da borda de absorção pela formação de éxcitons (Cap.4). Agora vamos estudar o decaimento radiativo dos elétrons foto-excitados para níveis mais baixos, produzindo luminescência. Este processo é o equivalente nos sólidos aos processos de emissão espontânea em átomos.

Os mecanismos físicos responsáveis pela emissão de luz em sólidos variam consideravelmente de material para material. Nesse capítulo serão dados inicialmente alguns princípios gerais que se aplicam à maior parte dos materiais e processos. Depois focaremos a emissão de luz por transições interbandas em semicondutores volumétricos.

5.1. Emissão de Luz em Sólidos

Átomos emitem luz por emissão espontânea quando os elétrons em estados excitados decaem para níveis mais baixos por transições radiativas. Em sólidos o processo de emissão radiativa é chamado de **luminescência**. Luminescência pode ocorrer por diversos mecanismos, mas neste estudo dois serão considerados:

- **Fotoluminescência:** a re-emissão de luz depois de absorver um fóton de energia mais alta.
- **Eletroluminescência:** a emissão de luz causada pela passagem de uma corrente elétrica através do material.

Os processos físicos envolvidos na fotoluminescência e na eletroluminescência são mais complicados do que os que ocorrem na absorção. Isso porque a geração de luz por luminescência está intimamente ligada com os mecanismos de relaxação de energia nos sólidos. Além disso a forma dos espectros é afetada pelas distribuições térmicas de elétrons e buracos em suas respectivas bandas. Portanto temos que considerar as taxas de emissão e o alargamento térmico dos portadores, antes de podermos obter um bom entendimento da eficiência de emissão e do espectro de luminescência.

A Fig. 5.1 fornece um resumo dos principais processos que ocorrem quando há luz emitida de um sólido. A luz é emitida quando um elétron em um estado excitado decai para um estado vazio na banda fundamental. Para que isso seja possível, primeiramente temos que injetar elétrons em estados excitados a energias mais altas, os quais então decaem para estados excitados de energia mais baixa, a partir dos quais a emissão ocorre. Estes estados excitados de energia mais baixa podem ser os do fundo da banda de condução, mas também podem ser níveis discretos. O fóton não pode ser emitido a menos que o nível mais baixo da transição esteja vazio, por que o princípio de Pauli não nos permite colocar dois elétrons no mesmo nível. O nível vazio a energias mais baixas é produzido injetando-se buracos na banda fundamental, de uma maneira inteiramente análoga à injeção de elétrons no estado excitado.

¹ Traduzido/adaptado pelo Prof. José Humberto Dias da Silva para a Disciplina Propriedades Ópticas de Materiais, Bacharelado em Física de Materiais, Unesp-Bauru, 2015.

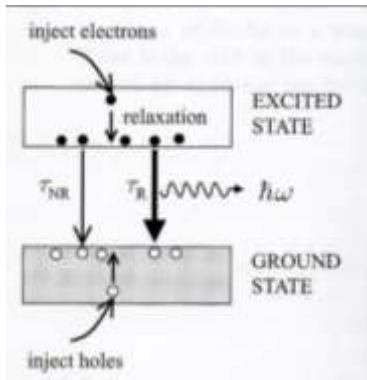


Fig.5.1 Esquema geral da luminescência em um sólido. Elétrons são injetados na banda de estados excitados e relaxam para o nível mais baixo permitido, antes de decaírem para níveis vazios na banda emitindo um fóton. Os níveis vazios são gerados pela injeção de buracos. A taxa de recombinação radiativa é determinada pelo tempo de vida radiativo τ_R . A emissão radiativa tem que competir com a recombinação não radiativa que tem uma constante de tempo τ_{NR} . A eficiência de luminescência é determinada pela razão entre τ_R e τ_{NR} .

A taxa de emissão espontânea para transições radiativas entre dois níveis é dada pelos coeficientes A de Einstein (apêndice B). Se o nível superior tiver a população N no tempo t, a taxa de emissão radiativa é dada por:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{radiativa} = -AN \quad (\text{Eq.5.1})$$

Isso mostra que o número de fótons emitidos em um dado tempo é proporcional tanto ao coeficiente A da transição como à população do nível superior.

A equação da taxa pode ser resolvida para resultar em:

$$N(t) = N(0)e^{-At} = N(0)e^{-t/\tau_R} \quad (\text{Eq.5.2})$$

onde,
$$\tau_R = \frac{1}{A} \text{ (s)}$$

é o tempo de vida radiativo da transição.

Sabemos (vide Eq.B.11) que o coeficiente A de Einstein é diretamente proporcional ao coeficiente B, que determina a probabilidade de absorção. Isso significa que transições que possuem coeficientes de absorção grandes também têm alta probabilidade de emissão e tempos radiativos curtos. Entretanto, o fato de que as probabilidades de emissão e absorção estão ligadas diretamente não implica que os espectros de emissão e radiação sejam os mesmos. Isso ocorre por causa do fator de população que entra na Eq.5.1. Uma transição pode ter uma alta probabilidade de emissão, mas nenhuma luz será emitida a menos que haja população no nível superior.

Podemos resumir esses pontos escrevendo a intensidade de luminescência como função da frequência ν como:

$$I(h\nu) = |M|^2 g(h\nu) \times \text{fator de ocupação} \quad (\text{Eq.5.3})$$

Onde os fatores de ocupação fornecem as probabilidades de que o nível mais alto está ocupado e o mais baixo está desocupado. Os fatores de ocupação serão discutidos na Seção 5.3. Os outros dois termos são os elementos de matriz e a densidade de estados para a transição, os quais determinam a probabilidade de transição quântica, de acordo com a regra de ouro de Fermi.

O ponto principal é que os elétrons relaxam rapidamente para os níveis mais baixos no interior da banda de estados excitados, e então formam uma distribuição térmica que pode ser calculada pela mecânica estatística. Em circunstâncias normais os elétrons irão relaxar dentro de um intervalo $\sim k_B T$ do fundo da banda de estados excitados. Os buracos seguem uma sequência similar de processos de relaxação. A luz será emitida entre estados de elétrons e buracos que estejam ocupados termicamente, e irão, portanto, apenas ser emitidos fótons dentro de uma faixa estreita, partindo dos níveis mais baixos da banda de estados excitados. Isso contrasta com a absorção onde os fótons podem ser absorvidos para qualquer estado dentro da banda excitada, não importa quão acima estejam do fundo da banda.

A emissão radiativa não é o único mecanismo pelo qual os elétrons em um estado excitado podem decair para o estado fundamental. Um caminho alternativo entre o estado excitado e a banda fundamental consiste na possibilidade de **relaxação não radiativa**, conforme indicado na Fig.5.1. Os elétrons podem, por exemplo, perder sua energia de excitação como calor emitindo fônons, ou podem transferir a energia para impurezas ou defeitos chamados de armadilhas (*traps*). Se esses processos não radiativos de relaxação ocorrerem em uma escala de tempo mais rápida que as transições radiativas, muito pouca luz será emitida.

A eficiência de luminescência, η_R , pode ser calculada escrevendo-se a equação de taxa para a população do estado excitado quando processos não radiativos também são possíveis:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (\text{Eq.5.4})$$

Os dois termos do lado direito da equação representam as taxas radiativa e não radiativa respectivamente. τ_{NR} é o tempo de vida não radiativo. η_R é dada pela razão da taxa de emissão radiativa pela taxa total de de-excitação. Esta é obtida dividindo a Eq.5.1 pela Eq.5.4:

$$\eta_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}}$$

Se

$$\tau_R \ll \tau_{NR} \Rightarrow \eta_R \rightarrow 1$$

$$\tau_R \gg \tau_{NR} \Rightarrow \eta_R \rightarrow 0$$

Luminescência eficiente requer que o tempo de vida radiativo seja muito menor que o tempo não radiativo.

Esses princípios são bem gerais e aplicam-se a uma larga variedade de fenômenos de emissão em sólidos. Daqui para a frente nos concentraremos em luminescência gerada por transições interbandas em semicondutor volumétrico. Nos capítulos seguintes (Cap.6) consideraremos os processos de emissão em poços quânticos, materiais moleculares (Cap.8) e impurezas luminescentes (Cap.9).

5.2. Luminescência Interbandas

A luminescência interbandas ocorre em um semicondutor quando um elétron é excitado para a banda de condução e cai de volta para a banda de valência emitindo um fóton. A emissão reduz o

número de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência por uma unidade. A luminescência interbandas corresponde portanto à aniquilação de um par elétron-buraco, e é conhecida como **recombinação elétron-buraco** radiativa. Essa emissão deve ser contrastada com seu oposto, a absorção interbandas que é equivalente à criação de um par elétron-buraco.

Vimos anteriormente (Cap.3) que há diferenças muito importantes entre as propriedades ópticas de materiais de gap direto e indireto. Essa diferença torna-se particularmente importante quando estamos considerando os processos de emissão interbandas. Vejamos os dois casos separadamente, começando com os materiais de gap direto.

5.2.1 Materiais de Gap Direto

A Fig.5.2 mostra o diagrama de bandas para um processo de luminescência interbandas de um semiconductor de gap direto. Os fótons são emitidos quando os elétrons no fundo da banda de condução recombina com buracos no topo da banda de valência. Conforme discutido no Cap.3, as transições ópticas entre as bandas de valência e condução de típicos semicondutores de gap direto são transições permitidas do tipo dipolar e correspondem a elementos matriz grandes. Isso implica, através da equação do coeficiente A (Eq.B.28) que o tempo de vida radiativo será curto, com valores típicos na faixa entre 10^{-8} e 10^{-9} s. Espera-se, portanto, que a eficiência de luminescência seja alta. Estudaremos nos tópicos seguintes como os elétrons e buracos são injetados em um semiconductor, e veremos também (5.3.1) que os elétrons e buracos relaxam muito rapidamente para os estados de energia mais baixa dentro de suas respectivas bandas emitindo fônons. Isso significa que os elétrons acumulam no fundo da banda de condução antes de recombinarem, como indicado na Fig.5.2. Similarmente os buracos acumulam no topo da banda de valência.

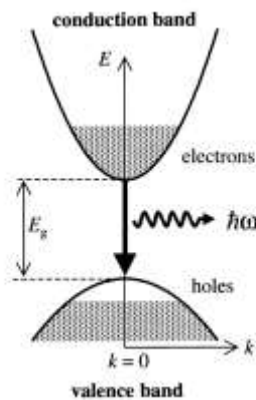


Fig.5.2 Diagrama esquemático do processo de luminescência interbandas em semiconductor de gap direto. O sombreado indica os estados ocupados por elétrons. Os estados preenchidos no fundo da banda de condução e os estados vazios no fundo da banda de valência são criados injetando elétrons e buracos no semiconductor.

Como o momento dos fótons é desprezível quando comparado ao momento dos elétrons, os elétrons e buracos que recombina devem ter o mesmo valor de vetor momento cristalino \vec{k} . Portanto, a transição é representada por uma seta vertical para baixo, conforme indicado na Fig.5.2. A emissão ocorre nas proximidades de $k = 0$, e corresponde a um fóton com energia E_g . Não importa qual é o processo inicial de excitação dos elétrons e buracos, sempre obtemos energias próximas do bandgap.

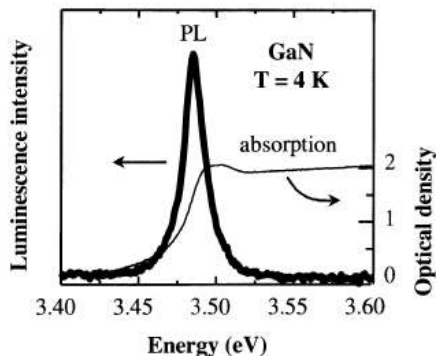


Fig.5.3 Espectro de luminescência (linha grossa) e absorção (linha fina) de uma camada crescida epitaxialmente de GaN de espessura 500 nm a 4K. A fotoluminescência (PL) foi excitada pela absorção de fótons de 4,9 eV a partir de um laser de vapor de cobre de frequência dobrada.

5.3. Fotoluminescência

Considera-se nesta seção a re-emissão de luz por luminescência interbandas depois que um semiconductor de gap direto foi excitado com um fóton de energia maior que E_g . Esse processo é chamado de fotoluminescência.

5.3.1 Excitação e Relaxação

O diagrama de bandas que correspondente ao processo de fotoluminescência de um material de gap direto é dado na Figura 5.5(a). Fótons são absorvidos de uma fonte de excitação tal como um laser ou uma lâmpada, e isso injeta elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Isso será possível se a frequência ν_L for selecionada de tal maneira que $h\nu_L$ seja maior que E_g .

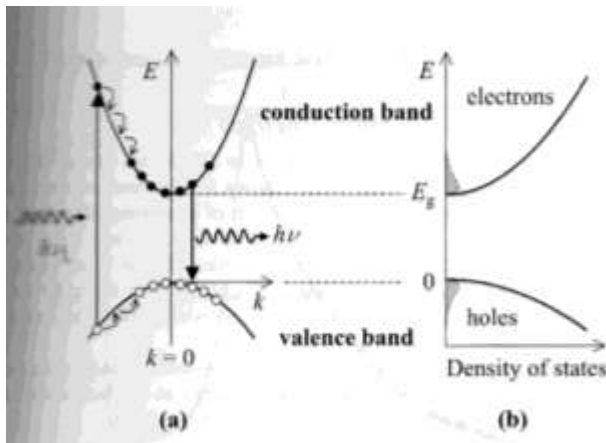


Fig. 5.5 Diagrama esquemático dos processos que ocorrem durante a fotoluminescência em um semiconductor de gap direto após excitação na frequência ν_L . Os elétrons e buracos rapidamente relaxam para o fundo de suas bandas por emissão de fônons, antes de recombinarem emitindo um fóton. (b) Densidade de estados e ocupação de níveis para elétrons e buracos após excitações ópticas. As funções de distribuição mostradas por sombreado aplicam-se ao limite clássico onde as estatísticas de Boltzmann são válidas. Note

que as funções de distribuição e as densidades de estados não estão na mesma escala: as ocupações de nível são sempre pequenas no limite de Boltzmann e portanto apareceram exageradas na figura somente para efeito de visualização.

Observa-se na Fig. 5.5(a) que os elétrons ocupam inicialmente estados de energia elevada na banda de condução. Os elétrons não permanecem nesses estados iniciais por muito tempo, pois eles podem emitir suas energias rapidamente emitindo fótons. Esse processo é indicado pelas

transições em cascata no interior da banda de condução como mostrado na Fig. 5.5(a). Cada passo corresponde à emissão de um ou mais fônons com a energia e momento linear corretos para satisfazer as leis de conservação. O acoplamento elétron-fônon, forte na maioria dos sólidos, é forte e esses eventos de espalhamento em escalas de tempo da ordem de ~ 100 fs (ou seja $\sim 10^{-13}$ s). Isso é muito mais rápido que os tempos de vida radiativos, que são da ordem de nano segundos, portanto os elétrons têm tempo para relaxar para o fundo da banda de condução muito antes. As mesmas condições se aplicam à relaxação dos buracos na banda de valência.

Depois que os elétrons e os buracos tiverem relaxado tanto quanto possível pela emissão de fônons eles terão que esperar no fundo das bandas até que eles possam emitir um fóton ou recombinarem de maneira não radiativa. Isso deixa tempo para formar distribuições térmicas como as mostradas na Fig.5.5(b). O sombreado indica a ocupação dos estados disponíveis. Esses fatores de ocupação podem ser calculados aplicando-se a física estatística às distribuições de elétrons e buracos.

As distribuições de elétrons e buracos opticamente excitados em suas bandas podem ser calculados pela estatística de Fermi-Dirac. A densidade numérica total depende diretamente da potência de iluminação e deve satisfazer a equação:

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE \quad (\text{Eq.5.6})$$

onde $g_c(E)$ é a densidade de estados na banda de condução, e $f_e(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac para elétrons. $g_c(E)$ é dada por :

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \times (E - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq.5.7})$$

E $f_e(E)$ é dada pela fórmula de Fermi-Dirac na temperatura T:

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F^c)/k_B T} + 1} \quad (\text{Eq.5.8})$$

onde E_F^c energia de Fermi dos elétrons na banda de condução. A expressão para buracos $f_h(E)$ fornece a probabilidade de que o estado de energia E seja ocupado por um buraco, e é completamente análoga à expressão para os elétrons. Neste caso E_F^c é substituída por E_F^v , a energia de Fermi dos buracos. Assim o nível de Fermi de elétrons é diferente do nível de buracos por que estamos em uma situação de quase-equilíbrio, na qual não há uma energia de Fermi única.

As integrais de Fermi podem ser colocadas de forma mais explícita trocando-se de variáveis de maneira que a energia dos elétrons comece no fim da banda de condução. Combinando as equações anteriores podemos obter:

$$N_e(E) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \times E^{1/2} \left[\frac{1}{e^{(E-E_F^c)/k_B T} + 1} \right] dE \quad (\text{Eq.5.9})$$

onde E_F^c agora é medida a partir do fundo da banda de condução. De maneira análoga podemos escrever:

$$N_h(E) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \times E^{1/2} \left[\frac{1}{e^{(E-E_F^v)/k_B T} + 1} \right] dE \quad (\text{Eq. 5.10})$$

A qual se aplica aos buracos, onde $E=0$ corresponde ao topo da banda de valência, e a energia cresce para baixo. A energia de Fermi para os buracos E_F^v também é medida para baixo, a partir do topo da banda de valência. Note que N_e tem que ser igual a N_h aqui por que o processo de foto-excitação cria igual número de elétrons e buracos livres.

As duas equações anteriores podem ser usadas para determinar as energias de Fermi para elétrons e buracos para uma dada densidade de portadores. Uma vez que esses níveis de Fermi sejam conhecidos os fatores de ocupação requeridos para calcular a intensidade de emissão na equação:

$$I(h\nu) = |M|^2 g(h\nu) \times \text{fator de ocupação} \quad (\text{Eq.5.3})$$

podem ser computados. Para determinar E_f das eqs 5.9 e 5.10 em geral é necessário usar métodos numéricos. Entretanto as equações tornam-se mais simples em dois limites importantes, analisados a seguir.

5.3.2 Baixa densidade de portadores

Em condições de baixa densidade de portadores as densidades de elétrons e buracos podem ser bem descritas por estatísticas clássicas. As distribuições mostradas na Fig.5.5(b) são representadas nesse limite. Nessa situação a ocupação dos níveis é pequena e podemos ignorar o termo +1 no denominador da Eq.5.8. As ocupações são portanto dadas pela estatística de Boltzmann:

$$f(E) = e^{(-E/k_B T)} \quad (\text{Eq.5.11})$$

Essa equação será válida se E_F^c for grande (muito maior que $k_B T$) e negativa (posicionada abaixo do fundo da banda de condução). Pode-se observar que ela será válida em baixa densidade de portadores e baixas² temperaturas.

A dependência da frequência do espectro de emissão no limite clássico pode ser calculada se assumirmos que o elemento de matriz da Eq. 5.3 é independente da frequência. Avaliando-se nessa aproximação todos os fatores da Eq.5.3, obtém-se:

$$I(h\nu) = (h\nu - E_g)^{1/2} \times e^{(h\nu - E_g/k_B T)} \quad (\text{Eq.5.12})$$

O fator $(h\nu - E_g)^{1/2}$ surge da densidade conjunta de estados para a transição interbandas (cf.eq.3.24). O fator final deriva da estatística de Boltzmann para elétrons e buracos (veja exercício 5.8), e é conhecido como fator de Boltzmann. O espectro de luminescência descrito pela eq.5.12 cresce rapidamente em E_g e depois decai exponencialmente com uma constante de decaimento $k_B T$

² O livro diz *high*=alta, mas acredito que esteja errado.

devido ao fator de Boltzmann. Portanto esperamos um pico estreito com largura $k_B T$, iniciando em E_g .

A Fig.5.6 mostra o espectro de fotoluminescência do GaAs a 100K. O espectro foi obtido usando como excitação fótons de 1.96eV, emitidos por um laser de hélio-neônio. Pode-se observar que o comportamento do espectro é similar ao mencionado no parágrafo anterior. A largura da emissão é bem próxima de $k_B T$, como se poderia esperar. O fato de que o decaimento a altas energias é exponencial é confirmado pela região linear acima de 1.503 eV aparente no plot semi-logaritmico do inset. A taxa de decaimento é consistente com uma temperatura de portadores de 100K.

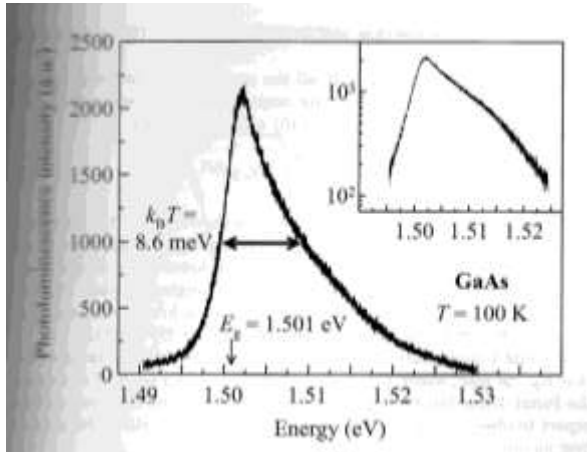


Fig.5.6 Intensity de fotoluminescência (unidades arbitrárias) vs energia (elétrons volt). Espectro de fotoluminescência do GaAs a 100K. A fonte de excitação foi um laser de hélio-neônio operando em 632.8nm. O inset mostra um plot semi-logarítmico dos mesmos dados.

5.3.3 Degeneração³ (alta densidade de portadores)

Em altas densidades de portadores o limite clássico não é mais válido. As energias de Fermi são positivas⁴ e é essencial usar a estatística de Fermi-Dirac para descrever as distribuições de elétrons e de buracos. Essa situação é chamada de **degeneração**.

No limite extremo $T=0$ todos os estados abaixo do nível de Fermi estão ocupados e os estados dele estão vazios. As energias de Fermi podem ser calculadas explicitamente (ex.5.10) e são dadas por:

$$E_F^{C,V} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} (3\pi^2 N_{e,h})^{3/2} \quad (\text{Eq.5.13})$$

A distribuição de portadores nesse limite é dada pela Fig.5.7. A recombinação entre elétron e buraco pode ocorrer entre quaisquer estados nos quais há um elétron no nível superior e um buraco no nível inferior. As recombinações são portanto possíveis para uma faixa de energia de fótons entre E_g e $E_g + E_F^c + E_F^v$. Nessa condição espera-se, portanto, observar um espectro largo, iniciando em E_g até um corte abrupto em $E_g + E_F^c + E_F^v$.

A Fig.5.8 mostra o espectro de emissão do composto semiconductor $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ no limite degenerado. Esse composto tem um gap direto de 0.81 eV e a temperatura da amostra foi mantida a 10K.

O espectro tomado a 24 ps cresce rapidamente a partir de E_g e depois mostra um platô até ~ 0.90 eV. O espectro cai então gradualmente em energias mais altas. O platô apresentado é

³ Tradução da palavra *degeneracy*. Diz-se que o semiconductor nessas condições é degenerado.

⁴ Encontram-se, portanto, dentro das bandas e não abaixo delas.

característico de portadores degenerados, enquanto a cauda a altas energias é uma indicação de que a temperatura efetiva dos portadores é maior que a temperatura da rede (T_L). Esse efeito é devido aos chamados “portadores quentes”⁵. Nesse caso a temperatura efetiva dos portadores é 180 K. A 250 ps a densidade de portadores é mais baixa devido ao fato de que um número significativo de elétrons e buracos recombinau, e os portadores esfriaram para a temperatura de 55 K. Em tempos ainda maiores o espectro continua a estreitar e a densidade de portadores decresce. Os portadores resfriam-se completamente até atingirem a temperatura da rede de 10 K. Eventualmente, a densidade de portadores cai a um ponto no qual as estatísticas clássicas tornam-se apropriadas, e a emissão ocorre apenas em energias próximas de E_g .

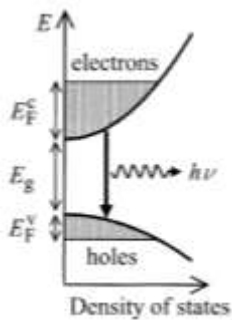


Fig.5.7 Ocupação das bandas de valência e condução no limite degenerado em $T=0K$. Os elétrons e os buracos tem energias distintas E_F^c e E_F^v respectivamente, as quais são determinadas pelos números de portadores injetados nas bandas. As bandas de valência e condução são preenchidas até as respectivas energias de Fermi.

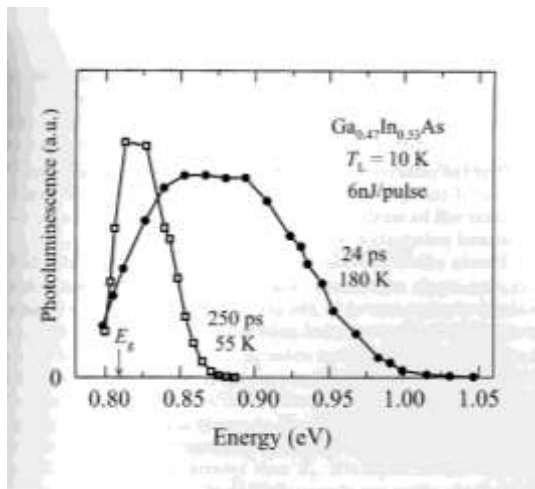


Fig.5.8 Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo de um composto semiconductor III-V, $Ga_{0.47}In_{0.53}As$, para uma temperatura de rede de 10K. A amostra foi excitada com pulsos de laser de comprimento de onda 610 nm com energia de 6 nJ e duração de 8 ps. Isso gerou uma densidade de portadores inicial de $2 \times 10^{24} m^{-3}$. Os espectros são mostrados para tempos de espera de 24 ps e 250 ps. A temperatura efetiva dos portadores para os dois tempos de espera foi indicada.

Temperaturas efetivas de portadores maiores que T_L são possíveis em fotoluminescência resolvida no tempo por que os portadores não estão em completo equilíbrio com a rede. Os portadores estão “quentes” no mesmo sentido que a água fervente que acaba de ser colocada estará mais quente que uma xícara na qual foi colocada. As temperaturas são diferentes no início mas gradualmente convergem à medida que o calor vai fluindo da água para a xícara. No caso que estamos considerando os elétrons foto-gerados ocupam inicialmente níveis altos nas bandas. Isso dá a eles uma quantidade de energia cinética, a qual implica que suas temperaturas iniciais são muito altas, já que temperatura pode ser encarada como uma medida da distribuição dos portadores pelos estados de energia do sistema. A temperatura decresce rapidamente à medida que energia flui dos portadores para a rede através da emissão de fônons. O resfriamento na direção de T_L é portanto determinado pelas interações elétron-fônon no material.

5.4 Eletroluminescência (falta complementar a tradução – vide texto do Fox)

⁵ O termo em inglês é “hot carriers”.