UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

"Fotoluminescência Estacionária em Carbeto de Silício Amorfo Hidrogenado"

Cristiana Schmidt de Magalhães

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pela aluna Cristiana Schmidt de Magalhães e aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas, Maio 31, 1994

Orientador: Prof. Fernando Alvarez

Tese apresentada no Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP- para obtenção do título de mestre em Física.

Maio de 1994

"Àquele que foi manifestado na carne, foi justificado em espírito, contemplado por anjos, pregado entre os gentios, crido no mundo, recebido na glória."
(I Carta de Paulo a Timóteo 3:16).

Dedico este trabalho aos meus pais,
Hélio e Ulda,
e ao Maurício, meu marido.

Agradecimentos

Ao Prof. Fernando Alvarez, pelo interesse, atenção e dedicação na realização deste trabalho e no meu desenvolvimento profissional, e principalmente pela amizade durante estes dois anos.

Aos Profs. Ivan Chambouleyron, Francisco das Chagas Marques, Leandro Tessler, David Comedi, Roberto Koropecki e Ivan Cisneros, pelas discussões e ajudas.

Aos amigos, Carla B. P. Montes, Ricardo Zanatta, Marcelo Mulato, Carlos Graeff, Fábio Fajardo, Johnny Vilcarromero, Ricardo Campomanes, pela amizade, companheirismo e discussões.

Ao Carlos A. Piacenti, pelo apoio técnico.

À Maria Izabel, pela amizade e orações.

À Cristiane S. Hernandez e Leide P. Cavacanti, pela amizade.

À Beth e Cláudia, pelos trabalhos de secretaria.

Ao CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que de alguma forma colaboraram neste trabalho e na minha formação.

Muito Obrigada.

Resumo

Neste trabalho, através da técnica de fotoluminescência estacionária (PL), extraímos informações sobre os mecanismos de recombinação radiativa e não-radiativa no a-Si:H e nas ligas a-SiC:H, depositadas por 'glow discharge' com alta diluição (HD) de hidrogênio na mistura gasosa de metano e silana, e sem diluição de hidrogênio (ST) na mistura gasosa.

Analisamos os resultados experimentais obtidos a partir da PL à 77K. Verificamos que o mecanismo responsável pelo alargamento e deslocamento dos picos de PL para menores energias em relação ao 'gap' dos materiais é principalmente a desordem intrínsica dos materiais.

Estudamos a fotoluminescência estacionária (PL) em função da temperatura, entre 77 e 200K, e os diversos comportamentos dos materiais.

Assumimos que à baixa temperatura, 77K, as recombinações entre os estados localizados ocorrem por tunelamento e determinamos o comprimento de localização (L_0) para a função de onda do elétron nestes estados. Abordamos três maneiras possíveis de se calcular L_0 a partir de resultados experimentais, onde verificamos que para os filmes de a-SiC:H mais desordenados, L_0 é aproximadamente igual ou menor ao valor de L_0 encontrado para o a-Si:H. Isto é consistente com a interpretação de quanto mais desordenado o material, menor o L_0. Porém, os filmes a-SiC:H (HD) menos desordenados apresentaram L_0's maiores que o do a-Si:H, indicando-nos a possível presença de micro-cristais neste materiais.

Abstract

On this work, we extracted information about the radiative and non-radiative recombination mechanisms in a-Si:H and in a-SiC:H alloys. The stationary photoluminescence technique (PL) was the main experimental technique used. The films were deposited by glow discharge with high hydrogen dilution (HD) in the gaseous mixture of methane and silane, and without hydrogen dilution (ST) in the gaseous mixture.

We analyzed the experimental results obtained from PL at 77K. We verified that the intrinsic disorder in the materials is the responsible mechanism for the widening and shifting of PL peaks to low energies.

We studied the PL as a function of temperature, between 77 and 200K, and the varied material behaviors.

We assumed that at low temperature, 77K, the recombinations between localized states happen by tunneling. It was possible to determine the localization length (L_0) for the electron function at these states. We found three possible forms to calculate L_0 for the experimental results. We verified that for more disordenated a-SiC:H alloys, L_0 is approximately equal or smaller than the a-Si:H L_0. This is consistent with the interpretation that as more disordenated the material, as smaller the L_0. However, less disordenated a-SiC:H (HD) alloys showed greater L_0's than that found in a-Si:H. This indicates us a possible presence of micro-crystals in these materials.

Índice:

1 - Introdução 8
1.1- Referências 10
2 - Semicondutores Amorfos 11
2.1- A liga a-SiC:H 15
2.2-Preparação e caracterização das amostras 15
2.3- Referências 18
3 - Fotoluminescência 19
3.1-Processos de Fotoluminescência 19
3.2- Tunelamento e Termalização 21
3.3- Referências 24
4 - Fotoluminescência: Experimental 25
4.1- Sistema de Medidas 25
4.2- Tratamento dos Dados 27
4.3- Referências 30
5 -Análise e Discussão dos Resultados Experimentais 31
5.1- Espectros de Fotoluminescência 31
5.2- Dependência da Fotoluminescência com a Desordem 34
5.3- Dependência da Fotoluminescência com a Temperatura. Localização 39
5.3.1- Estudo da eficiência quântica de luminescência com a Temperatura 39
5.3.2- Localização 49
5.4- Referências 58
6 - Conclusões 60
7 - Apêndices 63
7.1- Programa 63
7.2- Interação elétron-fônon 64
8 - Referências 66

1 - Introdução

O homem ao longo de sua história tem procurado melhorar seu padrão de vida e o desenvolvimento de novas tecnologias tem contribuído para isso. Entretanto, muitas vezes, esse avanço tecnológico encontra dificuldades. Um exemplo são as fontes geradoras de energia para alimentar e expandir ainda mais este avanço. Muitas vezes estas fontes são caras, esgotáveis ou poluentes, oferecendo assim uma ameaça ao progresso já alcançado ou até mesmo uma ameaça ao próprio homem. Neste contexto, volta-se a atenção à energia solar, tão presente na vida cotidiana e importante à vida terrestre e por outro lado, tão pouco explorada pelo homem na sua busca tecnológica. Esta fonte sim, oferece as vantagens de ser gratuíta, não poluente e inesgotável. Basta ao homem saber como explorá-la de maneira eficiente, convertendo-a em energia térmica ou elétrica.

O efeito fotovoltáico permite a geração de eletricidade a partir da luz solar, e este efeito é a base do funcionamento das células solares. Os primeiros dispositivos fotovoltáicos foram fabricados com semicondutores cristalinos. A relação eficiência *versus* custo, sendo este ainda muito alto, chamou a atenção para os semicondutores amorfos, devido à maior absorção da luz no intervalo de maior intensidade de emissão do espectro solar. Por essa razão seria necessário apenas 0.5 μm do material amorfo em comparação a 300 μm do cristalino, para a mesma quantidade de luz absorvida (Hamakawa, 1987), além do custo de produção ser mais barato. Apesar de apresentar as vantagens citadas acima, a eficiência de conversão do semicondutor amorfo é inferior a do semicondutor cristalino. Com o objetivo de aumentar a eficiência deste material, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com o intuito de melhorar suas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais. Neste trabalho contribuímos ao estudo de a-Si:H e ligas deste material a base de carbono, utilizando a técnica de fotoluminescência para caracterização.

A liga a-SiC:H é utilizada como janela tipo-p transparente em células solares tipo p-i-n de a-Si:H (Hamakawa and Tawada, 1982; Bullot and

Schmidt, 1987). Isto diminui a perda por absorção nas células solares, pois o 'gap' do a-SiC:H é maior que o do a-Si:H (Street, 1991).

Uma das propriedades das ligas amorfas hidrogenadas é que elas possuem uma densidade de defeitos muito maior que o a-Si:H, o que dimimui o desempenho da célula solar.

Com a preocupação de diminuir a densidade de defeitos do a-SiC:H, vários pesquisadores (Matsuda and Tanaka, 1987; McKenzie, Smith and Lin, 1988; Camargo and Beyer, 1989; Baker, Spear and Gibson, 1990; Alvarez, Sebastiani, Pozzilli, Fiorini and Evangelisti, 1992), verificaram que utilizando alta diluição de hidrogênio na mistura gasosa de metano e silana, durante a deposição destes filmes, observa-se uma diminuição da desordem intrínsica, da densidade de defeitos e, portanto, uma melhora das propriedades opto-eletrônicas do material.

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo, através da técnica da fotoluminescência estacionária (PL), dos filmes de a-SiC:H depositados de maneira convencional (sem diluição de hidrogênio na mistura gasosa) e com alta diluição de hidrogênio na mistura gasosa. Através desta técnica, temos informações sobre os mecanismos envolvidos no processo de recombinação radiativa entre os estados localizados deste material. Analisaremos a origem do alargamento e da posição dos espectros de PL, bem como os processos envolvidos no amortecimento térmico da PL em função da temperatura.

Esta tese está dividida em cinco capítulos, sendo que nos três primeiros dá-se uma introdução aos semicondutores amorfos, à PL e à técnica experimental, tendo por fim nos dois últimos capítulos, a análise e discussão dos resultados e as conclusões.

1.1 - Referências:

• Alvarez, F., Sebastiani, M., Pozzilli, F., Fiorini, P., and Evangelisti, F., 1992, J.Appl. Phys., **71**, 267.

• Baker, S. H., Spear, W. E., and Gibson, R. A., 1990, Phil. Mag. B, **62**, 213.

• Bullot, J., Schmidt, M. P., 1987, Phys. Stat. Sol. (b), **143**, 345.

• Camargo, S. S. and Beyer, W., 1989, J. Non-Cryst. Sol., **114**, 807.

• Hamakawa, I., 1987, Scient. American, **256**, No.4, 76.

• Hamakawa, Y. and Tawada, Y., 1982, Int. Sol. Mater., **1**, 125.

• Matsuda , A., and Tanaka, K., 1987, J. Non-Cryst. Sol., **97 & 98**, 1367.

• McKenzie, D. R., Smith, G. B., and Lin, Z. Q., 1988, Phys. Rev. B, **37**, 8875.

• Street, R.A., 1991, in "Hydrogenated amorphous silicon", Cambridge Univ. Press, Cambridge.

2 - Semicondutores Amorfos

Um semicondutor amorfo apresenta desordem em sua estrutura, ou seja, ligações distorcidas, diferença nos comprimentos das ligações, além de ligações não completas. Esta desordem implica em um potencial não periódico. Um potencial de desordem fraco resulta em uma perturbação pequena da função de onda eletrônica, que terá o efeito de espalhar o elétron de um estado de Bloch para outro. Para o caso dos semicondutores amorfos, o efeito de desordem é forte o suficiente para causar um espalhamento tal que a função de onda perca a coerência de fase em uma distância de um ou dois espaçamentos interatômicos.

O forte espalhamento causa uma indeterminação no momento do elétron, a ponto da incerteza em $\vec{k}$ ser similar à sua magnitude, dessa forma o momento não é mais um bom número quântico para este tipo de material.

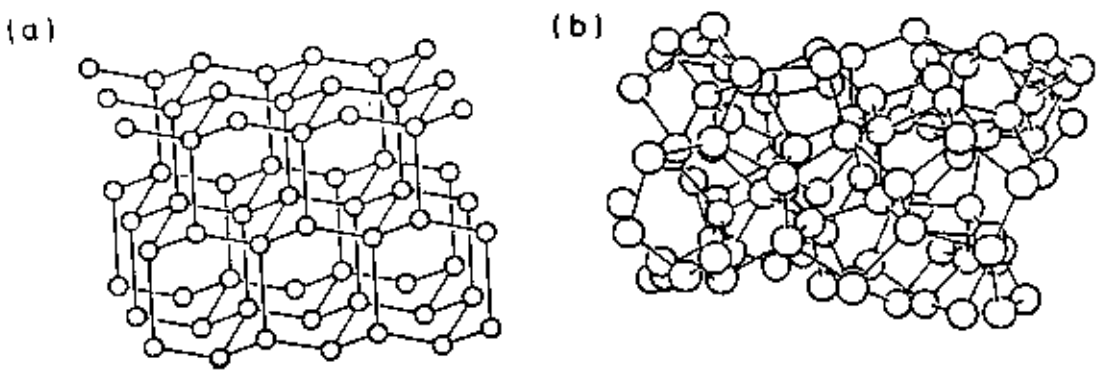

figura 1: Ilustração de uma rede cristalina (a), e uma rede amorfa (b), onde a ordem a longa distância foi perdida.

Com o aumento da desordem, a função de onda eletrônica decai exponencialmente com uma taxa relacionada à magnitude do potencial de desordem e ao livre caminho médio, L, de um elétron na rede (Mott and Davis, 1979). Admitindo esse modelo, quando L for da ordem do espaçamento interatômico (L ~ a) ter-se-á uma separação entre os estados não-localizados, estendidos, e os estados localizados, separados por uma

energia crítica E_c, que também é função do potencial de desordem. Portanto, uma ilustração para as densidades de estados em função da energia pode ser visualizada na figura 2, onde E_v e E_c definem energias críticas de separação entre estados localizados (caudas de bandas) e estados estendidos para as bandas de valência e condução, respectivamente (Anderson, 1958). É imediato perceber que a noção de um 'gap', com a ausência de estados, não é válido para o caso dos semicondutores amorfos.

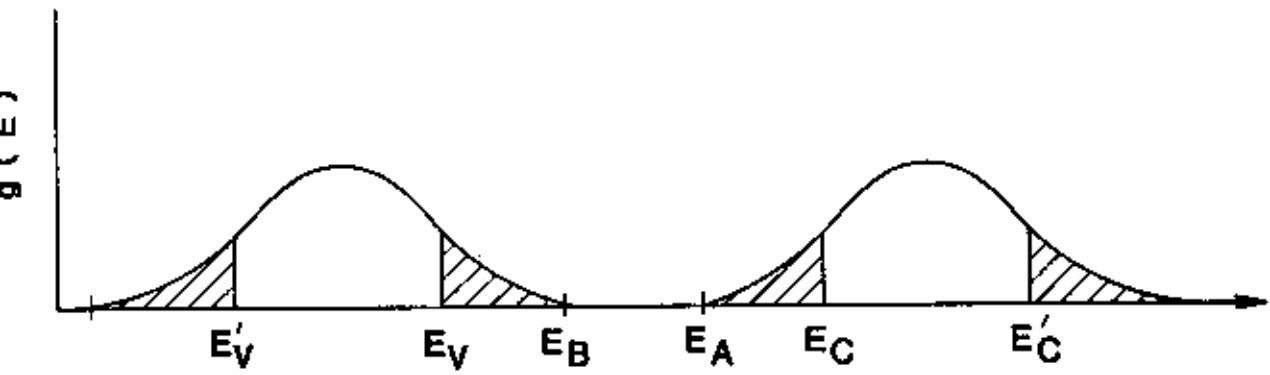

figura 2: Densidade de estados no modelo de Anderson quando os estados não são localizados no centro da banda. Estados localizados estão nas partes hachuradas. E_c , E_c' separam os intervalos de energia onde os estados são localizados e não localizados, o mesmo para a banda de valência (Mott and Davis, 1979).

Os estados de cauda desempenham um papel de extrema importância nas propriedades opto-eletrônicas destes materiais, uma vez que a maior parte das transições eletrônicas começam ou terminam neles.

Os semicondutores amorfos apresentam uma margem de mobilidade em E_c e outra em E_v. Para $E > E_c$ ($E < E_v$) a mobilidade nos estados estendidos ocorre por difusão, enquanto que para $E < E_c$ ($E > E_v$), a mobilidade nos estados localizados ocorre por 'hopping' (um portador 'salta' de um estado localizado para outro estado localizado) assistido por fônons. O intervalo energético $E_v < E < E_c$ é então definido como o 'gap' de mobilidade ou 'pseudogap' que é, neste aspecto, semelhante ao 'gap' de energia proibida dos cristalinos.

Portanto, para um material amorfo as propriedades eletrônicas são descritas pelo 'gap' de mobilidade e as propriedades ópticas podem ser

relacionadas a um 'gap' óptico que é definido empiricamente a partir de espectros de absorção. O 'gap' óptico corresponde a energia em que o espectro de absorção começa a ter uma queda exponencial, referente às transições dos estados estendidos para os localizados.

Ainda não foram mencionados os estados profundos dentro do 'gap'. Estes originam-se de defeitos de coordenação.

Os semicondutores tetraedricamente coordenados, que é o caso do a-Si:H e do a-SiC:H, são formados por ligações covalentes e obedecem o modelo orbital, como ilustrado na figura 3a. Os elétrons de valência do átomo de silício isolado, ocupam dois estados 3s e dois 3p. Quando os átomos combinam-se para formar um sólido, a interação eletrônica divide os estados de valência em níveis ligantes e anti-ligantes, como pode ser visto na figura 3a. A ligação química ocorre porque o estado ligante possui uma energia menor que os níveis atômicos isolados. Entretanto, se um átomo combina-se na rede de forma que um ou mais de seus elétrons de valência não interajam com elétrons de outro átomo (ligação pendente) será criado um estado entre os estados ligante e anti-ligante, como mostra a figura 3b. Este estado é profundo e, por consequência, fortemente localizado.

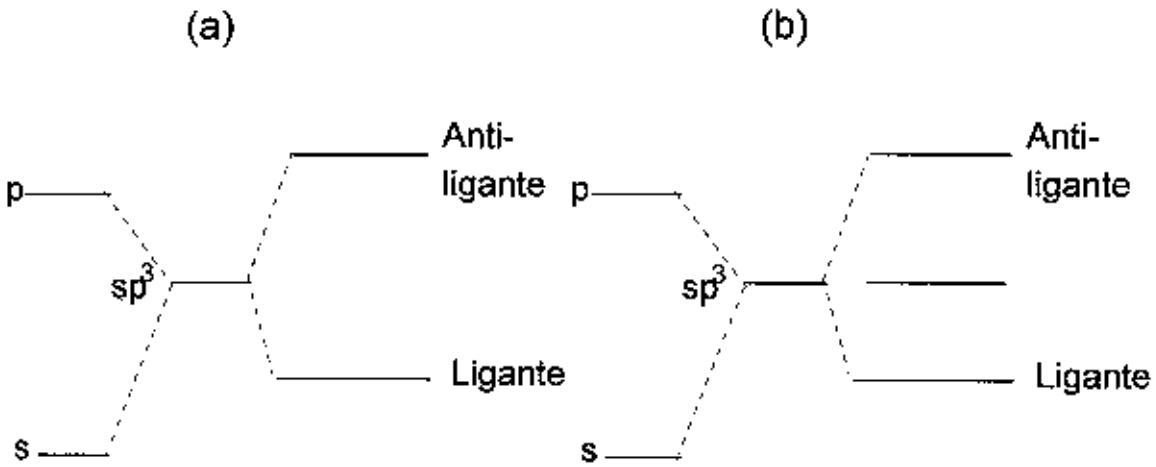

figura 3: Ilustração da configuração de ligação do átomo de silício construído de orbitais moleculares híbridos (a), e com a presença de um estado profundo proveniente de uma ligação pendente (b).

Estes defeitos determinam muitas propriedades eletrônicas pelo armadilhamento de portadores e recombinação dos mesmos. A estrutura eletrônica de um semicondutor amorfo (ver figura 4) compreende pois os

estados estendidos, os estados de cauda das bandas e os estados de defeitos profundos no 'gap'.

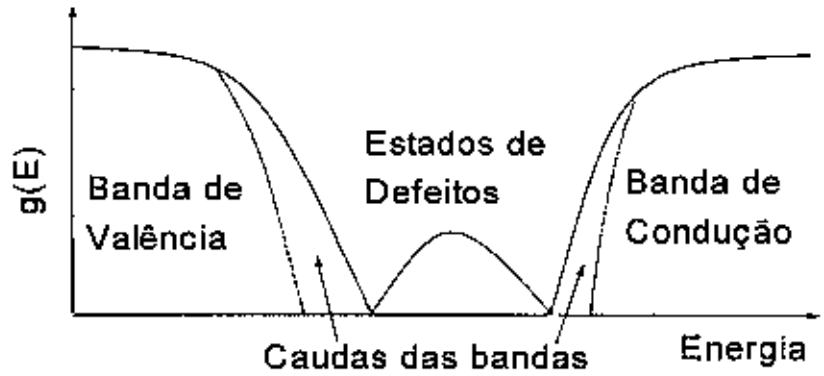

figura 4: Distribuição esquemática da densidade de estados para um semicondutor amorfo mostrando os estados estendidos, as caudas das bandas e os estados de defeitos no 'band gap'. As curvas tracejadas são as densidades de estados equivalentes a um cristal.

Através de medidas de absorção em função da energia de excitação, é possível obter-se a densidade de estados de defeitos e um parâmetro que indica a inclinação da cauda de valência. A inclinação característica das curvas de absorção, na região entre as transições banda de valência-cauda de condução ou cauda de valência-banda de condução, (em escala logarítmica) é denominada cauda de Urbach, ou energia de Urbach (E_u). A energia de Urbach é expressa por (Curtins and Favre, 1989)

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp(E/E_u),$$

onde α é a absorção para energia E, α_0 uma constante, E a energia e E_u a energia de Urbach. Este E_u é o parâmetro que indica o quanto será inclinada a cauda dos estados localizados e, portanto, reflete a desordem topológica do material (Mott and Davis, 1979, Jackson et al., 1981).

2.1 - A liga a-SiC:H

Devido ao dominante papel exercido pelo silício amorfo hidrogenado, dentre os semicondutores amorfos, ligas deste material com outros elementos do grupo IV também têm sido estudadas em detalhes. Têm-se dado bastante atenção aos filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-$Si_{1-x}C_x$:H). Estes materiais podem cobrir um grande intervalo do 'band gap' óptico, dependendo do conteúdo de cada um dos constituintes da liga. A variabilidade do 'band gap' óptico é de particular importância para aplicações fotovoltáicas, onde a possibilidade de sintonizar a resposta fotovoltáica ao espectro solar é de grande interesse.

Além do interesse prático das ligas de a-SiC:H estas permitem o estudo do ordenamento químico em torno da concentração de Carbono de x = 0.5, na qual o composto cristalino existe. Uma variedade de estudos estruturais tem concluído que o ordenamento químico é incompleto e é fortemente dependente das condições de deposição (vide exemplo, Robertson, 1992). Além disso, como o material permite uma variação da desordem, ele pode ser utilizado para o estudo dos processos de localização.

A seguir, são descritas as condições de preparação e as caracterizações realizadas nas amostras deste trabalho.

2.2 - Preparação e Caracterização das Amostras

Todos os filmes estudados foram crescidas por 'rf glow discharge'. Dividimos estas amostras em dois grupos: O primeiro grupo de amostras da liga a-$Si_{1-x}C_x$:H foi depositado pelo Prof. Dr. Fernando Alvarez durante seu estágio no Dipartimento di Fisica, Universitá "La Sapienza", Roma, Itália, usando uma mistura gasosa y = $[H_2]$ / $[SiH_4 + CH_4 + H_2]$, na qual y = 97.5 - 95 % e a potência rf em torno de 0.02 w cm^{-3}. Este grupo foi nomeado de alta diluição (HD). O substrato utilizado para deposição destes filmes foi o quartzo cristalino polido e a temperatura do substrato durante a deposição foi mantida a 320°C.

Com esse grupo de amostras foram realizadas, anteriormente (Alvarez et. al., 1992), medidas de fotocondutividade (PC), condutividade no escuro e absorção no infravermelho. Também foi posssível obter-se a energia de Urbach (E_u) (já definida na seção 2.0) e a densidade de estados de defeitos (DOS) através de medidas de 'Photo-Thermal Deflection Spectroscopy' (PDS). A espessura dos filmes (d) e o índice de refração (n) foram obtidos através de medidas de transmissão.

Os espectros de absorção no visível foram utilizados também para determinar a energia do 'gap' óptico de Tauc (E_g).

A seguir, é mostrado na Tabela I, as características mais importantes destas amostras.

Tabela I: Características das amostras a-$Si_{1-x}C_x$:H (HD). E_g é a energia do 'gap' (de Tauc), E_u a energia de Urbach, DOS a densidade de estados, d é a espessura dos filmes, n o índice de refração e α a absorção do filme em 5145 Å.

Amostra	E_g (eV)	E_u(meV)	DOS (cm^{-3})	d(Å)	n	$\alpha(cm^{-1})$ (5145Å)
892	1.95	87.8	7.76 E16	6060	3.39	4.16E4
925	2.00	58.1	2.4 E16	6100	2.83	5.32E4
907	2.00	63.0	1.62 E16	7030	2.98	4.54E4
924	2.10	61.0	1.43 E16	6100	2.67	2.48E4
908	2.10	81.1	9.60 E15	3000	2.78	------
894	2.12	82.0	3.40 E16	6850	2.47	2.35E4
935	2.14	100.0	2.30 E16	13000	2.55	1.76E4
858	1.93	76.0	4.70 E17	7060	2.89	5.59E4
861	2.10	74.0	9.50 E16	6550	2.70	2.43E4

O segundo grupo de amostras da liga a-$Si_{1-x}C_x$:H foi depositado no Laboratório de Conversão Fotovoltáica, Universidade de Campinas, Campinas, o qual foi chamado de "Standard" (ST). Estes filmes foram depositados sem diluição de hidrogênio na mistura gasosa de metano e silana. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro "Corning glass" 7059 fosco e polido, à uma temperatura mantida em torno de 240° C .

Neste grupo de amostras, também foram realizadas medidas de PDS para se determinar E_u e DOS, e de transmissão para se determinar d e n. A concentração de carbono (x) foi obtida através da análise Auger, realizada pelo Prof. Dr. Roberto Koropecki, INTEC, Santa Fé, Argentina. O 'gap' de Tauc foi obtido dos espectros de absorção no visível. Os dados estão contidos na Tabela II.

Tabela II: Características das amostras a-$Si_{1-x}C_x$:H (ST). E_g é a energia do 'gap', E_u a energia de Urbach, DOS a densidade de estados, d é a espessura dos filmes, n o índice de refração, α a absorção do filme em 5145 Å e x a concentração de carbono .

Amostra	E_g (eV)	E_u(meV)	DOS(cm^{-3})	d(Å)	n	α(cm^{-1}) (5145Å)	x
0987	1.97	86.0	3.4 E17	7300	2.81	4.55E4	---
0288	1.81	74.0	4.0 E17	9630	3.14	8.87E4	0
0789	1.86	82.0	7.1 E16	9100	3.01	4.47E4	0.030
1587	1.89	81.1	1.5 E17	6000	2.96	4.09E4	0.032
1087	2.01	86.8	8.4 E16	9230	2.66	1.52E4	0.052
1487	2.02	84.8	4.48 E17	7000	2.65	9.55E4	0.050
1387	2.09	70.0	1.65 E17	9400	2.64	2.30E4	0.072
1287	2.20	70.0	6.0 E17	5300	2.57	2.30E4	0.070
1187	2.35	100.0	1.0 E18	4830	2.33	1.19E4	0.140
0188	2.76	108.0	1.2 E17	7390	----	----	---

Utilizamos uma amostra de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) para comparações. Esta amostra foi depositada sobre vidro "Corning" 7059 no Lab. Conversão Fotovoltáica, Unicamp, sendo a temperatura do substrato durante o crescimento em torno de 240°C .

Para esta amostra também foram realizadas as medidas de caracterização óptica já citadas anteriormente. A Tabela III apresenta as características desta amostra.

Tabela III: Características da amostra a-Si:H. E_g é a energia do 'gap', E_u a energia de Urbach, DOS a densidade de estados, d é a espessura dos filmes, n o índice de refração, α a absorção do filme em 5145 Å e x a concentração de carbono.

Amostra	E_g (eV)	E_u(meV)	DOS(cm^{-3})	d(Å)	n	α(cm^{-1}) (5145Å)	x
0689	1.75	61.3	2.6 E16	10300	3.15	7.16E4	0

2.3 - Referências

• Alvarez, F., Sebastiani, M., Pozzilli, F., Fiorini, P., and Evangelisti, F., 1992, J.Appl. Phys., **71**, 267.

• Anderson, P. W., 1958, Phys. Rev., **109**,1008.

• Curtins, H. and Favre, M., 1989, 'Amorphous Silicon and Related Materials', Vol. A, ed. by Hellmut Fritzsche,329.

• Jackson, W., Amer, N. M., Boccara, A. C. and Fournier, ., 1981, Appl. Opt., **20**,1333.

• Mott, N. F. and Davis, E. A., 1979, in "Electronic Process in Non-crystalline Materials". (Oxford: Clarendon Press).

• Robertson, J., 1992, Phil. Mag. B, **66**, No. 5, 615.

3 - Fotoluminescência

3.1 - Processos de Luminescência

A PL é uma técnica que nos permite estudar os estados localizados dentro do 'gap' do semicondutor. Podemos assim utilizá-la para o estudo dos semicondutores amorfos, pois as principais propriedades deste tipo de material estão intimamente associadas aos estados dentro do 'gap'.

O processo de luminescência pode ser dividido em três eventos distintos, consecutivos. Primeiro, com a iluminação cria-se pares elétron-buraco excitados que populam inicialmente os estados estendidos ou localizados nas bordas das bandas, dependendo da energia da excitação. O segundo evento, como pode ser visto esquematicamente na figura 5, o elétron ou buraco excitado perde energia, via fônons, por muitas transições dentro da banda, nas quais os decréscimos de energia são pequenos mas freqüentes. Este processo é referido como termalização. A taxa de termalização diminui, conforme o elétron move-se dentro dos estados localizados das caudas das bandas devido a densidade dos estados decrescer exponencialmente dentro das caudas. Finalmente o terceiro evento, ocorre quando o elétron completa a recombinação fazendo uma transição para um buraco, com a liberação de uma certa quantidade de energia. A recombinação pode ser radiativa ou não-radiativa. O processo radiativo é acompanhado pela emissão de um fóton, cuja detecção é a base do experimento de fotoluminescência. Já a recombinação não-radiativa é comumente mediada pela emissão de fônons, não podendo ser detectada pela PL. Podemos extrair informações deste tipo de recombinação de maneira indireta a partir da PL, considerando que a ausência de recombinações radiativas é provocada pelas recombinações não-radiativas. Na figura 5, é ilustrado a recombinação não-radiativa entre um estado localizado de cauda e um defeito profundo. Entretanto, é possível que ocorram recombinações radiativas entre estes estados, quando a densidade de defeitos profundos for bastante alta (Street, 1991). Finalmente, podería-se citar a re-excitação térmica de portadores, que ocorre a temperaturas elevadas (aproximadamente acima de 120 - 130 K), em que os portadores são re-

excitados dos estados localizados para os estados estendidos, aumentando a probabilidade de recombinarem-se não-radiativamente.

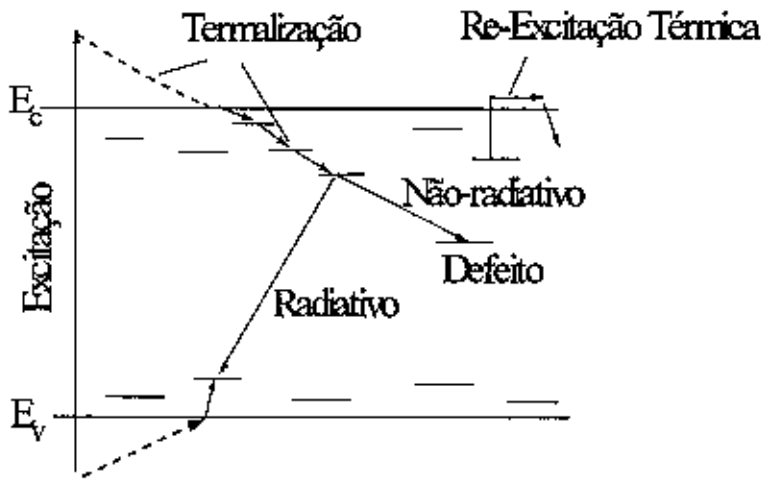

figura 5: Ilustração do processo de PL com a recombinação elétron-buraco, mostrando a termalização e diferentes mecanismos de recombinação.

As recombinações que ocorrem entre níveis localizados nas caudas das bandas ocorrem assistidas por tunelamento, pois tratam-se de mecanismos de recombinação entre estados localizados separados espacialmente. A seguir, serão discutidos estes processos.

3.2 - Processos de Tunelamento e Termalização

Nesta seção será discutido o tunelamento eletrônico. O tunelamento é o mecanismo de recombinação que domina a luminescência nos semicondutores amorfos a baixa temperatura (até ~ 100K). A recombinação ocorre entre os estados de cauda das bandas ou de defeitos, ou seja, entre sítios separados espacialmente. A estensão espacial da função de onda permite o tunelamento entre os estados localizados vizinhos, como ilustrado na figura 6, para dois estados de separação R e diferença de energia E_{12}.

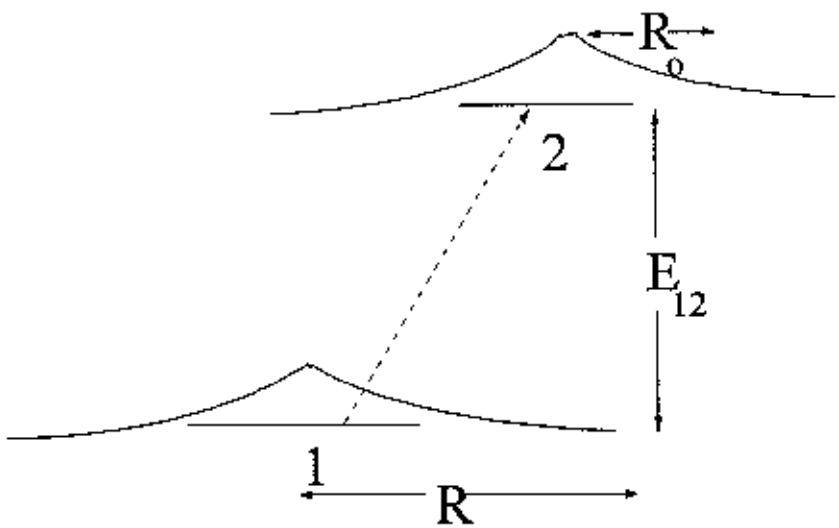

figura 6: Modelo mostrando o tunelamento entre dois estados localizados separados por uma distância R e energia E_{12} . R_o é o comprimento de localização.

Assistida por tunelamento, a recombinação pode ser um processo radiativo ou não-radiativo. Um exemplo para o processo radiativo é a recombinação de um elétron e um buraco nos estados de cauda das bandas com a emissão de um fóton e o último, a captura de um elétron por um defeito não-radiativamente. Em todos os casos, a probabilidade de tunelamento por unidade de tempo, p, entre os estados é dada por

$$p = w_o \exp(-2R/R_o) \qquad (1)$$

onde R é a separação espacial entre o elétron e o buraco, para o caso radiativo, ou R é a separação espacial entre o elétron e o defeito para o caso não-radiativo. R_o é o raio efetivo de Bohr (comprimento de localização) que varia com a energia de ligação do estado e w_o um pré-fator de tunelamento que reflete a freqüência do evento. A eq. (1) é válida para as recombinações em semicondutores amorfos, embora quando $R > 10\ R_o$ o termo exponencial dependente de R se torne muito pequeno (Street, 1991).

A principal distinção entre tunelamento radiativo e não-radiativo é o valor de w_o na eq. (1). Para o processo radiativo, w_o é da ordem de $10^8 s^{-1}$. Este é um valor típico para o tempo de recombinação radiativa, ou seja, para funções de onda completamente sobrepostas e para uma transição permitida. Para uma transição não-radiativa, o pré-fator w_o na eq. (1) é assumido ser da ordem de $10^{12} - 10^{13}\ s^{-1}$, correspondendo à frequência de fônon (Mott et al., 1975).

Pode-se ver da eq. (1) que, caso exista uma distribuição larga de valores de separação R, isto leva a uma distribuição larga nas taxas de recombinação.

Uma função de distribuição importante que será considerada é a de distâncias dos vizinhos mais próximos para um mar de elétrons e buracos, para o caso de recombinações radiativas assistidas por tunelamento, e elétrons e defeitos, para o caso não-radiativo, distribuídos aleatóriamente. A recombinação sempre ocorrerá com o vizinho mais próximo, devido à forte dependência de R na eq. (1). A função distribuição das distâncias é (Williams, 1968)

$$G(R) = 4 \pi R^2 N \exp(-4 \pi R^3 N/3) \quad (2)$$

onde N é a densidade de estados.

O processo de termalização de portadores já foi mencionado na seção 3.1. Agora será dado maior ênfase ao processo de termalização nas caudas das bandas, que é peculiar aos semicondutores amorfos. Durante a termalização, elétron e buraco excitados difundem-se nos estados estendidos até se localizarem nos estados de cauda, onde separam-se por uma distância R - com uma distribuição G(R) - que assume os pares correlacionados. As propriedades da luminescência dependerão, em parte, de quão longe e quão

rápido os portadores se moverão dentro das caudas das bandas, antes de se recombinarem.

A figura 7 mostra a variação da posição do pico de energia de luminescência (a energia correspondente a transição experimentada pela maioria dos portadores) utilizando-se uma energia de excitação E_x (Chen et al., 1981; Shah et al., 1982; Bhat et al., 1983).

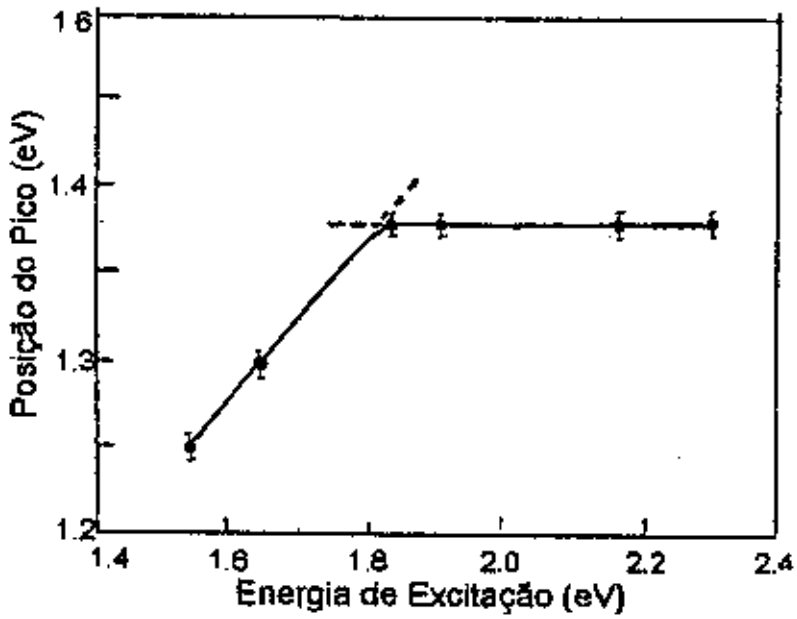

figura 7: Energia do pico de luminescência em função da energia de excitação E_x para medidas a 2 K em a-Si:H, mostrando a variação da posição do pico quando E_x está abaixo de 1.8 eV (~ 'gap' do a-Si:H) (resultados adotados de Shah et al., 1982).

Para $E_x > 1.8$ eV, a posição do pico de luminescência é constante. Entretanto, quando $E_x < 1.8$ eV, a posição do pico decresce e desloca-se a $(1.8 \text{ eV} - E_x) / 2$. A interpretação é que para $E_x > 1.8$ eV, os portadores são excitados para os estados estendidos, termalizam para os estados de cauda onde se localizam e então recombinam radiativamente, ou seja, os portadores são excitados para dentro das bandas longe o suficiente para que a termalização dentro das bandas e nas caudas sempre ocorra, de forma que o pico da luminescência não tenha memória do seu estado inicial. Para energias de excitação baixas, $E_x < 1.8$ eV, um ou ambos portadores são excitados para dentro de um estado localizado no qual a termalização também

ocorre, mas com tempos significativamente maiores, e assim a recombinação retém uma memória da energia de excitação.

3.3 - Referências

• Bhat, J., Searle, T. M., Austin, I. G. Gibson, R. A. and Allison, J., 1983, Solid State Commun., **45**, 481.

• Chen, W. C., Feldman, B. J., Bajay, J., Tong, F. M. and Wong, G. K., 1981, Solid St at. Commun., **38**, 357.

• Mott, N. F., Davis, E. A. and Street, R. A., 1975, Phil. Mag., **32**, 961.

• Shah, I., Pinczuck, A., Alexander, F. B. and Bagley, B. G., 1982, Solid State Commun., **42**, 717.

• Street, R.A., 1991, in "Hydrogenated amorphous silicon", Cambridge Univ. Press, Cambridge.

• Williams, F., 1968, Phys. Stat. Sol., **25**, 493.

4 - Fotoluminescência: Experimental

4.1 - Sistema de Medidas:

As medidas de PL foram feitas usando-se o método de detecção em fase. Esse método consiste em medir a PL modulando-se mecânicamente o feixe de luz incidente sobre a amostra, de maneira que a luz chegue na amostra na forma de pulsos quadrados. Neste sistema de medidas, utilizou-se para o feixe de luz incidente um laser de Ar^+ SPECTRA-PHYSICS, modelo 2020, na linha 5145 Å, ou seja com energia de fóton de 2.41 eV, com potência nominal máxima de 250 mW. Como modulador mecânico do feixe de luz, utilizou-se um 'chopper' ORIEL, modelo 75095, em uma frequência média de 13.6 Hz (não foi verificada qualquer mudança na PL variando-se a freqüência a até 200Hz).

A PL gerada atravessou uma série de lentes, filtros e passou por um monocromador UNICROM 100, da FUNBEC, cuja grade de 600 linhas/mm foi construída no Laboratório de Óptica do DFESCM do IFGW da Unicamp. O sinal luminoso foi detectado por um fotodiodo de silício. A corrente gerada no fotodiodo foi amplificada em um pré-amplificador ITHACO 1642 e levada a um amplificador 'lock-in' ITHACO 391A, cujo sinal de referência foi dado pelo modulador. Foi realizada a correção de fase entre os dois sinais e a saída do 'lock-in' é proporcional ao sinal de PL. A saída do 'lock-in' foi conectada a um dos canais do 'scanner' KEITHLEY 199 e enviado ao microcomputador através de uma placa GPIB, para ser monitorado por um programa (Apêndice 7.1), desenvolvido para este uso específico. O sistema experimental está esquematizado na figura 8.

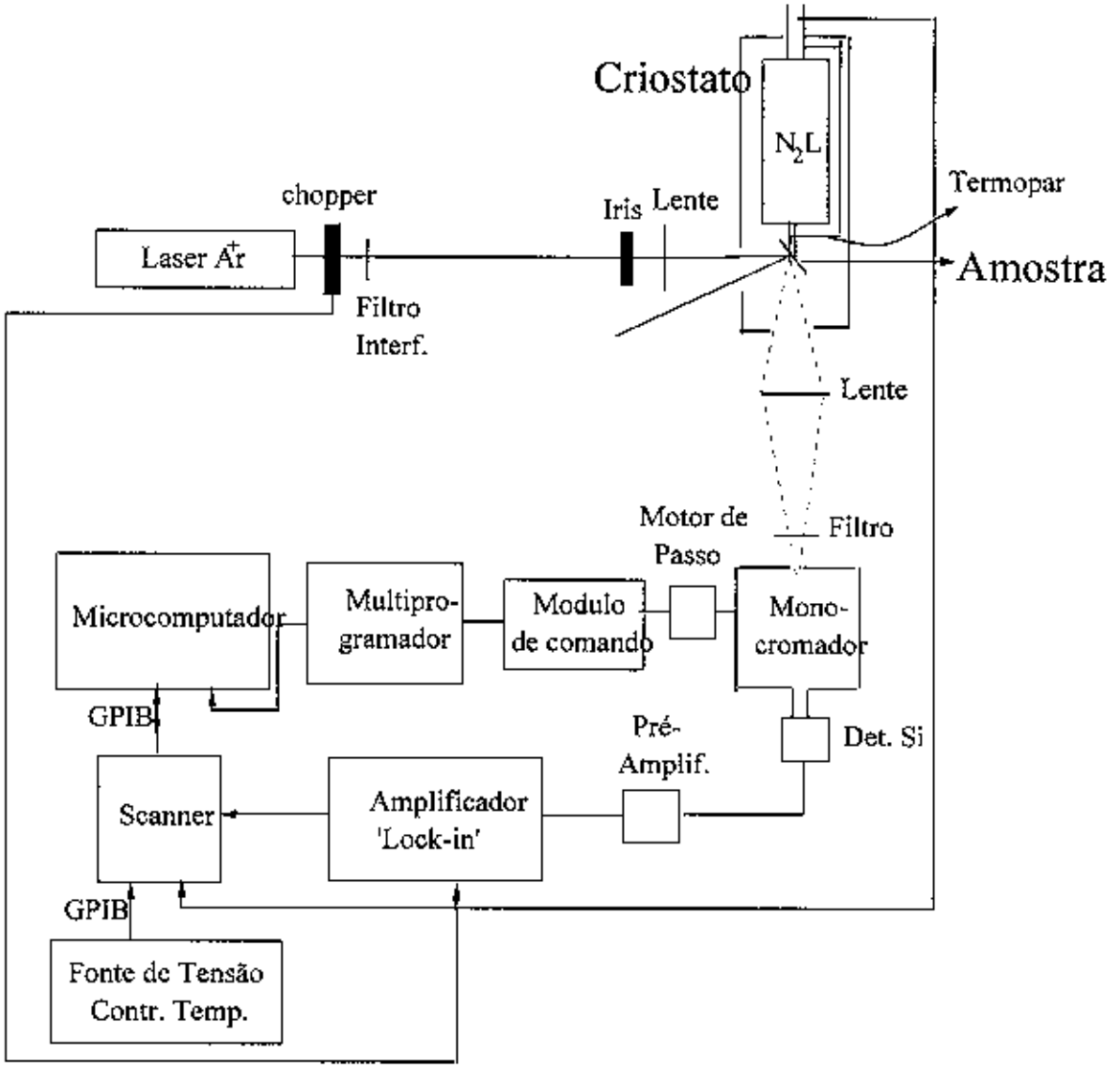

figura 8: Sistema experimental.

As medidas foram realizadas com as amostras fixadas com cola-prata no porta-amostras, tomando-se o cuidado da cola ser espalhada por toda a superfície do verso das amostras, garantindo um bom contato térmico entre estas e o porta-amostras. O criostato utilizado foi do tipo 'dedo-frio' que permite atingir temperaturas entre 77K e 300K, marca OXFORD DN70, no qual implementamos um controlador de temperatura monitorado pelo microcomputador.

A temperatura na amostra foi medida por um termopar de cobre-constantan colocado no porta-amostras do criostato, bem próximo da amostra. Para o contrôle da temperatura utilizou-se outro canal do 'scanner'

KEITHLEY 199 e uma fonte KEITHLEY 228A, ambos conectados ao microcomputador pela placa GPIB.

Foi utilizado um filtro interferométrico na linha 5145 Å logo na saída do feixe do laser para evitar a interferência de outras linhas do laser, o filtro RG665 antes do monocromador para cortar o sinal do laser.

A rotina de medidas repetida para todas as amostras foi a seguinte: O laser era ligado e deixado estabilizar por meia hora, enquanto obtinha-se vácuo no criostato através de uma bomba turbo-molecular e, a seguir, a amostra era resfriada. Controlava-se a temperatura desejada e para um mesmo comprimento de onda fazia-se uma série de medidas e tirava-se uma média. Dava-se uma ordem ao motor de passo, SYNCRO 841001-4 monitorado por uma placa AD 851, que era deslocado a um comprimento de onda seguinte onde a temperatura era novamente controlada e tomada nova série de medidas. Este processo se repetia até cobrir-se todo o intervalo de energia desejado. Os dados eram então gravados como um arquivo em disquete, código ASCII.

4.2 - Tratamento de Dados

Nesta seção será discutido o tratamento de dados realizado nos resultados obtidos das medidas de PL. Uma vez que os espectros de PL em semicondutores amorfos apresentam como característica própria uma grande largura (~0.50 eV), faz-se necessária correções que considerem a resposta do detector, da grade do monocromador, dos filtros utilizados durante as medidas, etc.

Para efetuar esta correção, tirou-se à temperatura ambiente, uma curva de transferência. Utilizou-se o mesmo sistema de medidas da PL (figura 8). Ao invés de incidirmos a luz do laser sobre a amostra, incidimos a luz proveniente de uma lâmpada de projetor, de tungstênio de 100W, sobre as lentes e filtros. Esta foi monocromatizada e percorreu o mesmo intervalo de energia em que se encontravam os espectros de PL das amostras semicondutoras. A seguir, os dados desta curva, extraída do sistema, foram divididos pela resposta espectral da lâmpada, fornecida pelo fabricante, de

forma que o espectro final fosse a curva do detetor, da grade do monocromador, do filtro e do sistema óptico utilizados.

Na figura 9, é mostrado a curva obtida após a correção da resposta da lâmpada.

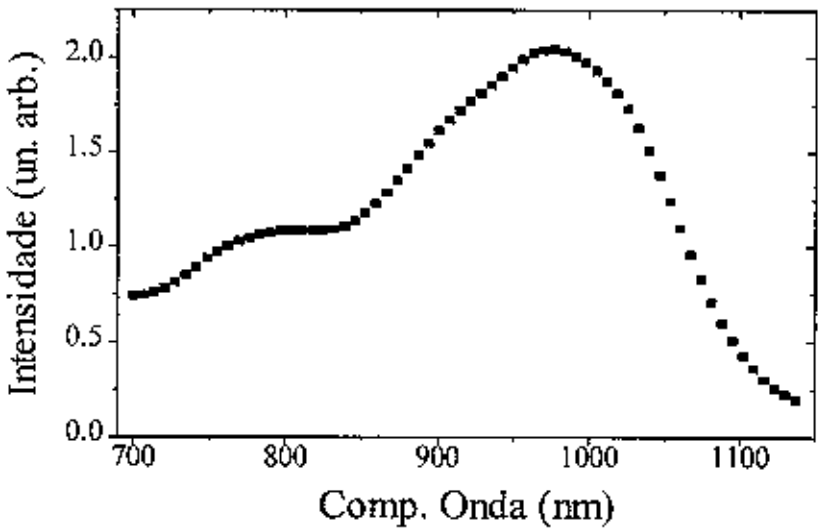

figura 9: Curva para correção dos espectros de PL compreendendo as curvas de resposta do detetor, da grade do monocromador, do filtro e lentes utilizados no sistema de medidas.

Desta forma, a correção dos espectros de PL foi feita dividindo-se os espectros PL pela curva apresentada na figura 9. Todos os resultados apresentados neste trabalho sofreram este tipo de correção.

Outro problema que mereceu atenção foi a presença de franjas de interferência nos espectros de PL.

A origem destas franjas de interferência deve-se ao tipo de substrato utilizado e a espessura dos filmes. Os substratos lisos permitem que a luz criada dentro do filme (luminescência) sofra várias reflexões, tanto na interface entre o filme e o substrato como na superfície do filme (Engemann and Fischer, 1974; Street, 1981). Se o filme for bastante fino, a luz utilizada para excitação provocará a luminescência por todo o volume do filme. A luminescência na região próxima à interface entre o filme e o substrato sofrerá reflexões na interface, gerando interferência. O efeito é ilustrado na figura 10 de forma simplificada, exemplificando o caso em que

apenas um ponto do filme esteja luminescendo, embora isto ocorra dentro de um volume no filme.

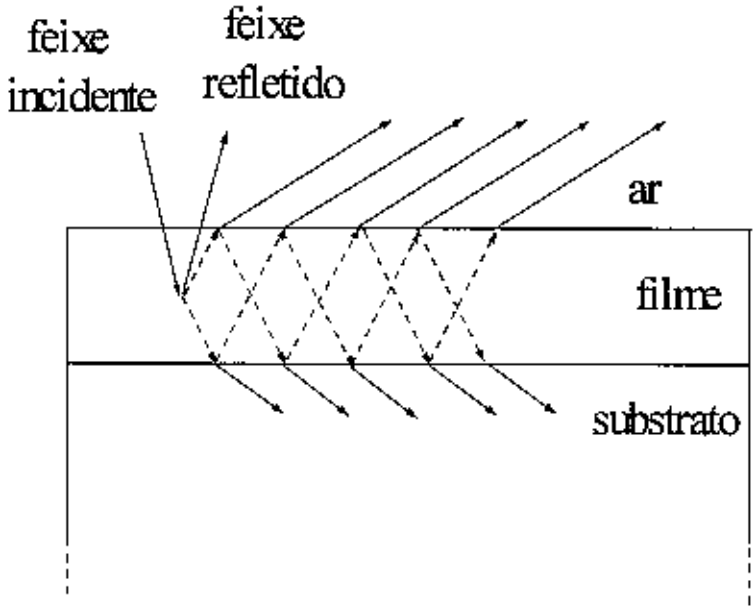

figura 10: Ilustração do efeito de interferência em um filme fino crescido sobre substrato liso. É apresentado, de forma simplificada, o caso em que apenas um ponto luminesça dentro do filme.

Resolvemos este problema tomando vários espectros para cada medida, variando-se o ângulo de deteção e por fim fazendo-se uma média dos espectros tomados. Verificamos que três espectros, por medida, eram suficientes para extrair as franjas de interferência.

Na figura 11 mostra-se vários espectros de PL à 77K para uma amostra de a-Si:H, onde podemos observar o efeito das franjas de interferência e a média tomada, eliminando-as.

UNICAMP
CENTRAL

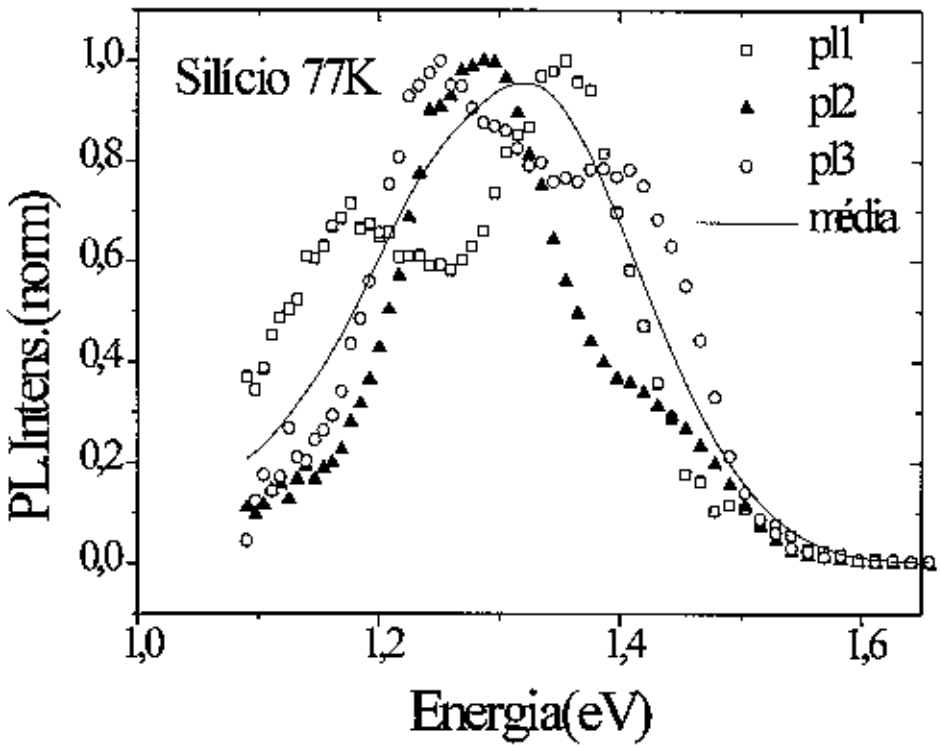

figura 11: Espectros PL à 77K para amostra a-Si:H, onde vê-se vários espectros PL apresentando franjas de interferência e a média (—) dos espectros onde eliminou-se este efeito.

4.3 - Referências:

• Engemann, D. and Fischer, R., 1974, Proceedings of 5th. Int. Conf. Amorphous and Liquid Semicond., (J. Stucke and W. Brenig, eds.), Taylor and Francis, London, 947.

• Street, R. A., 1981, Advances in Physics, **30**, No. 5, 593.

5 - Análise e Discussão dos Resultados Experimentais

5.1 - Espectros de Fotoluminescência

A figura 12 mostra exemplos de espectros típicos de luminescência a 77 K de a-Si:H, amostra 689 (vide Tabela III, seção 2.2), e a-SiC:H, amostra 1287 (vide Tabela II, seção 2.2), excitados com energia de 2.41eV, onde as intensidades de PL foram normalizadas. Da figura vê-se que existe uma única banda intensa com o máximo em ~ 1.3 eV para o silício, curva da esquerda, atribuída a recombinações do tipo cauda-a-cauda. Comumente observa-se também outro pico de luminescência para o a-Si:H em ~ 0.9 eV. De modo geral, atribui-se este pico em 0.9 eV às transições radiativas entre os estados localizados de defeitos e de caudas (Street, 1991). Na realidade, já foram feitos estudos (Nashashibi et al., 1977; Street, 1981) e pôde-se constatar que este pico é mais freqüente em materiais com alta densidade de estados de defeitos (DOS ~ 10^{18} cm^{-3}) do que em materiais menos defeituosos. Portanto, este último pico não foi observado em nossas amostras.

A curva da direita refere-se a banda de fotoluminescência da liga e será considerado apenas o pico mais intenso em ~ 1.5 eV, por ser este devido às recombinações do tipo cauda-a-cauda. O pico menos intenso, observado em torno de 1.17 eV poderia ser atribuído às recombinações radiativas do tipo defeito-cauda, embora seja apenas uma suposição pois o detetor utilizado não possuía uma resposta confiável nesta região e este 'ombro' poderia ser apenas um artifício. A diferença em energia do pico de luminescência da liga e do silício é devido à incorporação de carbono na liga e consequentemente um aumento do 'gap'. A largura na meia altura (FWHH) para o silício é ~ 0.25 eV e ~ 0.40 eV para a liga, mostrando um alargamento dos espectros PL para as ligas, cuja origem será discutida na seção seguinte.

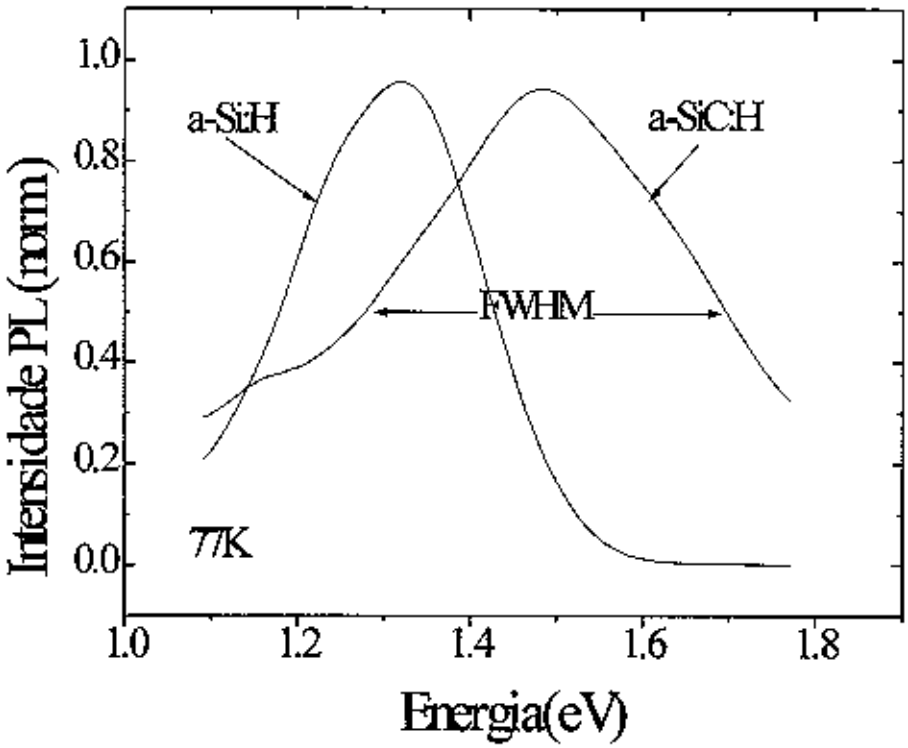

figura 12: Espectros de luminescência a 77 K de a-Si:H (amostra 689) e a-SiC:H (amostra 1287), de absorção para o a-Si:H e a-SiC:H e as setas 1 e 2 indicam as energias do 'gap' do a-Si:H e a-SiC:H, respectivamente.

Na figura 13 é apresentado o comportamento dos espectros de luminescência em função da temperatura para a amostra de a-SiC:H citada acima. Vê-se que apresenta um comportamento típico pois, a partir de 77K, conforme a temperatura aumenta, a intensidade da luminescência diminui. Isto ocorre porque conforme a temperatura aumenta a probabilidade de ocorrência de processos não-radiativos aumenta e estes começam a competir com os radiativos diminuindo a intensidade da luminescência. A variação da PL com a temperatura será discutida com mais detalhes na seção 5.3 deste capítulo.

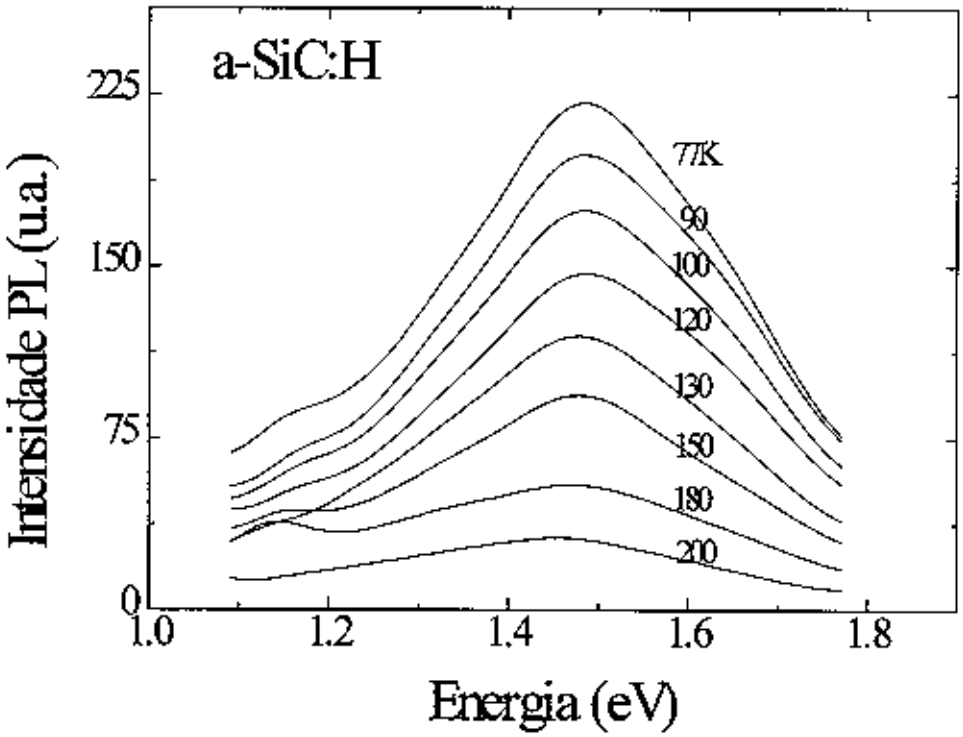

figura 13: Espectros de luminescência de a-SiC:H (amostra 1287) para temperaturas entre 77 K e 200K.

5.2 - Dependência da Fotoluminescência com a Desordem

Os espectros de PL em a-Si:H apresentam como característica principal um alargamento e deslocamento da banda de emissão para o lado de baixa energia em relação ao 'gap' óptico. Este deslocamento tem sido discutido no contexto de dois modelos bastante diferentes. O primeiro modelo (Street, 1976), explica a recombinação radiativa com um grande 'Stokes-shift', que requer um forte acoplamento elétron-fonon e afirma que a contribuição deste efeito tanto para o deslocamento do espectro quanto para o alargamento é dominante. Este modelo é discutido brevemente no Apêndice 7.2, e é encontrado em maiores detalhes nas referências lá citadas.

O segundo modelo assume que a energia do pico da luminescência está intimamente relacionada à distribuição exponencial da densidade eletrônica dos estados dentro do 'gap'. Após a foto-excitação com a criação dos pares elétron-buraco, profundos nas bandas, ocorre difusão dos pares nos estados estendidos e estes perdem o excesso de energia pela emissão de vários fônons (termalização), até eles se tornarem localizados. Continuando o processo de termalização nos estados localizados, a energia de luminescência (E_{PL}) é então aproximadamente a energia de separação entre os níveis localizados (Engemann and Fischer, 1974, Dunstan and Boulitrop, 1984). Este modelo é confirmado por Searle (Searle and Jackson, 1989) e Schmidt de Magalhães (Schmidt de Magalhães et al., 1993).

Portanto, a E_{PL} poderia ser expressa como (Street 1991):

$$E_{PL} = (E_C - E_V) - (E_{te} + E_{th}) \quad (3)$$

onde E_{PL} é a posição do pico PL, E_C e E_V são as energias das bandas de condução e valência, respectivamente, e E_{te} e E_{th} são as energias dos máximos das distribuições de portadores no estado fundamental dos estados de cauda (vide figura 14).

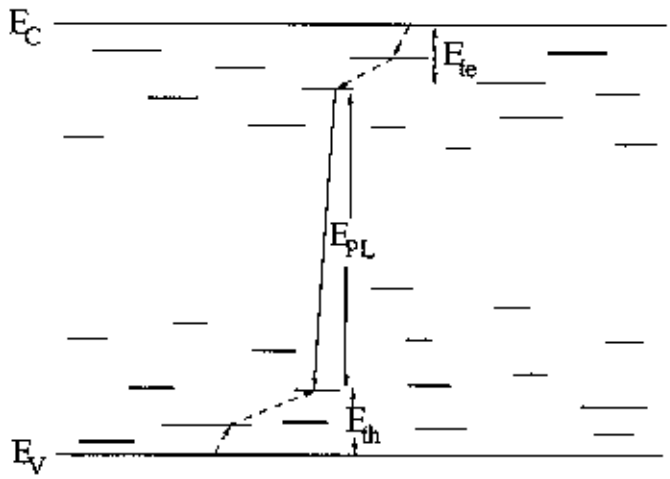

figura 14: Ilustração da relação (3), onde E_V e E_C são as energias das margens das bandas de valência e condução, respectivamente, E_{tc} e E_{th} são as energias dos máximos das distribuições de portadores nos estados de cauda e E_{PL} a posição em energia do pico de PL.

A variação na concentração dos constituintes das ligas permite uma variação no 'gap' e na posição de E_{PL} das amostras que segue uma combinação linear dada por (Robertson ,1992)

$$E_g = E_{Si}\, N_{Si\text{-}Si} + E_{SiC}\ N_{Si\text{-}C} + E_C\, N_{C\text{-}C} \qquad (4)$$

onde E_{Si}, E_{SiC} e E_C são as energias de ligação da banda em Si cristalino, SiC cristalino e diamante, respectivamente. N_{Si}, $N_{Si\text{-}C}$ e N_C são as concentrações dos respectivos tipos de ligação na liga. Estas concentrações variam com o ordenamento químico e estão intimamente relacionadas às condições de deposição do material (Robertson, 1992).

A figura 15 apresenta as posições dos picos de PL (E_{PL}) à 77K e E_g, ambas em função do conteúdo de carbono (x) para as amostras ST.

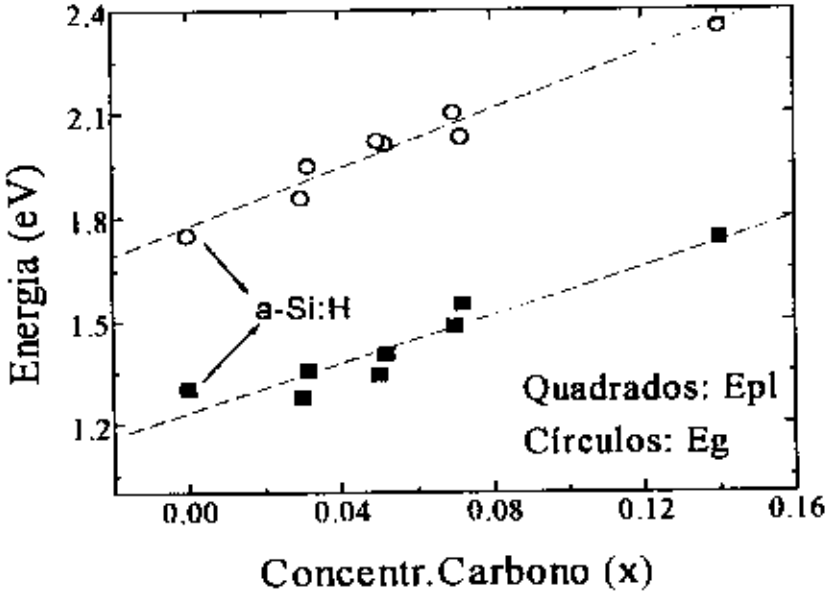

figura 15: E_{PL} (77K) e E_g em função da concentração de carbono (x) para amostras ST, onde as linhas são guias para os olhos.

Na figura 15, observa-se imediatamente que conforme a concentração de carbono aumenta, E_g e E_{PL} também crescem, sendo este um comportamento razoável de acordo com as relações (3) e (4) citadas acima.

Pode-se verificar que na eq. (3) não foi assumido qualquer interação elétron-fônon, mas apenas efeitos de termalização nos estados de cauda como sendo os responsáveis pelo deslocamento de energia do pico de PL. Em outras palavras, foi assumido que o deslocamento entre estas duas curvas seria principalmente devido à desordem. Portanto, desta figura, o deslocamento causado por termalização deveria ser aproximadamente constante e em torno de 0.6 eV (Schmidt de Magalhães et. al, 1994).

Como não foi assumida qualquer interação elétron-fonon na discussão acima, teremos uma discussão mais detalhada para se avaliar a ordem de grandeza desta interação, e sua influência no alargamento e deslocamento da emissão de PL.

Com a introdução de carbono na liga até x ~ 0.4, e conseqüente aumento do 'gap' (ver eq.(4)) (Sussmann and Odgen, 1981), observa-se um aumento na desordem do material e da cauda de Urbach (E_u) (Skumanich et

al., 1985), definida na seção 3.0. A lagura total da PL pode ser expressa da seguinte maneira (Street, 1991):

$$(\Delta E_l)^2 = 4\,(\ln 2)\,\Delta E\,\hbar\omega + (\Delta E_{desordem})^2 \qquad (5)$$

onde ΔE_l é a energia da largura na meia altura (FWHH) do espectro de PL, ΔE é a energia 'Stokes shift' devido à interação elétron-fônon, $\hbar\omega$ é a energia de fônon dominante para a liga e $\Delta E_{desordem}$ é a contribuição da desordem para a largura da linha de emissão. Desta forma, pode-se relacionar a FWHH com E_u (energia de Urbach, esta já definida na seção 2.0). Isto pode ser visto na figura 16 para FWHH à 77K versus E_u, determinado a temperatura ambiente, para ambos grupos de amostras. Apesar destes dois parâmetros terem sido determinados a temperaturas diferentes a E_u varia linearmente com a temperatura (Stutzmann, 1993; Yamasaki, 1987; Lotter and Bauer, 1989), levando a crer que correções na temperatura não alterarão as conclusões da discussão a seguir.

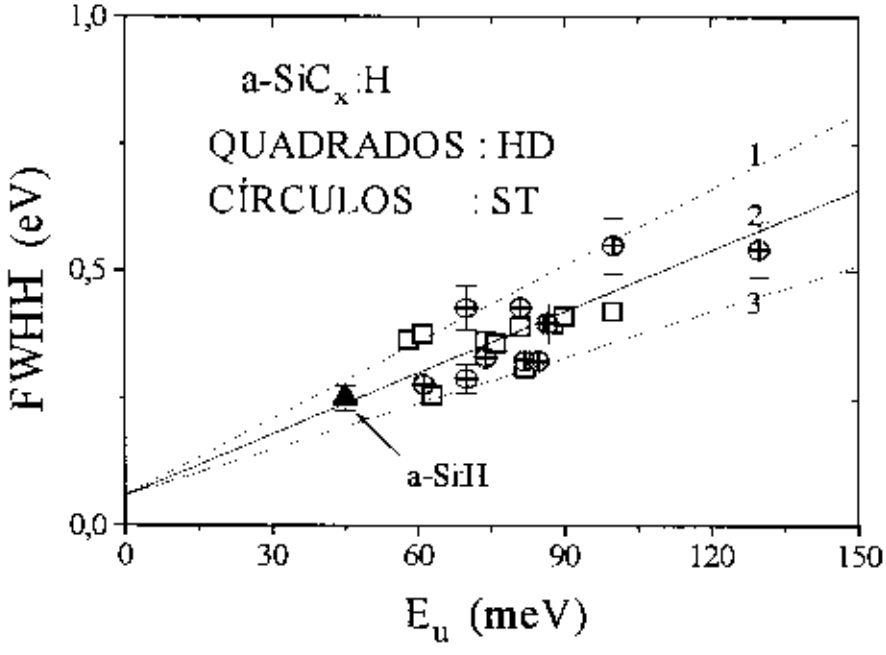

figura 16: Largura na meia altura (FWHH) para espectros de PL, 77 K, de amostras de a-SiC_x:H versus a cauda de Urbach, E_u. A linha 2 é o melhor ajuste (regressão linear) para os dados experimentais, enquanto as linhas 1 e 3 mostram o desvio deste ajuste. A linha 2 intercepta o eixo y em~ 60 meV (Schmidt de Magalhães et al., 1993).

Neste gráfico admitiu-se colocar os dois tipos de material, HD e ST, uma vez que está se analisando o mesmo efeito de alargamento dos espectros em função de E_u (desordem-energia de Urbach) nos dois materiais.

O acúmulo dos dados experimentais dos materiais HD e ST numa única linha reta suporta a suposição de que estarão ocorrendo o mesmo tipo de transição radiativa nos dois grupos de materiais, e que possivelmente estas transições sejam do tipo cauda-a-cauda, pois conforme a E_u aumenta, a largura dos espectros também aumenta. Dentro do erro experimental, existe uma relação linear entre FWHH e E_u, e esta linearidade sugere que o primeiro termo da direita da eq. (5) seja bastante pequeno. Assumindo que a contribuição ΔE para a FWHH é o valor obtido pela extrapolação para desordem zero, isto é, para $E_u = 0$, então FWHH seria aproximadamente 0.06 $\pm$ 0.01 eV. A dispersão dos dados experimentais induz, portanto, a uma variação de 20% no valor de FWHH para $E_u = 0$. Admitindo FWHH ~ 0.07 eV, ou seja, o maior valor possível e que a energia de fônon da liga seja o valor médio entre as energias de fônon do Si (60 meV) e da estequiometria silício-carbono (80 meV), ou seja, igual a 70 meV, pela relação (5) obtém-se ΔE ~ 0.02 eV. Este valor é muito menor que o 'Stokes shift' de 0.40 - 0.50 eV estimado por Street (Street, 1991) em a-Si:H, no modelo de forte interação elétron-fônon, e aproximadamente igual quando comparado a 0.02 eV obtido por Searle e Jackson em ligas de nitreto de silício (Searle and Jackson, 1989). Assim a interação elétron-fônon não seria o mecanismo predominantemente responsável pelo alargamento dos espectros de PL e pelo deslocamento dos picos de PL para mais baixas energias. Desta maneira, a suposição de que a diferença de energia entre E_g e E_{PL} fosse devido principalmente aos efeitos de termalização parece correta.

5.3 - Dependência da Fotoluminescência com a Temperatura. Localização

5.3.1 - Estudo da eficiência quântica de luminescência com a Temperatura

A eficiência quântica da luminescência, $I_L(T)$ é definida como a relação entre as probabilidades de recombinação radiativa, p_r e a soma das probabilidades de recombinação radiativa p_r e não-radiativa, p_{nr}, (vide, por exemplo, Collins et al., 1980):

$$I_L(T) = I_o\,(p_r\,(T) / [p_r(T) + p_{nr}(T)]\,) \qquad (6)$$

onde I_o é a intensidade de luminescência para o limite de baixas temperaturas.

Esta eficiência quântica de luminescência (referente às transições radiativas ocorridas entre os estados localizados dentro do 'gap') é maior a baixas temperaturas, onde efeitos térmicos estão praticamente inibidos. O amortecimento térmico é maior a altas temperaturas nas quais existe um transporte de portadores significativo e um aumento da seção de captura dos centros não-radiativos. Outra condição para que a eficiência quântica da luminescência seja relativamente alta é a de que o material tenha uma densidade de defeitos baixa, de forma que a recombinação para defeitos seja pequena. Dessa forma, a eficiência de luminescência é favorecida a baixa temperatura e para materiais com baixa densidade de defeitos. Fora destas condições, os processos de recombinação não-radiativos competem com os radiativos, dimimuindo a intensidade da luminescência.

A expressão (6) pode ser escrita como

$$(I_o / I_L(T)) - 1 = (p_{nr}(T) / p_r(T)) \qquad (7)$$

Nos materiais amorfos se verifica experimentalmente que $p_{nr}(T) / p_r(T)$ segue a expressão:

$$p_{nr} / p_r \sim \exp (T / T_o) \qquad (8)$$

onde T_o é um parâmetro que depende do material, isto é, de quão desordenado e defeituoso é o material. Dessa forma, cada uma das amostras apresentará um valor diferente de T_o.

A relação (7) pode ser escrita como

$$(I_o / I_L(T)) - 1 = \exp (T / T_o) \qquad (9)$$

A figura 17 mostra a relação entre $[I_0/I_L(T)]-1$ em função da temperatura, onde $I_0 = 105 \pm 5$ (u.a.) é a intensidade de PL para a amostra de a-Si:H no limite de baixa temperatura ($T < 77K$), pois esta é a amostra que apresenta a maior intensidade PL. Nesta figura apresentamos, para fins de melhor visualização, os resultados de apenas algumas amostras que refletem o comportamento geral de cada grupo. A determinação do valor de I_0 é bastante delicada, uma vez que afeta sensivelmente os resultados, principalmente no intervalo de baixa temperatura ($77<T<120K$). Escolheu-se o valor de I_0 no qual $\ln[(I_0/I_L(T))-1]$ apresentasse o comportamento linear, com uma dispersão máxima dos dados experimentais para este ajuste ,em relação à temperatura, em torno de 5%. Portanto, como desejamos fazer um estudo comparativo entre a-Si:H, a-SiC:H (HD e ST), utilizamos o valor I_0 determinado para a-Si:H para a normalização da eficiência de luminescência para os outros materiais.

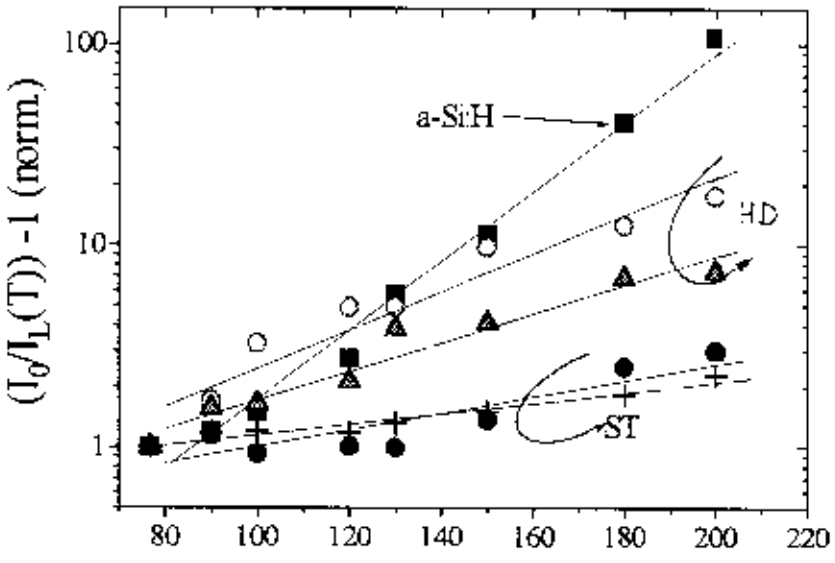

figura 17: Exemplos de amortecimento térmico para as amostras 0689 (■) (a-Si:H), 894 (○) e 908(▲), 1187 (+), 1287 (●).

A partir dos resultados apresentados na figura, fizemos o ajuste da eq. (9) e determinamos o valor de T_0 para todas as amostras, sendo que o valor de T_0 encontrado para o a-Si:H, (27 ±1)K, é comparável a ~ 25K, encontrado na literatura (Street, 1991). Para os carbetos de silício obtivemos valores de T_0 entre 28 e 90K, mostrando uma grande variação da dependência da eficiência da luminescência com a temperatura.

Apresentamos na figura 18 ($I_L(T)/I_0$) em função da temperatura. Com o fim de verificarmos a validade da comparação entre os diversos filmes, consideramos a absorção dos filmes (α) no comprimento de onda em que foram excitados (5145Å) (vide tabelas I, II e III, seção 2.2), e a refletância na superfície dos filmes. Em todos os filmes analisados, toda a luz penetrada foi absorvida pois sempre $1/\alpha_{5145} < d$, sendo d a espessura dos filmes. Também verificamos que a variação da refletância na superfície dos diversos filmes foi apenas em torno de 10%. Dessa forma, admitimos que foi absorvido o mesmo volume de luz em todas as amostras, permitindo assim a comparação da $I_L(T)/I_0$ entre elas.

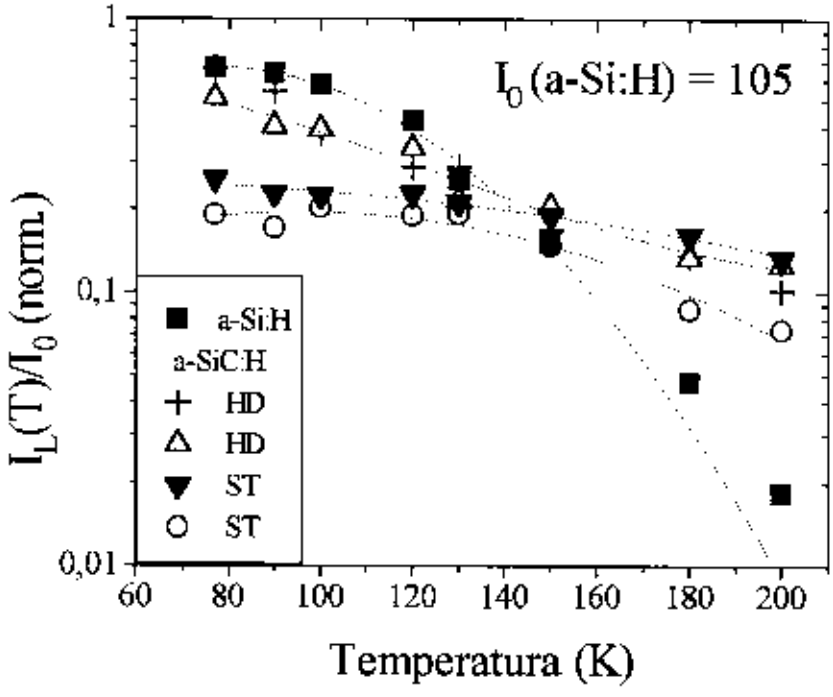

figura 18: Intensidade relativa de PL normalizada ($I_L(T)/I_0$) em função da temperatura para as amostras 0689 (■) (a-Si:H), 894 (+) e 908 (Δ), 1187(▼) e 1287(○), as linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Observa-se que a $I_L(T)/I_0$ para ambos os grupos de materiais comporta-se similarmente ao a-Si:H, ou seja, verifica-se um decréscimo de $I_L(T)/I_0$ conforme a temperatura aumenta. Como foi discutido previamente no início desta seção, este decréscimo advém de que, o aumento da temperatura leva ao aumento da energia térmica dos portadores nos estados das cauda das bandas, estes podem então, ser re-excitados dos estados de cauda para os estados estendidos onde se difundem aumentando a probabilidade de se recombinarem não-radiativamente com defeitos, diminuindo a eficiência da luminescência.

O grupo HD apresenta um comportamento intermediário entre o a-Si:H e o grupo ST. Entre 77 e 130K apresenta alta eficiência de luminescência similar ao a-Si:H. Explicamos este fenômeno da seguinte

forma: neste intervalo de temperatura os portadores nos estados localizados ainda estão 'congelados', ou seja, possuem pouca energia térmica para serem re-excitados para os estados estendidos, se difundirem encontrando caminhos de recombinação não-radiativos. O mecanismo mais provável de recombinação tanto radiativo, como não-radiativo entre os estados localizados, à baixa temperatura, é o assistido por tunelamento eletrônico. Além disso, este material (HD) similarmente ao a-Si:H possui baixa densidade de estados de defeitos (DOS) dimimuindo a probabilidade dos portadores nos estados localizados se recombinarem não-radiativamente, assistidos por tunelamento, com os defeitos.

Para o grupo ST, observamos uma eficiência de luminescência, no intervalo entre 77 e 130K, em torno de três vezes menor que a do grupo HD e a-Si:H. O decréscimo da eficiência da luminescência pode ser explicado como sendo proveniente da densidade defeitos maior neste grupo, o que aumenta a probabilidade de recombinação não-radiativa entre os portadores e defeitos por tunelamento eletrônico.

Para temperaturas superiores, entre 130 e 200K, observamos uma mudança de comportamento. A eficiência de luminescência dos filmes de a-SiC:H HD começa a acompanhar a eficiência de luminescência dos filmes ST, de maneira bastante diferente do que ocorre com a eficiência de luminescência para o a-Si:H. Para analisarmos esta mudança é necessário fazermos algumas considerações:

A primeira consideração é a de que como praticamente a mesma quantidade de luz é absorvida em todos os filmes, então ter-se-á aproximadamente o mesmo número de pares elétron-buraco sendo criados e o mesmo número de portadores nas caudas de todos os filmes. A segunda consideração é a de que conforme a temperatura aumenta, o mecanismo de recombinação não-radiativo dominante deixa de ser assistido por tunelamento eletrônico. Os portadores nos estados localizados terão maior energia térmica aumentando a probabilidade de se re-excitarem para os estados estendidos e se recombinarem não-radiativamente. Na realidade, a altas temperaturas, existem também outros mecanismos de recombinação não-radiativos, como por exemplo, recombinação Auger ou recombinação para defeitos de superficie. Entretanto, o mecanismo de re-excitação térmica dos portadores nos estados localizados para os estados estendidos é o dominante (Street, 1991).

Da primeira consideração poderíamos pensar que como existem praticamente o mesmo número de pares formados, teríamos a mesma eficiência de luminescência, o que não ocorre de fato. Então, utilizando a segunda consideração, interpretamos que apesar de termos aproximadamente o mesmo número de pares nos estados de caudas dos materiais, menos pares estão se recombinando radiativamente no a-Si:H do que no a-SiC:H e consequentemente mais pares estão sendo re-excitados aumentando a probabilidade de recombinação não-radiativa. Esta interpretação nos leva a questionar o porque de existirem mais elétrons sendo re-excitados proporcionando uma taxa de recombinação não-radiativa maior em determinado material do que em outro. O que entendemos desta interpretação é que há a necessidade de algum parâmetro dependente da temperatura e das propriedades de cada amostra que determine o quanto de portadores localizados nos estados de cauda se recombinarão radiativa ou não-radiativamente. Assim torna-se importante inserir o conceito de energia de demarcação: A energia de demarcação é definida como uma energia delimitante para os portadores nas caudas serem re-excitados para os estados estendidos ou se recombinarem radiativamente, como ilustrado na figura 19. Os portadores cujas energias forem maiores que a energia de demarcação (E_D) serão re-excitados e aqueles com energia menor que E_D se recombinarão radiativamente.

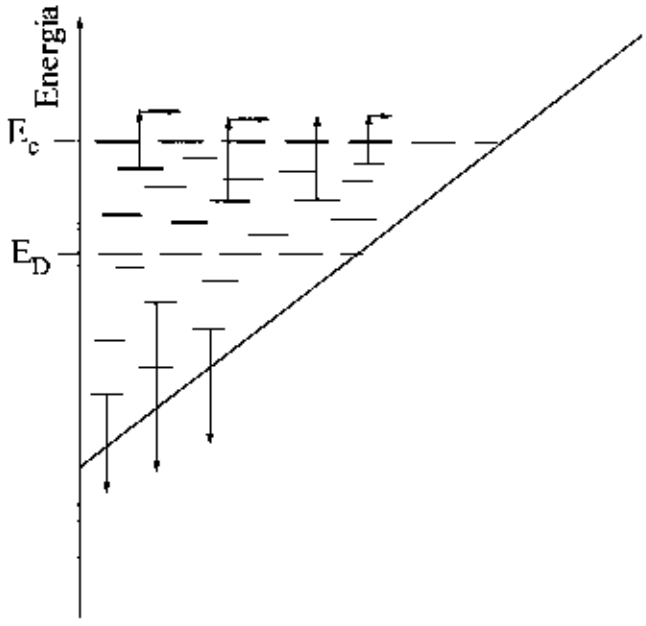

figura 19: Ilustração da cauda da banda de condução, onde E_c é a margem da banda de condução, E_D é a energia de demarcação.

A energia de demarcação é dada por (Street, 1991)

$$E_D = kT \ln (\tau_R / \tau_0) \qquad (10),$$

onde k é a constante de Boltzman, τ_0 e τ_R são o pré-fator de tunelamento e o tempo de recombinação radiativo característico do material, respectivamente.

De acordo com a nossa afirmação, para determinada temperatura, E_D seria diferente para cada material. O que segue é uma tentativa de determinar, qualitativamente, como E_D depende da desordem e da densidade de defeitos para cada filme.

O tempo médio de recombinação radiativa τ_r é dado por (Street, 1991)

$$\tau_r(r) = \tau_0 \exp(2\, r/ L_0) \qquad (11),$$

onde τ_0 é o pré-fator de tunelamento, r a distância média entre os pares elétron-buraco e L_0 o comprimento de localização da função de onda do elétron ou do buraco (o que seja menor) no estado localizado. Substituindo a eq. (11) em (10) temos que

$$E_D = kT\,(2r/L_0) \qquad (12).$$

O problema que surge é que r depende da temperatura, sendo desconhecida esta dependência.

Por outro lado, para uma temperatura fixa e baixa (77K), mostraremos que é possível determinar a dependência da energia de demarcação com E_u e DOS. Como estamos interessados na dependência de E_D com estes parâmetros a temperaturas relativamente altas, assumiremos que, ao menos qualitativamente, a dependência destes parâmetros com E_D seja aproximadamente a mesma.

Para determinar a E_D a 77K, temos que a $I_L(T)/I_0$ em função da temperatura pode ser escrita como a razão entre a área integrada da cauda da banda de condução abaixo de E_D, ou seja, a área equivalente à porção dos portadores que se recombinam radiativamente por tunelamento nos estados localizados da cauda da banda de condução, pela área total da cauda da banda de condução, isto é, a área equivalente às recombinações radiativas e não-radiativas que ocorram entre portadores nos estados localizados das caudas, ver figura 19. Para determinar as áreas integradas citadas acima, é necessário saber como a densidade de estados nas caudas varia com a energia e com a energia de Urbach. Seguindo a definição utilizada por Stutzmann (Stutzmann, 1989) para a densidade de estados nas caudas,

$$N_{tail}(E) \approx N^* \exp[\,-(E-E^*)/E_u] \qquad (13),$$

onde N^* e E^* são a densidade de estados e a energia em que a cauda exponencial começa, e fazendo as integrações necessárias citadas acima, isto é,

$$I_L(T)/I_0 = \int_{E_D}^{\infty} N_{tail}(E)\,dE \Big/ \int_{E^*}^{\infty} N_{tail}(E)\,dE,$$

chega-se à seguinte relação para a eficiência da luminescência

$$I_L(T)/\,I_0 = \exp\,(-E_D/E_u).$$

Assim

$$E_D = E_u / \ln[I_L(T)/I_0] \qquad (14).$$

Em contrapartida, para uma temperatura fixa e baixa (77K), na qual o mecanismo predominante é o tunelamento eletrônico, a eficiência da luminescência pode ser dada pela fração dos pares elétron-buraco que são criados mais distantes que uma distância crítica, r_c, do defeito mais próximo (Street, 1991). Podemos admitir que a distribuição de defeitos siga a distribuição G(r) dada pela eq.(2) e teremos

$$I_L(T)/I_0 = \int_{r_c}^{\infty} G(r)\, dr = \exp(-4\pi r_c^3 N/3) \qquad (15)$$

onde N é a DOS e r_c a distância crítica entre o elétron e o defeito. Esta distância é definida de forma que um portador tendo uma distância $r < r_c$ ($r > r_c$) a um defeito irá se recombinar não-radiativamente (radiativamente).

Igualando as eqs. (14) e (15) encontramos uma relação para E_D a uma temperatura fixa e baixa (77K) dada por

$$E_D = 4\pi r_c^3 N\, E_u/\, 3 \qquad (16)$$

na qual E_D varia linearmente com N e E_u. Assumindo que para alta temperatura E_D tenha uma dependência com E_u e N similar à encontrada aqui, então podemos voltar à discussão sobre a dependência da eficiência de luminescência com a temperatura para os diversos filmes na região de alta temperatura (vide figura 18).

De acordo com a eq. (16), admitiremos que r_c não varie muito (pelo menos que tenha mesma ordem de grandeza) para todos materiais e assim a E_D dependerá principalmente de E_u e N. Ainda podemos considerar que a energia de demarcação para o a-Si:H seja mais sensível à temperatura que a E_D para os filmes de a-SiC:H. Isto porque um material cuja cauda da banda de condução seja bastante inclinada, isto é, para um material pouco desordenado, a variação da energia de demarcação devido à temperatura implicará em uma sensível variação de portadores sendo re-excitados da cauda para os estados da banda de condução. Ou seja, conforme a temperatura sobe e a E_D se distancia da margem da banda, se aprofundando, rapidamente a maior parte dos portadores na cauda estarão acima da E_D, tendo alguns poucos nos estados localizados abaixo de E_D que se

recombinarão radiativamente, como pode ser visto na ilustração da figura 20. Portanto, com a consequente diminuição da eficiência de luminescência.

Já no caso de um material com uma cauda da banda de condução menos inclinada, ou seja, mais desordenado, a variação da E_D devido à temperatura não implicará em uma variação muito sensível da quantidade de portadores da cauda sendo re-excitados para os estados estendidos. Uma vez que a cauda é menos inclinada e os portadores se distribuam por toda ela, mesmo com a E_D se aprofundando na cauda, ainda existirão muitos portadores abaixo de E_D recombinando-se radiativamente, vide figura 20.

A variação de E_D com relação à temperatura, comparativamente para materiais diferentes, pode ser estimada aplicando-se os resultados da figura 18 na eq.(14), confirmando as afirmações acima.

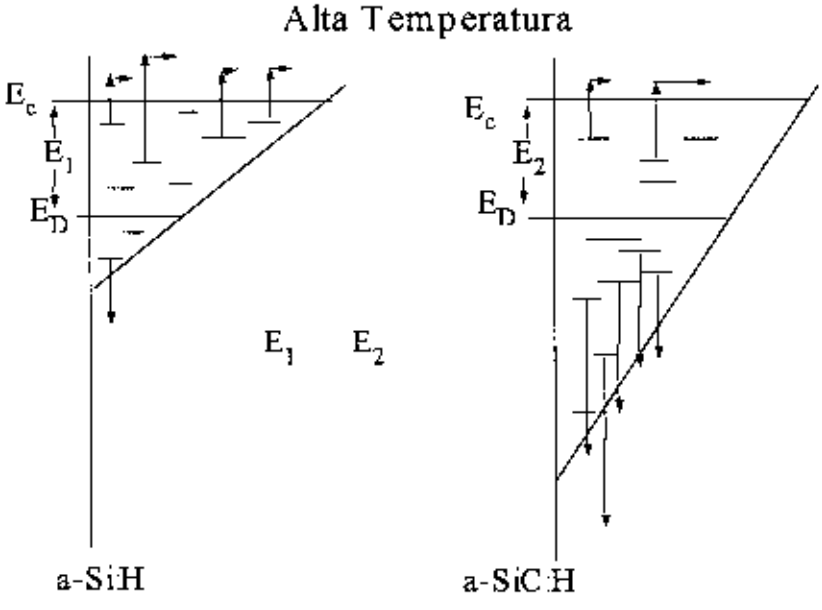

figura 20: Ilustração da diferença de posição de E_D para a-Si:H e a-SiC:H, a alta temperatura, onde $E_1 \approx E_2$ implica num maior amortecimento térmico da luminescência para o a-Si:H.

Com isso, conseguimos analisar o comportamento da eficiência de luminescência em função da temperatura, com os possíveis processos envolvidos, para os diversos materiais estudados neste trabalho.

5.3.2 - Localização

Por estarmos tratando de recombinações radiativas e não-radiativas entre portadores em estados localizados de caudas das bandas e para defeitos, e portando tratando-se de mecanismos de recombinação por tunelamento, torna-se bastante importante a determinação do comprimento de localização, ou seja, o raio de Bohr, da função de onda dos portadores nestes estados. Serão dadas três abordagens diferentes à discussão.

A- Primeira Abordagem

Esta assume que $(I_L(T)/I_0) \ll 1$. Este é o caso em que o amortecimento térmico ocorre quando a taxa de re-excitação térmica dos portadores nas caudas das bandas para as margens das bandas excede a taxa de recombinação radiativa.

A eq. (9) torna-se:

$$(I_0 / I_L(T)) \approx \exp (T / T_0) \qquad (17),$$

A eficiência de luminescência já foi definida na seção 5.3.1 pela eq. (14) como

$$I_L(T)/I_0 = \exp (-E_D/E_u) \quad (14).$$

Substituindo a definição de E_D descrita pela eq. (10) em (14),

$$I_L(T)/I_0 = \exp [(-kT \ln (\tau_r / \tau_0))/E_u] \quad (18).$$

Das expressões (17) e (18) tem-se,

$$(kT \ln (\tau_r / \tau_0))/E_u = T / T_0$$

e

$$\tau_r = \tau_0 \exp (E_u/kT_0) \quad (19)$$

Mas o tempo de recombinação, já definido em (11) pode ser expresso por

$$\tau_r(r_c) = \tau_0 \exp(2\, r_c/ L_0) \quad (11),$$

onde L_0 é o raio de Bohr efetivo (ou comprimento de localização) e r_c é a distância crítica entre o elétron e o defeito.

A forma pela qual r_c é definido é importante pois influenciará diretamente na determinação de L_0. Nesta abordagem, r_c é estimado como a metade da distância média entre qualquer par de defeitos, ou seja, $r_c = \langle r \rangle/2$ (Schmidt de Magalhães et al., 1993). O valor médio ,<r>, é obtido considerando-se uma distribuição de defeitos dispersos aleatóriamente, ou seja, (Williams, 1968)

$$G(r) = 4\pi r^2 N \exp(-4\pi r^3 N/3) \quad (2),$$

onde N é a DOS.

Portanto

$$r_c = \langle r \rangle/2 = 0.5 \int_0^{\infty} r\, G(r)\, dr \approx 0.28\, (1/N^{1/3}) \quad (20)$$

Substituindo este resultado em (11), e por sua vez, substituindo em (19), obtém-se o comprimento de localização para diferentes amostras dado por

$$L_0 = 0.5\, [\, kT_0/ E_u\, N^{1/3}] \quad (21),$$

obtendo uma relação para L_0 a partir de parâmetros determinados experimentalmente.

Os valores obtidos de L_0 a partir da relação (21) estão graficados na figura 21, em função da energia de Urbach (E_u), onde as linhas são ajustes de funções do tipo $A/ (E_u - E_0)$, com parâmetros ajustáveis A e E_0, apenas para mostrar como os dados ST possuem uma tendência diferente dos dados HD.

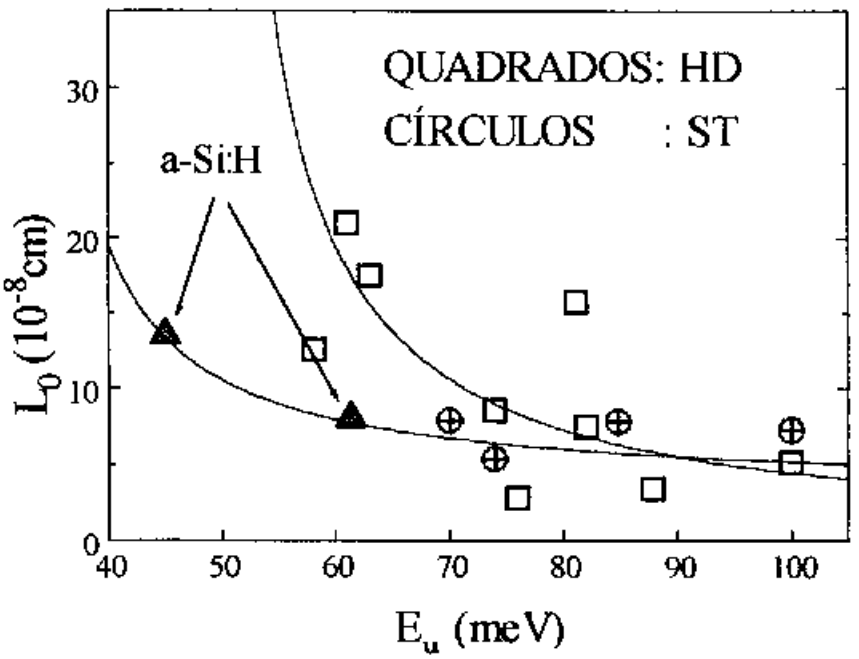

figura 21: Comprimento de Localização, L_0 em função da energia de Urbach (E_u) para amostras HD e ST. O valor para a-Si:H também é indicado (Schmidt de Magalhães et al., 1993), as linhas são ajustes de funções do tipo $A/(E_u - E_0)$, com parâmetros ajustáveis A e E_0.

A interpretação destes resultados é a de que para materiais mais desordenados, ou seja, $E_u > 70$ meV, L_0 tanto para o grupo ST quanto para o HD é pequeno. Isto era de se esperar pois conforme aumenta a desordem do material os estados se tornam mais localizados e conseqüentemente com L_0 menor, mostrando um comportamento típico dos amorfos.

Já no caso do material HD para $E_u \sim 60$ meV, observa-se um aumento de L_0, de forma a L_0 ser até 1,5 vezes maior que o valor encontrado para o a-Si:H. Isto poderia ser explicado pela possível presença de microcristais no material HD, apesar de não se ter ainda feito qualquer tipo de estudo que evidencie esta suposição.

Apesar de se ter obtido resultados interessantes para L_0 nesta abordagem, r_c foi definido a partir de uma suposição, ou melhor, de uma

aproximação pois $r_c = \langle r \rangle / 2$, onde $\langle r \rangle$ é a distância média entre qualquer par de defeitos.

Na circunstância em que ocorra tunelamento para defeitos, a baixa temperatura, torna-se possível obter r_c a partir de valores experimentais e, nesta circunstância insere-se a segunda abordagem da discussão para determinação de L_0 (Street, 1991).

B- Segunda Abordagem

A definição da luminescêcncia utilizada por Street (Street et al., 1978), nos fornece um meio de determinar experimentalmente r_c. Nesta definição a luminescência pode ser dada pela fração dos pares elétron-buraco que são criados mais distântes que r_c do defeito mais próximo, dada pela eq. (15), que aqui reescrevemos

$$(I_L(T)/I_0) = \int_{r_c}^{\infty} G(r)\, dr = \exp(-4\pi r_c^3 N/3) \qquad (15),$$

onde N é a DOS. Portanto através dos resultados experimentais de $I_L(T)$ e N podemos estimar o valor de r_c.

Na figura 22, apresentamos a dependência da intensidade relativa de PL ($I_L(T)/I_0$), à 77K, das amostras HD e ST em função da DOS, medida por PDS. A intensidade relativa da PL é aproximadamente constante até DOS ~ 10^{17} cm^{-3}, quando então cai rapidamente entre as densidades de 10^{17} e 10^{18} cm^{-3}.

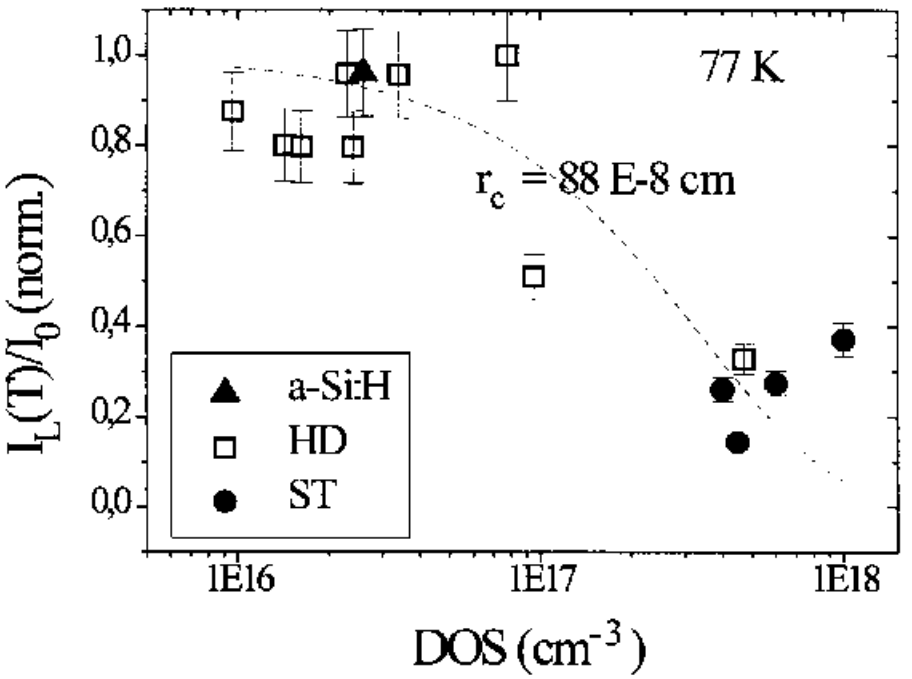

figura 22: Intensidade relativa ($I_L(T)/I_0$) em função da densidade de estados (DOS) à 77K, para amostras HD (□), ST (•) e a-Si:H. O r_c estimado pela eq.(15) é em torno de 88 Å.

Estes dados estabelecem que os defeitos fornecem um caminho de recombinação alternativo competitivo com a transição radiativa de cauda de banda. À baixa temperatura (77K), ambos elétrons e buracos são armadilhados nas caudas das bandas e tornam-se imóveis. Tanto a transição radiativa como não-radiativa devem, portanto, ocorrer por tunelamento.

Aqui, usa-se a mesma definição de τ_r que na primeira abordagem, e a taxa de recombinação radiativa é dada pela eq. (11):

$$\tau_r = \tau_0 \exp(2r_c/L_0) \qquad (11)$$

ou

$$r_c = (L_0/2) \ln(\tau_r/\tau_0) \qquad (22).$$

Seguindo o método proposto por Street (Street et al., 1978) para a determinação de r_c, ajustamos os dados da figura 22 com a eq. (15) e obtivemos um valor de r_c para todas as amostras de aproximadamente 88Å.

Este ajuste assume que existe um único valor de r_c para cada amostra. Isto é uma aproximação, uma vez que teremos uma distribuição larga de valores de τ_r e consequentemente de r_c. Assim, assumimos o valor médio de τ_r e também o valor médio de r_c para todas as amostras, obtidos a partir do ajuste. Introduzimos este valor de r_c na relação (22), entretanto não se sabe o valor de τ_r médio para cada material. Para contornar este problema, voltou-se à relação (19), na qual τ_r depende de E_u e T_0,e obteve-se

$$\ln(\tau_r/\tau_0) = E_u/kT_0 \qquad (23)$$

e substituiu-se (23) em (11),

$$r_c = (L_0/2)(E_u/ kT_0),$$

ou

$$L_0 = (2r_c\, kT_0)/E_u \qquad (24),$$

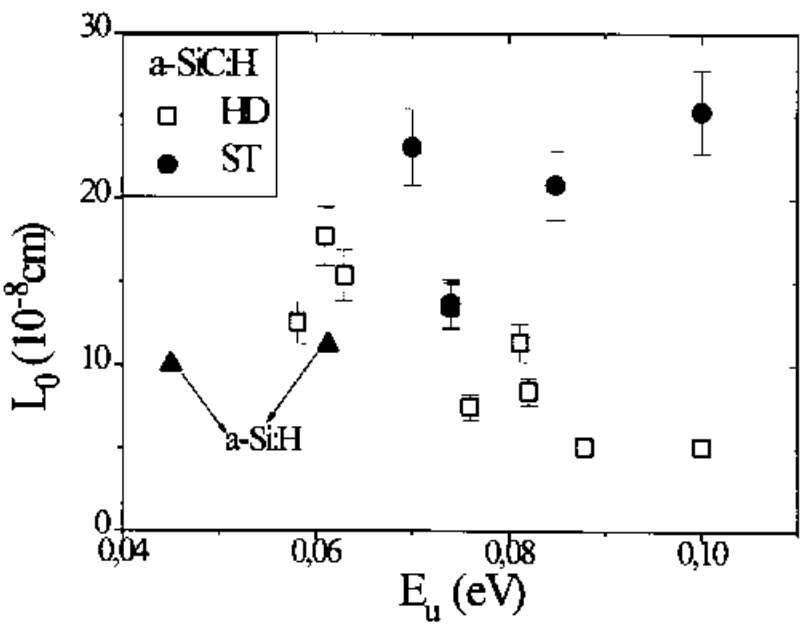

figura 23: Comprimento de localização (L_0) em função da energia de Urbach (E_u).

Na figura 23 apresentamos a relação entre L_0 e E_u. Desta figura observa-se que os valores obtidos e o comportamento das amostras HD são similares ao da primeira abordagem. Para as amostras com $E_u > 75$ meV, L_0 é pequeno, entre 5 e 10 Å, enquanto para as amostras com E_u entre 60 e 75 meV, foram obtidos valores para L_0 entre 13 e 17 Å. Estes valores sendo maiores que o obtido para o a-Si:H (10Å), e nos dirigindo à mesma conclusão da primeira abordagem.

Porém, para as amostras ST ocorre um problema. Os valores obtidos de L_0 para estas amostras é maior até quase duas vezes ao valor do a-Si:H. Isto é uma contradição, pois como amostras mais defeituosas e desordenadas apresentariam comprimento de localização maiores que do a-Si:H? Sabe-se que quanto mais desordenado e defeituoso for o material, mais localizados serão os estados dentro do 'gap'. Portanto, os valores obtidos para L_0 nesta abordagem estão provavelmente errados. Pensamos que a causa desta contradição está na suposição de que o raio crítico, embora assumido como o raio crítico médio de cada amostra, tenha o mesmo valor para amostras bastante diferentes.

O que se deve admitir é que para amostras mais defeituosas (alta DOS), a distância média entre o elétron e o defeito, para que ocorra recombinação não-radiativa, seja menor do que em amostras pouco defeituosas (baixa DOS). Portanto, o raio crítico deve variar de amostra para amostra conforme suas DOS variem. Com este argumento passamos à terceira abordagem, onde admitiremos essa variação de r_c entre as amostras.

C- Terceira Abordagem

Esta abordagem supõe que não exista um mesmo r_c para todas as amostras. Portanto, utilizando-se a relação (15), foi possível obter os valores de r_c à 77K para cada amostra, e estes são mostrados na figura 24 em função da DOS.

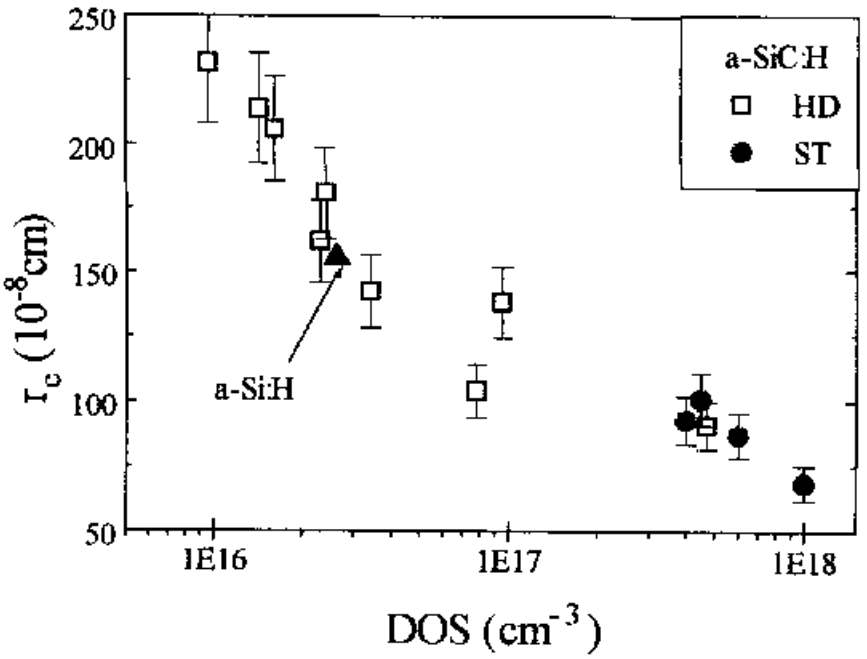

figura 24: Raio crítico, r_c, à 77K em função da densidade de defeitos (DOS), para a-Si:H (0689) e amostras HD e ST.

É interessante notar uma aparente contradição: da figura 24 poderia-se concluir que a tendência decrescente de r_c em relação à DOS implicaria em uma diminuição da probabilidade de recombinação não-radiativa. Isto quer dizer, conforme a distância crítica entre um elétron e um defeito diminuísse, menos elétrons poderiam estar dentro deste raio crítico e se recombinarem não-radiativamente. Portanto, a recombinação radiativa seria favorecida. Isto é, nos materiais com alta DOS, a eficiência de luminescência a 77K seria maior do que para materiais menos defeituosos. Isto está em contradição com o que foi obtido experimentalmente (figura 22).

Para resolver esta aparente contradição devemos considerar a densidade de defeitos. Para amostras com alta DOS, apesar de r_c ser pequeno, existirão mais defeitos a rodear os elétrons. Se um elétron não estiver dentro do raio crítico de determinado defeito, existe alta probabilidade de que estará dentro do raio crítico do defeito vizinho, aumentando a taxa de recombinação não-radiativa. Já para amostras com DOS menores, apesar do raio crítico ser

grande, existirão menos defeitos a rodear os elétrons, diminuindo a taxa de recombinação não-radiativa.

Finalmente, com estes resultados de r_c para cada amostra, foi calculado o comprimento de localização utilizando-se a relação (24):

$$L_0 = (2r_c\, kT_0)/E_u$$

Novamente foi graficado L_0 em função de E_u, como pode ser visto na figura 25. Observa-se que para as amostras HD não houve uma mudança qualitativa comparada às outras abordagens. Entretanto, os valores encontrados de L_0 para as amostras ST estão mais próximos ao valor calculado para o a-Si:H, apresentando-se coerentes para um material amorfo.

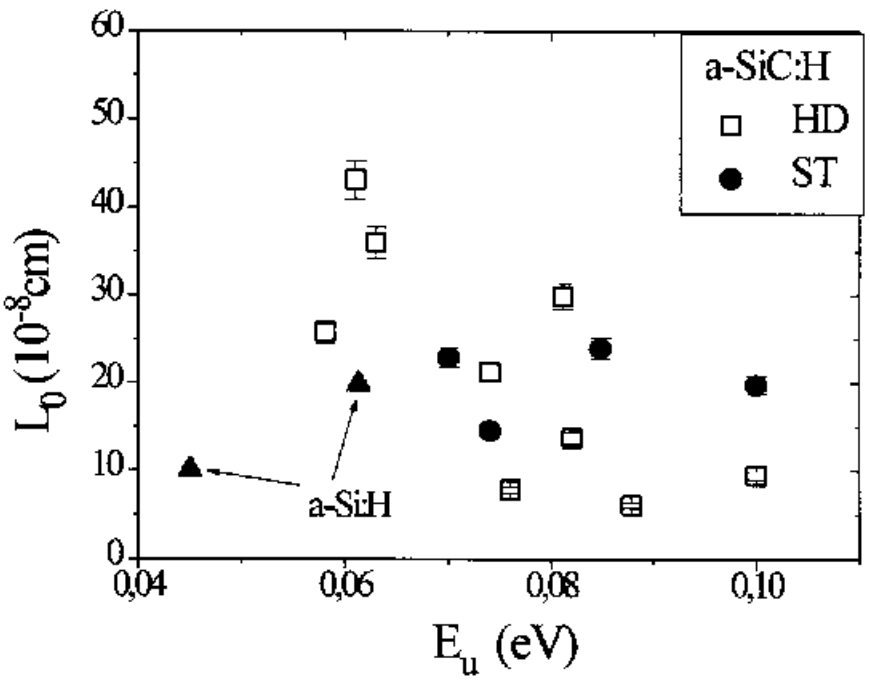

figura 25:Comprimento de localização, L_0, em função da energia de Urbach, E_u, para o caso do raio crítico variar de amostra para amostra.

Concluindo, obtivemos L_0 a partir de parâmetros experimentais, E_u, N e T_0, nas três abordagens. Apesar das diferentes considerações para se determinar o raio crítico, verificamos que para os filmes mais desordenados

(E_u > 70 meV), tanto HD quanto ST, L_0 apresenta-se constante e em torno do valor calculado para o a-Si:H. Este resultado não foi verificado na segunda abordagem, na qual os valores de L_0 estão provavelmente errados. Para os filmes HD menos desordenados (E_u < 70 meV), L_0 calculado para todas as abordagens apresentou valores altos que chegaram até a aproximadamente quatro vezes o valor de L_0 calculado para o a-Si:H.

Da análise das três abordagens, concluímos que para o cálculo de L_0 devemos considerar a variação do raio crítico de amostra para amostra, conforme as características do material variem.

5.4 - Referências

• Collins, R. W., Paesler, M. A. and William Paul, 1980, Solid State Comm., **34**, 833, Pergamon Press Ltd.

• Dunstan, D. J. and Boulitrop, F., 1984, Phys. Rev. B, **30**, 5945.

• Engemann, D. and Fischer, R., 1974, 12th Int. Conf. Phys. Semicond., ed. by M. H. Pilkuhn, (Stuttgart, Teubner), 1042.

• Lotter, E., Bauer, G., 1989, J. Non-Cryst. Solids, **114**, 322.

• Nashashibi, T. S., Austin, I. G. and Searle, T. M., 1977, Proceedings of the 7th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond., ed. by W. E. Spear, (University of Edinburgh: CICL), 392.

• Robertson, J., 1992, Philos. Mag. B, **66**, No. 5, 615.

• Schmidt de Magalhães, C., Bittencourt, C. and Alvarez, F., 1993, J.of Non-Cryst. Sol., **164-166**, 1027.

• Schmidt de Magalhães, C., Bittencourt, C. and Alvarez, F., 1994, Braz. J. of Phys., **24**, No. 1, 416.

• Searle, T. M. and Jackson, W. A., 1989, Philos. Mag. B, **60**, 237.

• Skumanich, A., Frova, A. and Amer, N. M.,1985, Sol. State Comm., **54**, No.7, 597.

• Street, R. A., 1976, Advances in Phys., **25**, No. 4, 397.

• Street, R. A., Knights, J. C., and Biegelsen, D. K., 1978, Phys. Rev. B, **18**, 1880.

• Street, R. A., 1981, Advances in Phys., **30**, No.5, 593.

• Street, R. A., 1991, in "Hydrogenated amorphous silicon", Cambridge Univeresity Press, Cambridge.
• Sussmann, R. S. and Ogden, R., 1981, Philos. Mag. B, **44**, No.1, 137.
• Stutzmann, M., 1989, Phil. Mag. B, **60**, No.4, 531.
• Stutzmann, M., 1993, in 'Amorphous Semiconductors' to be published.
• Williams, F., 1968, Phys. Stat. Sol., **25**, 493.
• Yamasaki, S., 1987, Phil. Mag. B, **56**, 79.

6 - Conclusões:

Neste trabalho através da técnica de fotoluminescência estacionária (PL), extraímos informações sobre os mecanismos de recombinação radiativo e não-radiativo no a-Si:H e nas ligas a-SiC:H, depositados por 'glow discharge' com alta diluição (HD) de hidrogênio na mistura gasosa de metano e silana, e sem diluição (ST) de hidrogênio na mistura gasosa.

A posição dos máximos dos picos de PL indica que trata-se de recombinações entre os estados de cauda das bandas. Fizemos também uma análise dos resultados obtidos a partir da PL à 77K para determinar a origem da largura e o deslocamento da posição do pico de PL para baixas energias em relação ao 'gap' óptico dos materiais.

Encontramos que tanto a posição do pico de PL (E_{PL}), quanto a energia do 'gap' (E_g) para o a-SiC:H (ST) seguem uma relação linear com a concentração de carbono no filme (x), no intervalo estudado. Verificamos que a diferença de energia entre E_{PL} e E_g é aproximadamente constante, e que esta diferença de energia é principalmente devida à efeitos de termalização dos portadores nos estados de cauda das bandas. Na análise da variação da largura dos espectros de PL (FWHH) à 77K em relação à desordem (E_u), verificamos também uma linearidade entre estes dois parâmetros, para todos os materiais estudados. Esta linearidade nos induz a concluir que a contribuição da interação elétron-fônon para o alargamento seja muito pequena. Para estimarmos a ordem desta contribuição, extrapolamos nossos resultados para o caso de desordem zero ($E_u \rightarrow 0$) e estimamos um 'Stokes shift' de aproximadamente um décimo da largura FWHH. Portanto, destas análises concluímos que o mecanismo responsável pelo alargamento e deslocamento dos picos de PL para menores energias em relação ao 'gap' dos materiais, seja devido principalmente à desordem e não à interação elétron-fônon.

Outro tópico abordado neste trabalho foi o estudo da fotoluminescência estacionária (PL) em função da temperatura. Assumimos que o mecanismo de recombinação à baixa temperatura para os portadores nos estados localizados é o tunelamento eletrônico, e verificamos também que

à baixa temperatura, os defeitos são centros de recombinação não-radiativa importantes. A alta temperatura, com a re-excitação térmica dos portadores dos estados localizados para os estados estendidos, os portadores podem se difundir e começam a existir outros mencanismos de recombinação.

Inicialmente verificamos que, para todos os materiais, a eficiência da PL decresce com o aumento da temperatura, revelando o caráter competitivo entre as recombinações radiativa e não-radiativa em função da temperatura.

Os filmes de a-SiC:H (HD) apresentam comportamento intermediário entre os filmes a-SiC:H (ST) e a-Si:H:

a- Para baixas temperaturas se comportam como o filme de a-Si:H, isto devido aos portadores estarem 'congelados' nos estados de cauda e também devido à baixa densidade de defeitos (DOS).

b- Para altas temperaturas se comportam como os filmes de a-SiC:H (ST). Interpretamos esta mudança de comportamento devido a ter-se menos portadores sendo re-excitados térmicamente para os estados estendidos , e, portanto, prevalecendo a recombinação radiativa. Verificamos, qualitativamente, que a energia de demarcação (E_D) poderá depender da energia de Urbach (E_u) e da densidade de defeitos (DOS). Com isso, dois materiais distintos, à mesma temperatura, terão E_D's diferentes que influenciarão na probabilidade maior ou menor de ocorrer a recombinação não-radiativa e o amortecimento térmico.

À baixa temperatura, 77K, assumimos que as recombinações são assistidas por tunelamento eletrônico entre os estados localizados e determinamos o comprimento de localização (L_0) para a função de onda do elétron nestes estados localizados. Abordamos três maneiras possíveis de se calcular L_0 a partir de resultados experimentais. Entendemos que a maneira mais relevante de se calcular L_0 é a que o raio crítico varia de amostra para amostra conforme a eficiência de PL e a DOS variem. Os resultados obtidos para L_0 foram que: As ligas a-SiC:H, tanto HD como ST, mais desordenadas, $E_u > 70$ meV, se comportam similarmente, com um L_0 menor que o do a-Si:H. Porém os filmes de a-SiC:H (HD), com $E_u \sim 60$ meV apresentam o comprimento de localização até duas vezes maior que o valor encontrado para o a-Si:H. Este fato pode ser interpretado como a possível presença de micro-cristais nestes filmes, apesar de ainda não terem sido confirmadas com outros expererimentos (Raman, por exemplo).

Pela natureza complexa e rica destes materiais podemos pensar em várias direções como perspectivas de continuidade para este trabalho:

Uma primeira direção é continuar a caracterização destes materiais com a fotoluminescência dependente do tempo, que daria mais informações sobre os mecanismos de recombinação, determinar o tempo de recombinação entre portadores nas caudas e nos defeitos, distinguir entre os tipos de recombinação geminativa ou não-geminativa (vide Street, 1991). Com a fotoluminescência dependente do tempo e em função da temperatura, poderíamos fazer um estudo de como r, a distância entre os pares elétron-buraco, varia com a temperatura e determinarmos como a energia de demarcação E_D depende da temperatura.

Outra direção, muito mais ampla seria seguir a deposição destes materiais com alta diluição de hidrogênio na mistura gasosa, variando-se ainda mais a concentração de carbono até chegarmos ao a-C:H (HD), e investigar a influência da alta diluição de hidrogênio na estrutura dos materias através de outras técnicas, tais como infra-vermelho, etc. Finalmente, poderíamos verificar a influência da alta diluição de hidrogênio na energia de Urbach (E_u) e na DOS em outras ligas, como o a-SiGe:H, ou a-SiN:H.

7 - Apêndices:

7.1 - Programa:

```
\ ***************************************************************************
\
\                                  AA2.PRG
\          PROGRAMA PARA CONTROLAR A INTERFACE GPIB COM O STD - AD850
\             A INTERFACE CONTEM CONVERSORES 6 ADs, DA e 16 RELES
\                              CHBC 21/FEB/1988
\                           MAKE-UP ON 25/AUG/1992
\
\ ***************************************************************************
\
\                           DEFYNING THE VARIABLES:
\
\
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT6
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT5
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT3
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT4
DIM[ 512 ] REAL ARRAY FC
DIM[ 2 ] INTEGER ARRAY UDA
DIM[ 10 ] REAL ARRAY PAR
FCHO.OFF
INTEGER SCALAR CT1
INTEGER SCALAR CT2
INTEGER SCALAR CT3
INTEGER SCALAR CT4
INTEGER SCALAR NPASS
INTEGER SCALAR MULTPASS
INTEGER SCALAR NARQ
INTEGER SCALAR N
REAL SCALAR TLIG              \ DURACAO DO PULSO PARA O MOTOR (msec)
REAL SCALAR TSEP              \ SEPARACAO ENTRE PULSOS PARA O MOTOR (msec)
REAL SCALAR CEN               \ CENTRO DA AUTOCORRELACAO (canal)
REAL SCALAR TP                \ DURACAO DO PULSO (fsec)
REAL SCALAR DT                \ INCREMENTO TEMPORAL (fsec/passo)
REAL SCALAR AMP               \ VALOR DE PICO DA AUTOCORRELACAO
REAL SCALAR A                 \ AJUSTE DO SINAL EM VOLTS NA CHAVE
REAL SCALAR ESC               \ ESCALA DO LOCK-IN
REAL SCALAR OldError
REAL SCALAR Error
REAL SCALAR IntError
REAL SCALAR OldTact
REAL SCALAR P
REAL SCALAR D
REAL SCALAR F
REAL SCALAR IntCutOff
REAL SCALAR Heater
REAL SCALAR MaxHeater
```

```
REAL SCALAR T
REAL SCALAR V
REAL SCALAR V2
REAL SCALAR V3
REAL SCALAR V4
REAL SCALAR deltatime
REAL SCALAR deriv
REAL SCALAR Tact
REAL SCALAR Tset
REAL SCALAR data
REAL SCALAR old.data
REAL SCALAR d
REAL SCALAR b
REAL SCALAR c
REAL SCALAR e
REAL SCALAR t1
REAL SCALAR t2
REAL SCALAR t3
REAL SCALAR t4

100 STRING "VOLT
80 STRING sv
5 STRING "POS.FIN                \ POSICAO FINAL DO ESTAGIO DE TRANSLACAO
2 STRING "CH#                    \ # DO CANAL DO CONVERSOR A/D
5 STRING "FILE.NAME
4 STRING "SUBFILE.NAME
2 STRING "NARU
20 STRING "NOME
10 STRING "DATA

\ ********************************************************************************
\
\                              ADRESS OF GPIB:
\
22 GPIB.DEVICE SCANNER  \ ADRESS OF SCANNER
11 GPIB.DEVICE 228A     \ ADRESS OF 228A SOURCE
\
\ ********************************************************************************
186 205 201 200 188 187 BORDER.CHARS

22 02 22 78 WINDOW (MENU)
18 01 20 79 WINDOW (TEXX)
06 15 16 64 WINDOW (CENT)
01 01 15 22 WINDOW (SPAR)
\
\ ********************************************************************************
\
\                            SIZES OF GRAPHICS:
\
VUPORT GRA
     .15 .30 VUPORT.ORIG
     .70 .70 VUPORT.SIZE
     1 COLOR 1 AXIS.COLOR 1 LABEL.COLOR 14 VUPORT.COLOR

VUPORT GRA1
     .30 .65 VUPORT.ORIG
     .70 .35 VUPORT.SIZE
     1 COLOR 1 AXIS.COLOR 1 LABEL.COLOR 14 VUPORT.COLOR

VUPORT GRA2
     .30 .30 VUPORT.ORIG
     .70 .35 VUPORT.SIZE
     1 COLOR 1 AXIS.COLOR 1 LABEL.COLOR 14 VUPORT.COLOR
```

```
DEF.VIPORT
ME      1000 TIMEOUT
24 GPIB.DEVICE MPRG    1000 TIMEOUT    \ ADRESS OF STD-MP85

\ ************************************************************************************
\
\                          INITIALIZING THE MPGR
: STD.INIT
  SEND.INTERFACE.CLEAR
  REMOTE.ENABLE.ON
  EOI.ON
  EOS.OFF
  " O&OT" GPIB.WRITE     \ ADJUST TO TEMPORIZATION MODE
  ME TALKER MPRG LISTENER
  " 0000020T" TALK
;

20 STRING "DATA.IN    \ STRING TO READ OF DATA FOR STD
5 STRING COM.CHA      \     "       SELEC. THE CHANELS
\ " 02TDX" COM.CHA ":=
\
\ ************************************************************************************
\
\                              READING THE LOCK-IN SIGNAL:
\
: READ.CALC              \ READING THROUGH SCANNER: CHANEL 3
  BUS.INIT
  SEND.INTERFACE.CLEAR
  REMOTE.ENABLE.ON
  SCANNER
  " N3X"    GPIB.WRITE
  " FOROX" GPIB.WRITE
  "DATA.IN  GPIB.READ                \ READING
  "DATA.IN  0 "NUMBER                \ CONVERTING TO A DECIMAL
  SS.CLEAR
;
\ ************************************************************************************
10 STRING  LIGA            \ WORD TO SWITCH THE  RELE
10 STRING  DESLIGA
INTEGER SCALAR DIREC.      \ RELE 2 : DIRECTION OF MP
INTEGER SCALAR REM/LOC     \ RELE 3 : REMOTE OR LOCAL CONTROL
" A0000003T" LIGA ":=
" A0000002T" DESLIGA ":=

: PULSE.OUT                \ ACTIVE THE  RELE(1,2,3) CARDS
    MPRG
    " A0000003T" GPIB.WRITE      TLIG MSEC.DELAY
    " A0000002T" GPIB.WRITE
;
.
\ ************************************************************************************
\
\                          VALUES OF PARAMETERS:
\
315  MULTPASS :=
2.66  DT :=
0.01 TLIG :=
400.  TSEP :=
64 NPASS :=
750 AMP :=
50 CEN :=
100 TP :=
0. PAR :=
```

```
55 NARG :=
1. A :=
1.0 ESC :=
30.0 P :=
0 D :=
30.0 F :=
295 OldTact :=
0.5 IntCutOff :=
40.0 MaxHeater :=
0 OldError :=
0 IntError :=
77 Tset :=
1 deltatime :=
60 N :=
" plo.data :=
\ ************************************************************************************
" CE03" "SUBFILE.NAME ":=

\ ************************************************************************************
\
\                    HERE STARTS THE TEMPERATURE ROUTINES:

\ INITIALIZE THE GPIB
: gpib.init
    bus.init
    send.interface.clear
    remote.enable.on


\ READING THE VOLTAGE OF THERMOCOUPLE TROUGH THE SCANNER
: read.scanner
    scanner
    " N2X" GPIB.WRITE
    " fOROX" gpib.write
    "Volt gpib.read
    "Volt "type
    "Volt 0 "number 1000 *
    ?t/4
    V :=
    ss.clear


: high.order
    d d * V2 :=
    V2 d * V3 :=
    V3 d * V4 :=


: Tmp.Conv    \ CONVERTS THE VOLTAGE OF A CU-CONSTANTAN THERMOCOUPLE
              \ TO TEMPERATURE
    V -6.7 >= and V -3.4 < if
        V 5.603 + b :=
        -3.487 5.603 + c :=
        b c / e :=
        high.order
        -200 137.4 e * + 67.25 e *  e * - 41.24 e * e * e * + 12.46 e * e *
        e * e * -
        T1 :=
        t1 22 + 273.15 + T :=
    else
        V -3.4 >= and V 0.0 < if
            V 3.378 + -0.077 3.378 + / d :=
            high.order
            -99.99 116.2 d * + 26.28 V2 * - 11.56 V3 * +
            2.991 V4 * - T2 :=
            t2 22 + 273.15 T :=
```

```
zero
  0 "."  sv ":=
  send.228a

TEMP
  gpib.init
    3 1 + 1 do
      " Tset=" "type tset .
      begin
          stack.clear
          rel.time
          read.scanner
          Tmp.Conv
          Tmp.Control
          100 msec.delay
          send.228a
          rel.time - neg
          deltatime :=
          " Tact=" "type Tact .
        error abs 1.0 < until
    zero
    loop

*******************************************************************************


CREATE."FILE.NAME
ARQ 10 < IF
            " 0" NARQ "." 2 1 "SUB "CAT "NARQ ":=
         ELSE
            NARQ "." 2 2 "SUB  "NARQ ":=
         THEN
"SUBFILE.NAME "NARQ "CAT "FILE.NAME ":=


  NORM.OAI
  1. * DUP [IMIN - DUP [IMAX /


  ?S/N
  BEGIN
      ?KEY
  UNTIL
  KEY CASE
             83 OF CR " S" ENDOF
            115 OF CR " S" ENDOF
            " N"
      ENDCASE CR


?CR
BEGIN
    ?KEY
UNTIL
KEY.VAL CASE
              13 OF TRUE ENDOF
              FALSE CR
         ENDCASE
```

```
\ ************************************************************************
\
\                              DO THE MENUS:
\
:    FAZ.MENU.0
     {DEF} SCREEN.CLEAR {CENT} SCREEN.CLEAR
     CR INTEN.ON BLINK.TOGGLE "                    PUMP & PROBE SOFTWARE" "TYPE
     BLINK.TOGGLE
     CR "      LABORATORIO DE CONVERSAO FOTOVOLTAICA  " "TYPE
     CR "                 DFA - UNICAMP    " "TYPE
     CR "                        1992                          " "TYPE CR CR
     {BORDER} INTEN.OFF {TEXX}
;
     FAZ.MENU.0

:    FAZ.MENU.3
     {MENU} SCREEN.CLEAR
     INTEN.ON "  F1 : " "TYPE INTEN.OFF " coleta dados  " "TYPE
     INTEN.ON " F4 : " "TYPE INTEN.OFF " sai " "TYPE
     INTEN.ON "  A : " "TYPE INTEN.OFF " aborta    " "TYPE
     INTEN.ON "  P : " "TYPE INTEN.OFF " pausa    " "TYPE
     {BORDER} {TEXX}
;
\
\ ************************************************************************
\
\                            DO THE SCREENS:
:    TELA
     GRAPHICS.DISPLAY INTEN.OFF SCREEN.CLEAR FAZ.MENU.3
     GRA1 VUPORT.CLEAR OUTLINE
     GRA2 VUPORT.CLEAR OUTLINE
;
\
\ ************************************************************************

INTEGER SCALAR CH


\ ************************************************************************
\
\                             STORE DATA:
\
:    STO.DAT              \ STORE DATA ON DISK
     FILE.TEMPLATE
          4 COMMENTS
          DUP SUB[ 1 , NPASS ] []FORM.SUBFILE
          PAR []FORM.SUBFILE
     END
     " A:" "FILE.NAME "CAT  "CH# "CAT " .DAT" "CAT "DUP
     " 000" "POS.FIN ":= \ DEFINICAO TEMPORARIA PARA "POS.FIN
     DEFER> FILE.CREATE  "DUP DEFER> FILE.OPEN
     " ARQUIVO : " "SWAP "CAT "   EM : " "CAT "DATE "CAT
     "       " "CAT "TIME "CAT 1 >COMMENT
     " POS. FINAL : " "POS.FIN "CAT "      NUMERO DE PASSOS : "
     NPASS "." "CAT "CAT 2 >COMMENT
     1 SUBFILE  SUB[ 1 , NPASS ] ARRAY>FILE
     NPASS PAR [ 1 ] :=
     "POS.FIN 0 "NUMBER IF PAR [ 2 ] :=
                        ELSE " POSICAO  FINAL INVALIDA !" "TYPE
                        THEN
     DT PAR [ 3 ] :=
     2 SUBFILE PAR ARRAY>FILE
     FILE.CLOSE
     CR " CANAL " "CH# 2 1  "SUB  "CAT "SWAP "CAT "    ARMAZENADO" "CAT "TYPE
     "     A:" "FILE.NAME "CAT  "CH# "CAT " .DAT" "CAT "TYPE CR
```

```
\
\ ********************************************************************************
\
\
:   SORT.CH#
    0 0 0 0 CT1 := CT2 := CT3 := CT4 :=
    CR BELL " QUAL E O NOME DO ARQUIVO ?"
     "   ( " "CAT "FILE.NAME  "CAT "   ?" "CAT "   )" "CAT "TYPE
     ?CR IF
             BELL
         ELSE
            "INPUT "FILE.NAME ":=
         THEN
     CR " PONHA DISCO DE DADOS NO DRIVE A (CR)" "TYPE "INPUT "DROP
     CR  "     CANAL 3 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
                              " S" "= IF 1 CT3 :=
                                     THEN
     CR  "     CANAL 5 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
                              " S" "= IF 1 CT2 :=
                                     THEN
     CR  "     CANAL 6 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
                              " S" "= IF 1 CT1 :=
                                     THEN
     CR  "     CANAL 4 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
                            " S" "= IF 1 CT4 :=
                                     THEN
                           CT1 1 = IF DAT6 "  1" "CH# ":= STO.DAT
                                     THEN
                           CT2 1 = IF DAT5 " _2" "CH# ":= STO.DAT
                                     THEN
                           CT3 1 = IF DAT3 " _3" "CH# ":= STO.DAT
                                     THEN
                           CT4 1 = IF DAT4 " _4" "CH# ":= STO.DAT
                                     THEN
    "FILE.NAME 1 4 "SUB "SUBFILE.NAME ":=
    "FILE.NAME 5 2 "SUB 0 "NUMBER IF
                                       1 + NAR0 :=
                                    THEN
    CREATE."FILE.NAME  CR
;
\
\ ********************************************************************************
\
\                           PAUSE, ABORT
\
:   ?ABORT.PAUSA
    ?KEY IF
            KEY CASE
                    65 OF BELL CR SCREEN.CLEAR " PROGRAMA ABORTADO"
                                                 "TYPE LEAVE ENDOF
                    97 OF BELL CR SCREEN.CLEAR " PROGRAMA ABORTADO"
                                                 "TYPE LEAVE ENDOF
                    80 OF BELL CR " PROGRAMA INTERROMPIDO (ou tecla p. cont.)"
                                                 "TYPE KEY DROP ENDOF
                   112 OF BELL CR " PROGRAMA INTERROMPIDO (ou tecla p. cont.)"
                                                 "TYPE KEY DROP ENDOF
                ENDCASE
        THEN
;
\
```

```
\ ***********************************************************************
\
\                              DIRECTIONS OF MP
\
:   DIREITA
    NPASS MULTPASS * 1 +  1 DO
                              MPRG
                              " A000003T" GPIB.WRITE
                              " A000002T" GPIB.WRITE
                              ?ABORT.PAUSA
                              LOOP
    BELL
;

:   ESQUERDA
    NPASS MULTPASS * 1 +  1 DO
                              MPRG
                              " A000001T" GPIB.WRITE
                              " A000000T" GPIB.WRITE
                              ?ABORT.PAUSA
                              LOOP   " A000001" GPIB.WRITE
    BELL
;

\ ***********************************************************************
\
\                         SCREEN OF PARAMETERS
\
:   SHOW.PAR          \ FAZ A TELA DOS PARAMETROS
    "FILE.NAME "TYPE CR CR
    " TSEP=" "TYPE TSEP . " msec." "type cr
    " MULTPASS=" "TYPE MULTPASS . CR
    " NPASS =" "TYPE NPASS . CR
    " A ( Xo/Yo) =" "TYPE A . CR
    " ESC =" "TYPE ESC . CR
    " Tset=" "type Tset . CR
    " N =" "type N . CR
 ;

: READ.TELA1
    0 DAT6 := 0 DAT5 :=  0 DAT3 := 0 DAT4 :=
    2.66 MULTPASS * 1000. / DT := AXIS.DEFAULTS
    TELA VERTICAL GRID.OFF HORIZONTAL GRID.OFF
    HORIZONTAL AXIS.FIT.ON
    0 NPASS   HORIZONTAL WORLD.SET
     -1. 1. VERTICAL WORLD.SET
    WORLD.COORDS .5 0 TICK.JUST 0. 0. AXIS.POINT SOLID 1 COLOR
    .025 .012 TICK.SIZE
    GRA1 XY.AXIS.PLOT OUTLINE
    NORMAL.COORDS .6 .9 POSITION " PL SIGNAL canal 3 &" LABEL
  \  4 COLOR .8 .9 POSITION " 6" LABEL 1 COLOR
   \ -1 A * ESC * A ESC * VERTICAL WORLD.SET
    WORLD.COORDS DOTTED
 \    -0. 300. VERTICAL WORLD.SET
    GRA2 XY.AXIS.PLOT OUTLINE
    NORMAL.COORDS .6 .9 POSITION  " CANAL 5" LABEL WORLD.COORDS DOTTED
    {SPAR} {BORDER} SHOW.PAR {TEXX}
    CR " APERTE QUALQUER TECLA PARA INICIAR" "TYPE KEY DROP
    " U60T" GPIB.WRITE
;
```

```
: NORMAL.PLOT
    NORMAL.COORDS .15 .15 AXIS.POINT 0 0 TICK.JUST
    NPASS RAMP  DAT3 SUBI 1 , NPASS ]
    GRA1 SOLID 1 COLOR XY.AUTO.PLOT  OUTLINE
    NORMAL.COORDS
    .55 0.03 POSITION    " No. de Pontos " CENTERED.LABEL
    .6 .9 POSITION " canal 3 &" LABEL
    4 COLOR .8 .9 POSITION " &" LABEL 1 COLOR
    NPASS RAMP  DAT5 SUBI 1 , NPASS ] 1 COLOR
    GRA2 SOLID XY.AUTO.PLOT OUTLINE
    NORMAL.COORDS .55 0.03 POSITION " Temperatura " CENTERED.LABEL
    .8 .9 POSITION " canal 5" LABEL
    .15 .15 POSITION  SCREEN.CLEAR BELL
    CR
;

: NORMAL.PLOT1
    NORMAL.COORDS .15 .15 AXIS.POINT 0 0 TICK.JUST
    NORMAL.COORDS
    NPASS RAMP  DAT5 SUBI 1 , NPASS 3 1 COLOR
    GRA2 SOLID XY.AUTO.PLOT OUTLINE
    NORMAL.COORDS .55 0.03 POSITION " femeratura " CENTERED.LABEL
    .8 .9 POSITION " canal 5" LABEL
    .15 .15 POSITION  SCREEN.CLEAR BELL
    CR
;
\
\ ***************************************************************************
\
\                    CONTROLS TEMPERATURE, READ SIGNAL, DO AVERAGE:
\
:   READ.CHANAL
        2 1 + 1 do
          TEMP
        loop
          100 msec.delay
            rel.time
            N 1 + 1 do
            Read.Calc
            data :=
            old.data data + old.data :=
           loop
           rel.time - neg .
      old.data N / data :=
      0 old.data :=
                " CH3 =" "TYPE DATA .
                DATA ESC * A *
                DUP .  DAT3 [ I ] :=
                " CH5 =" "TYPE V 10 /  .
                V 10 /  ESC * A * DUP . DAT5 [ I ] :=
;

:   READ.CHANAL3
                 READ.CALC  DATA :=
                3 CH :=    "   CH3 = " "TYPE  DATA .
                DATA ESC * A *
                DUP DAT3 [ I ] :=
;
\
```

```
\
\ ********************************************************************************
\
\                        READ THE CHANELS AND MOVE MP:
\
: READ.PLOT              \ READ THRE CHANELS AND MOVE MP
   READ.TELA1      \ DO THE INITIAL SCREEN
             NPASS 1 + 1 DO
                 CR  I .
                 READ.CHANAL      \ READ THE CHANELS
                   MULTPASS 1 + 1 DO
                                  PULSE.OUT   \ MOVE THE MP
                                  LOOP
                 STACK.CLEAR
                 GRA1 I   DAT6 [ I ] 1 COLOR DRAW.TO
                 GRA1 1   DAT3 [ I ] 1 COLOR DRAW.TO
                 GRA2 I   DAT5 [ I ] 1 COLOR DRAW.TO
                 ?ABORT.PAUSA
                 TSEP MSEC.DELAY
              LOOP
   CR  BELL  BELL
   "     QUER A CURVA NORMALIZADA ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
     " S" "= IF
               NORMAL.PLOT       \ CURVA NORMALIZADA
             THEN
   "     QUER ARMAZENAR OS DADOS ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
     " S" "= IF
               SORT.CH#          \  ARMAZENA OS DADOS
             THEN
   CR
   "     QUER VOLTAR O MOTOR DE PASSO ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
      " S" "= IF
                ESQUERDA
              THEN
   DEF.VUPORT
;

: READ.PLOT1             \ READ ONE CHANEL AND MOVE THE MP
    READ.TELA1           \ DO THE INITIAL SCREEN
         NPASS 1 + 1 DO
                 CR  I .
                 READ.CHANAL      \ READ THE CHANELS
                   MULTPASS 1 + 1 DO
                                  PULSE.OUT   \ MOVE THE MP
                                  LOOP
                 STACK.CLEAR
                 GRA2 I DT * DAT5 [ I ] 1 COLOR DRAW.TO
                 ?ABORT.PAUSA
                 TSEP MSEC.DELAY
              LOOP
   CR  BELL  BELL
   "     QUER A CURVA NORMALIZADA ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
     " S" "= IF
               NORMAL.PLOT1      \ NORMALIZED CURVE
             THEN
   "     QUER ARMAZENAR OS DADOS ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
     " S" "= IF
               SORT.CH#          \  STOLE THE DATA
             THEN
   CR
   "     QUER VOLTAR O MOTOR DE PASSO ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
      " S" "= IF
                ESQUERDA
              THEN
   DEF.VUPORT
```

```
\
\ ***************************************************************************

:   BT
    BLINK.TOGGLE
;

:   FAZ.MENU.2
    (DEF) SCREEN.CLEAR (CENT) 1 BACKGROUND SCREEN.CLEAR
    CR INTEN.ON "                 PUMP & PROBE SOFTWARE" "TYPE
    CR "      LABORATORIO DE CONVERSAO FOTOVOLTAICA" "TYPE
    CR "                   DFA - UNICAMP    " "TYPE
    CR "                        1992                              " "TYPE CR CR
    INTEN.ON BT "          F1 : " "TYPE BT INTEN.OFF " coleta dados    " "TYPE CR
    INTEN.ON BT "          F4 : " "TYPE BT INTEN.OFF " SAI" "TYPE   CR
    INTEN.ON BT "          F5 : " "TYPE BT INTEN.OFF " DIREITA" "TYPE CR
    INTEN.ON BT "          F6 : " "TYPE BT INTEN.OFF " ESQUERDA" "TYPE CR
    INTEN.ON (BORDER) INTEN.OFF (EXX)
\

:   SAIR
    NORMAL.DISPLAY CR
;

\ ***************************************************************************

\                           DEFYNING TECLAS

:   TECLAS
    F1 FUNCTION.KEY.DOES READ.PLOT
    F3 FUNCTION.KEY.DOES READ.PLOT1
    F4 FUNCTION.KEY.DOES SAIR
    F5 FUNCTION.KEY.DOES DIREITA
    F6 FUNCTION.KEY.DOES ESQUERDA
;

\ ***************************************************************************

\                               INITIALIZNG:

:   PUMP&PROBE
    NORMAL.DISPLAY SCREEN.CLEAR TECLAS FAZ.MENU.2
    POKEY IF CASE
                F1 OF F1 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
                F3 OF F3 INTERPRET.KEY ENDOF
                F4 OF F4 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
                F5 OF F5 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
                F6 OF F6 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
              MYSELF
           ENDCASE
         THEN MYSELF
;

: STARTUP
  STD.INIT
  CREATE."FILE.NAME
  STORE.FUNCTION.KEYS
  F10 FUNCTION.KEY.DOES PUMP&PROBE
  PUMP&PROBE
;
\ ***************************************************************************
```

7.2 - Interação elétron-fônon

O modelo de forte interação elétron-fônon (Street, 1976, 1991) é bem ilustrado por um diagrama de coordenada configuracional, q, a qual é relacionada ao espaçamento interatômico próximo ao centro em questão, como na figura 1:

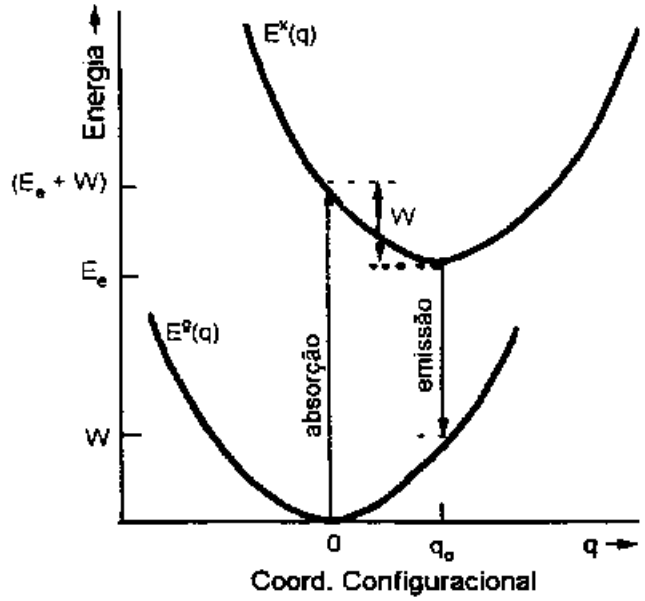

figura 1: Diagrama de coordenada configuracional, ilustrando a excitação e recombinação óptica em um sistema com forte acoplamento de fônons (Figura adotada de Street, 1991).

As energias dos estados fundamental e excitado são descritas em termos de q por:

$$\text{estado fundamental: } E_g(q) = A\,q^2 \qquad (1)$$

$$\text{estado excitado: } E_x(q) = E^* + A\,q^2 - B\,q \qquad (2)$$

onde a constante A é relacionada a frequência vibracional Ω_o, E^* é a separação em energia dos dois estados em q = 0 e B é uma medida da força do acoplamento elétron-fônon, que é assumido ser linear em q (aproximação do potencial de deformação).

Da eq. (2) o mínimo do estado excitado ocorre em

$$q = q_0 = B/2A \qquad (3)$$

com energia

$$E_e = E^* - W \qquad (4)$$

onde

$$W = B^2/4A \quad (5)$$

As transições ópticas entre os dois estados podem ser descritas por meio de aproximação adiabática, na qual os componentes eletrônico e vibracional da função de onda são tratados separadamente. De acordo com o princípio de Frank-Condon, a absorção e a emissão ocorrem sem mudança na configuração. Das eqs. (1) e (2) a energia de emissão é:

$$\hbar w = E_x(q) - E_g(q) = E^* - B\,q \quad (6)$$

No mínimo do estado excitado:

$$\hbar w(q_o) = E^* - 2W = E_e - W \quad (7)$$

O estado vibracional fundamental pode ser representado por uma função de onda de um oscilador harmônico simples com frequência de fônons w_o. Esta aproximação é extremamente boa para baixas temperaturas ($kT < hw_o$),

$$\Psi(q) = \text{const.}\ \exp(-A\,q^2/\hbar w_o) \quad (8)$$

As probabilidades de absorção e emissão para transições entre os dois níveis são proporcionais a $|\Psi(q)|^2$ e

$$P_{em}(\hbar w) = \text{const.}\ \exp[-(\hbar w - E_e - W)^2/\sigma^2] \quad (9)$$

onde

$$\sigma = (2\,W\hbar\,w_o)^{1/2} \quad (10).$$

A expressão equivalente para o espectro de absorção:

$$P_{abs}(\hbar w) = \text{const.}\ \exp[-(\hbar w - E_e + W)^2/\sigma^2] \quad (11)$$

Assim as bandas de emissão e de absorção têm a forma de gaussianas com seus picos separados por 2W. A diferença em energia (2W) é o chamado 'Stokes-shift'.

8 - Referências:

• Alvarez, F., Sebastiani, M., Pozzilli, F., Fiorini, P., and Evangelisti, F., 1992, J.Appl. Phys., **71**, 267.

• Anderson, P. W., 1958, Phys. Rev., **109**,1008.

• Baker, S. H., Spear, W. E., and Gibson, R. A., 1990, Phil. Mag. B, **62**, 213.

• Bhat, J., Searle, T. M., Austin, I. G. Gibson, R. A. and Allison, J., 1983, Solid State Commun., **45**, 481.

• Bullot, J., Schmidt, M. P., 1987, Phys. Stat. Sol. (b), **143**, 345.

• Camargo, S. S. and Beyer, W., 1989, J. Non-Cryst. Sol., **114**, 807.

• Chen, W. C., Feldman, B. J., Bajay, J., Tong, F. M. and Wong, G. K., 1981, Solid St at. Commun., **38**, 357.

• Collins, R. W., Paesler, M. A. and William Paul, 1980, Solid State Comm., **34**, 833, Pergamon Press Ltd.

• Curtins, H. and Favre, M., 1989, 'Amorphous Silicon and Related Materials', Vol. A, ed. by Hellmut Fritzsche,329.

• Dunstan, D. J. and Boulitrop, F., 1984, Phys. Rev. B, **30**, 5945.

• Engemann, D. and Fischer, R., 1974, Proceedings of 5th. Int. Conf. Amorphous and Liquid Semicond., (J. Stucke and W. Brenig, eds.), Taylor and Francis, London, 947.

• Engemann, D. and Fischer, R., 1974, 12th Int. Conf. Phys. Semicond., ed. by M. H. Pilkuhn, (Stuttgart, Teubner), 1042.

• Hamakawa, Y. and Tawada, Y., 1982, Int. Sol. Mater., **1**, 125.

• Hamakawa, I., 1987, Scient. American, **256**, No.4, 76.

• Jackson, W., Amer, N. M., Boccara, A. C. and Fournier, ., 1981, Appl. Opt., **20**,1333.

• Lotter, E., Bauer, G., 1989, J. Non-Cryst. Solids, **114**, 322.

• Matsuda , A., and Tanaka, K., 1987, J. Non-Cryst. Sol., **97 & 98**, 1367.

• McKenzie, D. R., Smith, G. B., and Lin, Z. Q., 1988, Phys. Rev. B, **37**, 8875.

• Mott, N. F. and Davis, E. A., 1979, in 'Electronic Process in Non-crystalline Materials'. (Oxford: Clarendon Press).

• Mott, N. F., Davis, E. A. and Street, R. A., 1975, Phil. Mag., **32**, 961.

• Nashashibi, T. S., Austin, I. G. and Searle, T. M., 1977, Proceedings of the 7th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond., ed. by W. E. Spear, (University of Edinburgh: CICL), 392.
• Robertson, J., 1992, Phil. Mag. B, **66**, No. 5, 615.
• Schmidt de Magalhães, C., Bittencourt, C. and Alvarez, F., 1993, J. of Non-Cryst. Sol., **164-166**, 1027.
• Schmidt de Magalhães, C., Bittencourt, C. and Alvarez, F., 1994, Braz. J. of Phys., **24**, No.1, 416.
• Searle, T. M. and Jackson, W. A., 1989, Philos. Mag. B, **60**, 237.
• Skumanich, A., Frova, A. and Amer, N. M.,1985, Sol. State Comm., **54**, No.7, 597.
• Spear, W. E., 1989, in 'Amorphous Silicon and Related Materials', Vol. B, ed. by Hellmut Fritzsche, 721.
• Shah, I., Pinczuck, A., Alexander, F. B. and Bagley, B. G., 1982, Solid State Commun., **42**, 717.
• Street, R.A., 1991, in "Hydrogenated amorphous silicon", Cambridge Univ. Press, Cambridge.
• Street, R. A., 1981, Advances in Physics, **30**, No. 5, 593.
• Street, R. A., 1976, Advances in Phys., **25**, No. 4, 397.
• Street, R. A., Knights, J. C., and Biegelsen, D. K., 1978, Phys. Rev. B, **18**, 1880.
• Stutzmann, M., 1989, Phil. Mag. B, **60**, No.4, 531.
• Stutzmann, M., 1993, in 'Amorphous Semiconductors' to be published.
• Sussmann, R. S. and Ogden, R., 1981, Philos. Mag. B, **44**, No.1, 137.
• Williams, F., 1968, Phys. Stat. Sol., **25**, 493.
• Yamasaki, S., 1987, Phil. Mag. B, **56**, 79.