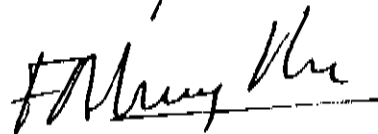


LUMINESCENCIA E PROPRIEDADES OTICAS E VIBRACIONAIS EM
CARBETOS DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO NAO ESTEQUIOMETRICO
DEPOSITADOS POR DESCARGA LUMINESCENTE

CLÁUDIO SÉRGIO SARTORI

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno Cláudio Sérgio Sartori em 8/8/90 e aprovada pela comissão julgadora. Campinas 31/8/90



Orientador: Fernando Alvarez

Tese apresentada no Instituto de Física
Gleb Watagnin, UNICAMP, para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Agosto de 1990

Os materiais amorfos são bem conhecidos desde ha muito tempo, tendo como melhor exemplo o vidro. Somente recentemente, o estudo de suas propriedades e suas aplicações na microeletrônica tem crescido dramaticamente. Isto é consequência do sucesso obtido por Spear e LeComber⁽¹⁾ no controle das propriedades elétricas do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) pela incorporação de átomos de fósforo e boro tetraedricamente ligados. Este sucesso encorajou as pesquisas em outros semicondutores amorfos, tais como o carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-Si_{1-x}C_x:H). Algumas de suas propriedades, como seu "gap" de energia variável, a possibilidade de dopagem e sua resistência mecânica fazem dele um material promissor para uma variedade de aplicações. Uma das possíveis aplicações são os diodos emissores de luz (LED) por injeção de portadores. A relativa baixa luminosidade desses dispositivos permanece não resolvida e as atenções estão voltadas á compreensão das causas dos processos radiativos (e não radiativos) da recombinação de portadores.

Experimentos de fotoluminescência em semicondutores cristalinos e amorfos têm demonstrado ser um boa técnica para elucidar a origem dos fenômenos radiativos. Neste trabalho, nós aplicamos esta técnica para o estudo do a-Si_{1-x}C_x:H com "gaps" variando entre 2.0 a 2.8eV, aproximadamente. Também foram feitos estudos de suas propriedades vibracionais e uma correlação entre as ligações formadas no material e a eficiência de luminescência foi encontrada. Os resultados experimentais foram adaptados a modelos sobre a origem dos centros de luminescência e as conclusões sobre isso foram discutidas. Os resultados de outros pesquisadores foram confirmados e foi encontrado um aumento linear da energia do pico e largura da banda de emissão em função do "gap" ótico. As variações do coeficiente de absorção em função dos átomos de carbono incorporados na rede também são discutidas.

Abstract:

The amorphous materials are well known since long time ago and perhaps, the glasses are the best examples. Only recently, however, the study of their properties as well as their applications to microelectronics have been dramatically increased. This is mainly a consequence of the success obtained by Spear and LeComber⁽¹⁾ in controlling the electric properties of hydrogenated amorphous silicon ($a\text{-Si:H}$) by the incorporation of boron and phosphorous atoms tetrahedrally bonded. This success encouraged the research in other amorphous semiconductors.

Among them, hydrogenated amorphous silicon carbide ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$) is an interesting material. Its unique properties, such as tunable band gap, doping sensitivity and mechanical hardness makes this material promissory for a variety of applications. One of the possible applications are the light emission injection diodes. However, the relative low brightness of these devices remains unresolved and attempts are currently oriented to understand the radiative (and non-radiative) causes of the carriers recombination.

In the past, photoluminescence experiments in crystalline and amorphous semiconductors demonstrated to be a good tool to elucidate the origin of the radiative phenomena. In this work we applied this technique to the study of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ having gaps running approximately from 2.0eV to 2.8eV. Also complementary studies of the material vibrational properties were performed and a correlation between the material structure and luminescence efficiency was found. The experimental results were tested against the current models and conclusions about the origin of the luminescence band width discussed. We confirm the results of other researchers and a linear increasing of both, emission peak position and band width as a function of the band gap was found. Also, the influence of the carbon atoms inclusions into the network is discussed in relation with the variation of the absorption coefficient and luminescence efficiency.

Agradecimentos :

Gostaria de agradecer às pessoas que contribuíram para esse trabalho:

Ao professor Fernando Alvarez, pela amizade e orientação.

Aos colegas Maurício e Humberto pelas inúmeras discussões teóricas e auxílio nas medidas.

Ao professor Koropecski, pela discussão física e ajuda em programação e ao professor Angel Vilche pelo auxílio em programação.

Aos professores Ivan Chambouleyron, Paulo V. Santos, Fernando Castro e Francisco C. Marques.

Ao professor Cisneros pela discussão das constantes óticas.

Aos técnicos Carlos Piacenti e Isabel.

Aos colegas Fábio, Carlos e Ricardo.

À Márcia e a Suzelein pelos serviços datilográficos.

Aos amigos Edjar e Zé Roberto pela ajuda em momentos difíceis.

Aos meus pais.

Ao órgão CNPQ e a Unicamp pelo suporte financeiro.

A todos enfim, um muito obrigado.

INDICE:

I - Introdução.

II - Introdução Teórica.

A1) - Densidade de estados nos materiais amorfos.

A2) - Coeficiente de absorção e método de Tauc para definição do "gap" ótico nos semicondutores amorfos.

A3) - Espectro de absorção na região do infravermelho.

A4) - Estrutura formada.

B) - Fotoluminescência.

III - Detalhes Experimentais .

C) - Fabricação das amostras.

D) - Medidas de espectros de transmissão.

E) - Medidas de fotoluminescência.

IV - Resultados experimentais e discussão.

F) - Espectros de transmissão ultra violeta visível infravermelho próximo.

G) - Espectros de transmissão no infravermelho.

H) - Fotoluminescência.

VD - Conclusões.

VI) - Referências.

VI) - Apêndices:

Apêndice I - Método para determinação das constantes óticas na faixa do UV-Vis-IVP.

Apêndice II - Programas utilizados para caracterização.

Apêndice III - Medidas da Função transferência do sistema de medição.

I - Introdução:

A descoberta em (1974), por Spear e LeComber⁽¹⁾ que pequenas quantidades de boro e fósforo mudam a condutividade do silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$), deu origem a numerosos estudos em semicondutores amorfos elementares e suas ligas.

O carbeto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$) pelas suas propriedades óticas e elétricas interessantes, tais como eletroluminescência, catodoluminescência^(2,3) e possuir banda proibida relativamente grande, tem sido utilizado em diversos dispositivos eletrônicos como células solares⁽⁴⁾ e diodos emissores de luz (LED). Esta última aplicação está limitada pela baixa intensidade luminosa, que é atribuída a uma baixa injeção de elétrons e buracos⁽⁵⁾. Resulta também, muito importante o conhecimento dos mecanismos de recombinação, radiativos e não radiativos. A fotoluminescência (PL) é uma técnica valiosa para este objetivo e portanto foi aplicada ao estudo de diversas amostras com bandas proibidas diferentes (2 - 3 eV) de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$. Estes experimentos mostraram que a largura de banda da emissão de PL, a posição do pico e a área integrada da radiação estão relacionadas com o conteúdo de carbono (x) e o gap ótico.

Estudos dos espectros infravermelhos foram usados para determinar possíveis mudanças na estrutura e sua relação com a eficiência de emissão luminescente para diversos conteúdos de carbono.

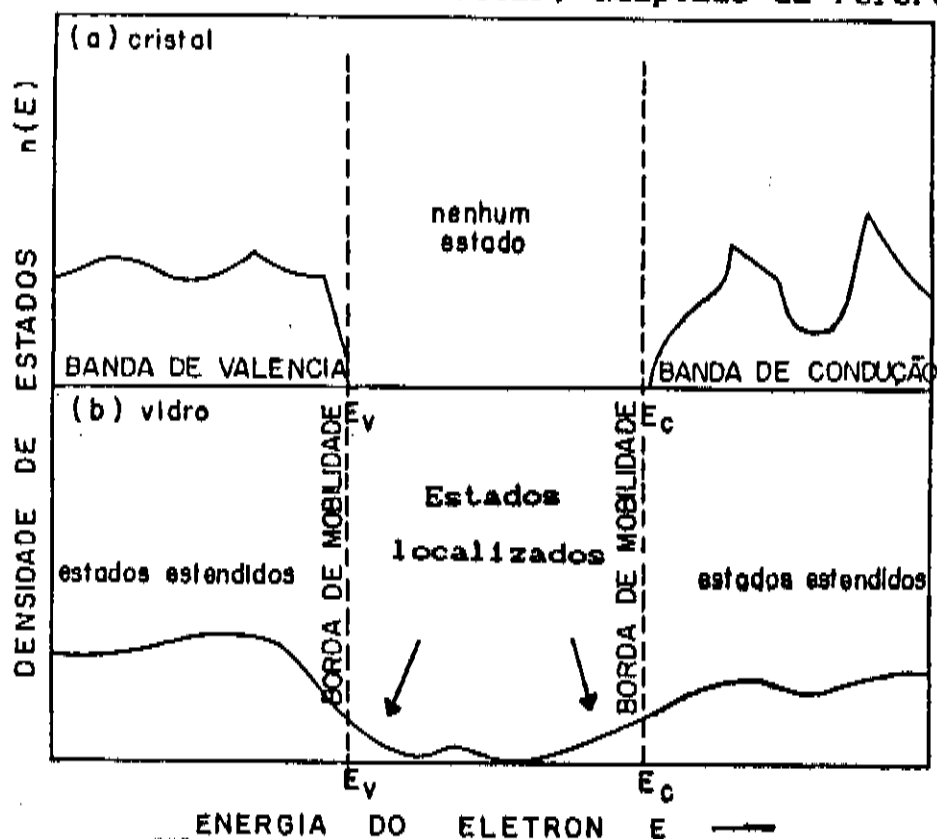
Finalmente, nossos resultados foram discutidos em comparação com modelos propostos previamente por outros pesquisadores visando explicar as origens da luminescência em $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$.

II - Introdução Teórica:

A1) - Densidade de Estados nos materiais amorfos.

Diferentemente dos semicondutores cristalinos, onde a densidade de estados eletrônicos (DOS) é considerada nula dentro do *gap*, os materiais amorfos apresentam uma distribuição contínua na DOS. Na Fig. I b) podemos observar o modelo de distribuição de estados eletrônicos para semicondutores amorfos proposto por Cohen, Fritzsche e Ovshinsky⁽⁶⁾.

Fig. I - Densidade de estados de um semiconductor cristalino (a) e amorfo(b), adaptado da referência (6).



Este modelo supõe uma existência de estados dentro do *gap* do material, que têm sua origem em defeitos (ligações pendentes: *dangling bonds*) e o prolongamento das caudas das bandas de valência e condução em distorções angulares entre os átomos. A Fig. I a) está indicado com o objetivo de ilustrar, a densidade de estados em um material cristalino. As diferenças são óbvias e as descontinuidades na derivada são características das

singularidades de Van Hove,⁽¹⁹⁾ que é bem conhecido. Então, embora exista diferenças entre a DOS de materiais cristalinos e amorfos, duas distribuições, com as mesmas tendências (picos e vales) são evidenciadas. Resumindo, podemos dizer que a densidade de estados de um semicondutor amorfo possui:

- Ausência de picos agudos.
- Existência de estados estendidos nas bandas.
- Estados localizados no gap separados por estados estendidos pelas bordas de mobilidade e em forma de caudas.
- Estados profundos no gap devido a ligações pendentes (*dangling bonds*).

Na sequência, analisaremos a densidade de estados juntamente com o coeficiente de absorção de um semicondutor.

A2) - Coeficiente de absorção e método de Tauc para definição do "gap" ótico nos semicondutores amorfos.

O coeficiente de absorção é definido pelo decaimento exponencial da intensidade da luz, conforme esta penetra no meio:

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dh} \quad (1)$$

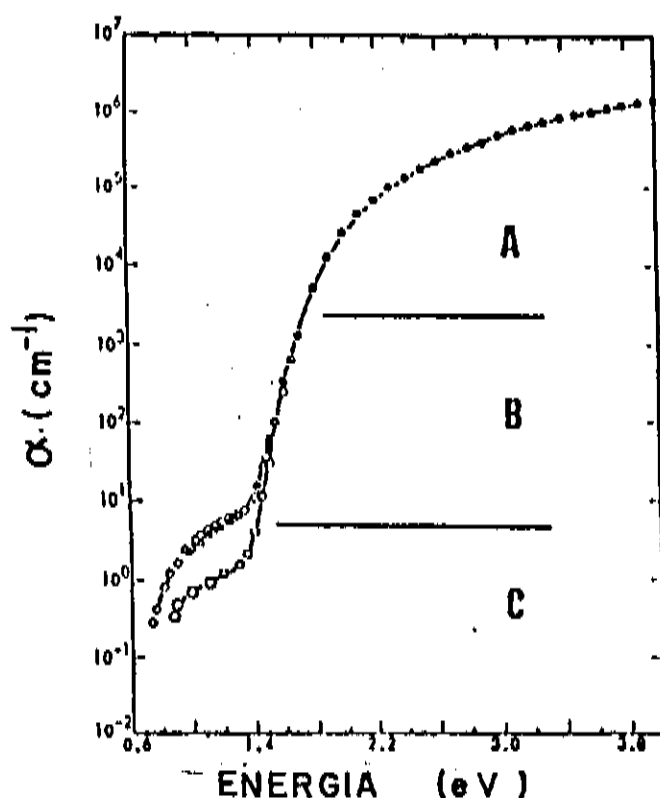
Aqui, h é a profundidade de penetração da luz no meio e I a intensidade que é proporcional ao quadrado da amplitude de onda. Para uma onda incidente normal à superfície do semicondutor, a derivada em relação a profundidade acaba por fornecer:

$$\alpha = 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda = \omega \epsilon_2/nc \quad (2), \text{ onde } \lambda \text{ é}$$

o comprimento de onda da luz no vácuo. As grandezas α, k e ϵ_2 estão relacionadas com a absorção de luz no semicondutor.

A Fig.II ilustra o coeficiente de absorção do silício amorfo hidrogenado crescido por descarga luminescente.

Fig.II - Coeficiente de absorção α em função da energia incidente para duas amostras de a-Si:H crescidas por descarga luminescente⁽⁷⁾.



Nesta curva de absorção, cada região (A, B, C) deve-se a um tipo de transição:

- Região A: Transição entre estados estendidos da banda de valência (BV) e banda de condução (BC).

- Região B: Transição da banda de valência para as caudas da banda de condução ou da cauda da banda de valência para a banda de condução.

- Região C: Transição entre estados das bandas e estados profundos no Gap. As diferenças nesta região das curvas da figura é devido a diferentes condições de preparação e dopagem.

A definição de *gap* ótico nos materiais amorfos é uma tarefa complicada. A ausência de uma borda de absorção bem definida é um sério inconveniente em sua definição. Geralmente é adotado o método de Tauc⁽⁸⁾ que discutiremos em seguida e que envolve a região A da figura II.

Como nos semicondutores amorfos somente a energia de transição se conserva, Tauc usa a aproximação das transições diretas para chegar a :

$$\epsilon_2(\omega) = \text{cte.} \gamma \cdot |P_{vc}|^2 \int dE g_c(E) g_v(\hbar\omega - E) \quad (3)$$

Aqui, ϵ_2 é a parte imaginária da constante dielétrica e:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (4)$$

P_{vc} é o elemento de matriz de transição ótica, que o autor assume constante em energia. Tauc também assume que o perfil da densidade de estados é parabólica sobre a BV e a BC ,resultando:

$$\epsilon_2(\omega) = \gamma(E - E_0)^{1/2} \quad (5)$$

Aqui E_0 é chamado *gap* ótico.

Para se calcular experimentalmente o valor do coeficiente de absorção, utiliza-se a curva de transmitância ótica na região do visível do espectro e o tratamento dos dados estão no Apêndice I. Na sequência, daremos uma revisão das principais idéias utilizadas em nossos cálculos.

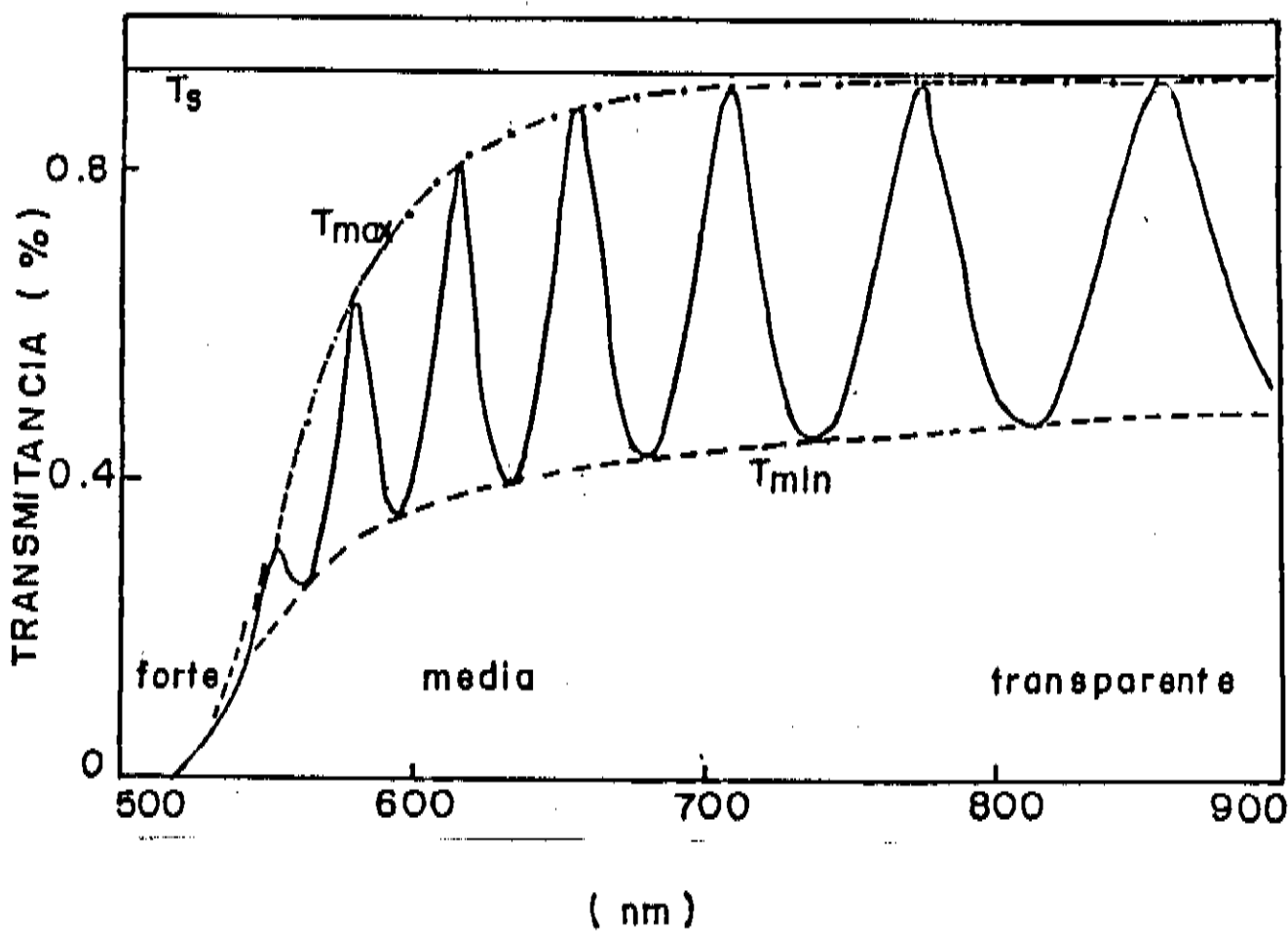
O espectro de transmissão obtido do espectrofotômetro para o silício amorfo hidrogenado, têm em geral a forma da Fig. III e as diferentes regiões são:

Transparente (a), fraca e média absorção (b) e de forte absorção (c). As curvas que contém os valores de máximo e mínimo de interferência são denotadas por $T_{\max}(\lambda)$ e $T_{\min}(\lambda)$, respectivamente. Os máximos e mínimos de interferência ocorrem em:

$$m = 2nd/\lambda \quad (6)$$

m é a ordem de interferência : um seminteiro para

Fig.III - Espectro de transmissão para o a-Si:H. A curva T_s é a transmitância do substrato.



interferências destrutivas e um inteiro para interferências construtivas.

O índice de refração depende dos valores das curvas $T_{max}(\lambda)$ e $T_{min}(\lambda)$ e é dado por:

$$n(\lambda) = [M + (M^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (7); \text{ onde:}$$

$$M = \begin{cases} 2n_s/T_{min}(\lambda) - (n_s^2 + 1)/2 & \text{se } n > n_s \\ 2n_s^2/T_{max}(\lambda) - (n_s^2 + 1)/2 & \text{se } n < n_s \end{cases} \quad (8)$$

Aqui, os valores de $T_{min}(\lambda)$ e $T_{max}(\lambda)$ são tomados

para valores de m (ordem de interferência) consecutivos. Esta equação é utilizada na região em que ocorrem interferência construtiva (máximo de transmissão ótica) e destrutiva (mínimos).

A espessura também pode ser calculada nesta região, conhecendo os valores do índice de refração em dois máximos ou mínimos adjacentes:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / [2(n(\lambda_2) - n(\lambda_1))] \quad (9)$$

Também pode ser estimada através da expressão (10), trocando-se m por $m_l + 1/2$, com $l=0,1,2,\dots$ e fazendo uma regressão linear através da equação⁽⁹⁾:

$$m_l = d(2n_l/\lambda_l) - l/2 \quad (10)$$

Uma vez conhecendo l valores experimentais, determina-se o coeficiente angular desta equação (d) e portanto a espessura.

Na região de fraca e média absorção, o índice de refração é dado por:

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (11)$$

$$N = \frac{2n_s (T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)) + (n_s + 1)/2}{T_{\max}(\lambda) + T_{\min}(\lambda)} \quad (12)$$

Na região de forte absorção, o índice de refração não pode ser calculado diretamente do espectro, pois o coeficiente de extinção (k) é significativo. Extrapolam-se os pontos anteriores por uma curva suave, dada pela equação do tipo^(9,10):

$$n(\lambda) = n_\infty + n_1/\lambda^2 \quad (13)$$

Aqui, n_∞ denomina-se índice de refração estático.

A transmissão é uma função complexa que depende de λ, d, n_s, n e d e pode ser expressa exatamente⁽¹¹⁾ por:

$$T = AX/(BX^2 + CX + D) \quad (14)$$

$$X = e^{\alpha d} \quad (15)$$

Os parâmetros A,B,C e D são funções de α, λ, d, n_e e n_o e estão indicados no Apêndice I. Por meio de um processo iterativo computacional (Apêndice II), que consiste em supor inicialmente $\alpha=0$ e calcular para esse valor os coeficientes A,B,C, e D da expressão (14). Em seguida, calcula-se α através da expressão:

$$\alpha(\lambda) = d^{-1} \ln \left[\frac{(C-A/T(\lambda)) + [(C-A/T(\lambda))^2 - 4BD]^{1/2}}{2B} \right] \quad (16)$$

Calcula-se os valores dos coeficientes em (16) e repete-se o processo cerca de quatro iterações sucessivas, convergindo rapidamente para o valor $\alpha(\lambda)$.

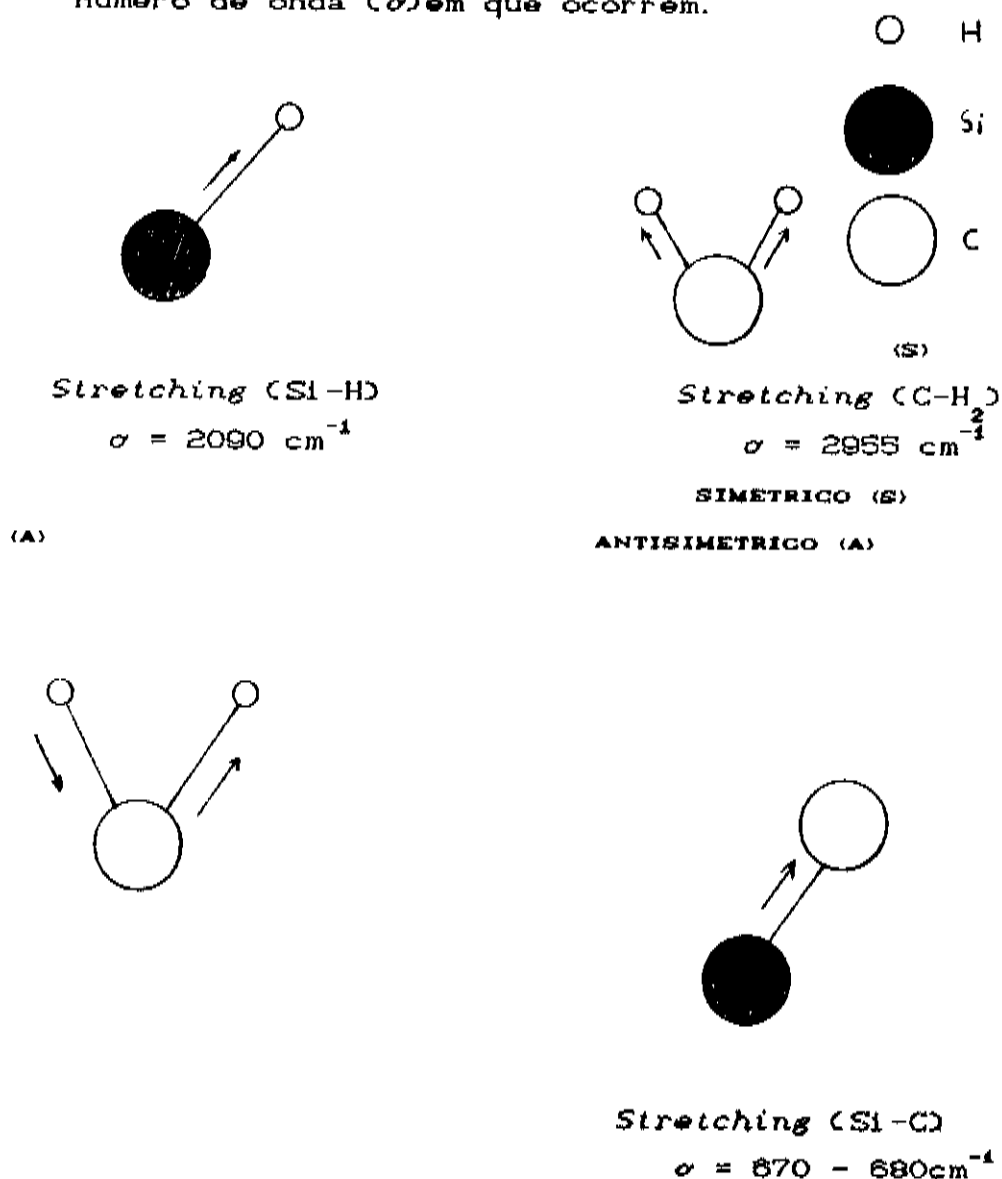
Finalmente, a parte C da figura II corresponde principalmente a absorção devido a defeitos dentro do *gap*. Como se observa na figura, os valores de α são relativamente pequenos e portanto está fora dos limites de nossos instrumentos com o qual se obteve o espectro da figura III. A zona intermediária de absorção da figura II (zona B) é normalmente observado um comportamento exponencial e geralmente associado com a convolução das caudas das bandas de valência e condução.

A3) - Espectro de absorção na região do infravermelho :

Os primeiros trabalhos em análise de espectros de vibrações para o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ começaram em 1978, com Catherine e Turban⁽¹²⁾. Eles identificaram a existência de ligações Si-C, Si-H e C-H e estimaram a quantidade de hidrogênio na estrutura considerando que este é um elemento importante na formação da liga.

No espectro de transmissão na faixa infravermelho do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ surgem regiões, denominadas bandas de absorção que ocorrem devido a vibrações localizadas existentes nas moléculas que formam a rede do material. A interpretação destes modos vibracionais conjuntamente com suas localizações varia para os vários trabalhos existentes e foram essencialmente identificados por Cardona et al.⁽¹⁹⁾. Os mais importantes modos e suas localizações estão indicados na figura IV.

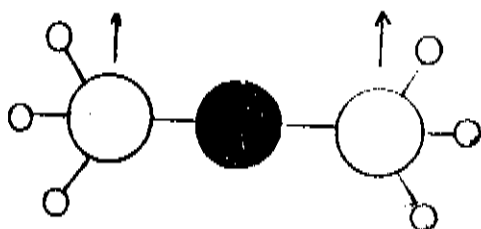
Fig. IV - Modos vibracionais para o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ e número de onda (σ) em que ocorrem.



Wagging (Si-CH₃)

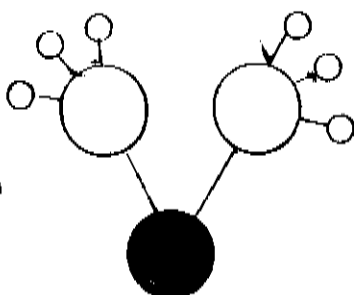
$$\sigma = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$780 \text{ cm}^{-1}$$



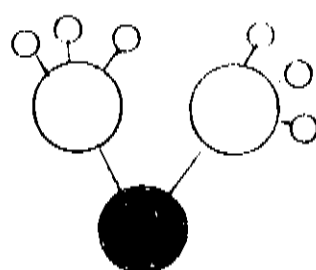
Bending (Si-CH₃)

$$\sigma = 1250 \text{ cm}^{-1}$$



Rocking (Si-CH₃)

$$\sigma = 780 \text{ cm}^{-1}$$



Tawada et al.⁽¹⁴⁾ notaram que para amostras crescidas com etileno, ocorrem picos de absorção em 2910, 2890, 2870 e 2040 cm⁻¹; já para as crescidas com metano ocorrem somente dois picos (2940 e 2890 cm⁻¹). Um forte pico ocorre em 780 cm⁻¹, relacionado com os modos *rocking* ou *wagging* de Si-CH₃ (Wieder⁽¹⁵⁾). A banda de absorção nesta região está mesclada com várias outras, dificultando medidas mais detalhadas nesta parte do espectro. Alguns autores⁽¹⁵⁾ atribuem a banda em 780 cm⁻¹ ao modo *stretching* do enlace Si-C.

Na banda em torno de 2090 cm⁻¹, ocorrem radicais do tipo SiHR₁R₂R₃, onde R₁, R₂ e R₃ são compostos de CH, C, Si ou H. Conforme o tipo de radical ligado ao Si-H, ocorrem mudanças no valor da frequência do pico de absorção para diferentes valores da composição x. Estas mudanças na frequência estão associadas com mudanças nas distâncias interatômicas do Si-H. Tais mudanças resultam de modificações na distribuição eletrônica do átomo de Si. Esta distribuição é afetada pelos diferentes átomos ou grupos R_i ligados ao Si: quando a eletronegatividade das espécies R_i aumenta, o caráter s do orbital eletrônico na direção da ligação Si-H aumenta, diminuindo a distância Si-H. Isto faz com que aumente a constante de força efetiva e a frequência de vibração (Lucovsky et al.⁽¹⁶⁾).

Portanto, ocorrem mudanças nas posições dos picos para as diversas vibrações, pois as amostras possuem diferentes valores de x.

O número de ligações que correspondem ao modo *stretching* Si-H pode ser determinado pela relação proposta por Brodsky et al.⁽¹⁷⁾:

$$N_{\text{Si-H}} = A \int_{\text{banda Si-H}} \alpha(\sigma) / \sigma \, d\sigma \quad (17)$$

A constante A depende de maneira complexa do valor de x. Alguns trabalhos indicam que seu valor (Medido a partir de reações nucleares com o hidrogênio) vale aproximadamente (Morimoto et al.⁽¹⁸⁾):

$$A = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$$

Apenas para termos uma visão quantitativa, este resultado será utilizado posteriormente.

O índice de refração, coeficiente de absorção e espessura são calculados da mesma maneira descrita anteriormente ressaltando-se que o índice de refração do substrato de c-Si é 3.43.

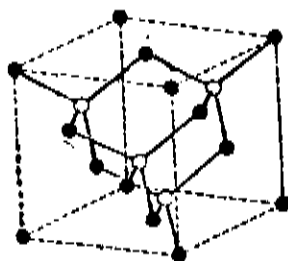
A4) - Estrutura formada:

Nos materiais amorfos se encontram defeitos estruturais como ligações pendentes (*dangling bonds*), *voids*, *clusters* e variações nas distâncias e nos ângulos de ligações dos átomos que formam o material. Porém, a ordem de curto alcance é obedecida, ou seja, localmente a estrutura do material amorfo é semelhante ao cristalino⁽¹⁹⁾. Isto é constatado, por exemplo, utilizando raios X⁽²⁰⁾.

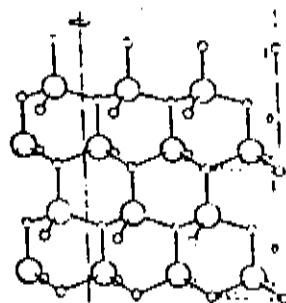
O carbeto de silício cristalino estequiométrico possui estrutura do tipo wurtzita (uma rede fcc de Si e outra de C deslocadas uma com respeito a outra por 1/4 da diagonal do cubo). Há quatro moléculas de SiC para cada célula unitária. Quando o material é aquecido acima de 1300K, a estrutura cúbica passa a forma hexagonal. A figura V ilustra as possíveis estruturas.

Fig. V - Estruturas possíveis para o c-SiC: A) Wurtzita e B) Hexagonal. ⁽²¹⁾

A)



B)

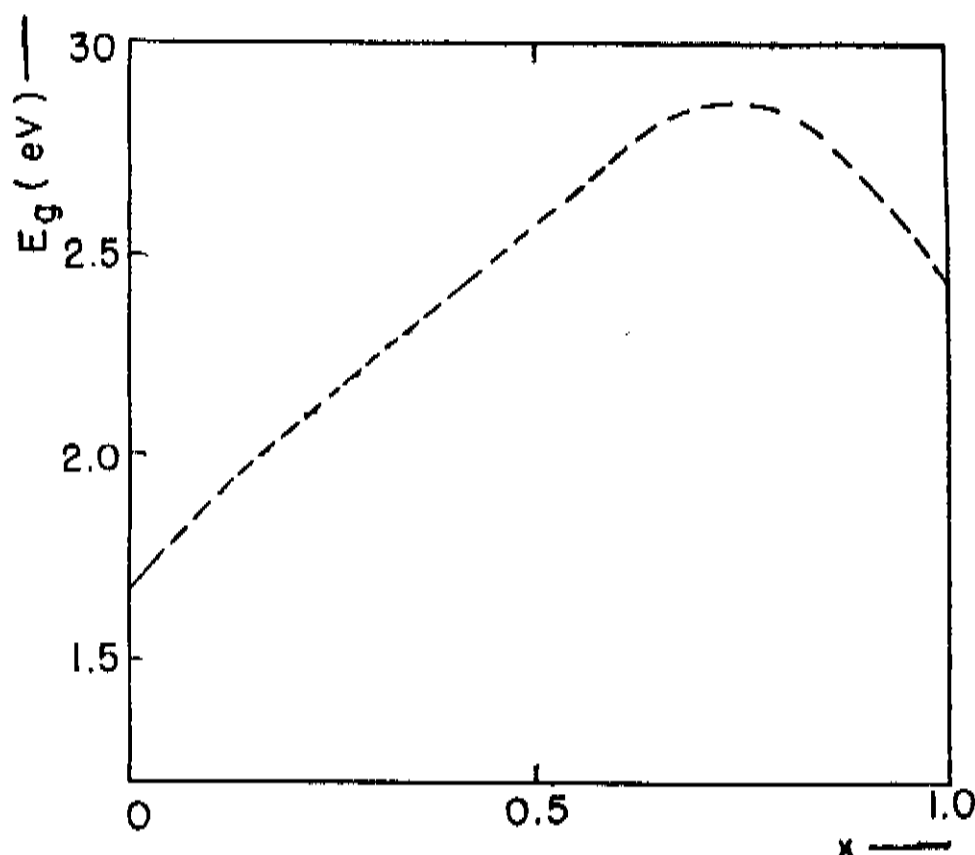


Para o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}_x$, Tafto e Kampas⁽²²⁾ analisaram por difração de elétrons um filme de composição $x=0.32$ e propuseram dois modelos adequados aos seus resultados. Um modelo consistindo de duas fases ocorrendo uma ordenação química aproximadamente estequiométrica de $a\text{-SiC}$ envolvida por uma rede de $a\text{-Si:H}$. Outro modelo sugere a formação de redes tetraédricas na qual cada átomo de carbono se ligam a quatro átomos de silício.

É útil relacionar o parâmetro de composição x com o gap ótico. Isso permitirá obter uma correlação para explicar a variação da emissão de luminescência com a quantidade de carbono. Vários pesquisadores estudaram o comportamento do gap ótico com a concentração de carbono. Anderson e Spear obtiveram a curva de gap ótico em função de x com os valores de x calculados através da técnica de microsonda eletrônica⁽²³⁾.

A figura VI ilustra a variação do gap ótico com x . Notamos que, para grandes conteúdos de carbono ($x>0.6$) o gap ótico começa a diminuir. Análises da estrutura do material com $x>0.6$ mostram que este fenômeno é explicado pela formação de estrutura grafiticas, cujo gap está compreendido entre 2.3 a 2.5eV.

Fig. VI - Gap ótico versus x para o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.
(Referência (24)).



É importante salientar que, como veremos mais adiante, estudamos amostras com $x < 0.7$ e, portanto, compreende a região em que não se espera um encurtamento do gap. Ainda mais, este tipo de curva não é universal, pois depende das condições de preparação.

B) - Fotoluminescência.

O processo de emissão de radiação eletromagnética de um semiconductor quando é excitado com radiação de energia maior que a emitida se conhece como fotoluminescência. Este fenômeno é muito importante para o estudo de transições radiativas de semicondutores e permite obter informações das impurezas

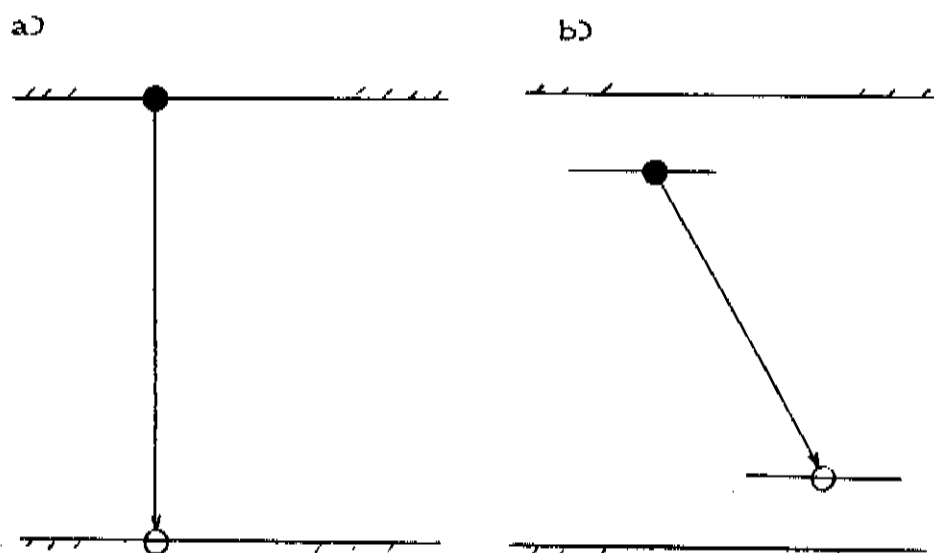
envolvidas no processo de recombinação, caudas das bandas de condução e de valência, interação elétron fônon, difusão de portadores e grau de localização e desordem no caso de materiais amorfos. Embora mais difícil de obter experimentalmente, a eficiência de recombinação radiativa é uma informação importante a extrair dos experimentos de luminescência em geral. Esta última magnitude está relacionada com a densidade de centros não radiativos presentes no material e com a densidade de defeitos (estados no *gap*, no caso de materiais amorfos). O processo de mudança de frequência de emissão em relação a incidente é consequência das transições eletrônicas de estados que combinam excitações eletrônicas com excitações na rede. Este fenômeno é incoerente no sentido que não deve verificar nenhuma condição cinemática de conservação (isto é, conservação do momento do fóton incidente e o emitido). A conservação destas quantidades é característica do espalhamento Raman (*Scattering* inelástico com fônons) e Rayleigh (*Scattering* elástico) da radiação incidente. Em geral estes últimos fenômenos ocorrem através de estados virtuais. Na luminescência, os estados reais excitados se mantêm por um tempo τ (vida média), e finalmente emitem radiação com uma probabilidade proporcional a $1/\tau$ e a energia emitida diminui com uma lei exponencial $e^{-t/\tau}$. Estes tempos podem variar até ns (10^{-9} s), dependendo do material estudado. Os tempos característicos do espalhamento, por outro lado, variam entre ps e fs.

Muitos dos conceitos de luminescência foram originalmente desenvolvidos para semicondutores cristalinos e serão brevemente discutidos e adotados ao caso de materiais amorfos.

Começamos por ilustrar o processo de emissão radiativa de um semicondutor cristalino. A figura I a) representa um diagrama esquemático de bandas de um semicondutor cristalino e a figura I b) também a de um material cristalino porém com a inclusão de impurezas localizadas perto das bordas das bandas. No caso a), os pontos pretos representam elétrons que foram

excitados com radiação de energia maior que o *gap* e logo depois ocorre um período de termalização (similar para todos os semicondutores, da ordem de pico segundos) via fônons até os elétrons atingirem o mínimo da banda de condução. O mesmo se aplica a buracos; estes são indicados por círculos vazios.

Fig. I - Diagrama esquemático de um semiconductor cristalino: a) intrínseco, b) com impurezas.



Depois de ter atingido o fundo das bandas, os elétrons (buracos) têm alta probabilidade de se recombinar com buracos presentes no topo da banda de valência. Se ocorre este fenômeno, emite-se um fóton de energia igual ao *gap* do material e esta transição é conhecida como luminescência intrínseca. Se o material contém impurezas, os elétrons e buracos presentes nos níveis *subgap* podem dar origem a transições luminescentes (Fig. I b)).

Nos materiais cristalinos, estas emissões apresentam bandas agudas, com alargamentos devido a interações elétron-fônon, distribuições de pares elétron-buraco, e, no caso de bandas de impurezas, um alargamento inomogêneo devido a desordem. Mas, em geral, diminuindo a temperatura, as emissões são agudas e estruturadas, característica da periodicidade dos cristais e da simetria da rede.

Nos materiais amorfos, a luminescência não apresenta em geral estrutura. Quando uma estrutura está presente, esta é em geral, devido a impurezas e defeitos, mas a banda continua larga devido a desordem. Esta última se manifesta pelo aparecimento de uma larga banda de luminescência, ainda a baixas temperaturas.

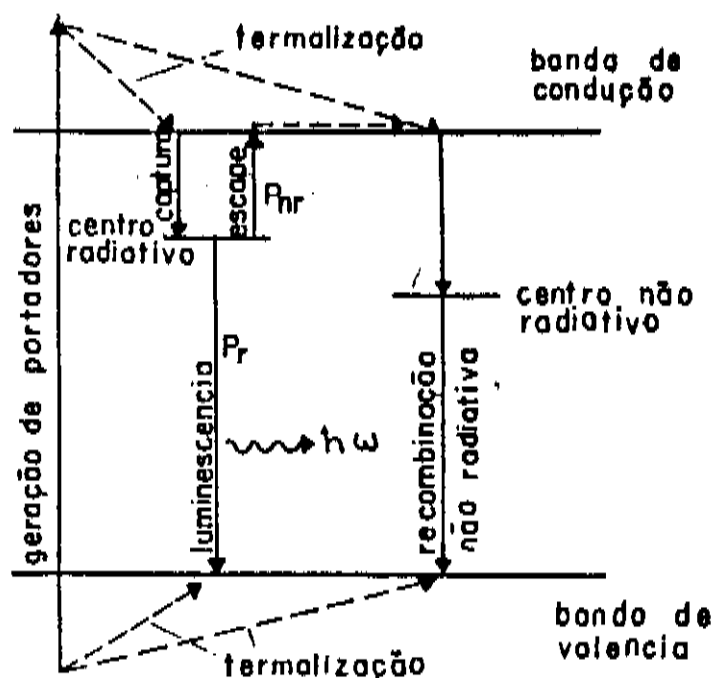
Na introdução teórica foi discutido o conceito de caudas da densidade de estados nas bordas das bandas e estados no *gap*. Estes estados têm uma importância muito grande na análise dos resultados de PL dos materiais amorfos e, nesse sentido, a PL é um fenômeno importante para seu estudo. Embora a PL não permita obter dados quantitativos da densidade de estados no *gap*, esta é uma técnica muito usada para estudar a qualidade do material amorfo. Também a presença da desordem é evidenciada pela PL e, portanto, muito utilizada para sua análise. Em nosso trabalho experimental de luminescência, discutiremos este ponto mais detalhadamente.

Mencionaremos a seguir que os fônons são responsáveis em parte pelo alargamento das bandas de emissão na PL. A agitação térmica dos elétrons, que podem ser considerados como um gás dentro do material, aumenta a probabilidade de ocupação dos estados com maiores energias e a possibilidade de recombinação via estados não radiativos com criação de fônons. Este processo está indicado esquematicamente na Fig. II. Street⁽⁴⁴⁾ demonstrou que os processos não radiativos estão associados a ligações pendentes (*dangling bonds*). O aumento no número de *dangling bonds* provoca uma diminuição na eficiência da luminescência.

Para identificar as origens da largura da banda de emissão, têm-se proposto essencialmente dois modelos; o primeiro devido a Street⁽²⁵⁾ e o segundo a Boulitrop e Dunstan⁽²⁶⁾.

O primeiro autor sugere que a interação elétron fônon é responsável por grande parte da largura da emissão, entretanto, outros autores contestam esta interpretação e sugerem que a largura pode-se explicar sem a necessidade de apelar a esta interação e somente a desordem explicaria a largura de emissão de PL. Street⁽²⁵⁾ sugere que o baixo valor do coeficiente de absorção na energia de emissão de luminescência implica,

Fig. II - Diagrama indicando o processo de luminescência adotado da referência (25).



necessariamente, que a radiação incidente é absorvida a maiores energias e devido ao acoplamento elétron fônon a emissão se desloca a energias menores (*Stokes Shift*).

A seguir, discutiremos estes dois modelos para serem usados na análise dos dados experimentais.

Street⁽²⁵⁾ sugere que a interação elétron fônon e a desordem que ocorre no material amorfo contribuem para a largura da banda de luminescência. Pode-se então, escrever a largura da banda de PL (σ_L) em termos da soma de duas contribuições: uma que representa a desordem (σ_D) e outra que representa a interação elétron fônon (σ_{ph}) (assumindo a banda de PL como uma gaussiana):

$$\sigma_L^2 = \sigma_D^2 + \sigma_{ph}^2 \quad (18)$$

σ_{ph} se relaciona com a energia de distorção W (Tsang e Street⁽⁵⁰⁾) por:

$$\sigma_{ph}^2 = 2W \hbar\omega \quad (19)$$

Aqui, $\hbar\omega$ é a energia do fônon. Para o caso das ligas Si-C, Sussmann⁽²⁸⁾ sugere que σ_{ph} pode ser calculado por:

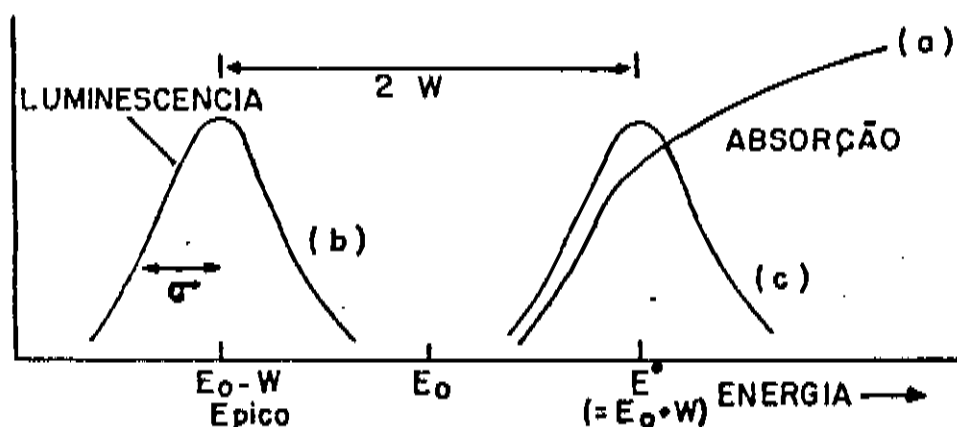
$$\sigma_{ph}^2 = 2\hbar\omega(E_o - E_L) \quad (20)$$

E_o é o gap ótico e E_L a energia que corresponde a máxima intensidade de luminescência (energia do pico de luminescência). A energia do fônon é calculada em função da concentração x ($x=[C]/([C]+[Si])$). Sabe-se que a máxima energia do fônon para o a-Si:H é 0.06eV e para o a-Si_{0.5}C_{0.5}:H domina o modo vibracional Si-C, cuja energia de vibração é 0.083eV. Então, supõe-se uma variação linear da energia do fônon com x da forma⁽²⁸⁾:

$$\hbar\omega = \begin{cases} 0.046x + 0.06 \text{ (eV)} & \text{se } x \leq 0.5 \\ 0.083 & \text{(eV) se } x > 0.5 \end{cases} \quad (21)$$

De acordo com Street, a diferença $E_o - E_L$ ocorre devido ao acoplamento elétron fônon. O dobro desta diferença é definido como Stokes Shift (2W). A Fig.III ilustra esta diferença, o coeficiente de absorção nos materiais amorfos e a banda de PL.

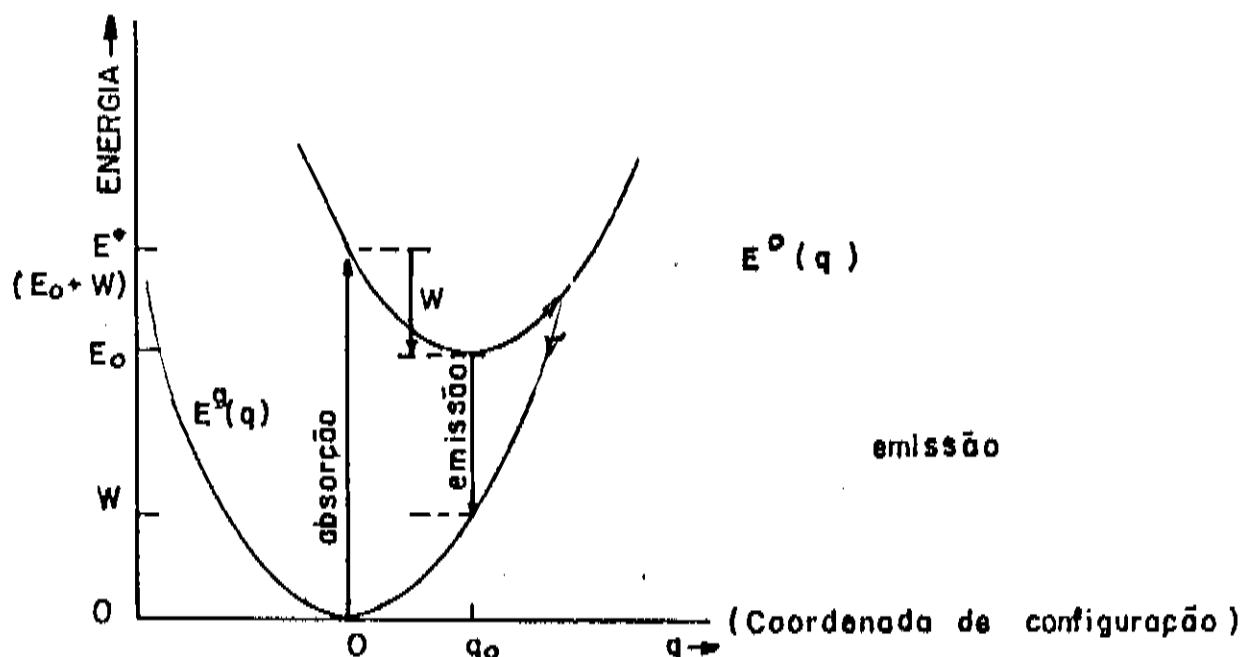
Fig. III - Coeficiente de absorção (a), banda de PL (b), curva de absorção teórica (c) (supondo baixas temperaturas e que a transição ótica envolve somente o primeiro nível vibracional) e Stokes Shift (2W) para o a-Si:H, adotado da referência (25).



A curva (c) é a absorção teórica, assumindo que, a baixa temperatura, somente o nível fundamental vibracional está ocupado.

O deslocamento em energia conhecido como *Stokes Shift* é melhor explicado através de um diagrama de configuração de coordenadas, indicado na Fig.IV. Aqui, $[q]$ indica o conjunto de coordenada que define o sistema e $V(q)$ o potencial que depende da configuração da rede. Adota-se um modelo semelhante ao de um potencial molecular diatômico, aproximando nas regiões de mínimo do potencial molecular por curvas de potencial do tipo oscilador harmônico (parábolas).

Fig. IV - Diagrama ilustrando excitação ótica e um sistema de forte interação elétron fônon.



Os potenciais da Fig.IV são:

$$E^g(q) = Aq^2 \quad (22)$$

$$E^o(q) = E^* + Aq^2 - Bq \quad (23)$$

A constante A está relacionada com a frequência

vibracional fundamental do modo (Ω_0) por:

$$A = M\Omega_0^2/2 \quad (24)$$

M é a massa do modo fundamental,. E^* é a energia de separação do estado fundamental para o primeiro estado excitado em $q=0$ e se a rede fosse rígida seria a energia de transição. B é uma constante que indica a força de acoplamento elétron fônon. Também supõe-se que a frequência Ω_0 seja idêntica para ambos os estados excitados e vibracionais. O mínimo do estado excitado ocorre para:

$$q=q_0=B/2A \quad (25)$$

Com energias:

$$E=E^*-W \quad (26)$$

$$W=B^2/4A \quad (27)$$

A probabilidade ótica de transição é dada pela combinação dos elementos de matrizes das funções de onda vibracionais e eletrônicas. A energia e o aspecto das transições são governadas pelo elemento de matriz vibracional.

A relação entre a energia do fóton emitido na transição radiativa e a perturbação na rede q é:

$$h\nu = E^* - E_0 = E^* - Bq \quad (28)$$

A figura IV ilustra também o processo não radiativo, (indicado por nr) que origina fônons de energias que satisfazem a equação (21). Os centros de recombinação não radiativos estão associados com as *dangling bonds* do material. Street⁽²⁵⁾ observou que, para o a-Si:H, quanto maior a concentração de hidrogênio (e portanto, menor número de *dangling bonds*) maior a eficiência de luminescência.

Como já foi dito acima, outro modelo usado tentando

explicar a luminescência no a-Si:H é o proposto por Boullitrop e Dunstan⁽²⁶⁾. A diferença entre a emissão e a absorção deve-se, de acordo com esses autores, simplesmente a termalização do estado excitado e posterior emissão. Para explicar a largura de emissão, estes autores assumem que ocorrem flutuações de potencial, ou seja, como consequência das imperfeições no material amorfo; seu *gap* não é bem definido como no caso do material cristalino: ocorrem vários mínimos de energia na região das bandas onde o *gap* médio é definido, de tal maneira que é possível definir uma probabilidade de se encontrar um *gap*. Esta probabilidade de se encontrar um *gap* é dada por:

$$P(E) = P_0 \exp(\beta(E_0 - E)) \quad (29)$$

Aqui, P_0 é uma constante de normalização, E_0 o *gap* ótico, E a energia de emissão e β um parâmetro de ajuste.

Se limitamos o número de mínimos a um certo valor N , que representa o número de centros não radiativos que envolvem um centro radiativo dentro de um volume esférico de raio crítico R_c , a probabilidade deste *gap* encontrado de energia E seja o menor possível para que ocorra uma transição radiativa de energia E :

$$P_m(E) = (1 - \exp(-\beta E))^N \quad (30)$$

Se fizermos o produto $P_m(E)P(E)$ verificamos que esta curva é aproximadamente simétrica e com largura aproximadamente:

$$\beta \approx 2/\Delta E \quad (31)$$

Aqui ΔE é a largura da banda de PL.

O produto $P_m(E)P(E)$ representa a probabilidade de haver uma transição radiativa, pois nesse modelo assume-se que os portadores armadilham-se na região de mínimo de potencial. Como o número de fótons gerados no processo de luminescência é proporcional aos portadores absorvidos, a intensidade de luminescência é proporcional ao coeficiente de absorção. Quando se

excita o material com energia E_{exc} dentro da faixa da região de Tauc, o coeficiente de absorção é escrito por:

$$\alpha(E) = \alpha_0 (E_{exc} - E)^2 / E_{exc} \quad (32)$$

Então, o espectro de emissão de PL pode ser dado por:

$$I(E) = I_0 e^{-\beta(E_{exc} - E)} (1 - e^{-\beta(E_{exc} - E)})^N (E_{exc} - E)^2 / E_{exc} \quad (33)$$

Como veremos na discussão, esta expressão concorda bem com os resultados experimentais, porém na região de baixas energias de emissão, a curva teórica de emissão excede a curva experimental, (30 a 40% superior) para as medidas feitas por Boullitrop e Dunstan.

III - Detalhes Experimentais.

C) - Fabricação das amostras.

Existem várias técnicas de deposição desenvolvidas para preparação de filmes finos amorfos semicondutores. As mais comuns são: Descarga Luminescente (*Glow Discharge*), Pulverização Catódica (*Sputtering*), Evaporação Térmica e Deposição por Vapores Químicos (C.V.D.).

Todos esses métodos foram aperfeiçoados visando produzir materiais com melhores qualidades, do ponto de vista de homogeneidades e em geral das propriedades eletroópticas.

Atualmente, estes processos são utilizados na indústria eletrônica na fabricação de dispositivos, camadas protetoras e camadas antirefletoras. Em geral, a qualidade dos materiais depende fortemente das condições de fabricação, tais como: tipo de substrato, temperatura, etc. Como exemplo, cita-se que o silício amorfo hidrogenado produzido por *Glow Discharge* possui propriedades de transporte superiores ao a-Si:H produzido por *Sputtering*.

Descreveremos a seguir a técnica utilizada para a fabricação dos materiais estudados neste trabalho e os parâmetros de crescimento mais importantes.

As amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ são fabricadas pelo processo de R.F. *Glow Discharge* (Descarga Luminescente)⁽²⁷⁾ e depositados na forma de filmes finos sobre substratos de silício policristalino comum (Polido) (Para estudos no infravermelho), vidro tipo Corning Glass(7059) (Fosco e Polido) (Para estudos de PL e transmissão no ultra violeta visível infravermelho próximo, respectivamente). Este processo consiste na decomposição e posterior deposição do silano (SiH_4) e metano (CH_4) produzida pela descarga de um gerador de radio frequência com potência máxima de 2KW e frequência de 13.6MHz. A montagem experimental é mostrada na Fig.I. Como falamos anteriormente, o material depositado por este método depende dos parâmetros de fabricação.

Foi achado, em concordância com outros pesquisadores, que a mistura gasosa é determinante no que se refere ao *gap* e propriedades do material. Portanto, o fluxo de metano ($z = [\text{CH}_4] / ([\text{CH}_4] + [\text{SiH}_4])$) e a potência de rádio frequência enviada ao plasma foram variados para se obter mudanças no *gap* do material das diferentes amostras.

A temperatura do substrato e a pressão da câmara permaneceram aproximadamente constantes para todas as amostras fabricadas. As amostras fabricadas para serem estudadas neste trabalho estão indicadas na tabela I, onde indicamos os parâmetros mais importantes usados durante a deposição.

Fig. I - Montagem do R.F. Glow Discharge .

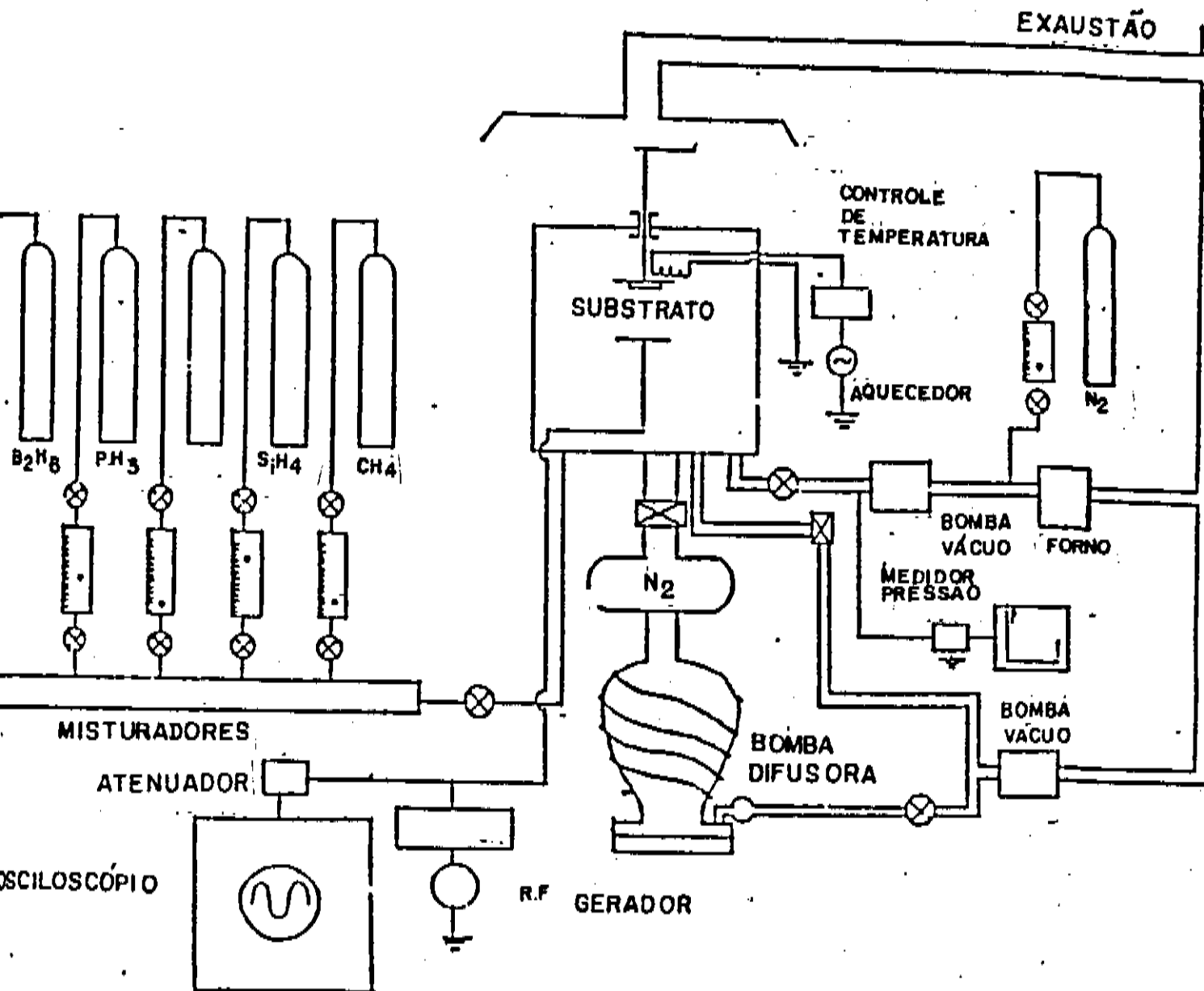


Tabela I - Parâmetros mais importantes para cada amostra: Mistura gasosa ($z=[CH_4]/([CH_4]+[SiH_4])$), potência incidente e refletida de rf (P_i e P_r , respectivamente), P é a pressão da câmara durante a deposição. T é a temperatura e ϕ_{SiH_4} e ϕ_{CH_4} (sccm) indica os fluxos totais de silano e metano usados no experimento.

AMOSTRA	z(%)	P_i (W)	P_r (W)	T(K)	P(Pa)	ϕ_{SiH_4}	ϕ_{CH_4}
A1087	30	25	22	530	50	15.5	3.5
A1187	84	26	23	530	50	5.5	13.6
A1287	60	23	20	530	50	5.5	8.0
A1387	50	23	20	530	50	5.4	6.0
A1487	40	23	21	530	50	5.4	4.0
A0188	87	30	27	530	50	2.0	13.2
A888	95	30	28	523	50	2.3	13.3
A1088	71	25	22.5	541	50	6.5	13.6
A1188	71	26	23	539	50	6.5	13.6
A1288	75	26	23.5	530	50	2.0	13.6
A0189	94	40	36.5	541	50	5.0	13.6
A0489	86.6	120	112	401	50	2.0	13.6

Ressalvamos ainda que a amostra A1288 foi dopada com boro e nitrogênio, através da inclusão dos gases diborano e nitrogênio durante a sua formação. As misturas gasosas foram de:

$$[B_2H_6]/([B_2H_6]+[SiH_4]+[CH_4])=0.2\% \text{ e}$$

$$[N_2]/([N_2]+[CH_4]+[SiH_4])=0.1\%.$$

D) - Medidas de Espectros de Transmissão:
Espectro ultravioleta-visível-infravermelho próximo.
Espectro infravermelho.

Os espectros de transmissão no ultra violeta-visível-infravermelho-próximo são obtidos num espectrofotômetro tipo Carl Zeiss DMR21 . Ele possui um duplo feixe e sua faixa de varredura é de 2500 a 325nm, sendo que de 2500 a 625nm utiliza como detetor uma célula fotocondutora de PbS e de 625 a 325nm uma fotomultiplicadora. A área do feixe é de aproximadamente 1cm^2 e os espectros foram tirados para cada amostra juntamente com o substrato de Corning Glass 7059. Os espectros no infravermelho ($200 - 4000\text{cm}^{-1}$) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro tipo Perkin Elmer e em cada amostra foi tirado um espectro de transmissão do substrato de silício.

E) - Medidas de Fotoluminescência:

As medidas foram feitas excitando as amostras com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com potência de 300W. O espectro desta lâmpada está indicado no Apêndice III.

Na Fig. II indicamos um diagrama em bloco do sistema utilizado.

Através do monocromador I, são ajustadas as linhas de excitação : 260, 365, 404 e 440nm e suas intensidades relativas foram medidas com um detetor de silício calibrado e estão indicadas na tabela II. A radiação incidente excita a amostra que é mantida dentro de um criostato com a temperatura controlada.

Em todas as medidas de PL realizadas, foram utilizados dois filtros: um antes da luz chegar na amostra (posição 1 da Fig.II) (Oriel BG3) e outro na posição 2 indicada

Fig. II - Montagem experimental para medidas de PL.

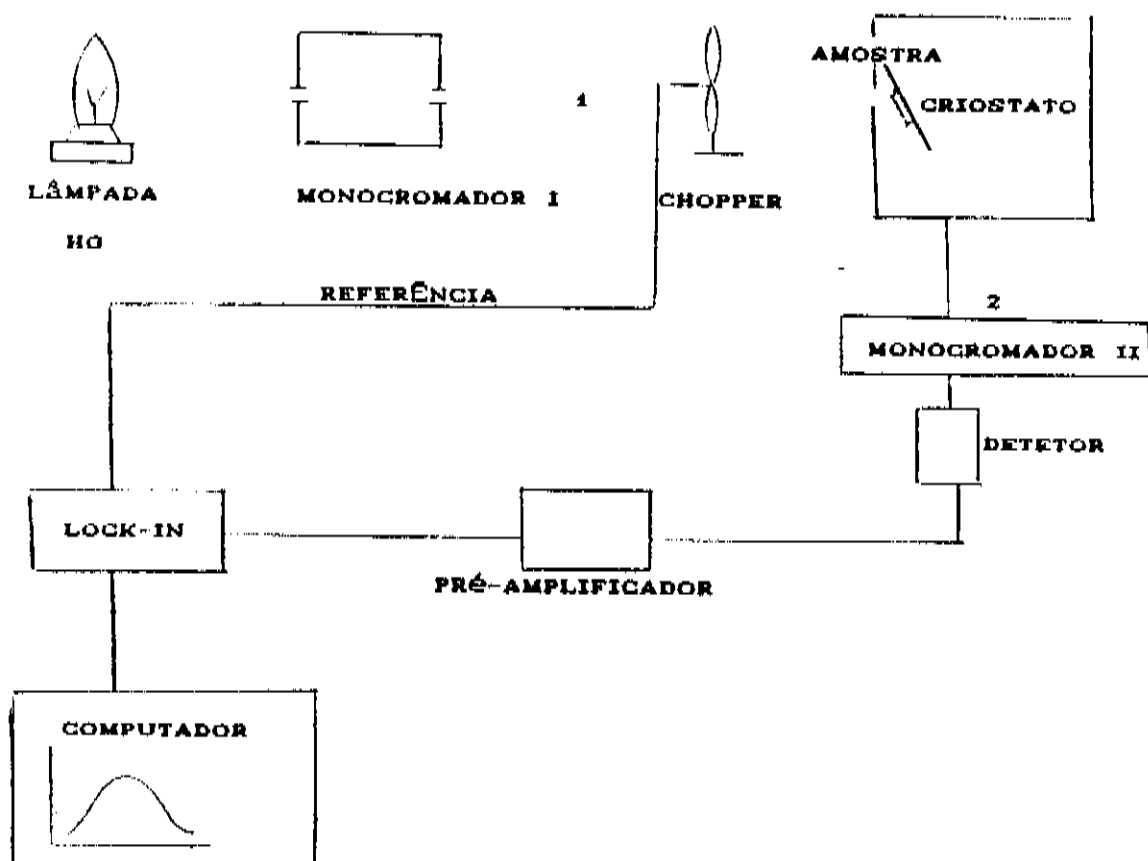


Tabela II - Intensidades das linhas de excitação utilizadas nas medidas de PL.

λ (nm)	I(normalizada)(U. A.)
255	0.0095
365	0.0180
404	0.5000
440	1.0000

na Fig.II(Oriel OG530).Este procedimento foi adotado nas medidas feitas para todas as amostras com a finalidade de eliminarmos as segundas nos monocromadores.

A PL proveniente da amostra é focalizada por um conjunto de lentes em um espectrômetro tipo Spex 1701. Na saída do espectrômetro, o sinal é detetado por uma fotomultiplicadora. (Oriel 77341) sob uma tensão de aproximadamente 500V e um sistema de detecção em fase que consiste de um chopper, um pré-amplificador e um lock-in.

Devido aos comprimentos de onda envolvidos no experimentos, é importante salientar que a ótica utilizada (incluindo as janelas do criostato) foram de quartzo.

Os espectros foram corrigidos computacionalmente pela função de transferência do sistema (indicada no apêndice III).

A metodologia empregada para medirmos cada amostra foi a seguinte: colocada a amostra no criostato, faz-se um vácuo adequado (≈ 0.1 torr) e mede-se espectros de PL a temperatura ambiente para todas as excitações (se o sinal for detetável) com o uso dos filtros citados anteriormente. Em seguida, resfria-se a amostra (a temperatura de aproximadamente 150K) e repete-se as medidas para as mesmas excitações.

IV - Resultados Experimentais e discussão:

F) - Resultados experimentais obtidos dos espectros de transmissão ultravioleta-visível e infravermelho-próximo.

As características fundamentais observadas nos espectros do silício amorfo hidrogenado estão presentes nos correspondentes espectros do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}_x$. Como discutimos na introdução teórica, este comportamento é um fenômeno comum nos semicondutores amorfos. Portanto, a análise e obtenção dos principais parâmetros caracterizando as propriedades óticas desses filmes é universal, e só como ilustração, mostraremos o resultado para uma amostra (segundo o roteiro explicado na introdução teórica). Começaremos a apresentar os resultados, em forma de gráficos e tabelas e depois abordaremos a discussão física.

A tabela I ilustra as constantes óticas mais importantes para uma amostra. Observamos que primeiramente identificamos os máximos e mínimos da curva de interferência ($T_{\max}$ e $T_{\min}$, respectivamente) e o valor do comprimento de onda em que ocorrem. Em seguida, calculamos os parâmetros d (espessura do filme), n (índice de refração) e ordem de interferência (m) de acordo com o procedimento descrito na introdução teórica.

Na figura I estão representados o índice de refração n em função da energia em eV. Nesse gráfico, é possível observar dois fatos importantes: Primeiro, o aumento do fluxo de metano na mistura gasosa (Ver parâmetro z na tabela I do capítulo II) tem o efeito de diminuir o índice de refração monotonicamente. Segundo, o índice de refração (na região do espectro de transmissão onde ocorre interferência, a região transparente) permanece aproximadamente constante, pois na equação (8) há pouca variação do termo $T_{\min}(\lambda)$.

Tabela I - Parâmetros óticos correspondentes a uma amostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ (A1188). Na tabela estão indicados as posições dos máximos e mínimos das figuras de interferência, transmissão máxima e mínima ($T_{\max}$ e $T_{\min}$), índice de refração (n), espessura (d), ordens de interferência (m), aproximação mais provável m_0 e espessura d_0 .

Maximo ↑ Minimo ↓ (Å)	$T_{\max}$ (%)	$T_{\min}$ (%)	n	d (Å)	m	m_0	d_0 (Å)
19250.0	0.880	0.685	2.22	8989	2.12	2.0	8474
15283.0	0.875	0.684	2.19	8574	2.59	2.5	8574
13083.0	0.870	0.681	2.25	9018	3.13	3.0	8539
11250.0	0.855	0.680	2.26	9253	3.73	3.5	8666
9916.7	0.845	0.680	2.28	9898	4.53	4.0	8730
8975.0	0.835	0.679	2.29	13003	5.06	4.5	8790
8125.0	0.825	0.678	2.33	9898	5.12	5.0	8941
7473.5	0.810	0.677	2.37	13003	6.00	5.5	10031
6875.0	0.802	0.676	2.36	12813	6.98	6.0	10221
6437.5	0.800	0.676	2.41	9018	6.99	6.5	10396
6125.0	0.795	0.670	2.45	-----	7.20	7.0	10596

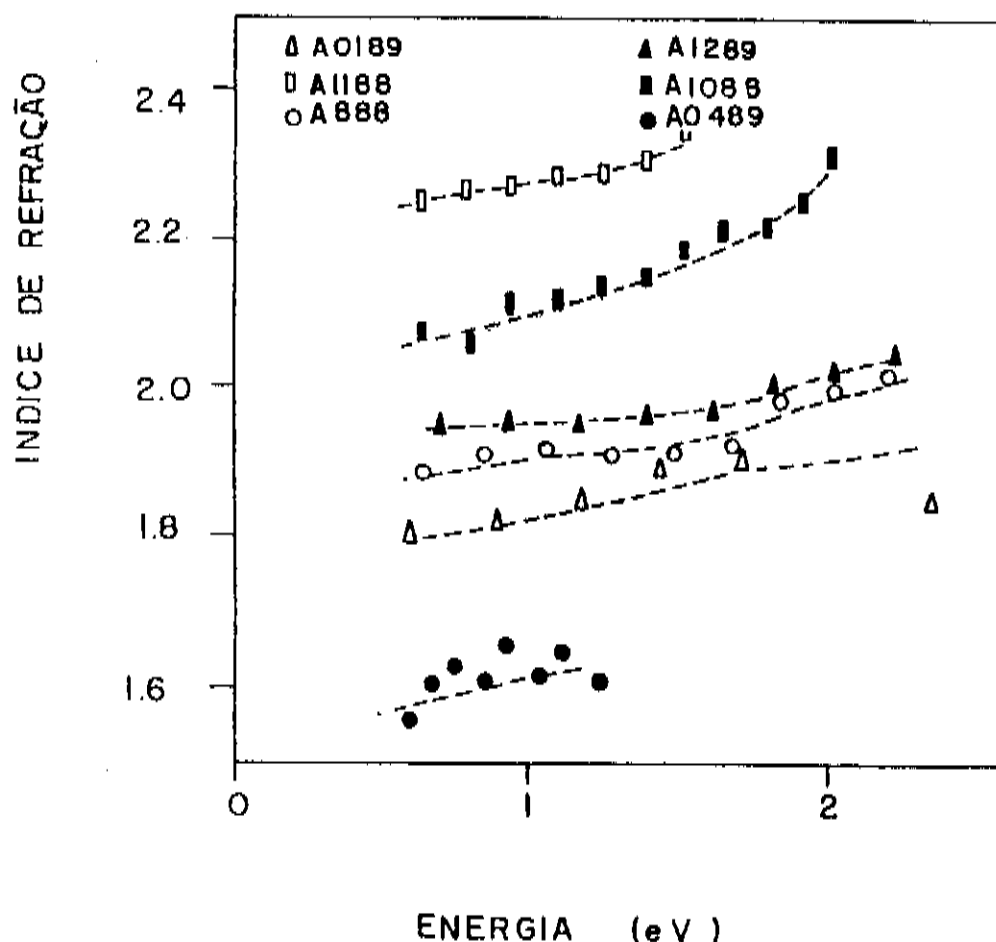
Os valores obtidos para esta amostra são:

$\bar{d} = 8699\text{Å}$ $\sigma = 150.4$ $\bar{n} = 2.32$. (índice de refração médio).

Este último comportamento é utilizado para extrapolar n com a curva pontilhada até $h\nu \approx 0\text{eV}$. Para energias crescentes, o índice de refração aumenta devido a entrar na região da borda de absorção. A variação observada no índice de refração está em concordância com os resultados do gap ótico calculado para as amostras estudadas.

Efetivamente, uma diminuição do índice de refração é acompanhado de um aumento no gap ótico do material. Na figura II

Fig. I - índice de refração versus E(eV) para algumas amostras.

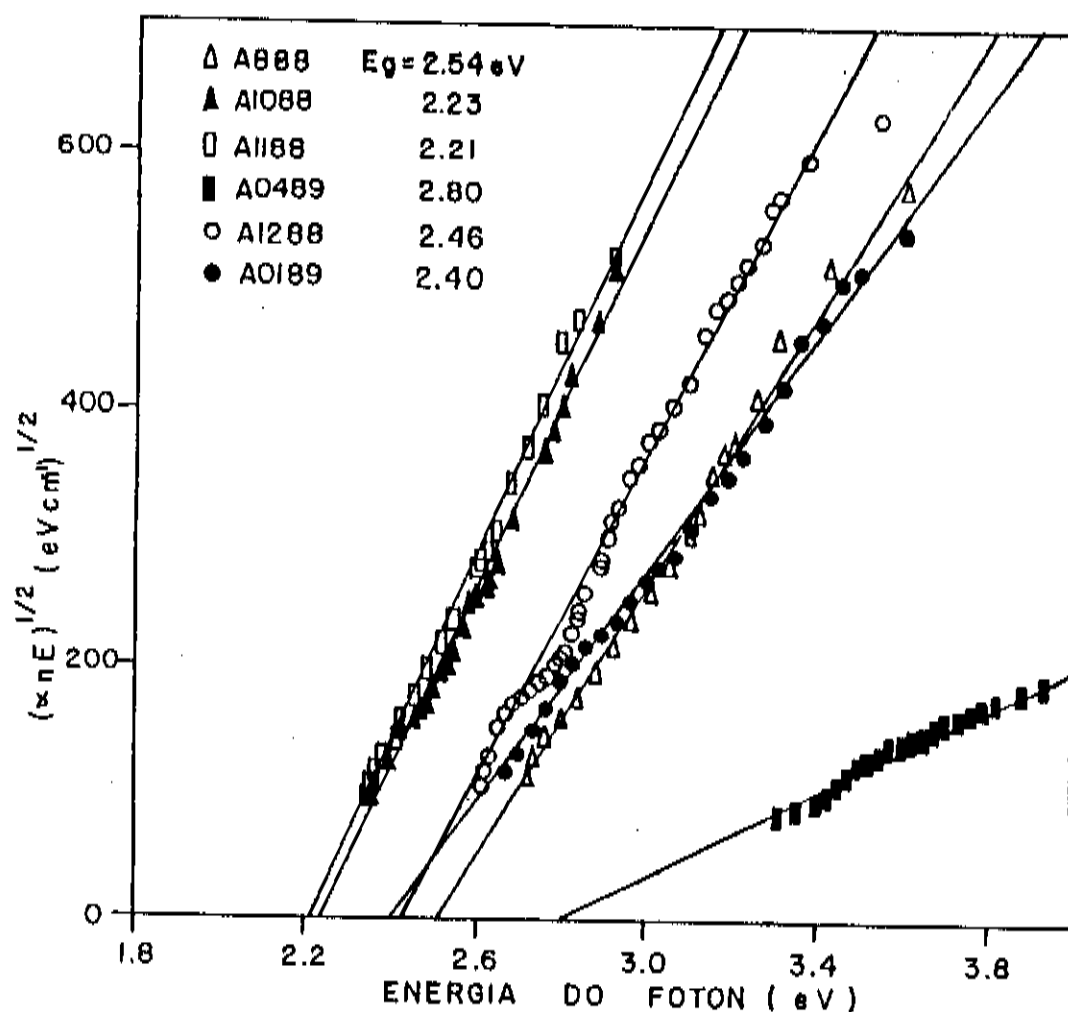


se observa uma variação do *gap* ótico do material, para as amostras indicadas. Também ocorrem mudanças na inclinação da reta ajustada para se obter o *gap* de Tauc. Uma diminuição nesta inclinação está relacionada com o aumento da desordem. Estes parâmetros estão indicados na tabela II.

Voltaremos a esse ponto mais adiante.

Até o presente, temos usado a concentração de metano na mistura gasosa como uma quantidade que define o *gap* ótico do material, devido a idéia de que uma maior concentração

Fig.II - Raiz quadrada do produto da energia ,
coeficiente de absorção e índice de refração versus
energia do fóton para o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$.



desse gás produzirá uma maior incorporação de carbono no filme. Uma forma prática de se estimar o parâmetro composicional x é utilizar o índice de refração n extrapolado para energia zero (n_∞ na introdução teórica) e recorrer a curvas publicadas por outros pesquisadores (Schmidt⁽²⁰⁾ e Sussmann⁽²⁸⁾).

Através da associação do parâmetro n_∞ , sendo o índice de refração obtido ajustando os valores experimentais de $n(\lambda)$ calculados para nossas amostras por uma curva do tipo⁽¹⁰⁾:

Tabela II - Parâmetros óticos mais importantes para amostras a-Si_{1-x}C_x:H crescidas sobre substratos de vidro "Corning Glass 7059" $\bar{n}$ é o índice de refração médio, n_{∞} é o índice de refração estático (extrapolado para energia zero) e γ é a inclinação das retas da Fig.II.

AMOSTRA	z(%)	d(Å)	$\bar{n}$	n_{∞}	E ₀ (eV)	$\gamma(\text{eVcm})^{1/2}$	Intrínseca (i) Tipo: dopada (d)
A1087	30	3770	3.25	3.00	2.01	950.0	(i)
A1187	84	3890	2.55	2.42	2.30	801.0	(i)
A1287	60	5210	2.73	2.63	2.20	929.0	(i)
A1387	50	4760	3.03	2.89	2.10	922.0	(i)
A1487	40	4360	3.11	2.90	2.01	865.0	(i)
A0188	87	4400	2.08	2.10	2.50	702.0	(i)
A888	85	7605	1.95	1.98	2.54	670.6	(i)
A1088	71	9107	2.27	2.36	2.20	820.0	(i)
A1188	71	8688	2.32	2.93	2.28	1007.0	(i)
A1288	75	7413	2.02	2.05	2.46	717.2	(d)
A0189	94	5539	1.86	1.81	2.40	456.3	(i)
A0489	87	20386	1.7-1.8	1.48	2.80	165.8	(i)

$$n(\lambda) = n_{\infty} + n_1/\lambda^2 \quad (34)$$

e comparando com os resultados obtidos pelos autores mencionados (Fig. III), é possível estimar o valor de x para nossas amostras. Os valores de x estão indicados na tabela III.

Observamos que embora o fluxo nominal de gases z ($z = [\text{CH}_4]/([\text{CH}_4] + [\text{SiH}_4])$) durante o crescimento da amostra A0189 foi superior ao da amostra A0489, esta incorporou mais carbono em sua estrutura, devido provavelmente a ter sido dissipado maior potência de radio frequência no plasma.

Fig. III - Curva de n_{∞} em função de x ($x=[C]/([C]+[Si])$) obtida por Schmidt e Sussmann. (Referências (22) e (28)).

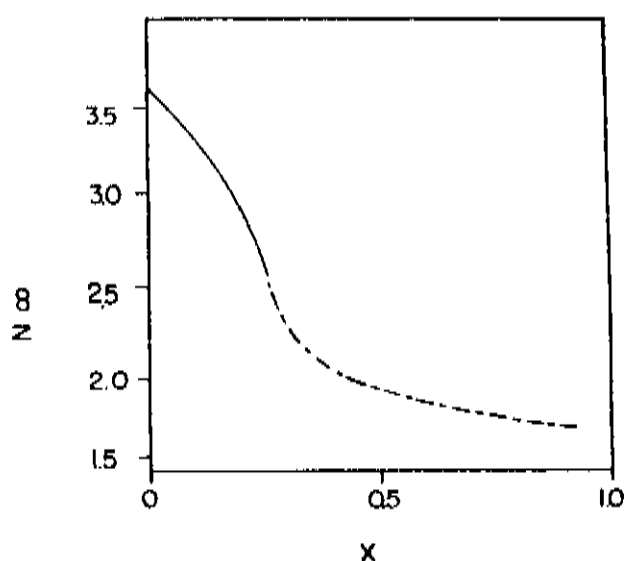


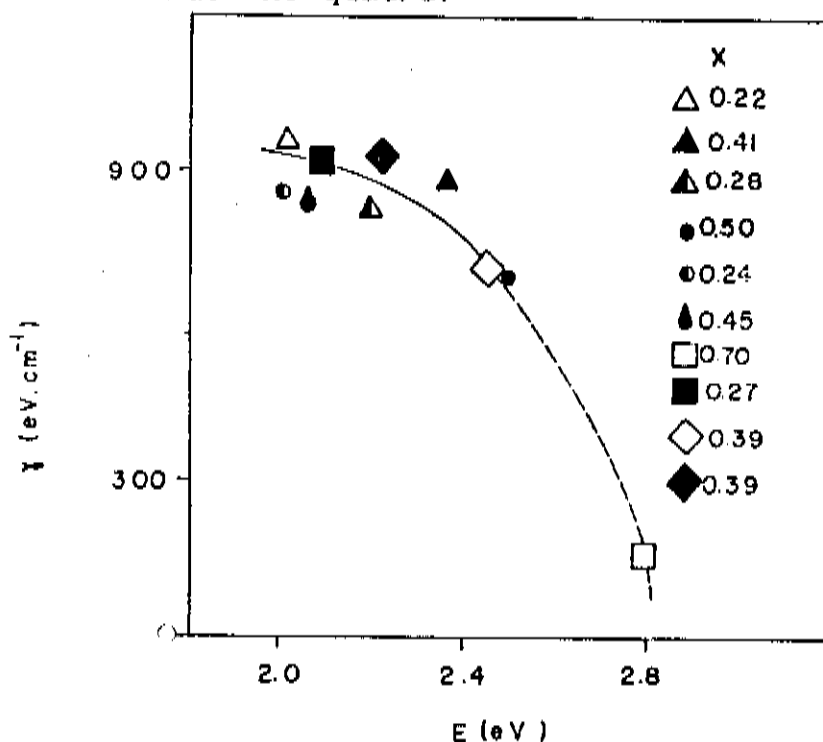
Tabela III - Parâmetro de composição x ($x=[C]/([C]+[Si])$) obtido da curva da Fig. III para as diversas amostras.

Amostra	$x(\%)$
A888	0.45
A1088	0.28
A1188	0.31
A1288	0.39
A1087	0.22
A1187	0.41
A1287	0.39
A1387	0.27
A1487	0.24
A0188	0.50
A0189	0.55
A0489	0.70

Voltemos agora ao problema da inclinação das curvas de Tauc. Vemos da Fig II que a inclinação da reta de Tauc (γ , equação (5) do capítulo II) é menor para amostras de maior *gap*. A Fig.IV ilustra o comportamento de γ com a energia *gap* para as diversas amostras estudadas.

Muitos autores^(29,31,32) tendem a interpretar esta inclinação em termos da desordem crescente do material. Em geral estas interpretações indicam que quanto menos inclinada a curva de Tauc, maior a desordenação e ocorre um decréscimo de γ com a concentração de carbono *x*. Já Bulloot e Schmidt⁽³³⁾ acreditam que embora γ seja um parâmetro de fundamental importância nos materiais amorfos, sua interpretação em termos da desordem ainda é contestada.

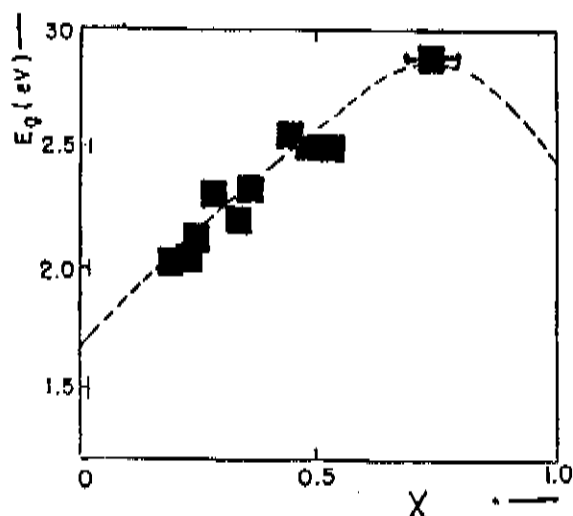
Fig. IV - Variação de γ (Vide texto) com o *gap* ótico para diversas amostras. O parâmetro composicional *x* foi inserido no quadro.



A figura V ilustra o comportamento do *gap* ótico com a concentração de carbono *x* de acordo com resultados obtidos por Anderson e Spear⁽²⁴⁾ (curva tracejada) e os pontos indicados são nossas amostras. Observamos que a maioria das amostras estudadas estão compreendidas na região em que o conteúdo de carbono aumenta

com o gap ótico.

Fig. V - Variação do gap ótico com x , de acordo com Anderson e Spear (Referência (24), curva tracejada). Os pontos indicados (■) são nossas amostras.



Veremos mais adiante, que um aumento na concentração de carbono, aumenta a eficiência de PL e este fenômeno é explicado como consequência de uma maior localização de portadores foto gerados. Então, uma maior localização indica, indiretamente, uma maior desordem e portanto consistente com uma diminuição da inclinação γ . Voltaremos mais adiante com esta discussão.

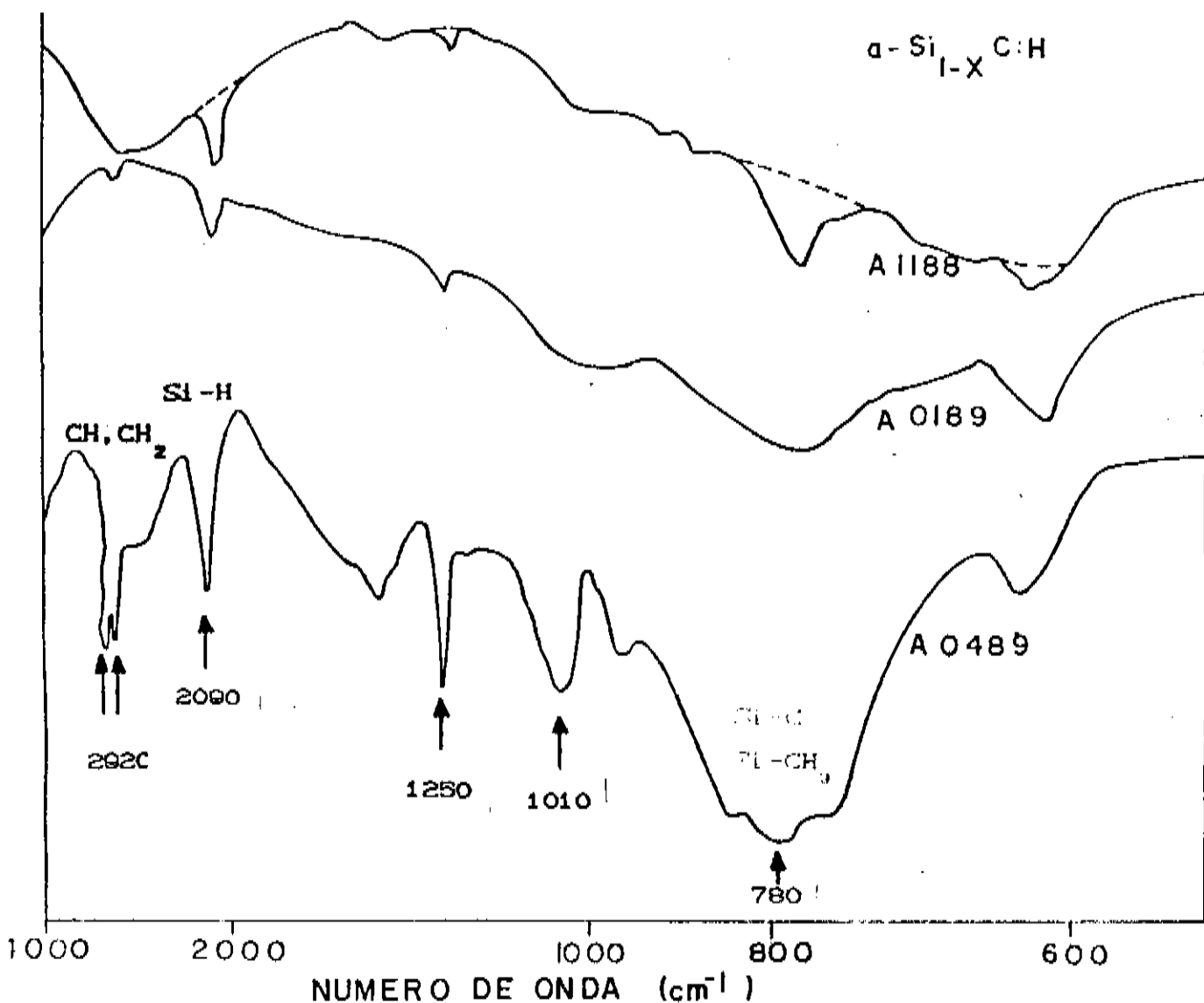
G) - Espectro de transmissão no Infravermelho.

A Fig.VI mostra os espectros infravermelhos para as amostras de carbeto de silício amorfo hidrogenado. Nesta figura, se evidencia a curva de interferência do filme e as bandas de absorção mais importantes.

Neste espectro, as bandas foram associadas com os modos vibracionais já mencionados na introdução teórica e identificados com os diversos trabalhos já existentes em $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ ^(34,35,36,37).

Os modos vibracionais, o valor dos números de onda em que estes ocorrem e as ligações correspondente ao modo, estão indicados na tabela IV.

Fig.VI - Transmissão versus número de onda para amostras de carbeto. As setas indicam a localização das bandas de absorção e a linha pontilhada a curva de interferência.



Os espectros da Fig.VI são muito ricos em estrutura e faremos uma discussão dos principais elementos ali observados.

Como já falamos, se pode observar em todas as curvas, bandas de absorção superpostas a curvas de interferência. Para o processamento numérico dos resultados é necessário ajustar uma curva "base" de interferência, e, com o objetivo de ilustrar, temos indicado com uma linha pontilhada este procedimento somente para a amostra A1188. Em seguida, aplica-se métodos similares aos descritos para o tratamento dos dados de transmissão ótica na

faixa visível e se obtém os parâmetros óticos mais importantes.

Uma das bandas mais importantes é a localizada em 780 cm^{-1} que alguns autores^(24,25,26) atribuem à vibração *wagging* Si-CH₃; outros atribuem à vibração *stretching* Si-C⁽¹⁵⁾. Como pode-se observar, a banda aumenta rapidamente com o conteúdo de carbono. É importante salientar que as curvas estão normalizadas com a espessura, portanto os aumentos na absorção são ilustrativos de um aumento absoluto do conteúdo de carbono porém há dificuldades em determinar o número de ligações Si-CH₃ devido ser difícil a determinação do valor da força do oscilador⁽¹²⁾. O aumento na largura sugere também uma distribuição na energia dos osciladores Si-CH₃ relacionados com estas bandas.

Outra banda importante é a presente em 2090 cm^{-1} (Si-H), pois como é bem conhecida de experiências em a-Si:H, o hidrogênio se liga às "dangling bonds", melhorando a qualidade do material devido a uma diminuição da densidade de estados no gap.

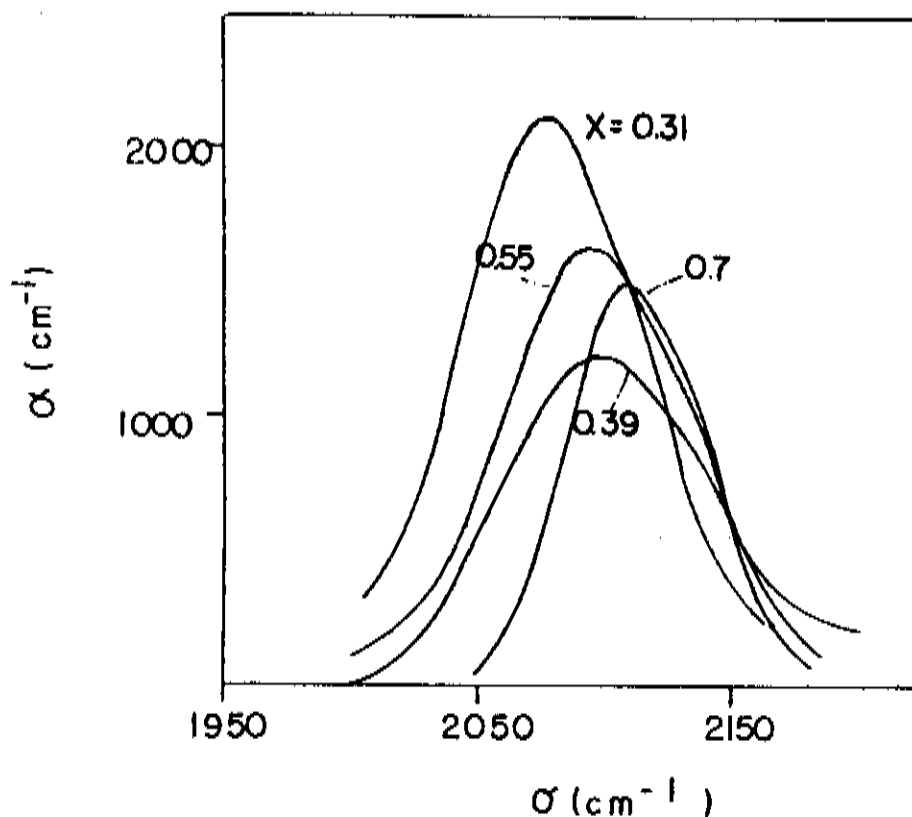
A convolução numérica destas bandas para algumas amostras está indicada na Fig.VII. Embora não é possível obter idéias conclusivas sobre a incorporação de hidrogênio, existe uma tendência a diminuir a área integrada sob a curva com o aumento do parâmetro composicional. Esta diminuição pode ocorrer devido a uma diminuição na força do oscilador ou a uma diminuição no número de ligações Si-H. Também um aumento em x provoca um deslocamento na direção de maiores números de onda. O primeiro fenômeno poderia ser explicado supondo que quando aumenta a quantidade de carbono na liga, existem muitos outros sítios que competem com as "dangling bonds" do silício e o hidrogênio têm muitos outros lugares possíveis onde se localizar. O deslocamento desta banda poderia ser explicado supondo mudanças da eletronegatividade em torno das ligações Si-H. Voltaremos a este ponto mais adiante.

Tabela IV - Modos vibracionais para o α -Si_{1-x}C_x:H.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional	Ligações
670 a 680	<i>stretching</i>	Si-C
780	<i>wagging</i>	Si-CH
1010	<i>rocking</i>	Si-CH
1250	<i>bending</i>	Si-CH
2090	<i>stretching</i>	Si-H ₂
2890 a 3000	<i>stretching</i>	CH, CH ₂ e CH ₃

O coeficiente de absorção em função do número de onda nas bandas *stretching* Si-H, na banda em torno de $780\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ e na banda correspondente entre $2800\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ é calculado da mesma maneira descrita na introdução teórica. A Fig.VII ilustra os valores do coeficiente de absorção para a banda *stretching* Si-H.

Fig.VII - Coeficiente de absorção $\alpha(\text{cm}^{-1})$ Vs número de onda $\sigma(\text{cm}^{-1})$ (ligação Si-H) para algumas amostras estudadas. O parâmetro composicional x (α -Si_{1-x}C_x:H) é indicado.



Pela discussão feita até agora, é evidente que o conhecimento da força do oscilador para as diversas composições x poderia obter as quantidades absolutas dos elementos constituintes dos materiais. Isto infelizmente nem sempre é possível, devido ao fato de ser muito complicado obter o parâmetro referido. Existem métodos que permitem estimar com precisão a concentração de H, C, etc e então calibrar as curvas de infravermelho para posterior uso em cálculos quantitativos. Ainda nesses casos, aparece o problema de ter concentrações variadas de carbono, e portanto, seria necessário conhecer a força do oscilador para numerosas composições.

A força do oscilador na vibração Si-H tem sido avaliada com precisão e utilizada para calcular em a-Si:H concentrações de H por meio dos espectros infravermelho. Embora em nosso caso a presença de C nos garanta que a ligação Si-H é igual que no caso do a-Si:H, utilizaremos esta constante para se ter uma idéia do número de ligações Si-H, apesar da força do oscilador (A) depender de maneira complicada com $x^{(15)}$.

Então, podemos escrever o número de osciladores Si-H por unidade de volume:

$$N_{\text{Si-H}} = A \int_{\text{banda}} \alpha(\omega) / \omega \, d\omega \quad (35)$$

Onde A é uma constante determinada pelo método de ressonância magnética nuclear ⁽³⁹⁾ $\alpha(\omega)$ o coeficiente de absorção e ω o número de onda. A integral é feita sob toda a banda Si-H *stretching*, para este caso.

Os resultados obtidos estão indicados na tabela V.

Devemos atentar que a constante A depende de $x^{(15)}$, portanto desses resultados o mais significativo é a área da banda.

Voltemos agora aos picos da banda de absorção.

A tabela VI ilustra este estudo, mostrando a posição do pico (ω_p) e o valor máximo do coeficiente de absorção (α_{max}).

Tabela V - Resultados do número de ligações Si-H para o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ e valor da integral (I) da equação (35).

x(%)	0.28	0.39	0.50	0.7	Unit
(I)	68.732	59.230	67.276	54.402	cm^{-1}
$N_{\text{SiH}} \cdot 10^{21}$	11.68	9.89	11.44	9.77	$\frac{\text{Lig}}{\text{cm}}$

Tabela VI- Variação da posição do pico de absorção (σ_p) o máximo valor do coeficiente de absorção (α_{max}), ambos em cm^{-1} .

Modo: *Stretching* *rocking* *Wagging* *Bending* *Stretching*

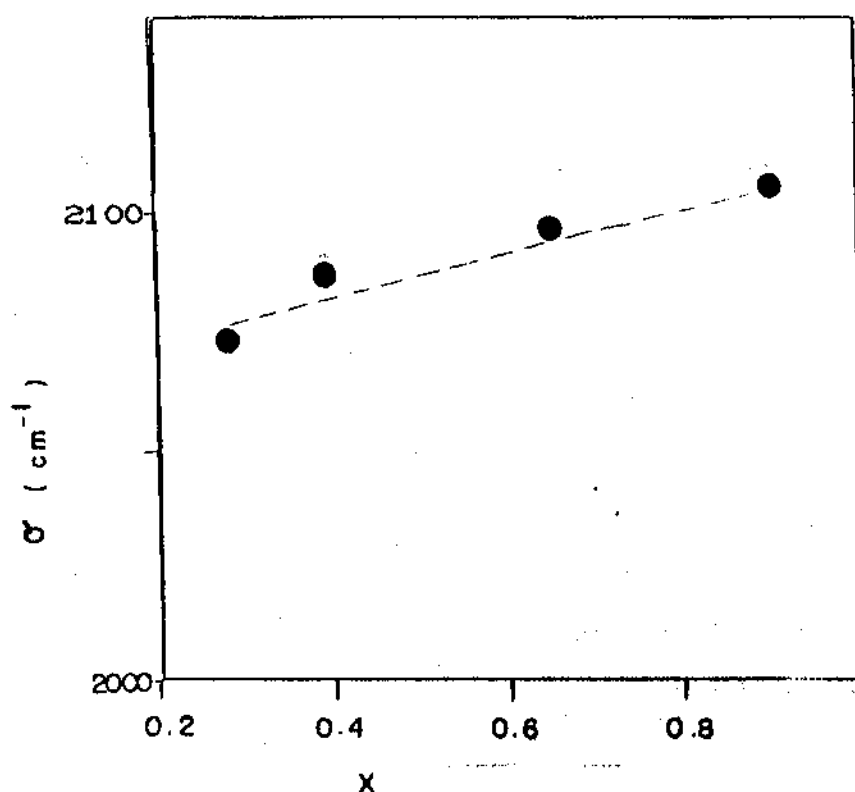
Ligacao	Si - H		Si - CH ₃		Si - CH ₃		Si - CH ₃		C - H _n	
x(%)	σ_p	α_{max}	σ_p	α_{max}	σ_p	α_{max}	σ_p	α_{max}	σ_p	α_{max}
0.28	2075	2090	775	4000	1000	990	1250	400	---	---
0.39	2090	1250	775	6750	1010	3500	1250	1050	---	---
0.50	2100	1630	780	7750	990	3300	1250	1500	---	---
0.70	2110	1500	780	6500	1010	2500	1250	2010	2955 2900	1460 1100

Observamos que a variação mais significativa ocorreu para o pico *stretching* Si-H, que se desloca-se para maiores números de onda com o aumento de x. A Fig.VIII ilustra essa variação.

Este deslocamento ocorre devido a mudanças na eletronegatividade dos grupos ligados ao Si-H (Luckovsky⁽⁴⁰⁾). Conforme a eletronegatividade aumenta, o pico da vibração Si-H desloca-se para maiores valores do número de onda.

Wieder et al. ⁽⁴⁰⁾ sugere que de acordo com a quantidade de carbono incorporado, diversas ligações são mais

Fig. VIII - Deslocamento do pico *Stretching* Si-H em função da concentração x .



prováveis que as outras. A seguir, daremos breves descrições dos resultados sugeridos pelo pesquisador.

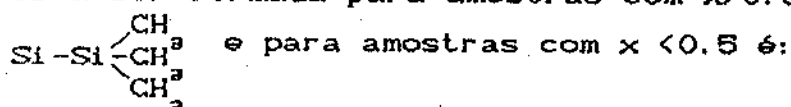
Para amostras com pequenos valores de x , ocorre maior probabilidade de que a ligação: $\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} - \text{Si} - \text{H} \\ \text{Si} \end{array}$ seja formada.

Assim, este resultado intuitivo ajuda também a entender que a presença do hidrogênio "satura" as "dangling bonds", diminuindo a densidade de estados no *gap*.

Para amostras com $x > 0.5$, o radical mais provável a ser formado é:

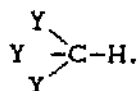
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} - \text{Si} - \text{H} \\ \text{C} \end{array}$ de acordo com a análise feita na teoria do capítulo II.

No modo de vibração localizado em 780cm^{-1} , a ligação mais provável a ser formada para amostras com $x > 0.5$ é:



$\begin{array}{c} \text{Y} \\ | \\ \text{Y}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Y} \end{array}$ com Y podendo ser um átomo de carbono ou de silício.

Para amostras com grande conteúdo de carbono ($x > 0.5$), o modo *stretching* C-H é mais evidente que para outras amostras. O grupo com maior probabilidade a ser formado neste modo é o:



Para os outros modos vibracionais (*Bending* Si-CH₃ em 1250 cm^{-1} e *wagging* Si-CH₃ em 1000 cm^{-1}) é difícil analisar os átomos vizinhos pois estas vibrações possuem bandas de absorção muito próximas entre si.

Dos estudos desta seção podemos concluir:

1) Um aumento na concentração de carbono aumenta o *gap* ótico do material e provoca uma diminuição do índice de refração.

2) Aumentando-se o *gap* ótico diminui a inclinação das curvas $(\alpha n E)^{1/2}$ versus E nos gráficos de Tauc. Como vimos anteriormente, o aumento do *gap* ótico de nossas amostras são acompanhados por um aumento da composição x de carbono. Portanto o aumento da composição de carbono está associado a um aumento na desordem.

3) Os espectros de IV mostram uma série de estruturas relacionadas com a incorporação de carbono em diferentes estruturas.

4) A área sob a banda *stretching* Si-H diminui a medida que aumenta a quantidade x de carbono incorporado na liga amorfa. Este fato pode estar associado a mudanças no número de osciladores Si-H ou a variações na força do oscilador para essa ligação.

5) Se observa deslocamentos do máximo de absorção das bandas como consequência, talvez, das mudanças de eletronegatividades em torno dos osciladores.

6) Embora os erros experimentais sejam grandes, um aumento em x implica uma diminuição dos osciladores Si-H. Uma quantidade de hidrogênio entre 18 a 25% foi estimada utilizando dados da literatura^(12,14,18). Porém deve-se levar em consideração uma grande dispersão desses resultados pois são medidas estimadas utilizando resultados de outros experimentos.

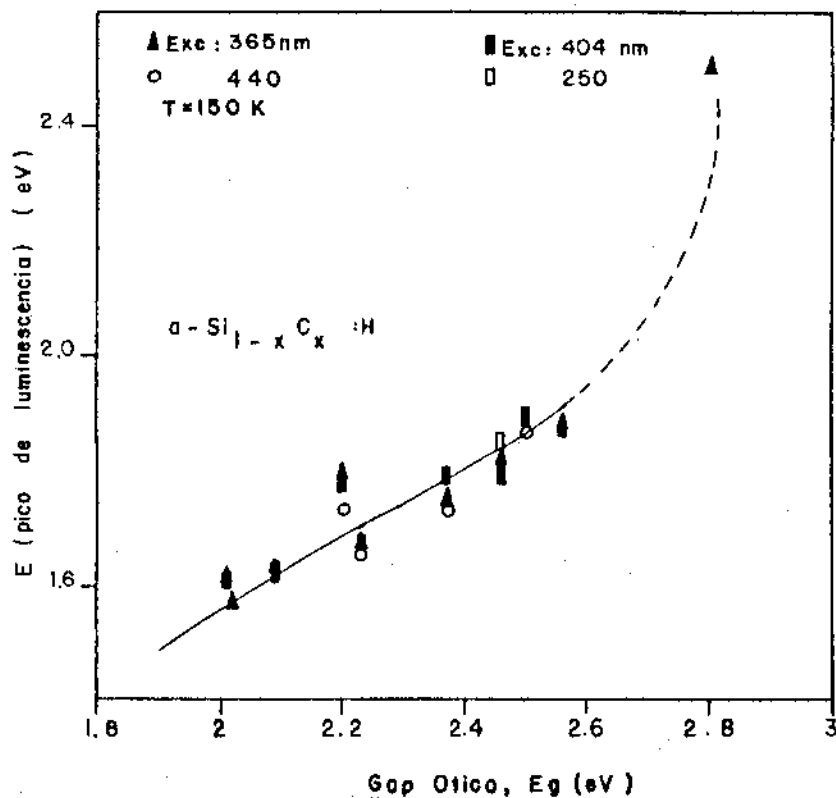
HD - Fotoluminescência.

Nesta seção apresentamos os dados experimentais e a discussão dos resultados obtidos da fotoluminescência. No final da discussão, apresentaremos dois possíveis modelos explicando fenômenos observados com a fotoluminescência. Estes modelos são contraditórios entre eles; se referem a largura da banda de emissão e continuam sendo contestados na literatura do tema. Portanto, somente pretendemos salientar esta situação para poder deixar abertas possibilidades futuras visando resolver as contradições.

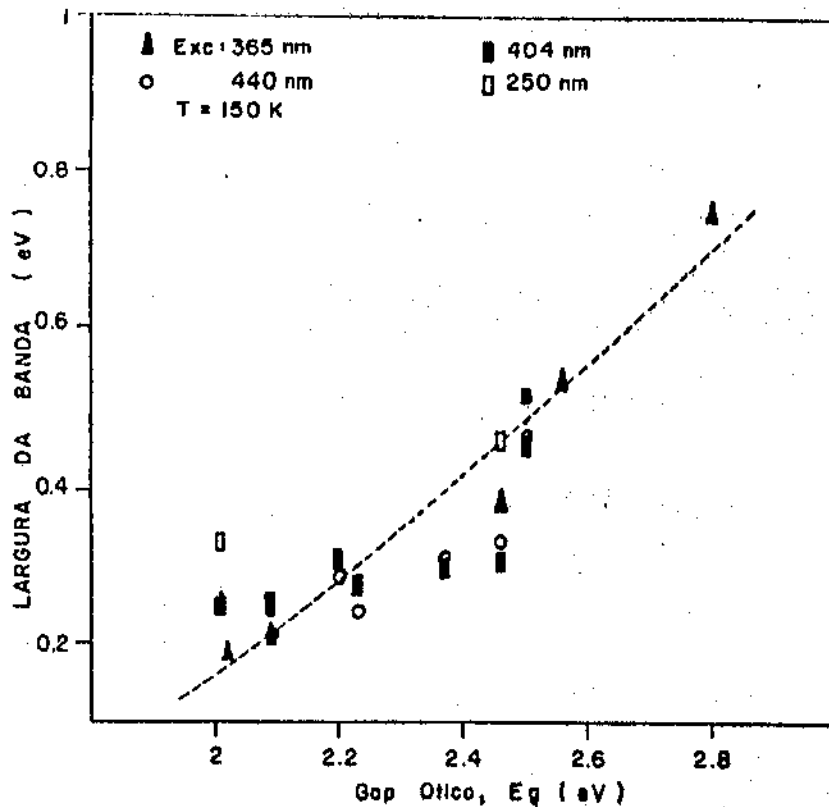
Os procedimentos experimentais foram explicados no capítulo III e aqui somente relembramos que nossos resultados foram obtidos a $T=150K$ e em alguns casos a temperatura ambiente. Em todas as amostras de $a-Si_{1-x}C_x:H$ estudadas foram observadas uma larga banda de emissão. A energia correspondente ao máximo de intensidade de emissão (energia do pico) variou linearmente com o *gap* ótico (na maior parte da região estudada). Esta variação é linear e tem uma inclinação de aproximadamente 0.6 com o *gap* ótico. A figura I ilustra este comportamento para diversas excitações usadas para se obter os espectros.

Fig.I - Energia do pico (E_L) (A) e largura da banda ΔE (B) em função do gap ótico paraas diversas amostras e excitações a $T=150K$.

(A)



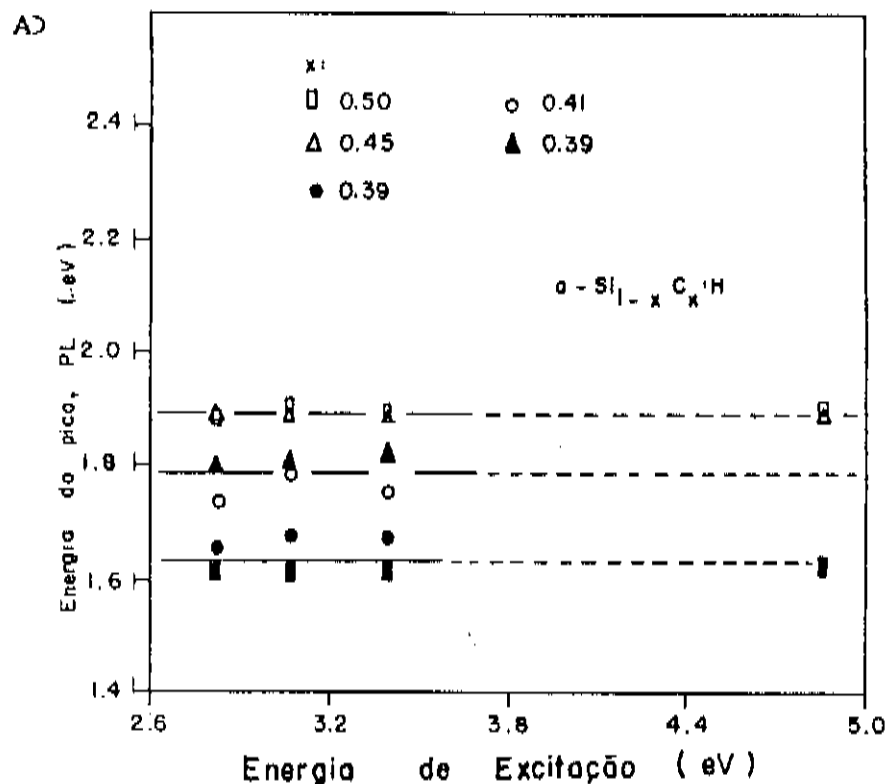
(B)

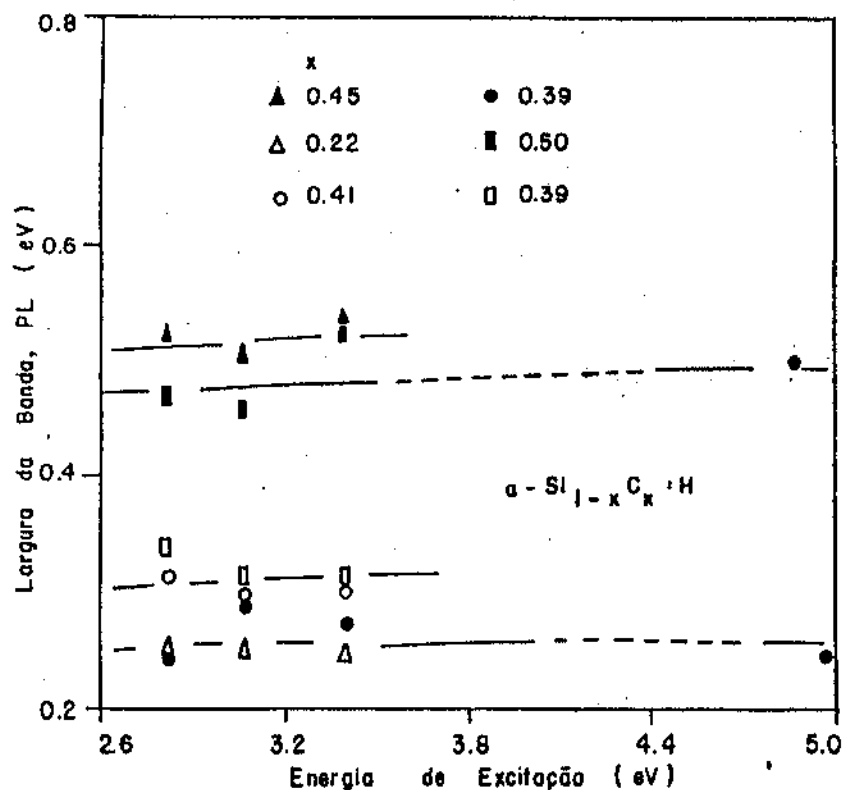


A figura I B) representa a largura de banda de emissão (tomada a metade da altura) em função do *gap* ótico. Embora para esse caso a dispersão dos resultados seja maior, a reta traçada ilustra, também aqui, um crescimento aproximadamente linear da largura do espectro como função do *gap* ótico (inclinação 0.7). Embora o ajuste com uma reta não seja tão bom como no caso da energia do pico versus *gap* ótico, a tendência pode ser observada. Explicamos esta dispersão como devido ao fato das correções envolvidas na obtenção do espectro como um todo. Em outras palavras, a correção necessária como consequência da função transferência do sistema de medição utilizado junto com a correção pela diferença de intensidade das linhas de excitação, introduz um erro experimental maior que no caso da posição do máximo da emissão.

Na figura II a) e b) estão representados a energia do pico de emissão e a largura da banda de emissão em função da energia de excitação para diversas amostras com diferentes parâmetros de composição x.

Fig. II - Energia do pico de PL (A) e largura da banda de emissão (B) em função da energia de excitação para diversas amostras a T=150K.

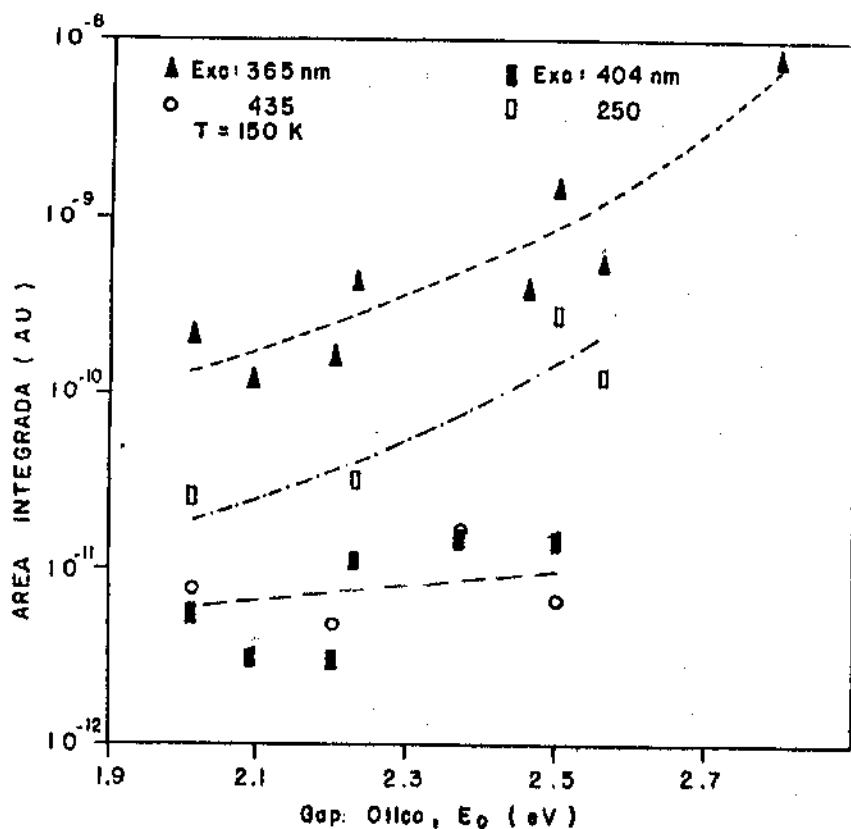




Como pode-se observar desses gráficos, ambas as quantidades não dependem (dentro do erro experimental) da energia de excitação. Experimentos de fotoluminescência em materiais amorfos reportados por outros pesquisadores ⁽⁴¹⁾ mostram que existe uma dependência importante da energia de emissão de fotoluminescência com a energia de excitação. Este resultado é aparentemente contraditório, pois esta dependência é observada quando se excita o material com energias menores que o gap da amostra. Em nosso caso, como pode-se observar no gráfico, os valores das excitações são sempre maiores que a energia do gap ótico.

Na figura III estão graficadas as áreas integradas da banda de fotoluminescência em função do gap ótico para distintas energias de excitação. Neste gráfico se pode observar dois fatos importantes:

Fig. III - Variação da área integrada de PL com o *gap* ótico para todas as amostras e excitações estudadas a $T=150\text{K}$.



a) Existe uma dependência da eficiência das emissões com a energia de excitação (para um *gap* constante).

b) Para energias de excitação de $3.39(365\text{nm})$ eV e 4.96eV (250nm) se observa um aumento da eficiência de emissão com o aumento do *gap* ótico.

O resultado a) pode ser interpretado como resultado da necessidade de criar os portadores perto do centro de recombinação radiativo. Em outras palavras, devido a emissão radiativa estar associada com um defeito, a energia dos portadores criados pela radiação incidente tem que estar perto daquela da emissão. Energias menores ou maiores desta facilitam os processos não radiativos e geração de fônons. O fato de ter usado excitações de energias maiores que o *gap* ótico sugere que a não variação da área integrada de PL com o *gap*, para essas excitações, não é um problema de absorção de energia incidente. Ainda mais a queda da

área integrada de PL observada para o caso de maior energia de excitação 4.86eV (250nm) poderia ser devido a recombinação superficial. Esse ponto continua aberto (não só em nosso material) para futuros experimentos. De fato, observações similares já foram reportadas em outros materiais amorfos, tais como os calcogênios^(25, 47, 48).

O aumento de intensidade de PL como função do gap ótico (para excitações fixas, como no caso de 3.39eV e 4.96eV) pode ser entendida como consequência do incremento da desordem; aumentando-se o conteúdo de carbono aumenta-se a desordem e portanto o grau de localização. Os portadores criados pela radiação não difundem e recombina-se radiativamente ("geminate recombination"). Então, esse processo pode ser interpretado como a formação de excitons ligados.

As curvas correspondentes as excitações 2.85eV (435nm) e 3.07eV (404nm) da figura III não possuem a mesma tendência (aumento da área integrada de PL com o gap ótico) das curvas devido as excitações 3.39eV (385nm) e 4.96eV (250nm). Estes resultados indicam que, para se ter uma área integrada de PL máxima (Portanto, grande eficiência relativa), é necessário otimizar a energia de excitação, (3.39eV), tendo uma máxima recombinação relativa. Este resultado ainda é debatido por diversos autores⁽²⁹⁾ e suas interpretações ainda são discutidas.

O problema da desordem e a eficiência de PL não é tão simples, pois em geral, todas as propriedades dos materiais amorfos (mobilidade, densidade de estados no gap, etc.) se degradam com a desordem^(42, 43, 45) e portanto o aumento da eficiência de PL com o conteúdo de carbono produz, provavelmente, um efeito mais complexo. Voltaremos mais tarde sobre esse assunto.

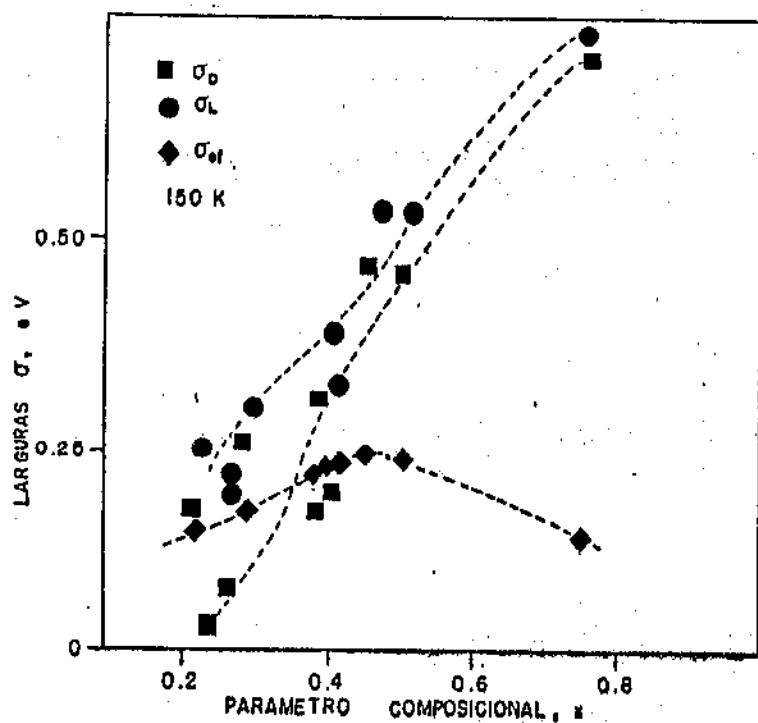
Como discutimos na introdução teórica, existem dois modelos possíveis tentando explicar os espectros de PL. Na parte seguinte, discutiremos primeiro o modelo que assume a existência de uma forte interação elétron fônon^(25, 44) considerando um deslocamento da energia de emissão (em relação a energia incidente) e um aumento na largura da banda (além da introduzida pela desordem).

Portanto, usando a equação (21) do capítulo II, é possível estimar uma energia do fônon para as amostras (com valores de x conhecidos) e assim obter σ_{ef} (largura de banda devido a interação elétron fônon). Para poder realizar esta estimativa, é necessário conhecer W , como foi definido na equação (19) do capítulo II. Para esclarecer este procedimento, repetiremos a equação:

$$2W = E_o - E_L \quad (36)$$

Como antes, E_o é o gap do material estudado e E_L a energia do máximo da emissão. Finalmente, com a equação (18) do capítulo II é possível obter o parâmetro de desordem σ_D . Estas grandezas físicas estão representadas na figura IV como função de x , o parâmetro composicional.

Fig. IV - σ_D , σ_{ef} e σ_L em função de x a $T=150K$ para amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

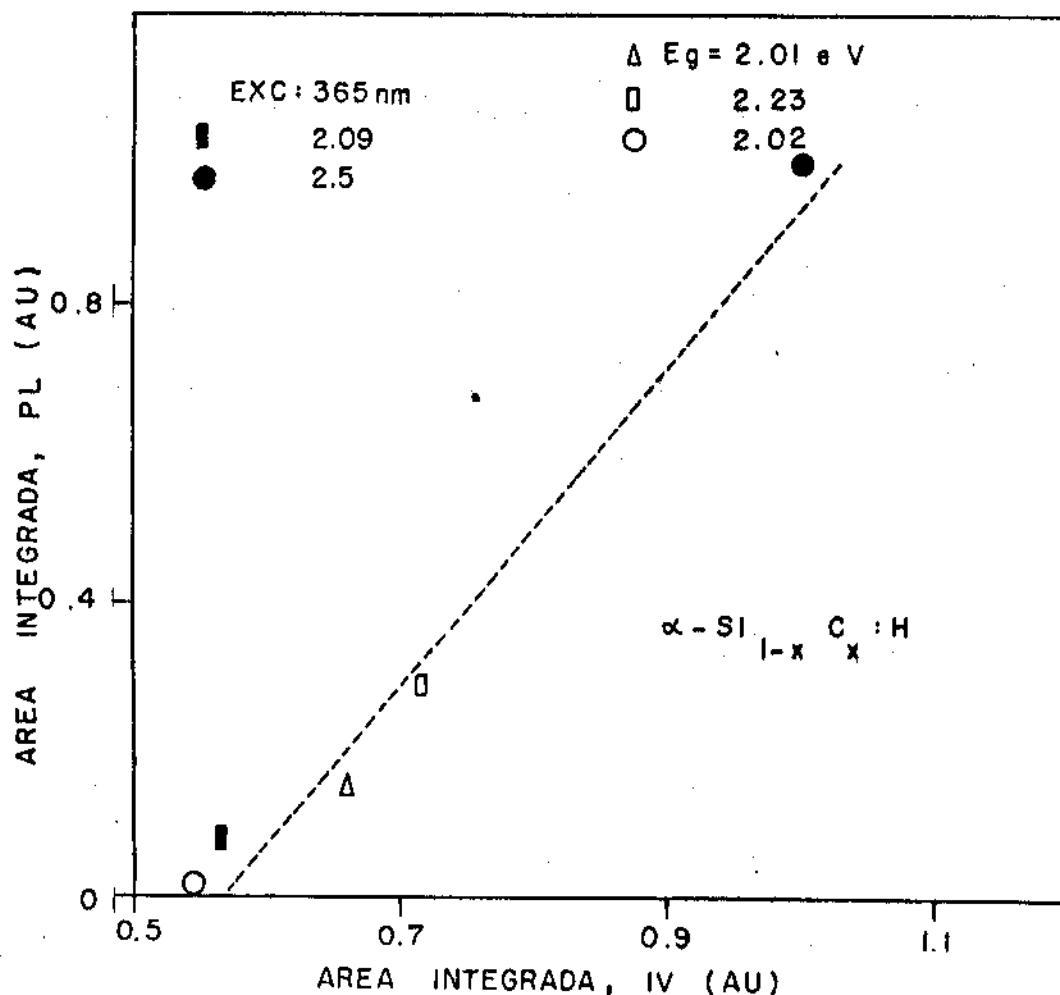


Da figura IV podemos observar e tentar entender o comportamento da liga nos fenômenos de PL. O primeiro elemento importante é um aumento monotônico de σ_D (desordem) e uma função com um máximo para a interação elétron fônon. A primeira observação permite supor que a incorporação de carbono aumenta a desordem na liga. Este resultado é consistente com o aumento da largura observado no espectro de absorção das amostras. A segunda observação (máximo na curva σ_{ef}) poderia ser entendida pelo fato de ser a liga Si-C estequiométrica ($x \cong 0.5$) um semiconductor polar. Em outras palavras, uma maior interação elétron fônon é esperada para o material com maior caracter polar ⁽⁴⁵⁾.

Durante nossos estudos, foram feitos esforços para tentar identificar a origem do(s) centros e defeitos associados com a luminescência. Tentando avançar nessa direção, procuramos relacionar o aumento da eficiência de emissão de PL com as estruturas observadas em nossos materiais, as quais foram estudadas pelos espectros do infravermelho. Então observamos que existe uma correlação entre a área total integrada de PL e a área total integrada da banda de absorção localizada em 780cm^{-1} , que pode estar relacionada ao modo *wagging* Si-CH₃, ainda que alguns autores atribuem ao modo *stretching* Si-C. Esta correlação está graficada na figura V dado que a área integrada para o modo 780cm^{-1} é proporcional a concentração de osciladores Si-CH₃ (ou Si-C), a figura V sugere que estes osciladores estão relacionados com centros luminescentes, embora não seja absolutamente clara a razão deste relacionamento. Experimentos recentes de catodoluminescência ⁽⁴⁹⁾ também sugerem esta correlação. Nestes experimentos, notou-se que a recombinação radiativa está associada apenas ao modo localizado em 780cm^{-1} .

Como foi dito anteriormente, uma outra possível explicação da banda de luminescência foi sugerida por Boulitrop e Dunstan ⁽²⁰⁾. Este modelo é resumido na equação (33) do capítulo II e tem um bom ajuste paramétrico com nossos dados experimentais

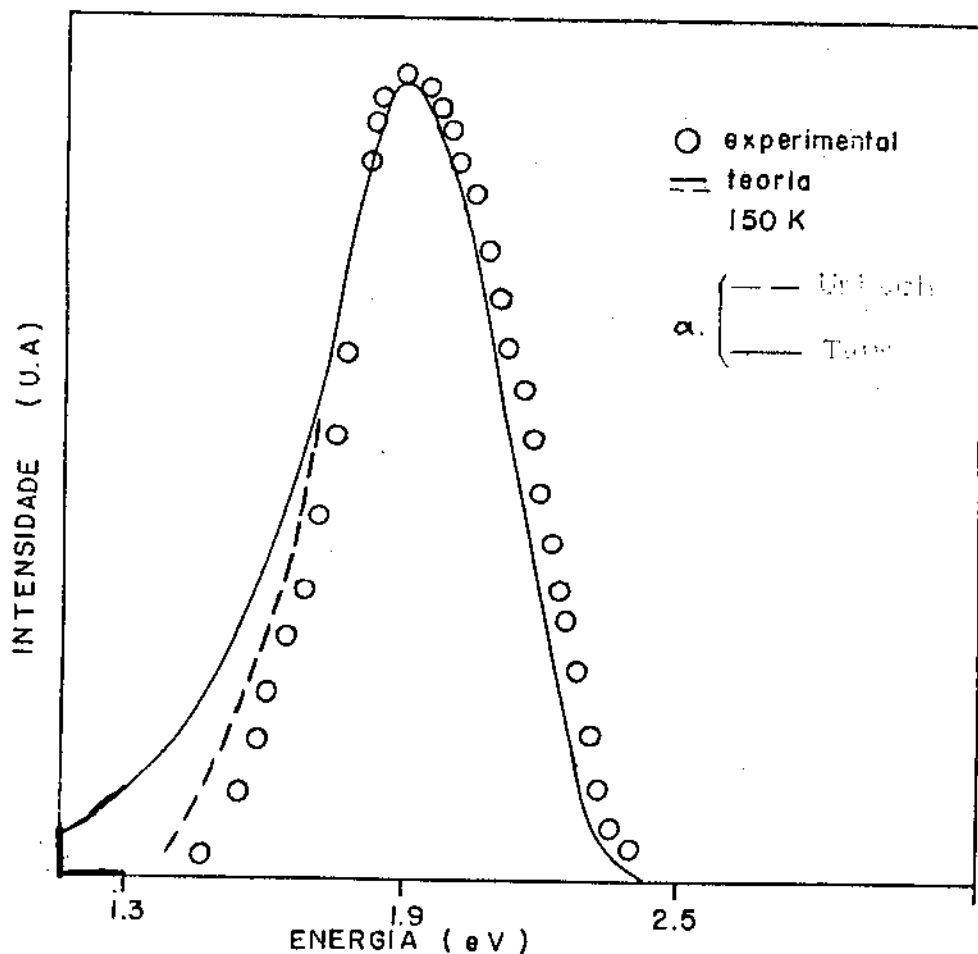
Fig. V - Área integrada da banda de PL em função da área integrada da banda de absorção no infravermelho para o modo *Wagging*, localizada em 780 cm^{-1} .



para energias maiores que um certo valor, que em geral pode ser otimizado (para cada amostra). Na figura VI está representado como exemplo este ajuste para a amostra A888.

Nesta curva, podemos verificar que a curva teórica se afasta dos dados experimentais para valores de baixa energia. Nós interpretamos este resultado como consequência que Boullitrop et al. usam um coeficiente de absorção único (obtido pelo método de Tauc) o que não é totalmente correto. O coeficiente de absorção $\alpha\text{ (cm}^{-1}\text{)}$

Fig. VI - Curvas experimentais e teóricas de intensidade de luminescência em função da energia de emissão para amostra A88 de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$.



é obtido para a parte do espectro de alta absorção e, portanto, não é uma boa representação para absorção abaixo das bordas das bandas de condução e de valência.

Portanto, fixamos arbitrariamente uma energia limite para a mudança de equação que fornece o cálculo do coeficiente de absorção (Urbach ou Tauc); essa energia limite é fixada no pico de luminescência (E_L). A expressão que utilizamos que relaciona a intensidade de PL com a energia de emissão é:

$$I(E) = \begin{cases} I_0 e^{-\beta(E-E_0)} (1 - e^{-\beta(E_0-E)}) N_{exc} (E_{exc} - E)^2 / E_{exc} & (37) \text{ se } E > E_L \\ I_0 e^{-\beta(E_0-E)} (1 - e^{-\beta(E_0-E)}) N_0 - E/E' & (38) \text{ se } E < E_L \end{cases}$$

A curva tracejada da figura VI é obtida quando utiliza-se a equação (38). Esta curva coincide com a outra, salvo a menores valores de energia de emissão, melhorando o ajuste teórico. Observamos portanto que o ajuste teórico depende muito do do coeficiente de absorção. O método mais correto seria de obtê-lo experimentalmente o que daria um melhor ajuste teórico para as bandas de PL.

Podemos obter β através da relação: $\beta \approx \Delta E$, onde ΔE é a largura da banda de luminescência que é obtida experimentalmente.

Como sempre ocorre apenas em pico (um valor máximo para $I(E)$), o que é constatado experimentalmente, podemos encontrar o valor de N fazendo:

$$\frac{\partial I(E)}{\partial E} = 0 \quad \text{para } E = E_L \quad (39)$$

Conhecido o valor de N , podemos determinar o valor do raio crítico (R_c), ou seja, a distâncias entre elétron buraco inferiores a R_c , onde haverá uma grande probabilidade de ocorrer transições radiativas. O valor de R_c pode ser estimado conhecendo a densidade de estados nas caudas das bandas (N_d):

$$N_d \approx 5.10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1} \quad (40)$$

Multiplicando a equação (40) pela largura da banda nas caudas (que vale aproximadamente 0.2eV) e relacionando N como o número de centros de recombinação não radiativos vizinhos a um centro radiativo contidos em um volume esférico de raio R_c : (Raio crítico).

$$R_c = (3N/4\pi \cdot 10^{19})^{1/3} \quad (41)$$

A tabela I ilustra os parâmetros calculados para as amostras estudadas.

A Probabilidade de recombinação, supondo recombinação por *tunneling*, é dada por:

$$\tau_r^{-1} = \tau_o^{-1} e^{-2R_c/R_o} \quad (42)$$

Tabela I - Parâmetros calculados para as diversas amostras.

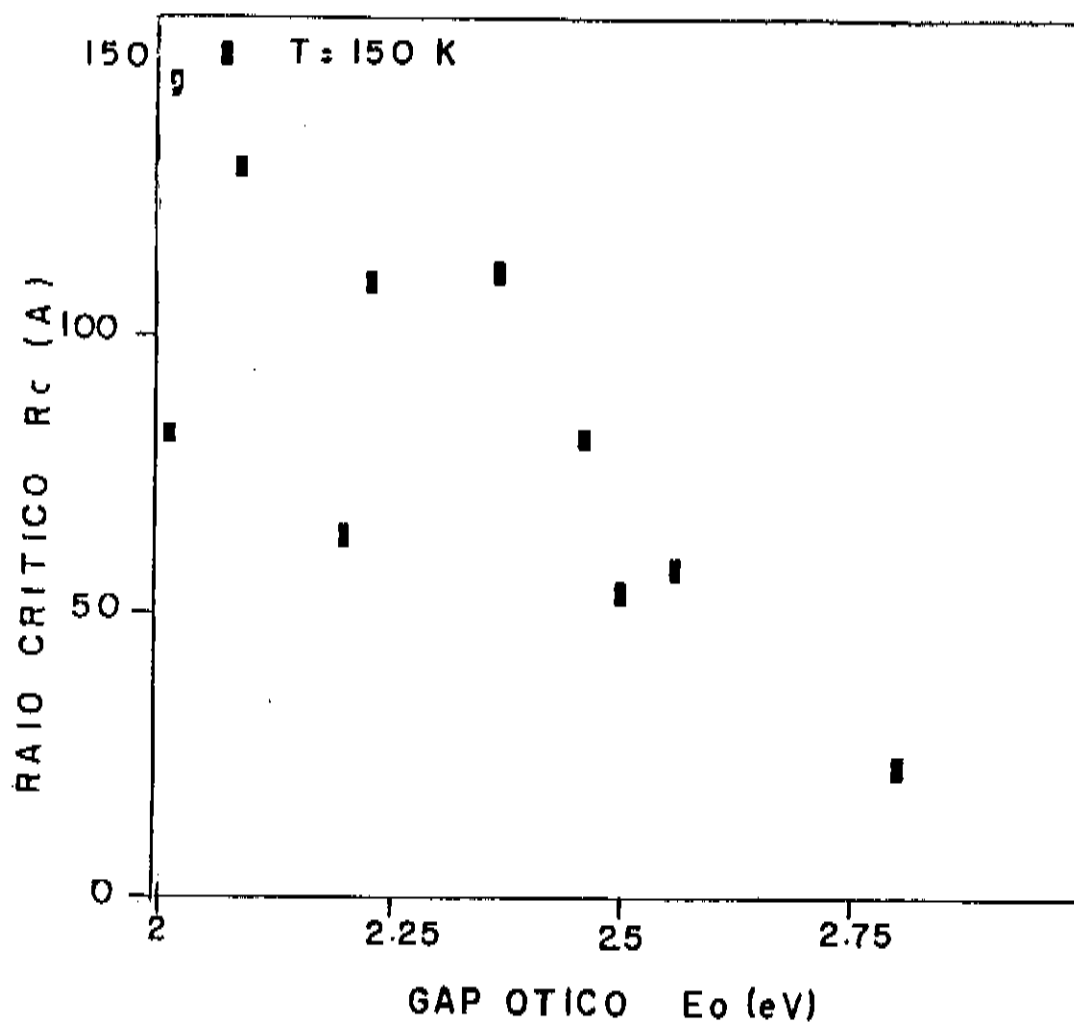
Amostra	$E_0(\text{eV})$	$E_L(\text{eV})$	$\alpha_L(\text{eV})$	$\beta(\text{eV})^{-1}$	N	$R_c(\text{\AA})$
A888	2.56	1.884	0.533	3.751	7.5	56.6
A1088	2.20	1.798	0.310	6.452	9.9	61.7
A1288	2.46	1.823	0.384	5.202	20.0	78.2
A0489	2.80	2.500	0.744	2.688	1.0	22.7
A1087	2.01	1.612	0.248	8.060	20.0	78.5
A1187	2.37	1.752	0.297	6.720	51.2	106.6
A1297	2.23	1.674	0.273	7.312	49.7	104.9
A1387	2.09	1.628	0.205	9.775	80.4	123.8
A1487	2.02	1.571	0.186	10.752	111.3	138.0
A0188	2.50	1.891	0.5208	3.840	6.1	52.4

Aqui, r_0 é o raio de Bohr para um estado na cauda das bandas de condução e valência. ($R_0 = 10 - 12 \text{\AA}$ (Tsang e Street))⁽⁵⁰⁾. Então, nas amostras com menores valores de R_c , os portadores terão maior probabilidade de recombinar radiativamente.

Como dado ilustrativo, na figura VII é graficado o raio crítico R_c em função do *gap* ótico. Este resultado é coerente com a observação de maior eficiência de PL para amostras com maior conteúdo de carbono.

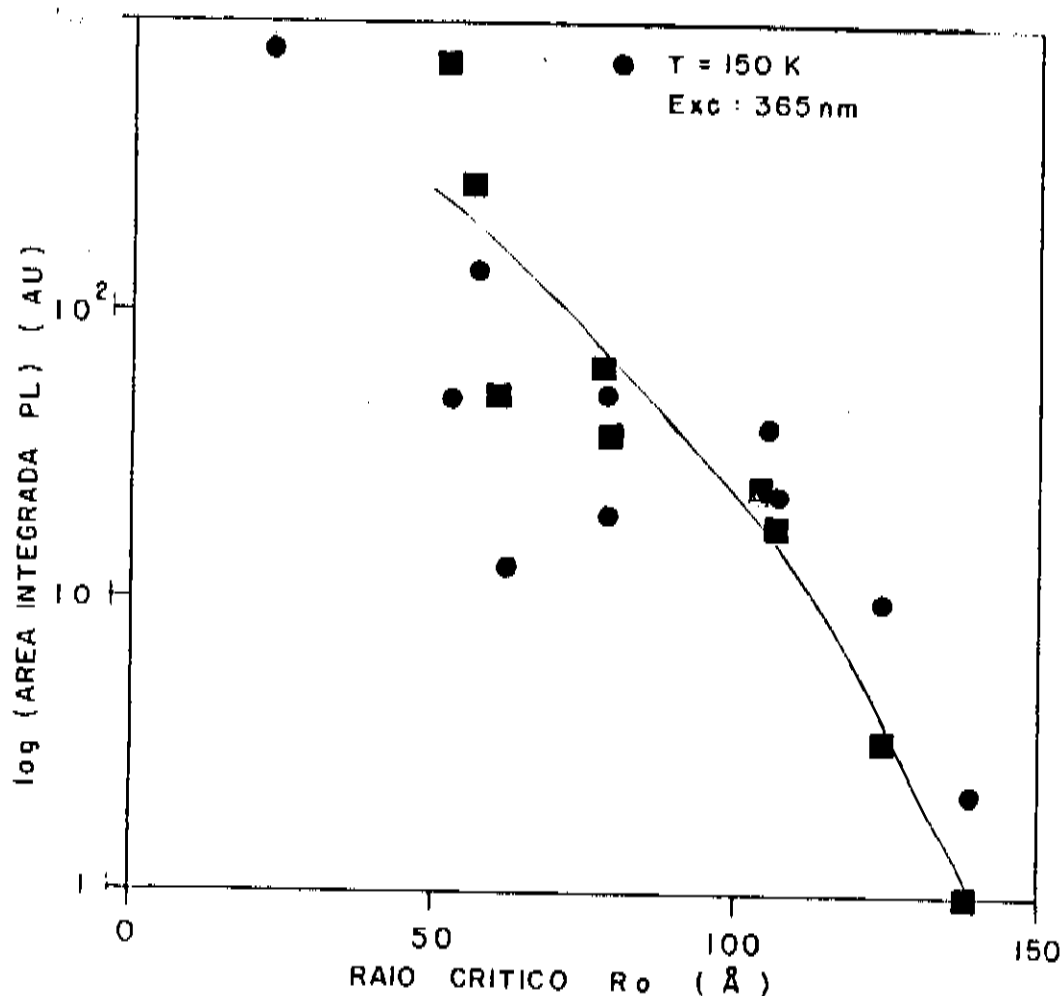
A figura VIII ilustra a variação da área integrada de PL em função do raio crítico das amostras. Observa-se que a eficiência quântica da luminescência depende fortemente com o raio crítico. As amostras com grandes valores de raio crítico exibem luminescência inferior àquelas com pequenos valores de R_c .

Fig. VII - Variação do raio crítico com o *gap* ótico.



A curva indicada representa um ajuste por mínimos quadrados dos pontos indicados (■) por meio de uma regressão linear de segunda ordem. Estes pontos foram obtidos pelo cálculo numérico da área integrada das curvas teóricas de PL, ajustadas pela equação (37). A cada ponto teórico obtido (■) corresponde a um valor experimental (⊗) para cada amostra. As diferenças nas áreas integradas para cada R_c , (diferença nas ordenadas entre os pontos (■) e os pontos (⊗)) é uma medida de qualidade do ajuste com o *gap* ótico.

Fig. VIII - Área integrada de PL em função do raio crítico a $T=150\text{K}$ e excitação 365nm . Os pontos (■) correspondem aos pontos teóricos de cada ponto obtido do espectro de PL experimental (●), para cada raio crítico.



Observamos de nossos cálculos que todos os espectros de PL são razoavelmente explicados com o modelo de Boulitrop e Dunstan. A diferença básica entre este modelo e o de Street é que o modelo de Street assume que, após a excitação, o portador (elétron) interage com os fônons e então as distâncias interatômicas são modificadas. Já no modelo de Boulitrop e Dunstan não ocorre este tipo de perturbação: o portador termaliza e em

seguida pode se recombinar radiativamente ou não, sem distorcer a rede.

Estes modelos indicam que os centros de recombinação radiativos estão associados a estados localizados nas caudas das bandas de valência e de condução. Estados localizados no meio do gap, originados pelas *dangling bonds*, não contribuem para a formação das bandas de luminescência, pois estes estados estão associados com centros de recombinação não radiativos (Street⁽⁴⁴⁾).

A seguir, mostramos as bandas de PL obtidas para diversas excitações e temperaturas para algumas amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$. As figuras IX, X e XI ilustram os espectros de PL para as excitações 365, 404 e 440 nm, respectivamente, a uma temperatura de 150 K.

Fig. IX - Espectros de PL a $T=150\text{K}$ e excitação 365 nm.

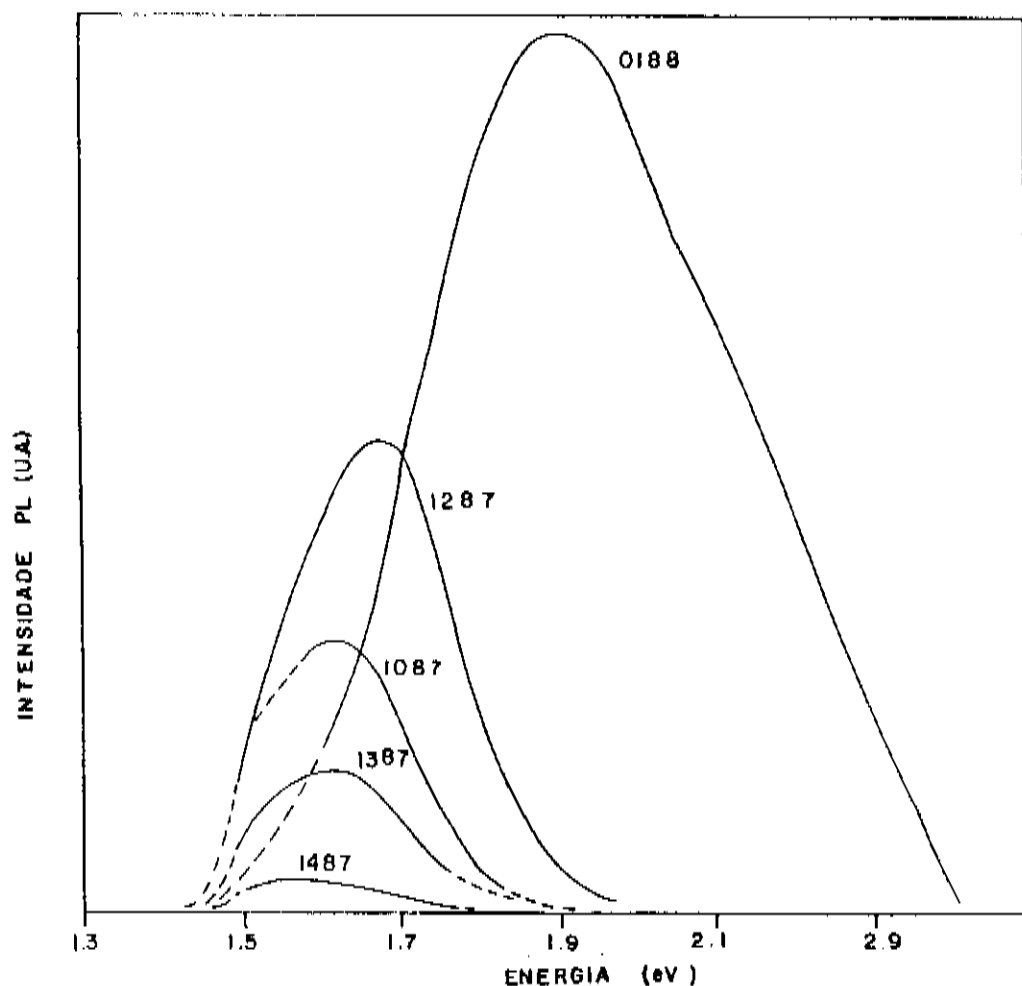


Fig. X - Espectro de PL a $T=150K$ e excitação 404nm.

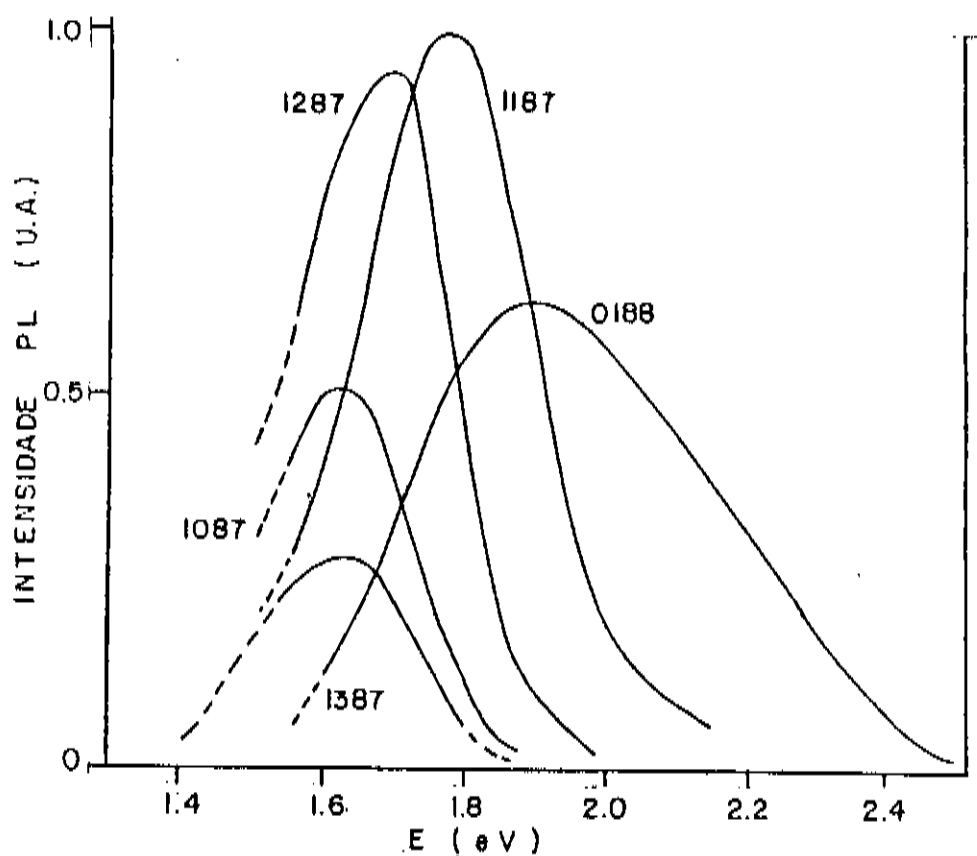
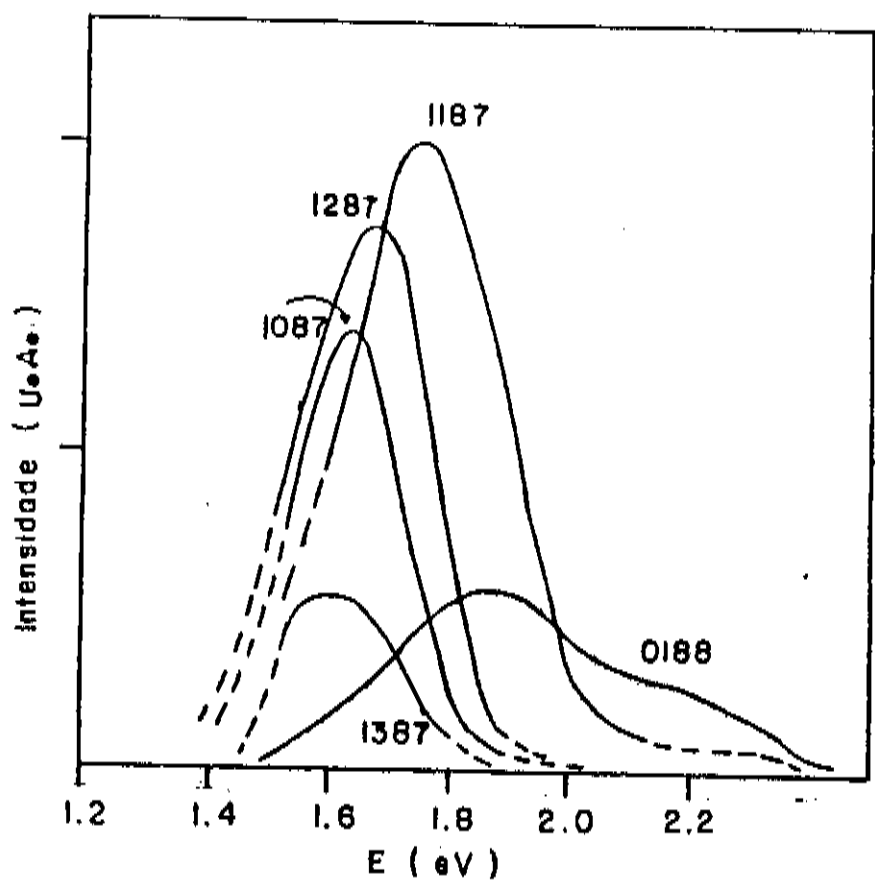
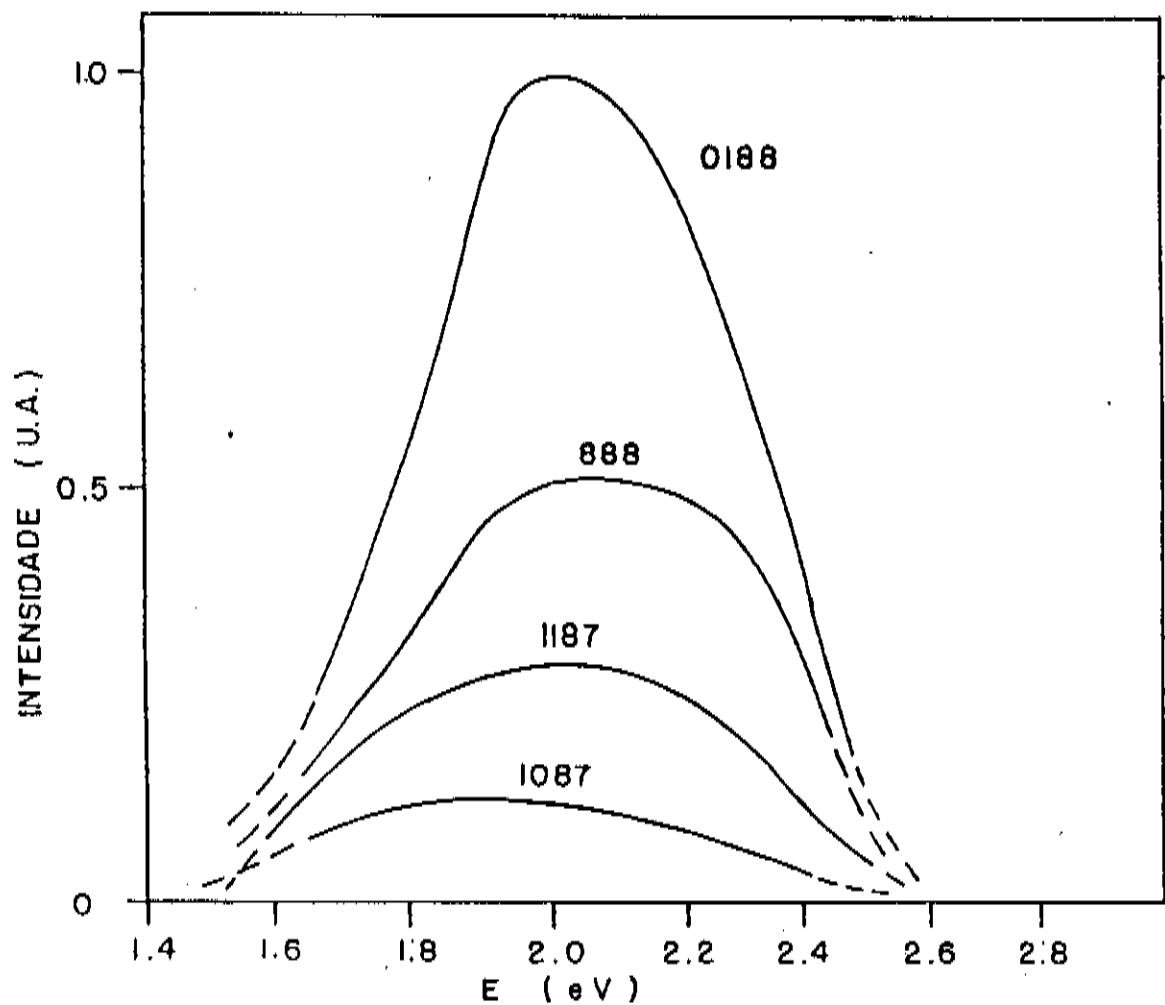


Fig. XI - Espectro de PL a $T=150K$ e excitação 440nm.



A figura XII ilustra os espectros de PL obtidos a temperatura ambiente.

Fig. XII - Espectro de PL a temperatura ambiente e excitação 365nm.



V) - Conclusões:

A caracterização ótica das amostras indicou uma diminuição no índice de refração médio do filme ($3.25 - 1.7$) com o aumento do conteúdo de carbono. A borda de absorção apresentou um alargamento do gap ótico, ($2.0 - 3.0$) eV quando há um aumento de carbono na liga de Si-C.

Talvez, a conclusão mais interessante obtida ao longo deste estudo é o fenômeno do aumento da eficiência de PL com o gap ótico das amostras (que é acompanhado por um aumento do conteúdo de carbono na liga). Este aumento do conteúdo de carbono está ligado a um aumento da desordem do material e das ligações Si-CH₃ ou Si-C. A desordem foi quantificada em termos dos parâmetros γ (inclinação das curvas de absorção de Tauc) e σ_D (contribuição para a banda de luminescência devido a desordem). As ligações Si-CH₃ foram estudadas usando espectroscopia IV. Este resultado, aparentemente contraditório (aumento de defeitos junto com o aumento da eficiência de PL), foi interpretado da seguinte maneira:

Um aumento nas ligações Si-CH₃ (as quais contribuem como centros radiativos) aumenta a probabilidade de recombinação radiativa e, portanto, compensando (e ganhando) da criação de defeitos que atuam como centros de recombinação não radiativos. Ainda mais, o aumento da desordem impede a difusão dos portadores criados pela radiação incidente, facilitando a formação de excitons que recombina radiativamente antes de separar-se.

A falta de estrutura observada nas bandas é explicada como consequência da desordem e, portanto, os níveis de energia existentes na formação de excitons nos cristais não são evidentes nos materiais amorfos.

Estes resultados são reforçados pelo fato experimental de uma fraca dependência da PL com a temperatura. Variações de uma só ordem de grandeza são observadas na intensidade de PL quando se resfriam amostras de temperatura ambiente a temperatura do nitrogênio líquido.

No decorrer desse trabalho foram discutidos dois modelos para explicar a posição e a largura das bandas de PL. Estes dois modelos supõe uma forte e fraca interação elétron fônon, respectivamente.

Apresentamos resultados usando ambos os modelos e comprovamos que eles explicam razoavelmente bem os resultados. Portanto é necessário realizar experimentos que visem a solucionar esta discussão. Nosso ponto de vista é de salientar a enorme dificuldade de separar a influência da interação elétron fônon e a desordem. Tanto a largura como a posição da PL, provavelmente dependem em parte da desordem e da interação elétron fônon. Efetivamente, um maior valor da concentração x induz maior desordem e talvez, maior localização.

- (1) W.E. Spear and P.G. Lecomber, Solid State Commun, 17, 1193 (1975).
- (2) F. Alvarez, L.F. Castro, R.R. Koropecski, C. Sartori and G. Gordillo, Journal of Non Crystalline Solids 115, 42-44 (1989).
- (3) F. Alvarez, H. Fragnito and I. Chambouleyron, J. Appl. Physics, 83, (1) (1988).
- (4) Y. Tawada, H. Okamoto and Y. Hamakawa, Appl. Phys. Letters, 39, 237 (1981).
- (5) D. Kruangam et al, Optoelectronics, V1, N1, 67-84, June (1986).
- (6) H. Fritzsche, Physical properties of Amorphous Materials, eds. D. Adler.
- (7) M. Cohen, H. Fritzsche e S.R. Ovshinsky, Physical Review Letters 22, 1055 (1969).
- (8) J. Tauc, Optical Properties of Non Crystalline Solids, Ed. F. Abeles, North-Holland Pub., Amsterdam 5, 277-313 (1972).
- (9) R. Swanepoel, J. Phys. E. .V16, pp 1214-1222 (1983).
- (10) F. Wooten, "Optical Properties of Solids", Academic Press, New York and London (1972).
- (11) J.I. Cisneros, J.H. Dias da Silva, F. Alvarez e Ivan Chambouleyron, no prelo.

- (12) Y. Catherine and G. Turban, Thin Solid Film, 60,193 (1979).
- (13) M. Cardona, Phys. Status Solidi B, 118, 463 (1983).
- (14) Y Tawada, K. Tsuge, M. Kondo and Y. Hamakawa, J. of Appl. Phys. 53(7), July (1982).
- (15) H. Wieder, M. Cardona and C.G. Guarnieri, Phys. Status Solidi B, 92-99 (1979).
- (16) G. Lucovsky, Solid State Communication, 290, 571-576 (1979).
- (17) M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, Phys. Rev. B, V16, 8,(3556-3571) (1977).
- (18) A. Morimoto, S.Oozora, M. Kumeda and T. M. Shimizu, Solid State Commun. 47, 773 (1983).
- (19) D. Adler, "Physical Properties of Amorphous Material", ed. Plenum Press, p.8 (1985).
- (20) S.C. Moss and J.F. Graczyk, in Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by S.P. Keller, J.C. Hensel and F. Stern, U.S. Atomic Energy Commission, Washington D.C., p.658 (1978).
- (21) W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- (22) J. Tafto and F.J. Kampas, Appl. Phys. Letters 46, 949 (1985).

- (22) J. Tejeda, N.J. Shevchikyan and M. Cardona, Proc. Internat. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmischpartenkirchen, Ed. J. Stuke, Taylor and Francis, London, p.601 (1973).
- (24) D. A. Anderson and W. E. Spear, Phil. Mag. B 35, (1977).
- (25) R.A.Street, Adv.in Phys.,25, 397 (1978).
- (26) F. Boullitrop and D. J. Dunstan, Phys. Rev. B, V18, N10, p 5923-5929 (1983).
- (27) F. Alvarez, Rev. Brasileira de Física, 12, V4, p.832 (1982).
- (28) R.S. Sussmann and R. Ogden, Phil. Mag. B 44, 137 (1981).
- (29) M.C. Lovell, A.J. Avery, M.W. Verner, Physical Properties of Material, Pub. Van Nostrand Reinhold Company Ltd, p221 (1979).
- (30) M. P. Schmidt, I. Solomon H. Tran-Quoc and J. Bullot, J. of Non Crystall. Solids 77,78, 849 (1985).
- (31) N.F.Mott and E.A.Davis, Electronic Processes in Non Crystalline Solids, 2n ed., Clarendon Press, Oxfor (1979).
- (32) T. Tsu, P. Menna and A. H.Mahan, Solar Cells, 21, 189 (1987).
- (33) J. Bullot and M.P.Schmidt, Phys. Status Solidi (b) 143, 345 (1987).

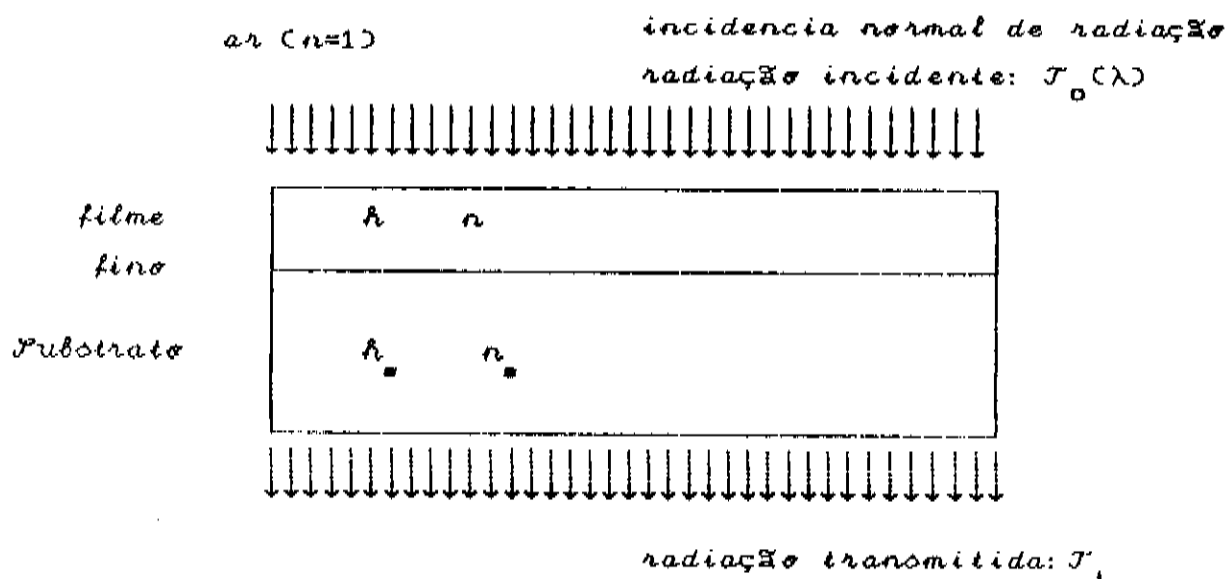
- (34) Y. Catherine, A. Zamouche, J. Bulloz and M. Gauthier, Thin Solid Film 109, 145 (1983).
- (35) D.R. Mackenzie, J. of Phys. D 18, 1935 (1985).
- (36) N. Saito, T. Yamada, T. Yamaguchi, I. Nakaari and N. Tanaka, Phil. Mag. B 52, 987 (1985).
- (37) J. Smeets, P. Gunst, M. Van Koy, M. Denayer and P. Nagels in : Poly Micro Crystalline and Amorphous Semiconductors, Ed. F. Kalbitzer, P. Pinards and S Kalbitzer, Les Editions de Physique, p.695 (1984).
- (38) M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, Phys. Review Letters, V16, 8, (3556 - 3571) (1977).
- (39) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa, J. Appl. Phys. 53, 5273 (1982).
- (40) H. Wieder, M. Cardona and C. G. Guarnieri, Phys. Status Solidi (b), 92 - 99 (1979).
- (41) R.A. Street, I. G. Austin, T. M. Searle and B. A. Smith, J. Phys. C, 8, 1293 (1974).
- (42) N. Saito, N. Tanaka and J. Nakaaki, Appl. Phys. A38, 37 (1983).
- (43) J. Bulloz, M. Gauthier, M. Schmidt, Y. Catherine and A. Zamouche, Phil. Mag. B 49, 489 (1984).
- (44) R. A. Street, Advances in Physics 30, 593 - 676 (1981).
- (45) O. Madelung in: Introduction to Solid State Theory, 2nd ed., p.184 (1981).

- (46) R. Fischer, V. Heim, F. Stem and K. Wriser, Phys. Rev. Letters 29, 813 (1972).
- (47) R. A. Street, T. M. Searle and I.G. Austin, Philos. Mag. (a) 29, 1157 (1974).
- (48) B.T. Kolomiets, T.N. Namontora and A.A. Babaev, J. of Non Crystalline Solids, 4, 289 (1972).
- (49) F. Alvarez, R. R. Koropecski, F. Fajardo and H. Fragnito, no prelo.
- (50) C. Tsang and R. A. Street, Phil. Mag. B37, 601 (1978).
- (51) Ealing Optics catalog, p.289, Entry the contents The Ealing Corporation, South Natick, MA (1981).
- (52) Handbook of Optics, ed. Walter G. Driscoll and Willian Vanghan, Mac Graw-Hill Book company, New York.

Apêndice I - Método para determinação das constantes óticas na faixa do UV-Vis-IVP.

A figura I ilustra em um diagrama mostrando um sistema constituído de ar, filme fino e substrato o processo de transmitância ótica. Neste processo ocorrem reflexões múltiplas coerentes no filme e incoerentes no substrato

Fig. I - Esquema mostrando um filme fino de espessura h depositado sobre um substrato de espessura h_s e índices de refração n e n_s , respectivamente.



O coeficiente de transmissão é dado por:

$$T(\lambda) = J_t / J_0$$

Sendo A a absorvância e R a refletância, é válida a relação:

$$A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1$$

A expressão para a transmitância é:

$$T(\lambda) = AX / (BX^2 + CX + D)$$

Aqui X é definido como:

$$X = \exp(-\alpha h)$$

α é o coeficiente de absorção do filme.

A expressões para os coeficientes A, B, C e D são:

$$A = 16n_s(1-\rho)(n^2+k^2)U$$

$$B = st - \rho svU$$

$$C = [2(4n_s k^2 - ZY)\cos\phi + 4k(n_s Y + Z)\sin\phi] - \rho U^2 [4k(Z - n_s Y)\sin\phi - 2(ZY + 4n_s k^2)\cos\phi]$$

$$D = uv - \rho tuU^2$$

Observamos que estes coeficientes dependem do índice de refração do filme, coeficiente de absorção e outros parâmetros, sendo necessário utilizar um método iterativo para se calcular o coeficiente de absorção.

As seguintes quantidades são dadas por:

$U = \exp(-\alpha_s h_s) \alpha_s$: coeficiente de absorção do substrato.

$$\phi = 4\pi nh/\lambda$$

$$\rho = [(1 - n_s)/(1 + n_s)]^2$$

$$u = (1 - n)^2 + k^2$$

$$v = (n - n_s)^2 + k^2$$

$$s = (1 + n)^2 + k^2$$

$$t = (n + n_s)^2 + k^2$$

$$Y = n^2 + k^2 - 1$$

$$Z = n^2 + k^2 - n_0$$

Aqui, k é o coeficiente de extinção do filme, que se relaciona com o coeficiente de absorção α por:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

1) -Absorção Ótica:

Este programa (em linguagem fortran),para operá-lo, digita-se os valores do índice de refração do filme e substrato, espessura do filme, comprimento de onda e os valores de transmissão ótica para cada comprimento de onda.

Ele fornece os valores do coeficiente de absorção e de $\text{ConE}^{1/2}$ para se calcular o gap ótico.

Para operá-lo,digita-se os valores da gtransmitância ótica na faixa de alta absorção e seus respectivos comprimentos de onda.

```

DIMENSION CCO(200),CO(200),TC(200),Ts(200),XNO(200),ZXA(200)
DIMENSION TT(200),TAO(200)
OPEN(UNIT=6,FILE='FOOR6.DAT',STATUS='OLD')
READ(6,20)N,xns,xnf,dd,cam,na
20 FORMAT(1X,I3,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F7.1,1X,F8.1,1X,I3)
WRITE(1,25)N,xns,xnf,dd
25 FORMAT(1X,'N= ',1X,I3,/,1X,'INDICE DE REFRACAO',5X,'XNS=',F6.4,5
*,'XNF=',1X,F6.4,/,1X,'ESPESSURACAO',/,1X,F7.1,/)
WRITE(1,69)cam,na
69 FORMAT(1X,'MODO',/,3X,F8.1,2X,'cm**-1',5X,'AMOSTRA',I3,/)
OPEN(UNIT=7,FILE='FOOR7.DAT',STATUS='OLD')
DO 27 I=1,N
READ(7,28)XNO(I),TC(I),TSC(I)
28 FORMAT(1X,F7.1,1X,F7.5,1X,F7.5)
CCO(I)=(10.0**(-8))/XNO(I)
CO(I)=1.0/XNO(I)
27 CONTINUE
WRITE(1,97)
97 FORMAT(2X,'N.O.(cm**-1)',7X,'TRANSMISSAO',7X,'C.A.(cm**-1)',/)
RO=((1.0-xns)/(1.0+xns))**2
d=dd*(10.0**(-8))
DO 60 I=1,N-1
YU=(1.0-RO)**2
YUV=2.0*TSC(I)
YUW=4.0*TSC(I)**2
UU=YU/YUV+SQRT(ABS(YU**2/YUW+RO**2))
U=1/UU
TYPE*,U
xfi=12.5664*xnf*dd*(10.0**(-8))/CO(I)
TYPE*,xfi
J=0
xkf=0.0
30 xu=(1.0-xnf)**2+xkf**2
xv=(xnf-xns)**2+xkf**2
xs=(1.0+xnf)**2+xkf**2
xt=(xnf+xns)**2+xkf**2
xy=xnf**2+xkf**2-1.0
xz=xnf**2+xkf**2-xns**2

```

```

A=18.0*(1.0-RO)*xns*(xnf**2+xkf**2)*U
B=xs*xt-RO*xs*xv*U**2
RRR=4.0*xkf*(xns*xy+xz)*sin(xfi)
XQ1=2.0*(4.0*xns*xkf**2-xz*xy)*cos(xfi)+RRR
SSS=xz*xy+4.0*xns*xkf**2
XQ2=4.0*xkf*(xz-xns*xy)*sin(xfi)-2.0*SSS*cos(xfi)
C=XQ1-RO*U**2*XQ2
XD=xu*xv-RO*xt*xu*U**2
J=J+1
IF(J-1)120,120,130
120 TAO(I)=A/(B+C+XD)
130 X=(A/TC(I)-C+SQRT(ABS((C-A/TC(I))**2-4.0*XD*B)))/(2.0*B)
xaf=ALOG(X)/d
xkf=CO(I)*xaf/12.5664
IF(J-4)30,30,40
40 WRITE(1,50)I,XNO(I),TC(I),xaf
50 FORMAT(1X,I3,3X,F7.1,10X,F6.4,10X,G,/)
ZXAC(I)=xaf
TYPE*,XAF,XKF,A,B,C,XD,ZXAC(I),UU
TT(I)=A*X/(B*X**2+C*X+XD)
60 CONTINUE
WRITE(1,86)
86 FORMAT(4X,'COMPRIMENTO DE ONDACA'),3X,'TRANSMISSAO (A
*=0)',3X,'TRANSMISSAO TEORICA',3X,'T EXPERIMENTAL',/)
DO 96 I=1,N-1
WRITE(1,83)I,CCO(I),TAO(I),TT(I),TC(I)
83 FORMAT(1X,I3,5X,F9.1,14X,G,5X,G,5X,G,/)
96 CONTINUE
STOP
END

```

2) - Índice de refração:

Este programa ajusta os valores experimentais do índice de refração n pela curva:

$$n(\lambda) = n_{\infty} + n_1/\lambda^2$$

Para operá-lo, digita-se os valores experimentais do índice de refração (obtidos da região transparente do espectro de transmitância) e seus respectivos comprimentos de onda.

```

DIMENSION XL(100),CO(100),XN(100),CCO(100),EC(100)
OPEN(UNIT=6,FILE='F6.DAT',STATUS='OLD')
READ(6,10)M,ZMM,IA
10 FORMAT(1X,I3,1X,F4.1,1X,I3)
WRITE(2,88)IA
88 FORMAT(1X,'AMOSTRA',/,5X,I3,/)
TYPE *,M,ZMM,IA
OPEN(UNIT=7,FILE='F7.DAT',STATUS='OLD')
WRITE(2,65)
65 FORMAT(1X,'CO(I) (A)',4X,'EC(I) (eV)',5X,'N(I)',/)
DO 31 I=1,M
READ(7,31)CO(I),XN(I)
31 FORMAT(1X,F7.1,1X,F8.6)

```

```

CCO(I)=CO(I)*(10.0**(-10))
EC(I)=12400.0/CO(I)
WRITE(2,32)CO(I),EC(I),XN(I)
32 FORMAT(1X,F7.1,5X,F7.4,5X,F8.6,/)
30 CONTINUE
Z1=0.0
Z2=0.0
Z3=0.0
Z4=0.0
DO 33 I=1,M
XL(I)=1.0/(CCO(I)**2)
Z1=Z1+XL(I)
Z2=Z2+XL(I)**2
Z3=Z3+XL(I)*XN(I)
Z4=Z4+XN(I)
33 CONTINUE
BB=(Z3*ZMM-Z1*Z4)/(Z2*ZMM-Z1**2)
XAA=(Z4-BB*Z1)/ZMM
WRITE(2,34)BB,XAA
34 FORMAT(1X,'Funcao Indice de Refracao',/,3X,G,1X,G,/)
STOP
END

```

3) - Bandas de Absorção de PL:

Para fazermos a correção dos espectros de PL com a função transferência (Descrita no Apêndice III), é necessário a utilização dos programas que consistem em interpolar os valores de intensidade de PL em função do número de onda medidos. Neste programa, fornecemos os intervalos de interpolação (Valores mínimo e máximo do número de onda) e o número de pontos a interpolar. Este programa chama-se COQ2.for. Outro programa (COQ3.for) gera pontos para a função transferência no mesmo intervalo e com o mesmo número de pontos. Em seguida, faz-se a multiplicação dos valores das intensidades para cada número de onda.

COQ2.for:

```

DIMENSION S1(500),S2(500),Y1(500),Y2(500),C(500,3)
DIMENSION ZX(100),ZY(100),ZA(500),ZB(500),CX(500)
READ(6,10)S1MAX,S1MIN,DS,T1,XNPTS,CL
WRITE(*,12)S1MAX,S1MIN,DS,T1,XNPTS,CL
10 FORMAT(F6.3,/,F6.3,/,E15.6,/,F3.1,/,F4.0,/,F6.4)
12 FORMAT(1X,'NUMERO DE ONDA MAXIMO E MINIMO (Kcm-1)',/,2X,F6.3,4)
*F6.3,/,1X,'DELTA SIGMA',3X,E15.6,/,1X,'INTEGRATION TIME:',3X,F
*.1,/,2X,'NUMERO DE PONTOS E CTE DA LINHA',5X,F4.0,5X,F6.4)
NP=IFIX(XNPTS/5.0)*5
IC=500
16 FORMAT(E13.6)

```

```

      DO 11 I=NP,1,-1
      READC(6,16)Y1(I)
11  CONTINUE
      DO 13 L=1,NP
      S1(NP-L+1)=S1MAX+L*DS*T1
13  CONTINUE
      DO 14 L=1,NP
14  CONTINUE
      WRITEC(1,85)
85  FORMATC'PHOTOLUMINESCENSE',/, 'LINE',/, 'INTENSITY (A.U.)',/, 'FOTOC
      *ENERGY (eV)',/, '2,2',/, 'M',/, '0,1')
      WRITEC(1,86)NP
86  FORMATC'1.2,3.1,.1',/,I3,',97,0,3,14',/, 'A',/, '1E-11,1E-7,1E-1')
      WRITEC(*,56)
56  FORMATC(1X,'INGRESSE VALORES: NPTS, Xmin E Xmax')
      READC(*,47)NPT,A,B
47  FORMATC(I3,1X,F6.3,1X,F6.3)
      CALL ICSCCUC(S1,Y1,NP,C,IC,IER)
      WRITEC(*,48)IER
48  FORMATC(1X,'IER (ERRO)=' ,1X,I4)
      DO 30 I=1,NPT
      S2(I)=A+(I-1)*(B-A)/(NPT-1)
30  CONTINUE
      DO 50 I=1,NPT
      DO 51 J=1,NP-1
      IF(S1(J).LE.S2(I).AND.S2(I).LT.S1(J+1))GO TO 32
51  CONTINUE
32  D=S2(I)-S1(J)
      Y2(I)=(C(C(J,3)*D+C(J,2))*D+C(J,1))*D+Y1(J)
50  CONTINUE
      WRITEC(*,52)
52  FORMATC(1X,'INGRESSE ARQUIVO PARA CORRECAO: .DAT')
      DO 59 I=1,NPT
      WRITEC(1,21)S2(I),Y2(I)
      WRITEC(3,26)S2(I),Y2(I)
59  CONTINUE
21  FORMATC(F7.4,',',',',E12.6)
26  FORMATC(F7.4,1X,E12.6)
      WRITEC(1,22)NP
22  FORMATC(I3,'100,1,0,3,14',/, 'A',/, '1E-11,3E-9,3E-10')
      DO 25 I=1,NP
      WRITEC(1,27)S1(I),Y1(I)
27  FORMATC(F7.4,',',',',E12.6)
25  CONTINUE
      STOP
      END

```

COQ3. for:

```

      DIMENSION S1(500),S2(500),Y1(500),Y2(500),C(500,3)
      DIMENSION ZX(100),ZY(100),ZAC(500),ZBC(500),CX(500)
      WRITEC(*,17)
17  FORMATC(1X,'INGRESSE NUMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS DA FT')
      READC(*,23)NP

```



```

23 FORMAT(I3)
   IC=500
16 FORMAT(F6.3,1X,F7.5)
   DO 11 I=1,NP
   READ(6,16)S1(I),Y1(I)
11 CONTINUE
   WRITE(*,56)
56 FORMAT(1X,'INGRESSE VALORES A INTERPOLAR: NPTS, Smin e Smax')
   READ(*,47)NPT,A,B
47 FORMAT(I3,1X,F6.3,1X,F6.3)
   WRITE(1,85)
85 FORMAT('INTERPOLACAO',/, 'LINE',/, 'I(R.U.)',/, 'WAVENUMBER(Kcm-1)',
   */, '2,2',/, 'M',/, '0,1')
   WRITE(1,86)NPT
86 FORMAT('12,25,1',/, I3, ',.97,0,3,14',/, 'A',/, '0,1,2,..12')
   CALL ICSCCUC(S1,Y1,NP,C,IC,IER)
   WRITE(*,48)IER
48 FORMAT(1X,'IER (ERRO)=',1X,I4)
   DO 30 I=1,NPT
   S2(I)=A+(I-1)*(B-A)/(NPT-1)
30 CONTINUE
   DO 50 I=1,NPT
   DO 51 J=1,NP-1
   IF(S1(J).LE.S2(I).AND.S2(I).LT.S1(J+1))GO TO 32
51 CONTINUE
32 D=S2(I)-S1(J)
   Y2(I)=(C(C(J,3))*D+C(J,2))*D+C(J,1))*D+Y1(J)
50 CONTINUE
   WRITE(*,29)
29 FORMAT(1X,'INGRESSE ARQUIVO DE SAIDA PARA FT')
   DO 59 I=1,NPT
   WRITE(4,13)S2(I),Y2(I)
   WRITE(1,21)S2(I),Y2(I)
59 CONTINUE
21 FORMAT(E10.5,',',',',E12.6)
13 FORMAT(F7.4,1X,E12.6)
   WRITE(1,22)NP
22 FORMAT(I3,',.1,0,3,14',/, 'A',/, '0,1,2,..12')
   DO 25 I=1,NP
   WRITE(1,27)S1(I),Y1(I)
27 FORMAT(E10.5,',',',',E12.6)
25 CONTINUE
   STOP
   END

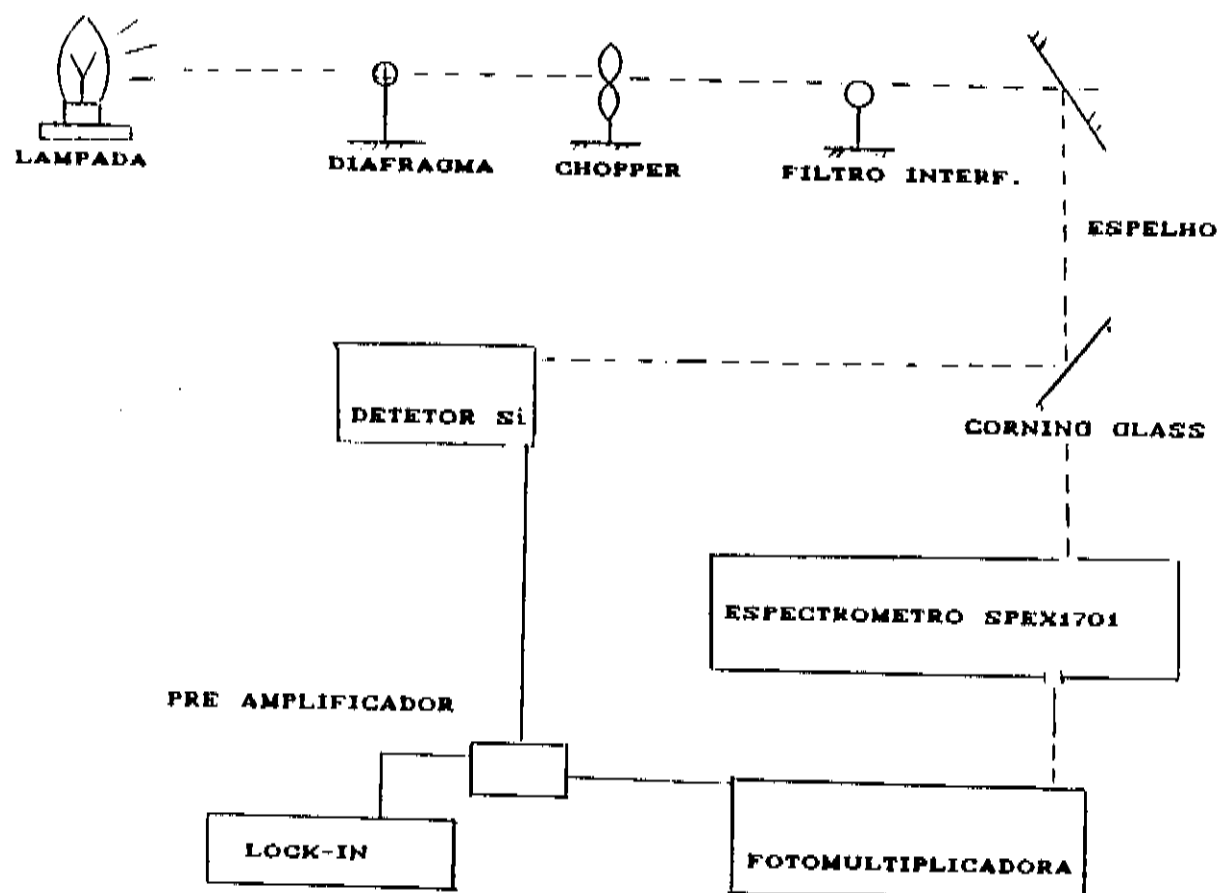
```

APENDICE III - Medida da função de transferência do sistema de medição.

- Medida da Função de transferência do sistema fotomultiplicadora ,espectrômetro e ótica envolvida .

As medidas foram feitas colocando-se vários filtros interferométricos (com largura de banda $\Delta\lambda$) após a lâmpada de halogênio ($V=80V$ $I=2A$) e foram medidos simultaneamente os valores de entrada e saída da intensidade de corrente através de um sistema de detecção em fase com ilustra a figura I.

Fig. I - Montagem experimental para medida da função transferência.



A análise dos dados experimentais e o procedimento utilizado é explicado a seguir.

I_0 é a intensidade da luz que chega no sistema, o valor da intensidade de corrente que medimos na saída (Fotomultiplicadora) e na entrada (Detetor de Si) através do lock-in (I_{PH} e I_{PD} , respectivamente) são dados por:

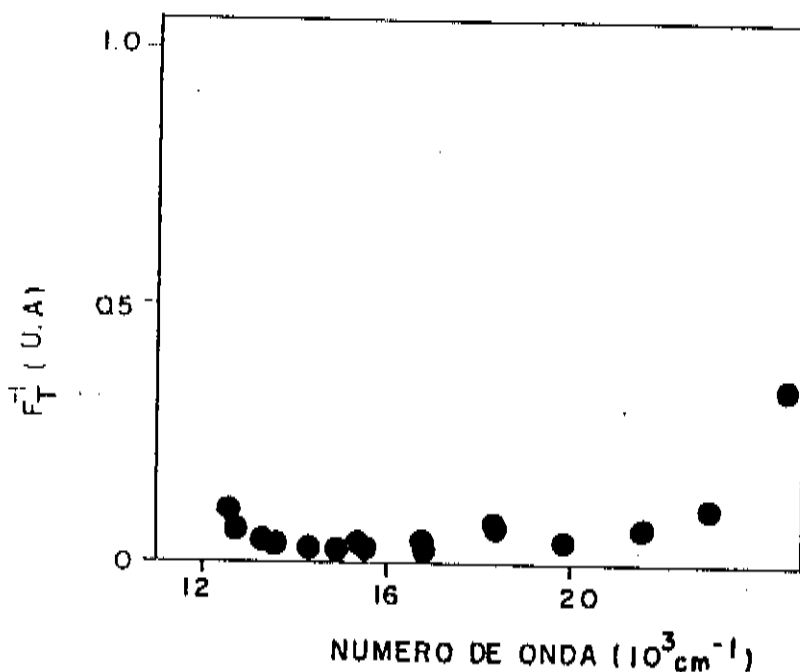
$$I_{PH} = A_{PH} \eta_{PH} I_0 F_T / h\nu \quad (1)$$

$$I_{PD} = A_{PD} \eta_{PD} I_0 \Delta E \quad (2)$$

Aqui, η_{PH} e η_{PD} são as eficiências quânticas da fotomultiplicadora e do fotodiodo (número de elétrons gerados por número de fótons incidentes por unidade de tempo e de área). A_{PH} e A_{PD} são constantes e $h\nu$ a energia do fóton incidente. F_T é a função transferência a ser calculada.

O gráfico F_T^{-1} vs $\alpha(Kcm^{-1})$ após aplicar este procedimento é mostrado na Fig.II.

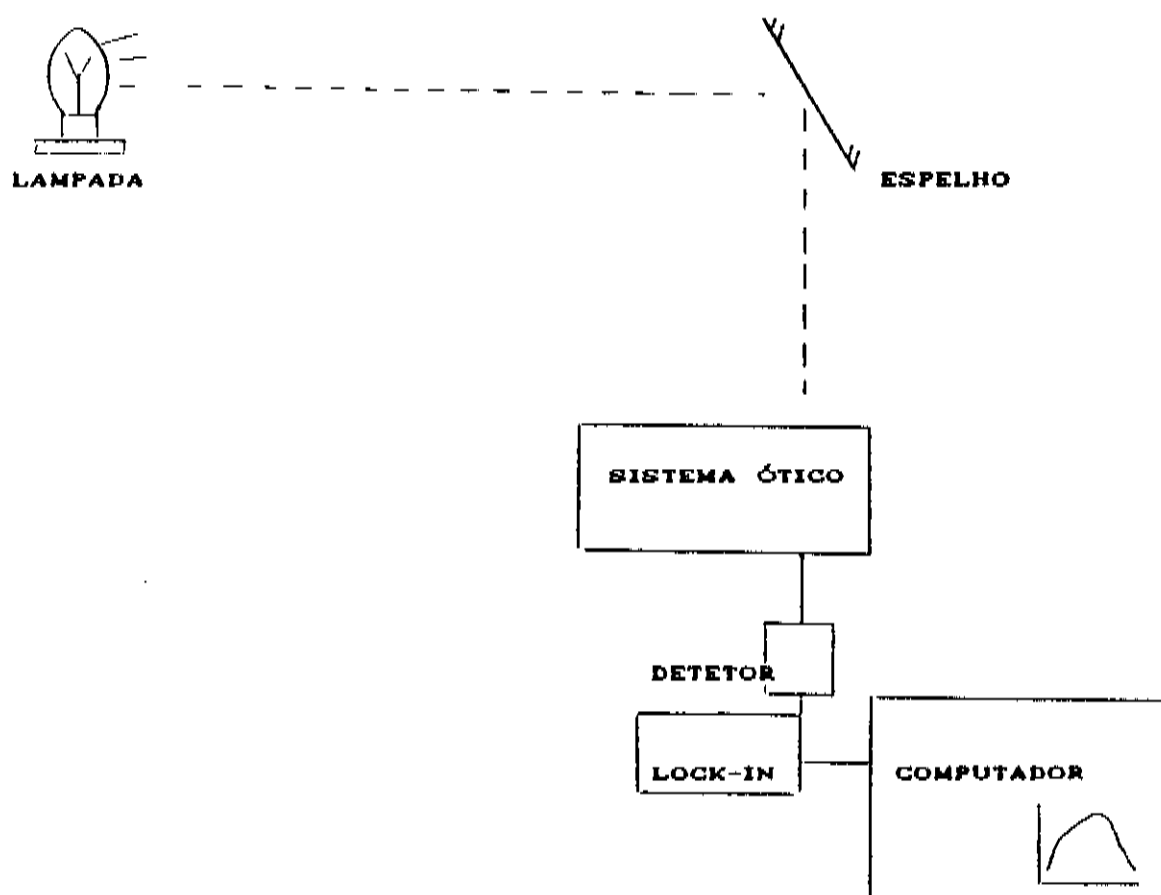
Fig. II - Gráfico F_T^{-1} vs $\alpha(Kcm^{-1})$ para o sistema fotomultiplicadora e espectrometro utilizando filtros interferométricos com banda passante de $50\text{\AA}$ cada um e transmissão conhecida pela curva calibrada da fábrica.



Para confirmarmos este resultado da curva de transferência, foi também obtida a função transferência usando uma lâmpada de xenônio com espectro conhecido.

A montagem experimental é similar ao usado para as medidas de PL e o diagrama de bloco é indicado na figura III.

Fig.III - Montagem experimental para o cálculo da função transferência utilizando lâmpada de Xe.

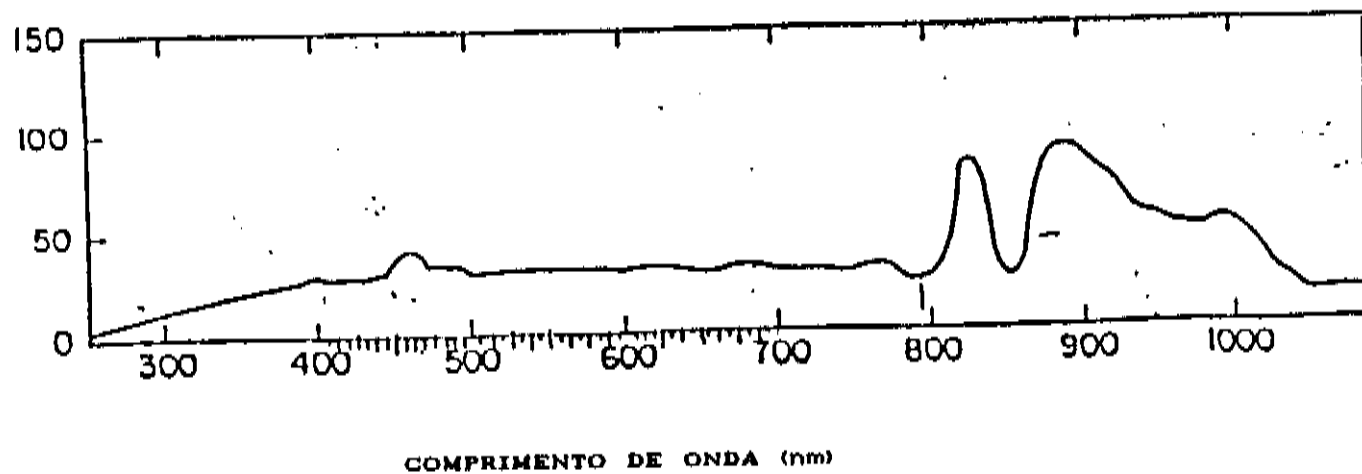


O espectro (conhecido) da lâmpada de Xe, o espectro medido e o inverso da função transferência são mostrados na Fig. IV. Os resultados obtidos são similares para valores de número de onda maiores que 12000 cm^{-1} .

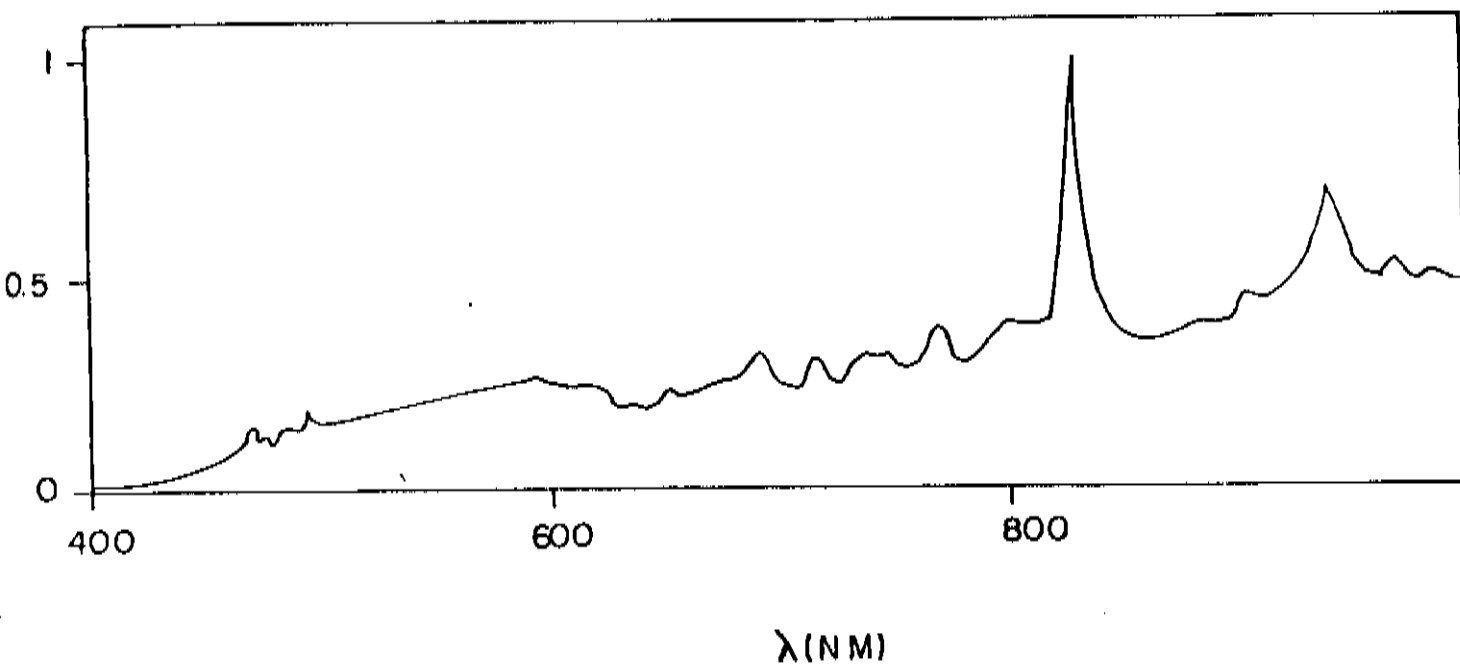
Fig. IV - Espectro da lâmpada de Xe (a) , espectro medido (b) e F_t^{-1} (c) adaptado da referência⁽³¹⁾ .

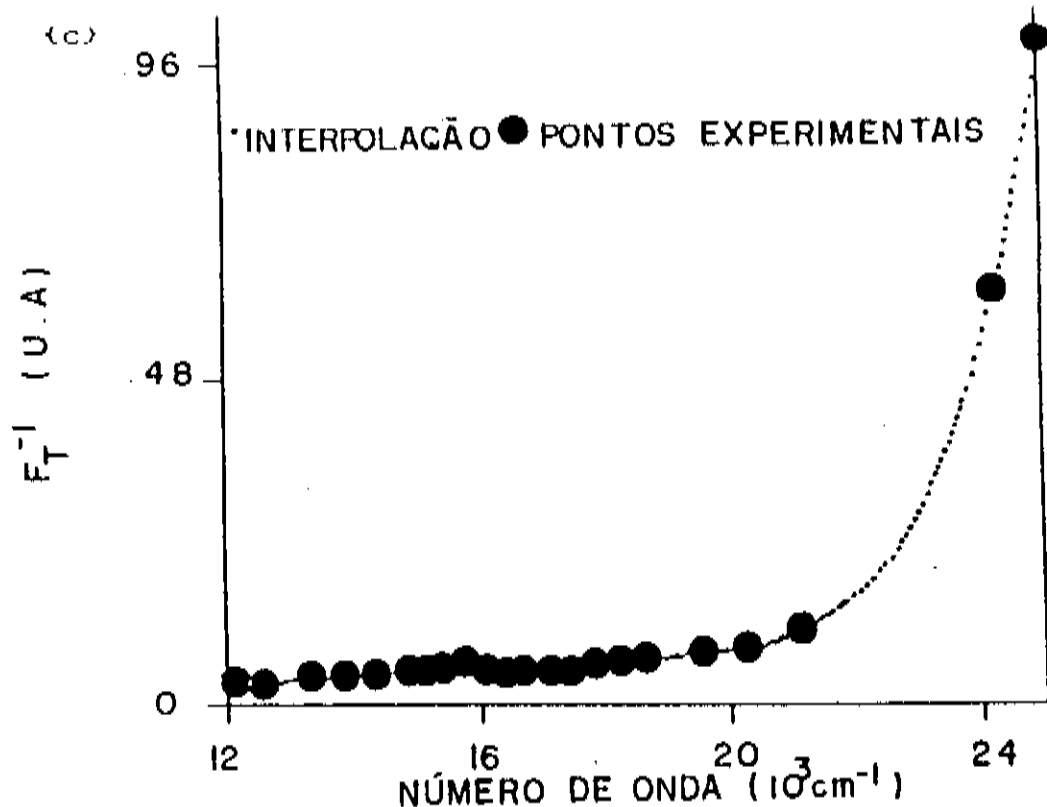
(a)

RESPOSTA
ESPECTRAL
RELATIVA



(b)





Assim, quando medimos o espectro de PL das amostras, necessita-se multiplicar este espectro pela curva F_T^{-1} , indicada anteriormente. O espectro corrigido (I_L) será dado por:

$$I_L = I_{PH} F_T^{-1} CL^{-1} \quad (3)$$

Aqui, I_{PH} é a intensidade de corrente do espectro de PL sem a correção, CL é uma constante que varia para diferentes excitações de uma dada amostra.

A Fig.V ilustra o espectro da lâmpada de mercúrio cujas linhas de excitação foram utilizadas para a excitação das amostras.

Fig. V - Espectro da lâmpada de Hg adaptado da referência (52).

