

ANTONIO PINTO NETO

**CARACTERIZAÇÃO FOTOACÚSTICA DE  
SEMICONDUCTORES: PROPRIEDADES  
ÓPTICAS, TÉRMICAS E DE TRANSPORTE**

*Este exemplar corresponde à versão final da  
tese do aluno, defendida e aprovada pela  
comissão julgadora.*

Tese apresentada no Instituto de Física,  
GLEB WATAGHIN, para obtenção do  
Título de Doutor em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Helion Vargas

*Helion Vargas  
Campinas, 13/9/90*

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**CAMPINAS - 1990**

À minha tia Nantilde dos Anjos

## Agradecimentos

- Ao Professor Helion Vargas, pela excelente orientação e amizade dispensadas, durante a realização deste trabalho.
- Ao Professor L. C. M. Miranda, pelas relevantes contribuições teóricas.
- À Nélia F. Leite, pelas contribuições na parte experimental.
- Ao pessoal do Grupo: Prof. Edson, Prof. Curt, Alexandre, Bento, Guilherme, Mansanares, Mauro, Norberto, Ossamu, Valéria, e Dinah, pela ajuda, amizade e convivência diária no Laboratório.
- Aos Professores Artêmio Scalabrin, Vólia Lemos, Antonio Penna, José Sanjurjo e Sérgio Gama, pelo uso de equipamentos de seus Laboratórios.
- Ao Professor Lívio Amaral, pela implantação iônica feita em nossas amostras.
- Ao Totó, Zig, e Sales, pelo crescimento de filmes nas amostras utilizadas.
- Ao Aldionso, pelas medidas de Hall.
- Ao João, Iraci, Lino e Rangel, pela ajuda na limpeza e preparação das amostras.
- Ao Luis Annes, pela ajuda no uso do VAX.
- Ao Vasco, Charles e Walter, pela confecção dos desenhos.
- Ao pessoal da CPG: Maria Ignez, Cidinha, Armandinho, e Prof. Bernardo Laks, pela atenção dispensada.
- Às secretárias do DEQ: Vera Lúcia e Cora, pelo bom atendimento.

- À Conceição, pelos serviços de datilografia.
- Aos companheiros de sala: Alfredo, César, Joca, Maurício, Mírian, Omar, e Zé Luis, pela amizade.
- Ao Ângelo, Hiléia, Zig e Prof. Flávio, pela convivência nesta cidade.
- Ao Véras, pela representação em São Luis, durante minha ausência.
- À Maria da Penha, pelo apoio, estímulo e carinho nos momentos mais difíceis.
- À Universidade Federal do Maranhão, pela concessão da bolsa CAPES/PICD, e aos professores do Departamento de Física, pela compreensão e apoio durante o meu afastamento, em particular, aos professores Antonio Carlos, Oliveira, Pimentel, Raimundo Antonio, Zé Maria e Siqueira.
- Ao Coradine, pela convivência diária, e a D. Maria, pelos serviços prestados em minha república.
- Aos muitos amigos que aqui fiz, principalmente aos companheiros da APG-UNICAMP e APG-FÍSICA, pelo ambiente não paulista criado nesta cidade.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.

# Índice

<b>1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
----------------------------	----------

## **Capítulo 1**

<b>Geração do Sinal Fotoacústico.....</b>	<b>3</b>
1 - Introdução.....	3
2 - O Modelo do Pistão Térmico.....	3
3 - O Modelo do Pistão Composto.....	10
4 - O Modelo Isocórico e o Efeito da Viscosidade do Gás.....	11
5 - O Efeito Termoelástico.....	16
6 - O Efeito da Incidência de Luz na Membrana do Microfone.....	20
7 - Que Modelo Usar?.....	21
Bibliografia do Capítulo 1.....	23

## **Capítulo 2**

<b>Transporte do Excesso de Portadores em Semicondutores.....</b>	<b>24</b>
1 - Introdução.....	24
2 - Injeção.....	24
3 - A Equação de Difusão do Excesso de Portadores.....	25
4 - Recombinação dos Portadores.....	32
Bibliografia do Capítulo 2.....	33

## **Capítulo 3**

<b>Fotoacústica em Semicondutores.....</b>	<b>34</b>
1 - Introdução.....	34
2 - Teoria.....	34

Bibliografia do Capítulo 3 .....	46
----------------------------------	----

#### **Capítulo 4**

<b>Montagem Experimental e Preparação das Amostras .....</b>	<b>47</b>
1 - Introdução .....	47
2 - Montagem Experimental 1 .....	47
3 - Preparação das Amostras 1 .....	52
4 - Montagem Experimental 2 .....	56
5 - Preparação das Amostras 2 .....	60
Bibliografia do Capítulo 4 .....	61

#### **Capítulo 5**

##### **Propriedades Ópticas, Térmicas e de Transporte de Semicondutores**

<b>Resultados Experimentais e Discussões .....</b>	<b>63</b>
1 - Introdução .....	63
2 - A Dependência da Intensidade e da Fase do Sinal Fotoacústico com a Frequência de Modulação da Luz .....	63
3 - Resultados Experimentais e Discussões .....	65
Bibliografia do Capítulo 5 .....	89

#### **Capítulo 6**

##### **Amorfização de Silício por Implantação Iônica – Resultados Experimentais e Discussões .....**

1 - Introdução .....	90
2 - Resultados e Discussões .....	90
Bibliografia do Capítulo 6 .....	96

<b>Conclusões .....</b>	<b>98</b>
-------------------------	-----------

## Resumo

O Sinal Fotoacústico de amostras semicondutoras é estudado em função da frequência de modulação da luz, na configuração de transmissão. É mostrado, no intervalo de frequência onde a amostra é termicamente grossa, que a amplitude e a fase podem discriminar a diferença entre fontes de calor devido a recombinações rápida e lenta, responsável pelo Sinal Fotoacústico. A caracterização de propriedades térmicas e dos portadores é discutida. A influência da implantação iônica nas propriedades térmicas de amostras de silício à temperatura ambiente é também investigada, usando o método Fotoacústico e medidas de condutividade térmica. É sugerido que o decréscimo na difusividade e condutividade térmicas, com o aumento da concentração da dose de íons implantados, é devido à amorfização da camada implantada.

# Abstract

The photoacoustic signal of semiconductors samples is investigated as a function of the modulation frequency in a heat-transmission configuration. It is shown that, in frequency range where the sample is thermally thick, the amplitude and phase can single out the different fast and slow nonradiative recombination heat sources responsible for the photoacoustic signal. The characterization of the thermal and the carrier transport properties is discussed. The influence of ion implantation in the thermal properties of silicon wafers at room temperature, is also investigated using photoacoustic and thermal conductivity measurements. It is suggested that the observed decrease of the values of both thermal diffusivity and conductivity, as the implantation dose increase, is due to the amorphization of the implanted layer.

# Introdução

Técnicas Fotoacústicas e Fototérmicas têm sido uma das mais ativas áreas de pesquisa em Física Aplicada nos últimos anos. Esses termos implicam na geração de ondas acústicas ou efeitos termoelásticos produzidos por qualquer tipo de radiação incidente, seja radiação eletromagnética compreendida desde ondas de rádio até raios-X, sejam elétrons, ultrason, etc.. O princípio básico destas técnicas consiste na detecção do calor produzido na amostra, devido a processos de desexcitação, resultante da absorção de uma radiação modulada incidente. No caso de semicondutores, os termos de fonte, resultantes da absorção da radiação, dependem não apenas das propriedades de absorção da amostra, mas também das propriedades de transporte e dos processos de relaxação não radiativos dos portadores de carga. Fisicamente isso pode ser visto da seguinte forma: a absorção da luz gera um excesso de portadores na amostra, e esse excesso de portadores difunde-se na amostra, recombina-se, ou emitindo luz, ou gerando calor. A Fotoacústica responde apenas pela parte da energia que é convertida em calor. O calor gerado nos processos de restabelecimento do equilíbrio é devido essencialmente a transições não radiativas intrabanda, transições não radiativas no volume e recombinação não radiativa nas superfícies do material.

O objetivo desta dissertação é estudar os processos de difusão e recombinação dos portadores fotoinjectados em amostras semicondutoras, usando a detecção fotoacústica. Discutimos também o uso desse método no estudo da cristalinidade de amostras semicondutoras onde foram feitos implantes iônicos.

No capítulo 1 apresentamos os modelos de geração do sinal fotoacústico em sólidos. Partindo do modelo de difusão térmica, damos sequência apresentando modelos mais genéricos onde efeitos de expansão térmica, flambagem, volume residual, viscosidade e incidência da luz na membrana do microfone são discutidos.

No capítulo 2 apresentamos o conceito de injeção, bem como a equação de difusão do excesso de portadores. No final fazemos um breve resumo dos mecanismos de recombinação.

No capítulo 3 desenvolvemos um modelo de geração do sinal fotoacústico onde os efeitos de recombinação no volume e na superfície são considerados. Após esse desenvolvimento, discutimos algumas aproximações que podem ser feitas, dependendo do tipo de semicondutor estudado.

No capítulo 4 descrevemos a montagem experimental e a preparação das amostras, bem como a descrição das técnicas de medidas utilizadas: sinal fotoacústico, medida da difusividade térmica pelo método dos dois feixes e a forma de determinação da condutividade térmica pelo método de iluminação contínua.

No capítulo 5 apresentamos nossos resultados experimentais, identificando em cada um dos materiais estudados (*PbTe*, *GaAs*, células de silício e *Si*), o mecanismo e o termo de fonte dominante de geração do sinal fotoacústico, além da determinação de parâmetros ópticos, térmicos e de transporte de nossas amostras.

O estudo da transição cristalino-amorfo, usando medidas da difusividade térmica e da condutividade térmica, constitui o capítulo 6.

Finalmente as conclusões, relevância e perspectivas deste trabalho são apontadas.

# Capítulo 1

## Geração do Sinal Fotoacústico

### 1 – Introdução

Neste capítulo descreveremos os modelos de geração do sinal fotoacústico. Começando com o modelo do pistão térmico [1], daremos sequência apresentando generalizações que levam em conta a expansão térmica (modelo do pistão composto [2]) e o efeito termoelástico [3]. Críticas aos modelos que assumem a geração do sinal como um processo isobárico-adiabático são discutidas [4], bem como efeitos de viscosidade [5] e de incidência direta de luz na membrana do microfone [6].

### 2 – O Modelo do Pistão Térmico

Descreveremos aqui o modelo desenvolvido por Rosencwaig e Gersho [1] (RG) de geração do sinal fotoacústico em sólidos.

Mostramos na figura 1 a configuração padrão de uma célula fotoacústica. Nesta célula, a amostra é montada sobre um suporte em uma câmara cilíndrica fechada contendo um gás, possuindo uma janela por onde incidimos um feixe de luz modulado. Ao absorver a luz modulada, a amostra irá aquecer e desaquecer alternadamente, de forma que essa variação de temperatura induz uma variação de pressão no gás, que é detectada por um microfone montado na parede lateral da célula. Para formular matematicamente essas idéias, devemos resolver as equações de difusão térmica para o sistema suporte-amostra-gás.

Na tabela 1, listamos a notação que será usada.

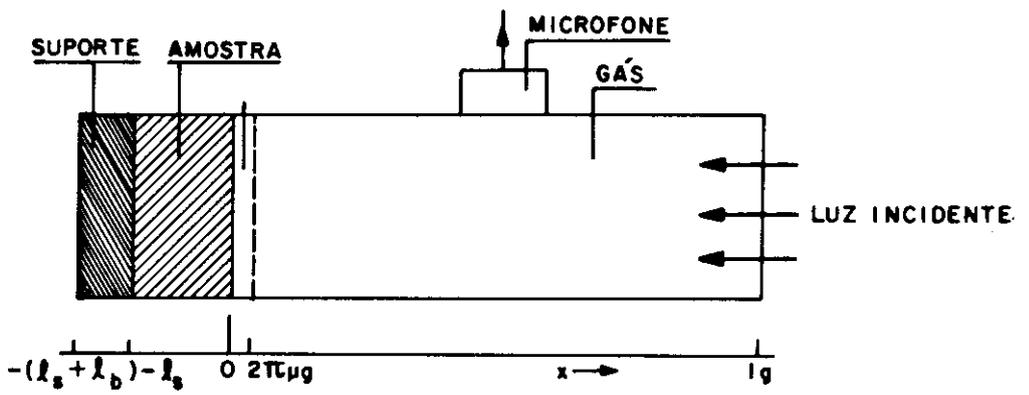


Figura 1 - Célula Fotoacústica convencional

parâmetro	denominação	unidade
$l_e$	espessura da amostra	cm
$l_b$	espessura do suporte	cm
$l_g$	espessura do gás	cm
$k_i$	condutividade térmica	W/cm.K
$\rho_i$	densidade de massa	g/cm <sup>3</sup>
$c_i$	capacidade calorífica	W/g.K
$\alpha_i$	difusividade térmica	cm <sup>2</sup> /s
$a_i$	coef. de difusão térmica	cm <sup>-1</sup>
$\mu_i$	comp. de difusão térmica	cm
$\sigma_i$	coef. complexo de difusão térmica	cm <sup>-1</sup>
$\beta$	coef. de absorção óptica	cm <sup>-1</sup>
$l_\beta$	comp. de absorção óptica	cm

Tabela 1 - Notação usado no modelo de RG

Algumas simplificações são consideradas pelo modelo:

1. a janela e o gás não absorvem a luz;
2. o suporte é um péssimo condutor térmico;
3. o sistema pode ser considerado como unidimensional;
4. o comprimento da coluna de gás ( $l_g$ ) é muito maior que o comprimento de difusão térmica do gás,  $l_g \sigma_g \gg 1$ ,
5.  $l_g$  também é muito menor que o comprimento de onda acústico  $\lambda_s = v_s/f$ , e o microfone detecta uma pressão média na célula;
6. qualquer vibração mecânica termicamente induzida é desprezível;
7. a célula é suficientemente pequena para que o fluxo convectivo do calor seja desprezado.

A intensidade de radiação de uma fonte modulada na frequência  $f = \omega/2\pi$ , é dada por

$$I = \frac{I_0}{2} \left[ 1 + e^{j\omega t} \right] \quad (1)$$

Se  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptico e  $\eta$  é a eficiência de conversão de luz em calor da amostra, as equações de difusão do sistema suporte-amostra-gás a serem resolvidas são dadas por

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t} \quad - (l_s + l_b) \leq x \leq -l_s \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta I_0 \eta e^{\beta x}}{2k_s} \left( 1 + e^{j\omega t} \right) \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (4)$$

Assumimos que  $\eta = 1$ . Resolve-se as equações (2) especificando-se as condições de contorno, obtidas pelas condições de continuidade da temperatura e do fluxo de calor, isto é,

$$T_i = T_j$$

$$k_i \frac{\partial T_i}{\partial x} = k_j \frac{\partial T_j}{\partial x} \quad (5)$$

onde  $i$  e  $j$  são os meios adjacentes. A solução para a componente ac da temperatura no gás é dada por

$$T_g = \theta_f e^{-\sigma_s z} e^{j\omega t} \quad (6)$$

onde

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}$$

$$\frac{(\tau - 1)(b + 1)e^{l\sigma_s} - (\tau + 1)(b - 1)e^{-l\sigma_s} + 2(b - \tau)e^{-\beta l}}{(g + 1)(b + 1)e^{l\sigma_s} - (g - 1)(b - 1)e^{l\sigma_s}} \quad (7)$$

$$\sigma_i = (1 + j)a_i \quad a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2} \quad (8)$$

$$b = (k_b\sigma_b)/(k_s\sigma_s) \quad g = (k_g\sigma_g)/(k_s\sigma_s)$$

$$r = \beta/\sigma_s$$

O índice  $i$  é o ( $i = b$ ) suporte, ( $i = g$ ) gás e ( $i = s$ ) a amostra. Da equação (4), observa-se que a flutuação de temperatura no gás vai a zero rapidamente com o aumento da distância da superfície da amostra, de forma que a uma distância  $2\pi\mu_g$ , a flutuação de temperatura é totalmente amortecida. Assim, apenas uma pequena camada de gás com uma espessura  $2\pi\mu_g$  responde termicamente a variação de temperatura. O resto da coluna do gás atua como um pistão acústico. Considerando o processo como adiabático, a pressão acústica na célula é dada por

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta_f}{l_g \sigma_g T_0} e^{j\omega t} \quad (9)$$

onde  $P_0(T_0)$  é a pressão (temperatura) ambiente e  $\gamma = c_p/c_v$  é a razão entre os calores específicos a pressão constante ( $c_p$ ) e a volume constante ( $c_v$ ).

Mostramos na figura 2 uma célula mais versátil (célula de dois feixes), que nos permite fazer medidas tanto com incidência frontal (configuração de absorção) quanto com incidência traseira (configuração de transmissão). Para incidência traseira, encontramos uma expressão análoga a (5), dada por

$$\theta_b = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}$$

$$\frac{[(r+1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (r-1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s}]e^{\beta l_s} - 2(r+b)}{(g+1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s}} \quad (10)$$

Considerando que a absorção da luz seja superficial, e que não haja fluxo de calor entre o gás e o meio circundante ( $g \cong 0$  e  $r \cong 0$ ), as equações (5) e (8) podem ser escritas como

$$\theta_f = \frac{I_f \beta_f \cosh(l_s \sigma_s)}{k_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \quad (11)$$

$$\theta_b = \frac{I_b \beta_b}{k_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} \quad (12)$$

Apesar do sucesso do modelo de *RG* na explicação do sinal fotoacústico, algumas modificações são introduzidas por outros autores. Em particular, McDonald e Wetsel [2] desenvolveram um modelo denominado de “pistão composto”, que abordaremos na próxima seção.

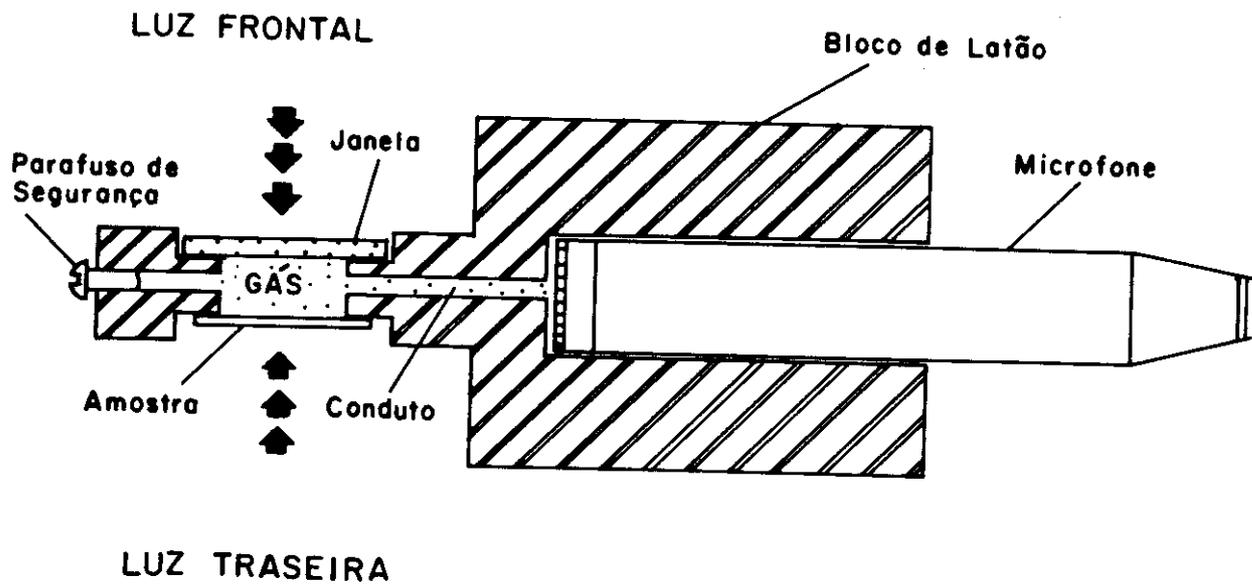


Figura 2 - Célula Fotoacústica de dois feixes.

### 3 – O Modelo do Pistão Composto

A idéia central do modelo do pistão composto [2] é estender o modelo de RG de forma a incluir o efeito de expansão térmica da amostra. Para isso, resolve-se as equações termoelásticas acopladas para a temperatura ( $T$ ) e pressão ( $p$ ) de um fluido sem viscosidade

$$-k \nabla^2 T + \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = S + \frac{\rho c_p (\gamma - 1)}{B \beta_T} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (13)$$

$$-B \nabla^2 p - \rho \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\rho B \beta_T \frac{\partial T}{\partial t} \quad (14)$$

onde  $B$  é o módulo isotérmico do volume,  $\beta_T$  é o coeficiente de expansão térmica do volume e  $S$  a fonte de calor gerada pela absorção da radiação. Os demais parâmetros já foram definidos anteriormente. Usando as condições de contorno apropriadas: continuidade da temperatura; de fluxo de calor; da pressão e os valores das velocidades [ $v = (j/\omega \rho_0) dp/dt$ ] no sistema suporte-amostra-gás, McDonald e Wetsel [2] mostram que o sinal fotoacústico é dado por

$$P_g = \frac{-j\gamma P_0}{\omega l_g} \frac{I_0}{2\rho_0 c_{ps}} \left\{ \frac{\beta}{\sigma_g T_0 (g+1)(r+1)} + \beta_T \left[ 1 - e^{-l_g \beta} \right] \right\} \quad (15)$$

Na equação acima, o primeiro termo dá a parte do sinal gerado pelo fluxo de calor da amostra para o gás. O segundo, refere-se à contribuição devido a expansão térmica da amostra. Em geral, o acoplamento acústico é fraco para sólidos, pois  $\gamma \simeq 1$ , de modo que o efeito de expansão térmica é desprezível. Entretanto, para amostras fracamente absorvedoras e em alta frequência de modulação da luz, tal

contribuição é significativa. Um outro ponto que merece destaque neste modelo é a previsão de que o sinal fotoacústico não diverge para células onde o comprimento da coluna de gás é pequeno, em medidas quando  $\omega \rightarrow 0$ , como preve o modelo de *RG*.

Trabalhando com células cujo comprimento da coluna de gás é bem pequeno ( $l_g \sigma_g \ll 1$ ) e em baixa frequência, Korpion e Büchner [4] mostraram que se o gás é termicamente fino ( $\beta l_g \ll 1$ ), o volume residual da câmara do microfone não pode ser desprezado, e que o sistema não pode ser considerado como isobárico-adiabático e sim isocórico. Isso será tratado na próxima seção, juntamente com o efeito da viscosidade do gás.

#### 4 – O Modelo Isocórico e o Efeito da Viscosidade do Gás

Mostramos na figura 3 o esquema de uma célula cilíndrica com área transversal  $A_c = \pi R_c^2$  onde temos a amostra montada em um suporte. Denominamos de  $A_s = \pi R_s^2$  a área transversal da amostra na qual incidimos luz modulada. Consideramos aqui que o sistema possa ser tratado como unidimensional e que o comprimento e o diâmetro da coluna de gás seja muito menor que o comprimento de onda do som. Assim, podemos tomar a pressão como constante em todo o volume. O volume total da célula é composto por duas partes: o volume ativo ( $V_c = A_c l_g$ ) e o volume residual ( $V_r$ ), que é o volume da câmara de gás em frente ao microfone. A variação do fluxo de calor da amostra para o gás, gera uma mudança na energia interna do gás, a volume contante. Para processos isocóricos, a relação entre a energia interna ( $U$ ) e a pressão é dada por

$$\delta U = \frac{\rho_g c_v V}{\beta_T B} \delta P \quad (16)$$

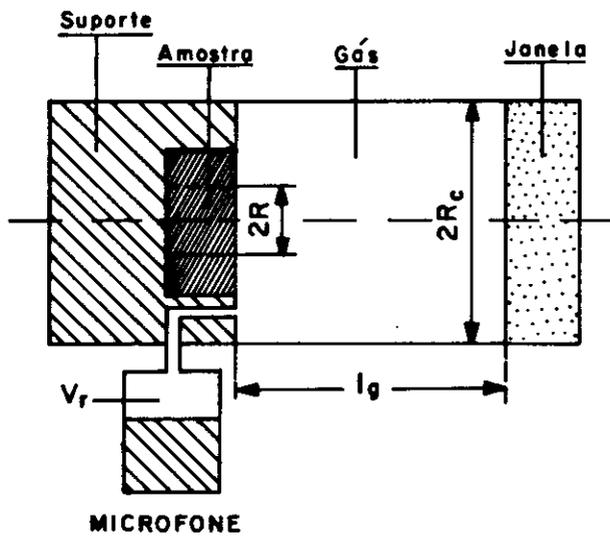


Figura 3 - Célula Fotoacústica com volume residual

A variação periódica da distribuição de temperatura no gás é relacionada com a mudança média da energia interna por

$$\delta U = \rho_g c_v V_g \delta T(t) \quad (17)$$

com

$$\delta T = \frac{1}{l_g} \int_0^{l_g} dx T_g(x, t) \quad (18)$$

Para gases ideais, temos que  $\beta_T = T_0^{-1}$  e  $B = P_0$ . Assim, teremos que

$$\delta P(t) = \frac{P_0}{T_0} \delta T(t) \quad (19)$$

As soluções das equações de difusão para os diferentes meios são idênticas às soluções usadas por *RG*, exceto a solução no gás, onde Korpion e Büchner [4] adicionam uma onda de temperatura que representa a onda refletida pela janela óptica. Assim, obtém-se a flutuação de pressão [4].

$$\delta P(t) = \frac{I_0 A_s P_0 \beta K_1 e^{j(\phi - \pi/4 + \omega t)}}{2(2)^{1/2} A_c k_s a_s a_g l_g [1 + V_r / A_c l_g]} \quad (20)$$

onde  $K_1$  é uma constante real que depende das propriedades térmicas e geométricas da célula e da amostra. A equação (20) mostra que: quando  $l_g \rightarrow 0$ , o sinal se anula; com o aumento de  $l_g$ , o sinal aumenta e tem um máximo quando  $l_g$  é aproximadamente igual ao comprimento de difusão térmica do gás ( $\mu_g = a_g^{-1}$ );

depois decresce com  $l_g^{-1}$ . Quando o gás é termicamente fino ( $l_g \sigma_g \ll 1$ ) o sinal será dado por

$$\delta P = \frac{I_0 P_0 A_s \beta K_2}{2(2)^{1/2} A_c T_0 [1 + V_r / A_c l_g]} \quad (21)$$

onde  $K_2$  é uma constante que não depende das propriedades térmicas do gás. Quando  $l_g \rightarrow 0$ , o sinal é proporcional a  $l_g$ , independentemente do gás contido na célula. Isso foi observado experimentalmente [4] e comprova que o processo de geração do sinal é mesmo isocórico, em vez de adiabático. Se o gás é termicamente grosso ( $l_g \sigma_g \gg 1$ ),

$$\delta P = \frac{I_0 P_0 A_s \beta K_3}{2(2)^{1/2} A_c T_0 l_g a_g [1 + V_r / A_c l_g]} \quad (22)$$

onde  $K_3$  depende apenas dos parâmetros da amostra e suporte, pois geralmente,  $a_s k_s / a_g k_g \gg 1$ . Se  $V_r \ll V_a$ , o sinal é igual ao previsto pelo modelo de *RG*, exceto pela ausência do fator multiplicativo  $\gamma$ .

Veremos agora como foi resolvido o problema da viscosidade do gás [5].

De forma genérica, o sinal fotoacústico é dado por

$$\delta P = |\delta P| e^{j(\phi_0 - \pi/2 + \omega t)} \quad (23)$$

Para amostras opticamente opacas ( $\beta l_s \gg 1$ ) e termicamente grossas ( $a_s l_s \gg 1$ ), a intensidade do sinal é dada por [5]

$$|\delta P| = \frac{F}{a_g l_g + a_g V_g / A_c} \left[ \frac{\cosh(a_g l_g) - \cos(a_g l_g)}{\cosh(a_g l_g) + \cos(a_g l_g)} \right]^{1/2} \quad (24)$$

e a fase

$$\phi_0 = tg^{-1} \left[ \frac{\text{sen}(a_g l_g)}{\text{senh}(a_g l_g)} \right] \quad (25)$$

com

$$F = \frac{(2)^{1/2} I_0 P_0 A_s}{4 T_0 A_c k_s a_s} \quad (26)$$

O comportamento do ângulo de fase com o comprimento da coluna de gás é o seguinte: há uma diferença de fase de  $\pi/4$  quando  $l_g$  vai de zero para infinito; torna-se zero quando  $a_g l_g = n\pi$  ( $n$  é um número inteiro); tem um máximo quando  $l_g \rightarrow 0$  e um mínimo quando  $a_g l_g \cong 1,25\pi$ ; e tem um ponto de inflexão em  $a_g l_g = (n + 1)\pi/2$ . Em alta frequência quando  $l_g \rightarrow 0$ , a fase desvia cada vez mais do valor previsto pela equação (23) [5]. Esse desvio é explicado quando a viscosidade do gás é considerada. Isso é resolvido multiplicando-se a equação (21) por um fator  $\exp(-Mz)$  [5], isto é,

$$\delta P = |\delta P| e^{j(\phi_0 - \pi/2 + \omega t) - Mz} \quad (27)$$

onde  $M$  é um coeficiente de amortecimento complexo que é escrito como  $M = M(H)$  e  $H$  é dado por

$$H = a_g l_g / (Pr)^{1/2} \quad (28)$$

$Pr$  é o número de Prandtl.

## 5 – O Efeito Termoelástico

Consideremos uma célula fotoacústica na configuração de transmissão. O efeito termoelástico é causado pela existência de um gradiente de temperatura dentro da amostra, na direção normal à sua superfície. Esse gradiente induz uma flambagem periódica na direção  $z$ , como mostra a figura 4, gerando assim, sinal fotoacústico. Resolvendo as equações termoelásticas com as condições de contorno apropriadas e algumas simplificações, encontra-se a contribuição para o sinal fotoacústico gerado por esse mecanismo. Algumas simplificações são assumidas pelo modelo: considera-se que a temperatura dentro da amostra independe da posição, isto é, as deformações termoelásticas não modificam o perfil de temperatura dentro da amostra; as equações termoelásticas admitem soluções harmônicas (essa simplificação corresponde a desprezarmos os termos inerciais); nossa amostra é uma placa fina com  $l_s \ll R'$  e tem simetria cilíndrica, de forma que as condições de compressão plana sejam aplicadas ( $\sigma_{zz} = \sigma_{rz} = 0$ ).

Resolvendo-se as equações termoelásticas para os deslocamentos da amostra  $u_r$  e  $u_z$  na direção  $z$ , com as condições de que esta é fixa em  $r = R$  e  $z = l_s/2$ , isto é,

$$u_z = 0 \text{ em } R = r \text{ e } z = l_s/2 \quad (29)$$

e que nas bordas ( $r = R'$ ) os momentos e as forças são nulas

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} \sigma_{rr} dz = 0 \quad (30)$$

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} z \sigma_{rr} dz = 0 \quad (31)$$

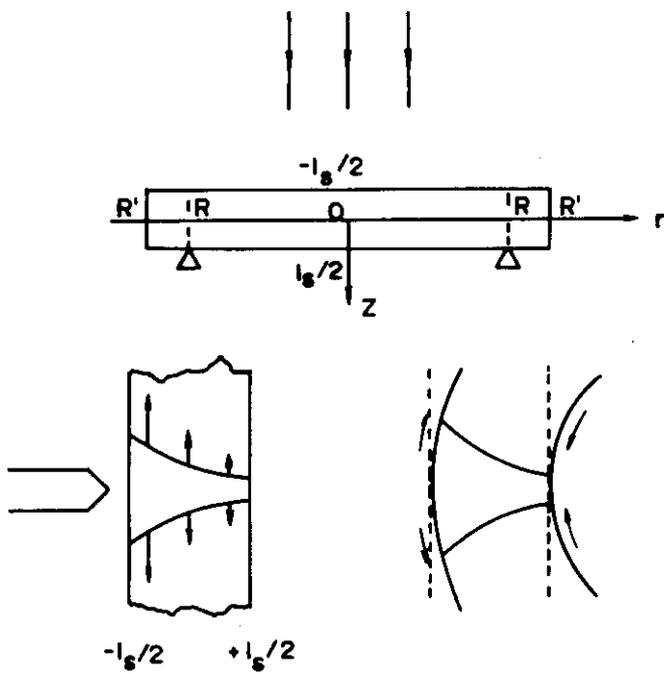


Figura 4 - Ilustração do Efeito Termoelástico

Temos que [3]

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left\{ \frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T + \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \int_{l_s/2}^z dz T_s + \right. \\ \left. - \frac{\gamma}{1 - \gamma} \left[ \frac{12M_T}{l_s^3} \left( z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{l_s} \left( z - \frac{l_s}{2} \right) \right] \right\} \quad (32)$$

onde

$$M_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} dz T_s z \quad (33)$$

$$N_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} dz T_s \quad (34)$$

Aqui,  $\nu$  é a razão de Poisson e  $T_s$  é a temperatura na superfície da amostra

$$T_s = \frac{I_0}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh\{[z - (l_s/2)]\sigma_s\}}{\sinh(l_s \sigma_s)} e^{j\omega t} \quad (35)$$

Na equação (30), o primeiro termo representa a flambagem da amostra. Os outros, a expansão térmica usual. Como a flutuação de pressão devido a flambagem  $\delta P_{el}$  é dada por

$$\delta P_{el} = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V \quad (36)$$

Temos que

$$\delta P_{el} = \frac{\gamma P_0 2\pi}{V_0} \int_0^R dr u_r(r, l_s/2) r \quad (37)$$

Substituindo (30) e (33) em (35), obtém-se [7]

$$\delta P_{el} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0}{R_c^2 l_s^2 l_s k_s \sigma_s^2} \left[ \frac{\cosh(l_s \sigma_s) - (l_s \sigma_s / 2) \sinh(l_s \sigma_s) - 1}{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \right] e^{j\omega t} \quad (38)$$

Para amostras termicamente fina ( $l_s \sigma_s \ll 1$ ), teremos

$$\delta P_{el} = \frac{\alpha_T R^2 \gamma P_0 I_0}{8 R_c^2 l_g k_s} e^{j(\omega t + \pi)} \quad (39)$$

e,  $\phi_{el} \rightarrow \pi$ .

Para amostras termicamente grossas ( $l_s \sigma_s \gg 1$ ),

$$\delta P_{el} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0 \sigma_s}{4\pi R_c^2 l_s^2 l_g k_s f} \left[ \left( 1 - \frac{1}{x} \right)^2 + \frac{1}{x^2} \right]^{1/2} e^{j(\phi + \pi/2 + \omega t)} \quad (40)$$

com

$$\text{tg}(\phi) = 1/(x - 1) \quad (41)$$

$$x = l_s a_s \quad (42)$$

## 6 – O Efeito da Incidência de Luz na Membrana do Microfone

Recentemente, Leite, Miranda, Cella e Vargas [6] observaram que em medidas com célula aberta, em materiais semitransparentes, deve-se acrescentar o efeito da incidência direta da luz na membrana do microfone. Em materiais onde a geração do sinal é devido apenas a difusão térmica e o modelo de *RG* é aplicado, devemos modificar a equação (7), escrevendo

$$\theta = \theta_s + \theta_m \quad (43)$$

onde  $\theta$  é dado pela equação (5) e  $\theta_m$  por [6]

$$\theta_m = \frac{\beta' I_0 e^{-\beta l_s} \cosh(l_m \sigma_m) [\cosh(l_g \sigma_g) - 1]}{l_g \sigma_g k_m \sigma_m \sinh(l_m \sigma_m) \sinh(l_g \sigma_g)} \quad (44)$$

que representa a contribuição para o sinal devido a incidência de parte da luz, na membrana do microfone. O índice *m* nas equações acima refere-se aos parâmetros da membrana.

Uma teoria genérica sobre a geração do sinal fotoacústico sem nenhuma consideração a priori sobre as equações de estado e sobre a linearização das equações, válida para qualquer volume de célula é discutida por Bein e Pelzl [8]. Efeitos tridimensionais são discutidos por McDonald em [9]. A influência da resistência de contacto nas interfaces sólido-gás e sólido-sólido foi introduzida por Cesar, Vargas, Meyer e Miranda na referência [10].

## 7 – Que Modelo Usar ?

Considerando que a viscosidade do gás é desprezível, podemos dizer que o sinal fotoacústico pode ser gerado por 4 mecanismos:

1. difusão térmica
2. expansão térmica
3. efeito termoelástico
4. incidência da luz na membrana.

Para decidirmos qual ou quais mecanismos estão presentes, procuraremos adequar nosso aparato experimental de forma a permitir que apenas um mecanismo atue. Por exemplo: podemos eliminar o efeito termoelástico usando a configuração mostrada na figura 5, conforme [11]; podemos eliminar o efeito da incidência da luz na membrana do microfone, colocando um material absorvedor na superfície na qual incidimos a luz [12]; na configuração de transmissão, a expansão térmica não contribui para o sinal, etc.

Outra forma de descobrir o(s) mecanismo(s) é observar o comportamento da intensidade e da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz. Esse fato será explorado no capítulo 5 para identificarmos os termos de fonte responsáveis pela geração do sinal fotoacústico em semicondutores.

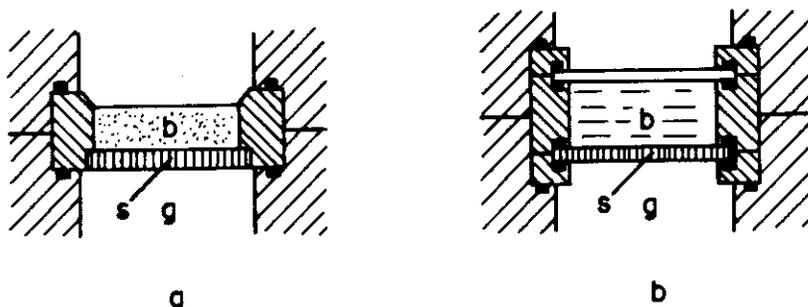


Figura 5 - Podemos eliminar o efeito termoelástico usando as duas montagens acima. Na figura *a*, a amostra é montada sobre um suporte (*b*) rígido. Na figura *b*, uma câmara cheia de água (*b*) faz a função do suporte. Aqui, *g* é o gás da câmara fotoacústica.

## Bibliografia do Capítulo 1

1. A. Rosencwaig, e A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64, 1976
2. F. A. McDonald, e C. Wetsel Jr., *J. Appl. Phys.*, **49**, 2313, 1978.
3. G. Rousset e F. Lepoutre, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2383, 1983.
4. P. Korpion e B. Büchner, *Appl. Phys. B*, **30**, 121, 1983.
5. P. Korpion, B. Büchner, A. C. Tam, e Y. W. Wong, **46**, 1039, 1985.
6. N. F. Leite, L.C.M. Miranda, N. Cella e H. Vargas, *J. Appl. Phys.* (submetido à publicação).
7. L. F. Perondi e L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **62**, 2955, 1987.
8. B. K. Bein, e J. Pelzl, *J. de Physique*, colloque c-6, sup-10, t-44, pag. 27, 1983
9. A. McDonald, *J. Photoacoustics*, **1**, 21, 1982
10. C. L. Cesar, H. Vargas, J. A. Meyer, e L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1570, 1979
11. P. Charpentier, F. Lepoutre, e L. Bertrand, *J. Appl. Phys.*, **53**, 608, 1982
12. A.C. Bento, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1987.

# Capítulo 2

## Transporte do Excesso de Portadores em Semicondutores

### 1 – Introdução

Neste capítulo discutiremos a injeção e transporte do excesso de portadores de carga em semicondutores, sob condições de não equilíbrio, bem como os processos de relaxação, que caracterizam a tendência de retorno ao equilíbrio.

### 2 – Injeção

Um semicondutor sob condições de equilíbrio obedece a relação

$$np = n_i^2 \quad (1)$$

Aqui,  $n(p)$  é a concentração de elétrons (buracos) e  $n_i$  a concentração intrínseca de portadores. Caso a relação (1) seja violada, dizemos que o semicondutor está sob condições de não equilíbrio. As formas mais usuais de criar situações de não equilíbrio em semicondutores são: ou aplicar um campo elétrico externo, ou excitar opticamente. Distinguimos duas situações de desvio do equilíbrio. No primeiro caso,  $np > n_i^2$ . Denominamos este processo de injeção de excesso de portadores; no segundo,  $np < n_i^2$ , que representa a extração de portadores do semicondutor.

No caso de excitação óptica, ao incidirmos fótons com energia  $h\nu$  ( $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  frequência) maior que a energia do gap do semicondutor ( $E_g$ ), estes serão absorvidos, produzindo pares de elétrons-buracos, que aumenta o

valor do número de portadores de seu valor de equilíbrio. A quantidade da concentração do excesso de portadores relativo a concentração de portadores majoritários determina o nível de injeção.

Consideremos um semicondutor tipo-n com concentração de impurezas doadoras  $N_D$  no qual injetamos um excesso de portadores através de excitação óptica. Teremos um aumento igual (em magnitude) na concentração de elétrons ( $\Delta n$ ) e buracos ( $\Delta p$ ). Dizemos que o nível de injeção é baixo, se a concentração do excesso de portadores injetados é muito menor que a concentração de dopagem do semicondutor, isto é,

$$\Delta n = \Delta p \ll N_D \quad (2)$$

No caso da concentração do excesso de portadores injetados ser maior ou da ordem da concentração de dopagem do semicondutor, dizemos que o nível de injeção é alto.

Uma vez gerado, o excesso de portadores irá se difundir e se recombinar no semicondutor, procurando voltar a situação de equilíbrio. A seguir, descreveremos a difusão do excesso de portadores.

### 3 – A Equação de Difusão do Excesso de Portadores

Tomemos um semicondutor mantido a uma temperatura constante  $T$ , cuja concentração dos portadores livres é não homogênea, isto é  $\partial n / \partial x \neq 0$  e  $\partial p / \partial x \neq 0$ . Aplicando um campo elétrico fraco  $E_x$  na direção  $x$ , a densidade de corrente será dada pela equação de Boltzmann

$$J_x = e \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \tau \left( v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} + a_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \right) v_x d\vec{v} \quad (3)$$

$d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$  é elemento de volume no espaço das velocidades;  $\tau$  é o tempo de relaxação;  $a$  é a aceleração,  $e$  a carga elétrica e  $f_0$  a função distribuição no equilíbrio térmico.

Consideremos aqui algumas simplificações: apenas elétrons são considerados; o tempo de relaxação independe da velocidade; e, a superfície de energia é esférica, com massa efetiva  $m^*$ . Para um semicondutor não degenerado, podemos aproximar a função de Fermi-Dirac para a banda de condução por

$$F_c(\varepsilon) = \exp \left( \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_c - \varepsilon}{k_B T} \right) \quad (4)$$

onde  $\varepsilon = \hbar k^2 / 2m^*$  é a energia cinética do elétron;  $\varepsilon_f$  é o nível de Fermi,  $\varepsilon_c$  a energia da banda de condução e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Assim, podemos escrever a função distribuição  $f_0$  como

$$f_0 = 2(m^*/h)^3 F_c(\varepsilon) \quad (5)$$

Calculando  $\partial f_0 / \partial v_x$ , temos que

$$a_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = \frac{e E_x}{k T} v_x f_0 \quad (6)$$

Logo, podemos escrever (3) como

$$J_x = e \tau \left[ \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\infty v_x^2 f_0 4\pi v^2 dv + \frac{e E_x}{k_B T} \int_0^\infty v_x^2 f_0 4\pi v^2 dv \right]$$

$$\begin{aligned}
J_x &= e\tau \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{nk_B T}{m^*} \right) + \frac{eE_x}{k_B T} \left( \frac{nk_B T}{m^*} \right) \right] \\
&= eD_n \frac{\partial n}{\partial x} + e\mu_n n E_x
\end{aligned} \tag{7}$$

com

$$D_n = \frac{nk_B T}{m_n^*} = \frac{k_B T}{e} \mu_n \tag{8}$$

Aqui,  $D_n$  é o coeficiente de difusão e  $\mu_n$  é a mobilidade. A equação (8) é conhecida como relação de Einstein. Na equação (7), o termo  $eD_n \partial n / \partial x$  é denominado de corrente de difusão, e  $e\mu_n n E_x$  de corrente de deslocamento. Expressões análogas a (7) e (8) são obtidas para buracos

$$J_p = -eD_p \frac{\partial p}{\partial x} + e\mu_p p E_x \tag{9}$$

$$D_p = \frac{\tau k_B T}{m^*} = \frac{k_B T}{e} \mu_p \tag{10}$$

Vejamos agora como tratar do caso onde além de um campo elétrico  $dc$ , temos uma excitação com variação temporal. Consideremos um fluxo unidimensional de eletrons, como mostrado na figura 1. A carga líquida dos eletrons que entram na caixa de largura  $dx$  e área de seção reta  $A$ , em um intervalo de tempo  $dt$ , é dada por

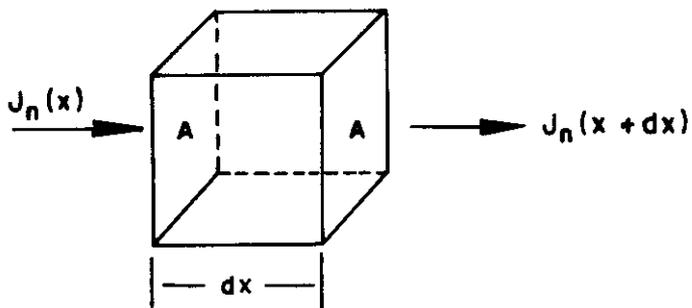


Figura 1 - Fluxo unidimensional de eletrons em um elemento de volume.

$$A \left[ J_n(x + dx) - J_n(x) \right] dt = \frac{\partial J_n}{\partial x} dx A dt \quad (11)$$

Como o aumento no número de eletrons é igual ao fornecido pela corrente menos as perdas geradas pela recombinação, temos

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n}{\partial x} - \frac{n_1}{\tau_n} \quad (12)$$

O termo  $n_1/\tau_n$  representa a taxa de recombinação e  $n_1$  é concentração do excesso de portadores. Substituindo (7) em (12),

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} (\mu_n n E_x) - \frac{n_1}{\tau_n} \quad (13)$$

Para buracos,

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (\mu_p p E_x) - \frac{p_1}{\tau_p} \quad (14)$$

Na maioria dos casos, a concentração de eletrons e buracos no equilíbrio ( $n_0$  e  $p_0$ ) são independentes de  $x$  e  $t$ . Assim,  $n$  e  $p$  podem ser repassados por  $n_1$  e  $p_1$ , respectivamente, nos termos envolvendo as derivadas com relação a  $x$  ou  $t$ .

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_n \frac{\partial n_1}{\partial x^2} + \mu_n n \frac{\partial E_x}{\partial x} + \mu_n E_x \frac{\partial n_1}{\partial x} - \frac{n_1}{\tau_n} \quad (15)$$

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D_p \frac{\partial p_1}{\partial x^2} + \mu_p p \frac{\partial E_x}{\partial x} + \mu_p E_x \frac{\partial p_1}{\partial x} - \frac{p_1}{\tau_p} \quad (16)$$

A relação entre  $\partial E_x / \partial x$  e  $n_1$  e  $p_1$  é dada pela equação de Poisson

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{e(p_1 - n_1)}{\epsilon} \quad (17)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio. Outra relação útil é a da condutividade do meio ( $\sigma$ )

$$\sigma_p = e\mu_p p \quad (18)$$

$$\sigma_n = e\mu_n n \quad (19)$$

Substituindo (15) em (13) e (14); multiplicando (13) por  $\sigma_p$  e (14) por  $\sigma_n$ , e depois somando as duas equações, teremos

$$\left( \sigma_n \frac{\partial p_1}{\partial t} + \sigma_p \frac{\partial n_1}{\partial t} \right) = \sigma_n D_p \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} + \sigma_p D_n \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - \mu_p \sigma_n E_x \frac{\partial p_1}{\partial x} + \mu_n \sigma_p E_x \frac{\partial n_1}{\partial x} - \frac{\sigma_p n_1}{\tau_n} - \frac{\sigma_n p_1}{\tau_p} \quad (20)$$

De forma geral podemos escrever  $n_1$  e  $p_1$  como

$$n_1 = n_2(1 - \delta) \quad (21)$$

$$p_1 = n_2(1 + \delta) \quad (22)$$

onde  $\delta$  é um parâmetro que mede o desvio da condição de neutralidade de carga. Considerando que  $\delta$  seja pequeno,

$$p_1 \cong n_1 \cong n_2 \quad (23)$$

Assim, fazendo  $\tau_p = \tau_n = \tau$ , teremos de (18) que

$$\frac{\partial n_2}{\partial p} = D' \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} + \mu' E_x \frac{\partial n_2}{\partial x} - \frac{n_2}{\tau} \quad (24)$$

onde

$$D' = \frac{D_n D_p (p + n)}{D_p p + D_n n} \quad (25)$$

$$\mu' = \frac{\mu_n \mu_p (p - n)}{\mu_p p + \mu_n n} \quad (26)$$

$D'$  e  $\mu'$  são denominados de coeficiente de difusão ambipolar e mobilidade ambipolar, respectivamente. Observando (23) e (24), vemos que quando o nível de injeção é baixo, o coeficiente de difusão ambipolar e a mobilidade ambipolar se reduzem ao coeficiente de difusão e mobilidade dos portadores de carga minoritários. Quando temos alta injeção, devemos considerar a contribuição devido tanto aos eletrons quanto aos buracos. Usaremos esses fatos no capítulo 5, quando analisarmos o valor do coeficiente de difusão encontrado em nossos ajustes.

## 4 – Recombinação dos Portadores

Os processos de relaxação em semicondutores podem ser divididos em 4 grupos:

### 1. Relaxação intrabanda

Nesse caso, o elétron na banda de condução relaxa para o fundo da banda, cedendo energia para a rede, via interação elétron-fónon.

### 2. Recombinação banda-banda

O elétron na banda de condução se recombina com um buraco na banda de valência emitindo um fóton ou cedendo calor para a rede.

### 3. Recombinação através de centros intermediários

Níveis de energia são criados no meio do gap por imperfeições na rede ou por impurezas. Portadores podem se recombinar através desses centros intermediários.

### 4. Recombinação na superfície

Depois de gerados, os portadores se difundem e podem se recombinar não-radiativamente em centros de recombinação existentes nas superfícies do semicondutor. Esses centros são gerados principalmente pela descontinuidade abrupta da rede na superfície e pelo acabamento (polimento mecânico e/ou ataque químico) dado à superfície do material.

## Bibliografia do Capítulo 2

1. R. A. Smith, *Semiconductors*, segunda edição, Cambridge University Press, London, 1979.
2. S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, segunda edição, Wiley, New York, 1981.
3. A. S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1967.
4. S. Wang, *Solid-State Electronics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.

# Capítulo 3

## Fotoacústica em Semicondutores

### 1 – Introdução

Neste capítulo adaptaremos um modelo de geração do sinal fotoacústico em semicondutores, onde além do termo de fonte usual (difusão térmica) [1], incluímos termos de recombinação no volume e na superfície. Os primeiros trabalhos nessa direção foram feitos por Quimby e Yen [2], Sablikov e Sandomirskii [3], Vasil'ev e Sandomirskii [4], Miranda [5], Bandeira, Closs e Ghizoni [6], e Thielemann e Rheinländer [7].

### 2 – Teoria

Consideremos a geometria da célula fotoacústica conforme mostra a figura 1. Nesta geometria, podemos utilizar a célula de dois feixes com incidência traseira [8] ou a célula aberta [9] para fazermos medidas na configuração de transmissão. A flutuação de pressão ( $\delta P$ ) na célula, quando utilizamos o modelo do pistão térmico de Rosencwaig e Gersho [1], é dado por

$$\delta P = \frac{P_0 \theta}{T_0 l_g \sigma_g} e^{j\omega t} \quad (1)$$

onde

$P_0(t_0)$  é a pressão (temperatura) ambiente;

$l_g$  é o comprimento da câmara do gás;

$\sigma_g = (1 + j)a_g$  é o coeficiente de difusão térmica do gás;

$$a_g = (\pi f / \alpha_g)^{1/2}$$

$\alpha_g$  é a difusividade térmica do gás;

$\theta$  é a flutuação de temperatura em  $x = 0$  (interface gás-amostra).

A flutuação de temperatura,  $\theta$ , é encontrada resolvendo-se a equação de difusão térmica

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{Q(x,t)}{k_s} \quad (2)$$

onde  $\alpha_s(k_s)$  é a difusividade (condutividade) térmica da amostra e  $Q(x,t)$  a densidade de potência do calor gerado na amostra. Em semicondutores,  $Q(x,t)$  tem 3 contribuições [5], que são mostradas esquematicamente na figura 2:

1 - termalização não radiativa intrabanda instantânea dos portadores com energia maior que a energia do “gap” do semiconductor ( $E_g$ )

$$Q_D = \frac{\beta(h\nu - E_g)}{h\nu} I_0 e^{\beta(x+l_s)} e^{j\omega t} \quad (3)$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptico do semiconductor,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente e  $I_0$  é a intensidade de radiação;

2 - recombinação não radiativa banda-banda no volume

$$Q_{NRR} = \frac{E_g}{\tau} n(x,t) \quad (4)$$

Aqui,  $\tau$  é o tempo de recombinação não radiativo no volume e  $n(x,t)$  a densidade de portadores fotoexcitados;

3 - recombinação não radiativa na superfície

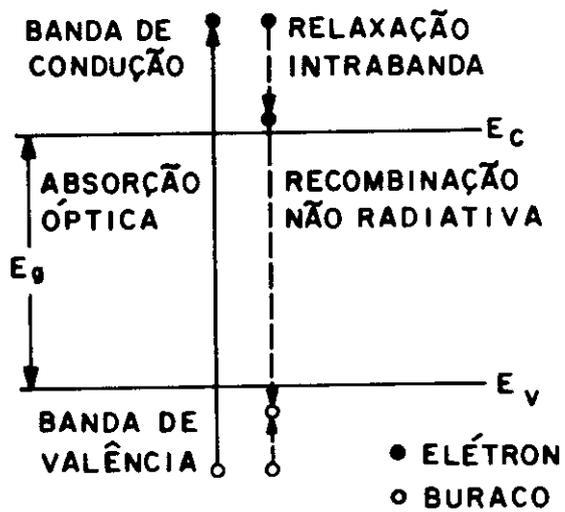


Figura 2 - Diagrama ilustrativo do processo de absorção e os mecanismos de relaxação envolvidos.

$$Q_{SR} = E_g [v\delta(x) + v_0\delta(x + l_s)]n(x, t) \quad (5)$$

onde  $v_0(v)$  é a velocidade de recombinação dos portadores em  $x = 0(x = l_s)$  e  $\delta$  a função delta de Dirac.

Para resolvermos a equação (2), devemos primeiro resolver a equação de difusão dos portadores,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{n(x, t)}{\tau} + \frac{\beta I_0}{h\nu} e^{(x+l_s)} + \\ -vn(x, t)\delta(x) - v_0n(x, t)\delta(x + l_s) \end{aligned} \quad (6)$$

Aqui,  $D$  é o coeficiente de difusão dos portadores.

Considerando que a absorção da radiação incidente seja superficial, e que não haja fluxo de calor entre o gás e o meio circundante, resolve-se as equações acopladas (6) e (2). A flutuação de temperatura em  $x = 0$ , é dada por [10]

$$\theta = \theta_D + \theta_{NRR} + \theta_{SR} \quad (7)$$

onde

$$\theta_D = \frac{2(\varepsilon - 1)I_0}{k_s\sigma_s(e^{l_s\sigma_s} - e^{-l_s\sigma_s})}$$

$$\theta_{NRR} = \frac{2\varepsilon I_0}{k_s\sigma_s} \frac{\sigma_s F}{(e^{l_s\sigma_s} - e^{-l_s\sigma_s})} \frac{1}{D\gamma\tau}$$

$$\theta_{SR} = \frac{2\varepsilon I_0 F v}{k_s \sigma_s (e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s}) D \gamma} \left\{ \left[ 1 + \frac{1}{D \gamma (\sigma_s^2 - \gamma^2)} \right] (e^{l_s \sigma_s} + e^{-l_s \sigma_s}) + \frac{v_0}{v} \left[ b_0 (1 - r) e^{-\gamma l_s} + c_0 (1 + r) e^{\gamma l_s} \right] \right\}$$

$$\gamma = \frac{1}{(D\tau)^{1/2}} (1 + j\omega\tau)^{1/2} \quad (8)$$

$$\varepsilon = E_g/h\nu \quad r = v/D\gamma \quad r_0 = v_0/D\gamma$$

$$b_0 = 1 + \frac{\gamma}{v_0 \tau (\sigma_s^2 - \gamma^2)} \quad c_0 = 1 - \frac{\gamma}{v_0 \tau (\sigma_s^2 - \gamma^2)}$$

$$F = \frac{1}{(1 + r_0)(1 + r)e^{\gamma l_s} - (1 - r)(1 - r_0)e^{-\gamma l_s}}$$

O sinal fotoacústico dado pelas equações (1), (7) e (8), deve ser considerado em dois casos especiais: quando  $\omega\tau \ll 1$  e quando  $\omega\tau \gg 1$ . Essas aproximações serão usadas quando formos analisar o sinal fotoacústico de semicondutores de gap direto e indireto, respectivamente. Considerando que nossas amostras sejam sempre termicamente grossas ( $l_s \sigma_s \gg 1$ ), trataremos esses dois casos separadamente.

a)  $\omega\tau \ll 1$

Para  $\omega\tau \ll 1$ , podemos considerar que  $\gamma \cong (D\tau)^{-1/2}$ . Assim, os parâmetros  $r, r_0$  e  $F$  são constantes reais independentes da frequência de modulação da luz, e o sinal fotoacústico será dado por

$$\delta P = \frac{2\varepsilon I_0 P_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \left\{ \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} e^{-l_s \sigma_s} + \frac{F \sigma_s}{D \gamma \tau} \left[ \frac{1}{\sigma_s^2 - \gamma^2} + \frac{v \tau}{\sigma_s} \right] \right\} \quad (9)$$

Dessa equação, observamos que:

1 - o primeiro termo é a componente da difusão térmica usual, prevista pelo modelo de *RG*, cuja dependência com a frequência é do tipo

$$e^{-a(f)^{1/2}} / f \quad (10)$$

2 - no regime de alta frequência, quando  $\sigma_s^2 \gg \gamma^2$ , o segundo termo tem uma dependência com a frequência do tipo

$$f^{-1,5} \quad (11)$$

e o último termo da forma

$$f^{-1,0} \quad (12)$$

A dependência  $f^{-1,5}$  é resultado da recombinação não radiativa no volume, enquanto a contribuição que varia com  $f^{-1,0}$  é devido a recombinação não radiativa na superfície.

Quando apenas os dois processos citados no ítem 2 estão presentes, podemos escrever (9) da forma

$$\delta P = \frac{2\varepsilon I_0 P_0 F}{T_0 l_g \sigma_g k_s D \gamma \tau} \left[ \frac{1}{\sigma_s^2 - \gamma^2} + \frac{v\tau}{\sigma_s} \right] \quad (13)$$

e o ângulo de fase como

$$\phi = \pi/2 + \Delta\phi \quad (14)$$

com

$$\text{tg}(\Delta\phi) = \frac{(aD/v)(\omega\tau_{ef} + 1)}{(aD/v)(1 - \omega\tau_{ef}) - 1 - (\omega\tau_{ef})^2} \quad (15)$$

e,

$$\tau_{ef} = \tau[(D/\alpha_s) - 1] \quad (16)$$

Mostramos na figura 3 o ângulo de fase ( $\Delta\phi$ ) em função da frequência de modulação. Usou-se valores típicos de  $PbTe$ ,  $D = 24 \text{ cm}^2/s$  e  $\alpha_s = 0,015 \text{ cm}^2/s$ . Observamos nessa figura que inicialmente a fase cai, tem um mínimo e depois aumenta. O ponto onde a fase apresenta esse mínimo é o ponto em torno do qual o sinal muda de  $f^{-1,5}$  para  $f^{-1,0}$ , isto é, nessa região o mecanismo dominante de geração do sinal fotoacústico muda da contribuição devido a recombinação no volume para a contribuição gerada pela recombinação na superfície. Denominamos de “frequência de corte” ( $f_b$ ) a frequência na qual ocorre essa mudança. Mostramos na figura 4 como  $f_b$  muda com a velocidade de recombinação, para vários valores de  $\tau_{ef}$ . Vemos nesta figura que para  $\tau$  pequeno e  $v$  grande, o mecanismo de recombinação na superfície é dominante apenas em alta frequência.

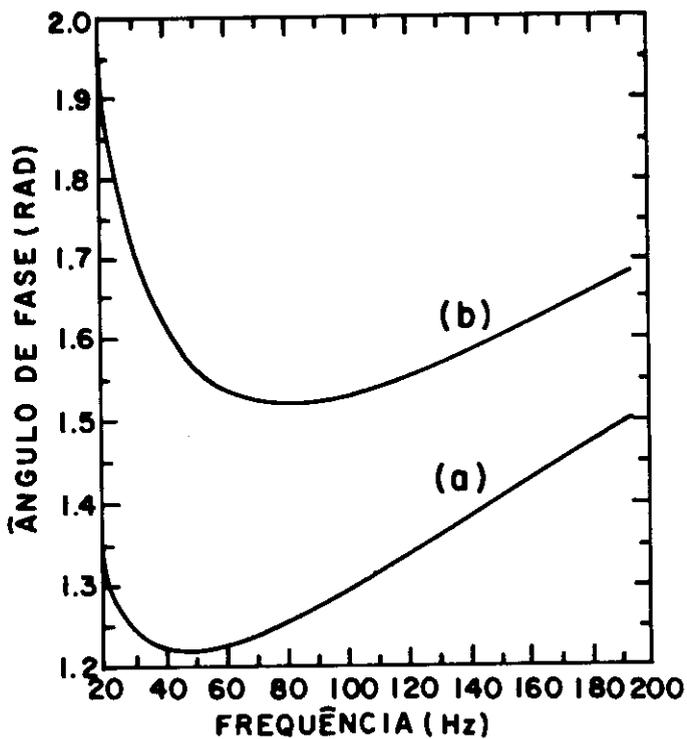


Figura 3 - Variação do ângulo de fase em função da frequência de modulação. Usamos parâmetros típicos de amostras de  $PbTe$  com  $\tau_{ef} = 500 \mu s$  e (a)  $v = 1000$  cm/s e (b)  $v = 2000$  cm/s.

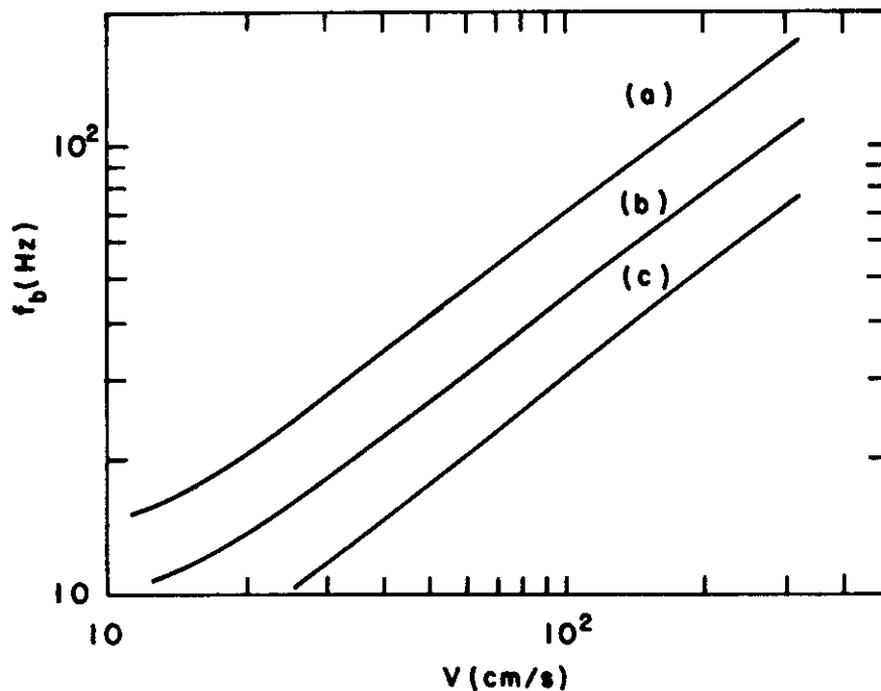


Figura 4 - Frequência de corte em função da velocidade de recombinação. Usamos parâmetros típicos de amostras de de *PbTe* com  $\tau_{ef}$  (a)  $250 \mu s$ , (b)  $500 \mu s$  e (c)  $1000 \mu s$ .

Usaremos o comportamento da intensidade do sinal e da fase, descrito acima, para analisarmos medidas feitas em amostras de *PbTe*, *GaAs* e de células solares.

b)  $\omega\tau \gg 1$

Consideraremos agora que  $\omega\tau \gg 1$  e que a recombinação banda-banda [primeiro termo da equação (13)] seja o mecanismo dominante de geração do sinal. Podemos aproximar  $r$  por

$$r \cong (1 + j)(\pi f/D)^{1/2} \quad (17)$$

Nessas condições, o sinal fotoacústico será dado por [11]

$$\delta P = \frac{2\varepsilon I_0 P_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \tau D \gamma \sigma_s^2} \frac{1}{(1+r)(1+r_0)e^{\gamma l_s} - (1-r)(1-r_0)e^{-\gamma l_s}} \quad (18)$$

onde substituímos  $\sigma_s^2 - \gamma^2$  por  $\sigma_s^2$ , uma vez que para um material de gap indireto, como o silício, a difusividade térmica é muito menor que o coeficiente de difusão  $D$ . Para amostras de silício com espessura da ordem de  $380 \mu\text{m}$  podemos aproximar

$$e^{\pm\gamma l_s} \cong 1 \pm \gamma l_s \quad (19)$$

Isso nos permite escrever a intensidade do sinal como

$$|\delta P| = \frac{\epsilon P_0 I_0 D \alpha_g^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g k_s \tau} \frac{1}{f^{3/2} |a^2 + (bf)^2|^{1/2}} \quad (20)$$

com

$$a = D(v + v_0) + l_s v v_0 \quad (21)$$

$$b = 2\pi l_s D \quad (22)$$

A equação (20) preve que a dependência da intensidade do sinal com a frequência de modulação da luz é do tipo  $f^{-\nu}$ . Para baixa frequência,  $\nu \cong 1,5$ . Com o aumento da frequência,  $\nu$  tende para um valor maior do que 1,5.

Usaremos o comportamento previsto pelas equação (20), para analisarmos a intensidade do sinal fotoacústico em amostras  $Si$ .

## Bibliografia do Capítulo 3

1. A. Rosencwaig, e A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64, 1976.
2. R. S. Quimby, e W. M. Yen, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4985, 1980
3. V. A. Sablikov, e V. B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **120**, 471, 1983
4. A. N. Vasil'ev, e V. B. Sandomirskii, *Sov. Phys. Semicond.*, **18**, 1095, 1984
5. I. N. Bandeira, H. Closs e C. C. Ghizoni, *J. Photoacoustics*, **1**, 275, 1982
6. L. C. M. Miranda, *Appl. Optics*, **21**, 2923, 1982
7. W. Thielemann, e B. Rheinländer, *Solid-State Electronics*, **28**, 1111, 1985
8. O. Pessoa Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel, e H. Vargas, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1316, 1986
9. L. F. Perondi, e L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **62**, 2955, 1987
10. A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite, e L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B*, **40**, 3924, 1989
11. A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite, e L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B*, **41**, 9971, 1990

## Capítulo 4

# Montagem Experimental e Preparação das Amostras

### 1 – Introdução

Descreveremos nas seções 2 e 3 a montagem experimental e a preparação das amostras usadas no estudo das propriedades ópticas, térmicas e de transporte de semicondutores, que será apresentado no capítulo 5. Na seção 4, apresentaremos as montagens experimentais usadas nas medidas de difusividade e condutividade térmicas. Na seção 5, descreveremos as características das amostras usadas para estudarmos como a cristalinidade do *Si* muda com o aumento da dose de implantação iônica de  $Zn^+$ , que será analisado no capítulo 6.

### 2 – Montagem Experimental 1

Mostramos na figura 1 a montagem experimental de nosso sistema de detecção do sinal fotoacústico. Esse sistema é composto de uma fonte de radiação, um modulador mecânico (“chopper”), um filtro de calor, um conjunto de lentes, uma célula fotoacústica e um amplificador “lock-in”.

Usamos como fonte de radiação ou uma lâmpada de filamento de tungstênio de 250 W de potência (Projonar) ou um laser de  $Ar^+$  (Coherent Radiation, modelo CR-8) funcionando em multimodo. A lâmpada era alimentada por uma fonte estabilizada (TECTROL, modelo 40-50 A) e acondicionada em uma caixa que possui um orifício por onde sai o feixe luminoso, que é colimado por um conjunto de lentes.

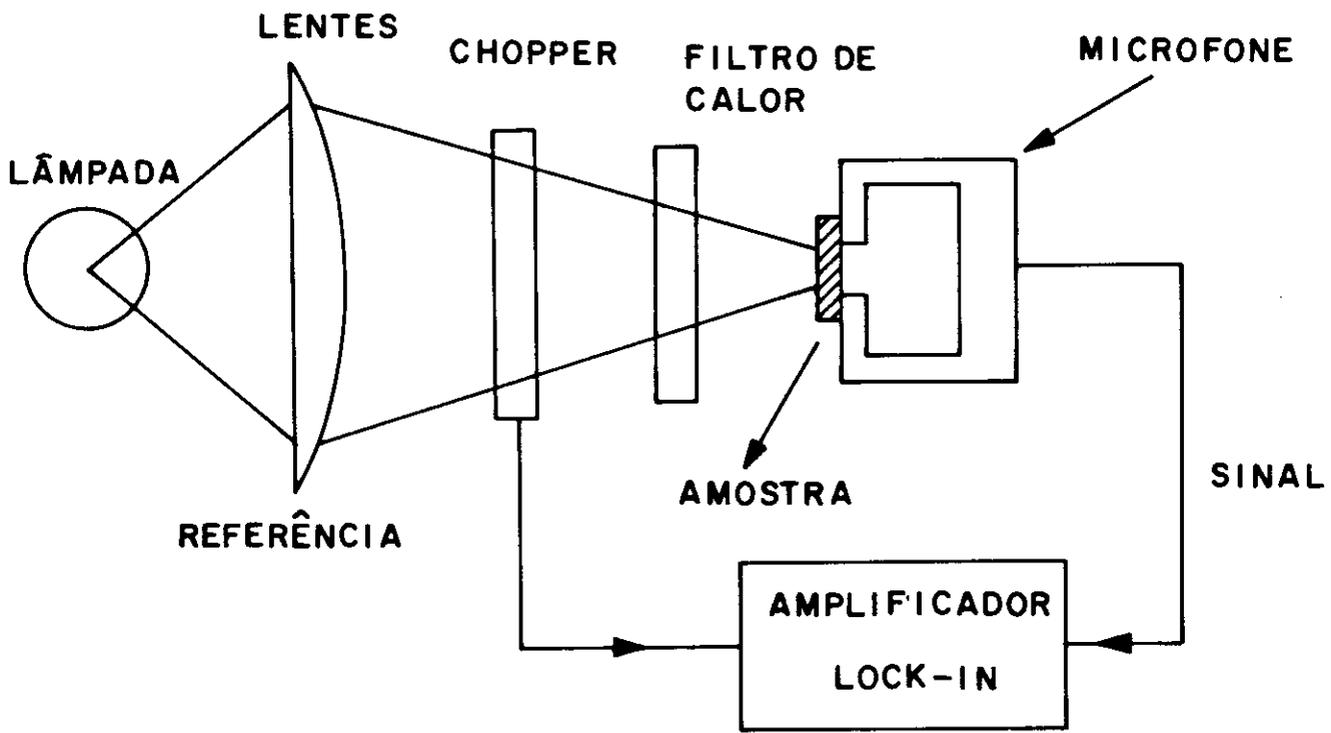


Figura 1 - Montagem experimental usada em nossas medidas do Sinal Fotoacústico.

Depois de modulado por um “chopper”, esse feixe incide na amostra, após atravessar um filtro de calor, que absorve comprimentos de onda maior que  $800\text{ nm}$ . Esse filtro tem como função retirar a componente dc do sinal. Quando usamos o laser de  $Ar^+$ , atenuadores eram utilizados para que conseguíssemos uma potência da ordem de  $180\text{ mW}$ . Usamos também uma íris, para retirar o halo do feixe.

Nossas medidas foram feitas tanto com célula de dois feixes quanto com célula aberta. Na figura 2 mostramos a célula de dois feixes. Construída em latão, essa célula possui um furo de  $4\text{ mm}$  de diâmetro, onde a amostra é colocada. Do outro lado, temos uma janela de quartzo que fecha a câmara. A câmara tem um comprimento de  $3\text{ mm}$ , e é interligada a um microfone condensador (Brüel & Kjaer, modelo 4166) por um duto de  $1\text{ mm}$  de diâmetro. Essa célula possui um parafuso de segurança, cuja função é evitar sobrepressão na membrana do microfone durante seu manuseio.

Na figura 3 mostramos a célula aberta utilizada, que é um microfone de eletreto (Primo Co., EM-60) onde a amostra é colocada diretamente sobre o furo circular de  $3\text{ mm}$  de diâmetro por onde entra o som. A câmara do microfone, adjacente à face metalizada do eletreto, tem  $7\text{ mm}$  de diâmetro por  $1\text{ mm}$  de profundidade.

A fixação das amostras na célula foi feita com graxa de vácuo (Dow Corning).

O sinal captado pelo microfone é medido em um amplificador “lock-in” (PAR, modelo 124), sintonizado na frequência de modulação da luz.

Parte das medidas foram feitas com controle automático de aquisição de dados feito por um microcomputador ( $PC - XT, SID$ , modelo 502), via uma interface ( $STD$ , modelo AD851), dispondo de conversores  $AD$  e  $DA$ , que controla a frequência do “chopper” e faz a leitura do sinal no “lock-in”.

Os valores das medidas do sinal fotoacústico (intensidade e fase) foram ajustados no  $VAX-11/780$  utilizando o programa  $ZXSSQ$  da biblioteca  $IMSL$ .

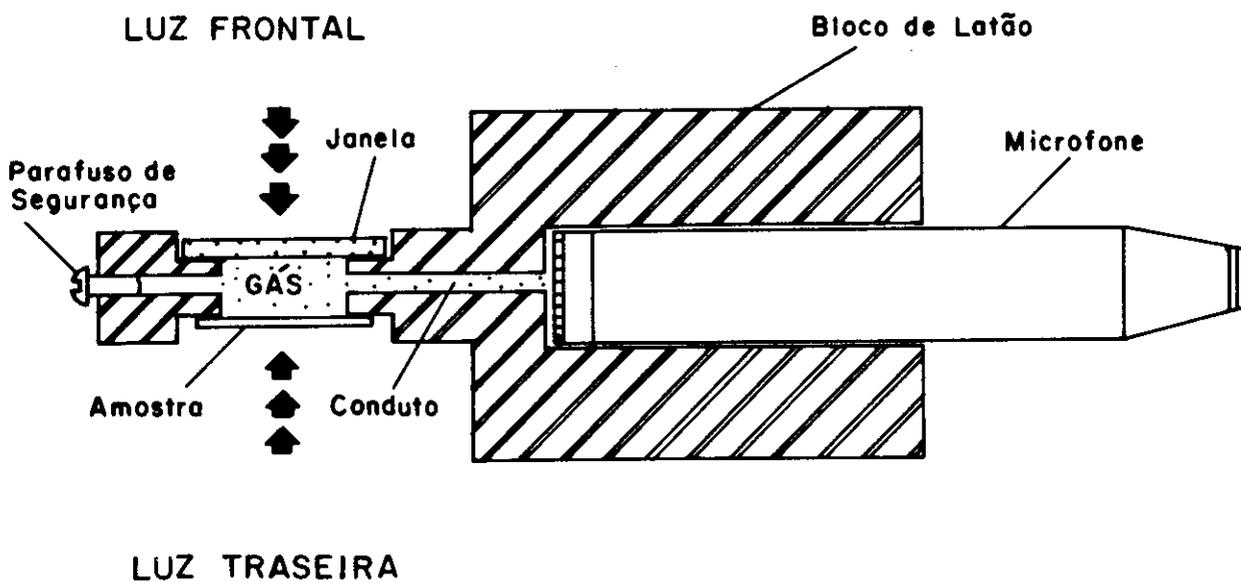


Figura 2 - Célula Fotoacústica de dois feixes. Usamos essa célula tanto em medidas do Sinal Fotoacústico na configuração de transmissão, quanto nas medidas de difusividade térmica.

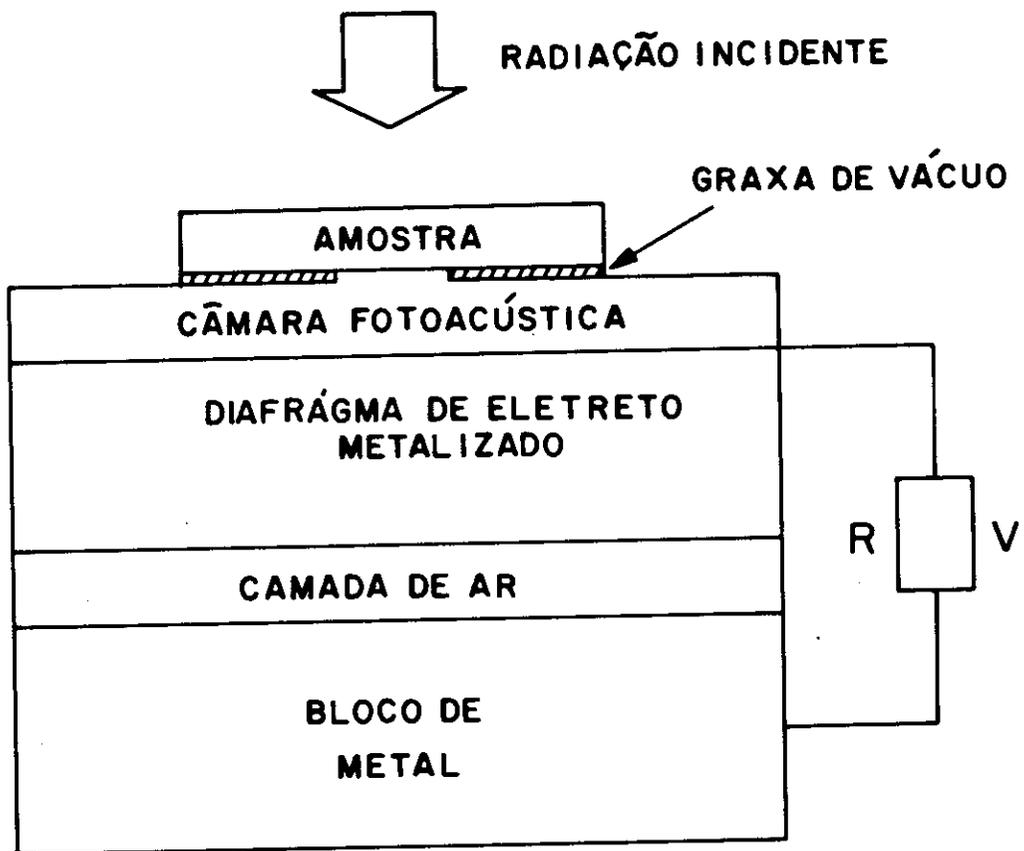


Figura 3 - Célula Fotoacústica aberta. A camada de ar em frente da membrana de eletreto metalizada é usada como meio transmissor do sinal.

O estudo de semicondutores usando técnicas fotoacústicas e fototérmicas, tem sido abordado por outros autores: através de detecção piezoelétrica por Wasa, Tsubouchi e Mikoshiba [1], Mikoshiba, Nakamura e Tsubouchi [2], Mikoshiba, Nakamura e Tsubouchi [3], por efeito miragem, Skumanich, Fournier, Boccara e Amer [4], Fournier, Boccara, Skumanich e Amer [5], Pelzl, Fournier e Boccara [6], com interferômetro de Michelson, Dershe e Amer [7], Yamamoto, Suemune e Yamanishi [8], Suemune, Uesugi, Kan e Yamanishi [9], com radiometria fototérmica, Mikoshiba, Nakamura e Tsubouchi [10], Mikoshiba, Akutsu, Nakamura, Tsubouchi e Hosokawa [11], Mikoshiba, Tsubouchi, Akutsu, Futatsuya, Kitano, Watanabe, Misutani e Matsui [12].

### 3 – Preparação das Amostras 1

Denominaremos de superfície frontal a superfície na qual incidimos a luz, e de superfície traseira, a superfície que fica para o lado de dentro da câmara de gás da célula fotoacústica.

Usamos amostras de telureto de chumbo ( $PbTe$ ), arseneto de gálio ( $GaAs$ ), células solares e silício ( $Si$ ). Descreveremos a seguir as características dessas amostras e particularidades experimentais em que cada uma das medidas foram feitas.

#### Telureto de Chumbo

Usamos luz branca nas medidas feitas em  $PbTe$ . As amostras foram crescidas por VMS (Vapor-Melt-Solid method), com direção de crescimento (100). Na tabela 1 mostramos seus parâmetros térmicos e elétricos.

Mobilidade ( $cm^2/Vs$ )	925
resistividade ( $\Omega cm$ )	0,01
concentração de portadores ( $cm^{-3}$ )	$6,8 \times 10^{17}$
coeficiente de difusão ( $cm^2/s$ )	23,96
difusividade térmica ( $cm^2/s$ )	0.015

Tabela 1 - Propriedades térmicas e elétricas das amostras de *PbTe*.

Preparamos duas amostras com diferentes acabamentos na superfície traseira e mesmo acabamento na superfície frontal. Denominaremos essas amostras de *PbTe* – 1 e *PbTe* – 2. Suas características de superfície e espessuras estão listadas na tabela 2. Nessa tabela, a superfície dita polida foi mecanicamente polida com  $Al_2O_3$  de diferentes granulações (9, 5, e  $2 \mu m$ ) seguido de um ataque químico com uma solução de iodo-metanol. Na superfície denominada rugosa, o polimento foi feito apenas com  $Al_2O_3$  de  $9 \mu m$

amostra	espessura	sup.frontal	sup.traseira
<i>PbTe</i> – 1	$298 \mu m$	rugosa	rugosa
<i>PbTe</i> – 2	$320 \mu m$	rugosa	polida

Tabela 2 - Espessura e acabamento superficial das amostras de *PbTe*.

### Arseneto de Gálio

Usamos 4 amostras de *GaAs* tipo-n, que passaremos chamá-las de *GaAs* – 1, *GaAs* – 2, *GaAs* – 3 e *GaAs* – 4. Mostramos na tabela 3 a concentração de dopagem, espessura e acabamento dado em suas superfícies. Aqui, a superfície

denominada de rugosa ou polida tem a mesma conotação dada para o acabamento das amostras de *PbTe*. A superfície traseira da amostra *GaAs* – 1 era do tipo rugosa. Fizemos um filme de *Au* com uma espessura de 1000 Å nesta amostra e depois foi feito um tratamento térmico de 30 seg. a 700°C.

Todas as medidas foram feitas usando-se luz branca com filtro de calor, exceto as medidas feitas na amostra *GaAs* – 1, onde usamos um laser de  $Ar^+$  com uma potência de 180 mW.

## Células Solares

Usamos duas células solares de silício (com substrato de *Si* tipo-p, dopado com boro) com diferentes propriedades, sendo que uma das células possuía *BSF* (*back surface field*) em sua superfície traseira. O *BSF* foi produzido com implantação de boro. A superfície frontal tinha um filme anti-refletor de  $TiO_2$ .

## Silício

Utilizamos duas amostras de silício tipo-p, cuja concentração de impurezas aceitadoras era de  $N_A = 1,5 \times 10^{14} cm^{-3}$ . Denominaremos essas amostras de *Si* – 1 ( $l_s = 388 \mu m$ ) e *Si* – 2 ( $l_s = 386 \mu m$ ). A amostra *Si* – 1 tinha a superfície frontal polida e a superfície traseira rugosa. Na amostra *Si* – 2, ambas as superfícies eram rugosas. Os termos superfície polida e rugosa tem a mesma conotação dada para as amostras de *PbTe* e *GaAs*, sem o ataque químico. Listamos na tabela 4 suas características.

amostra	espessura ( $\mu m$ )	dopagem ( $cm^{-3}$ )	superfície	
			frontal	traseira
<i>GaAs</i> - 1	583	$5,2 \times 10^{17}$	rugosa	rugosa + Au
<i>GaAs</i> - 2	420	$10^{18}$	rugosa	rugosa
<i>GaAs</i> - 3	358	$10^{18}$	polida	rugosa
<i>GaAs</i> - 4	200	$10^{18}$	polida	polida

Tabela 3 - Espessura, concentração de portadores e acabamento dado nas superfícies das amostras de *GaAs*.

amostra	espessura ( $\mu m$ )	dopagem ( $cm^{-3}$ )	superfície	
			frontal	traseira
<i>Si</i> - 1	388	$1,5 \times 10^{14}$	polida	rugosa
<i>Si</i> - 2	386	$1,5 \times 10^{14}$	rugosa	rugosa

Tabela 4 - Espessura, concentração de portadores e acabamento dado nas superfícies das amostras de *Si*

## 4 – Montagem Experimental 2

Descreveremos aqui as montagens experimentais usadas nas medidas de difusividade e condutividade térmicas.

### Difusividade Térmica

Mostramos na figura 4 a montagem experimental usada na determinação da difusividade térmica pelo método dos dois feixes, descrito na referência [13].

O método consiste em medirmos a diferença de fase entre o sinal dianteiro e o sinal traseiro. Para isso, o feixe de luz após ser modulado é incidido em um divisor de feixe. Os dois feixes resultantes são refletidos por espelhos colocados de forma que um dos feixes tenha incidência frontal e o outro tenha incidência traseira. Mede-se então a diferença de fase entre o sinal dianteiro e o sinal traseiro em uma frequência de modulação. A diferença de fase é dada por [13].

$$\text{tg}(\Delta\phi = \phi_D - \phi_T) = \text{tgh}(l_s a_s) \text{tg}(l_s a_s) \quad (1)$$

onde  $l_s$  é a espessura da amostra e  $a_s = (\pi f/\alpha)^{1/2}$ . Assim, conhecido  $l_s$  e a frequência de modulação, podemos determinar a difusividade do material. Repeating esse procedimento em várias frequências, obtendo sempre uma boa reprodutibilidade.

O arranjo experimental necessário para fazermos essas medidas é o mesmo já citado na seção 2, acrescido de um divisor de feixe, dois espelhos e dois anteparos móveis que permitam bloquear a incidência da luz na amostra.

Usamos como fonte de luz um laser de  $Ar^+$  e como detector a célula fotoacústica de dois feixes, já descrita na seção 2.

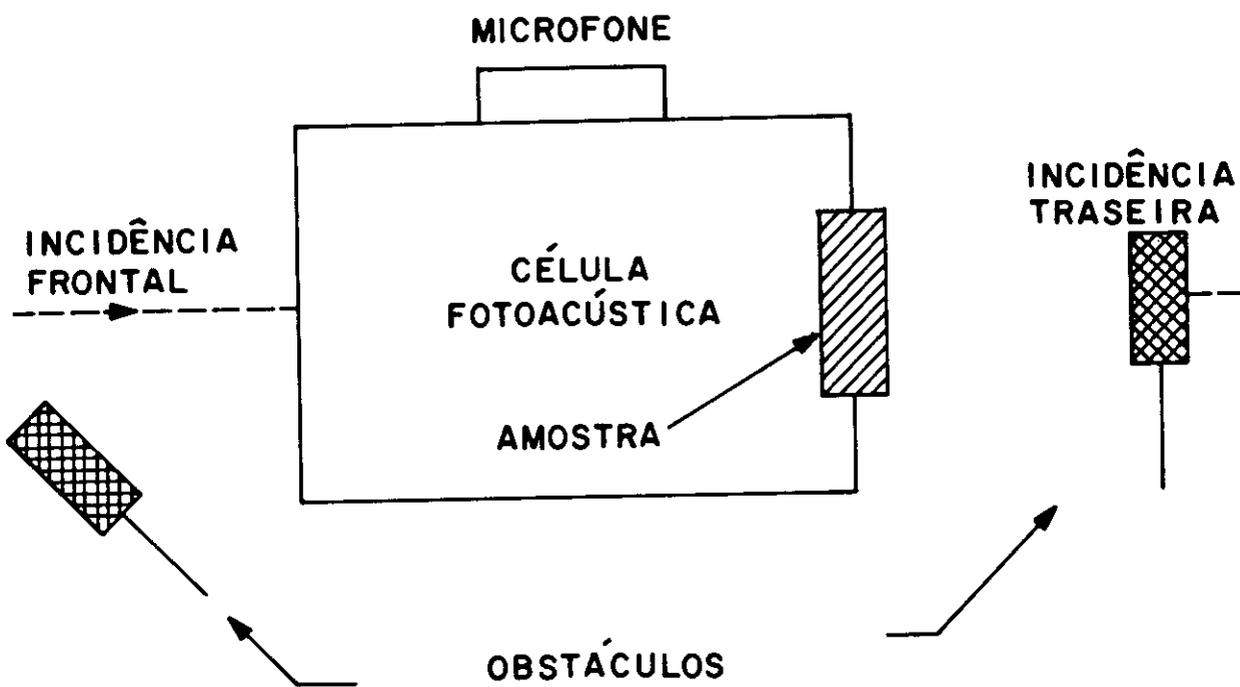


Figura 4 - Arranjo experimental usado em medidas de difusividade térmica pelo método dos dois feixes.

## Condutividade Térmica

Mostramos na figura 5 a montagem experimental utilizada na determinação da condutividade térmica.

A condutividade térmica foi medida usando-se o método de aumento de temperatura sob iluminação contínua [14].

Depois de fazermos um vácuo no sistema de  $10^{-3}$  Torr, incidimos luz continuamente na amostra através da janela óptica do Dewar. Sob essas condições, o principal mecanismo de perda de calor é feito por radiação. Medimos então o aumento de temperatura. Para tempos maiores que o tempo de difusão do calor  $\cong l_s/\alpha$ , temos que

$$\Delta T = \frac{\alpha \tau I_0}{l_s k} \left[ 1 - e^{-t/\tau} \right] \quad (2)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $\tau = l_s k / 2\alpha H$ ,  $H = 4\sigma T_0^3$ ,  $T_0$  é a temperatura ambiente e  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann.

O valor da condutividade foi encontrado através de ajuste da equação (2), usando-se o valor da difusividade determinada previamente pelo método dos dois feixes. Usamos a subrotina Curfit [15] para fazer os ajustes.

Como fonte de radiação usamos uma lâmpada de tungstênio de 250 W.

As medidas de aumento de temperatura foram feitas por um termopar (chromel-alumel) colocado atrás da amostra com pasta térmica. A voltagem foi medida com um multímetro digital (ECB, MDA 200).

O Dewar óptico foi confeccionado na oficina mecânica do IFGW, e o vácuo foi feito por uma bomba de vácuo mecânica convencional.

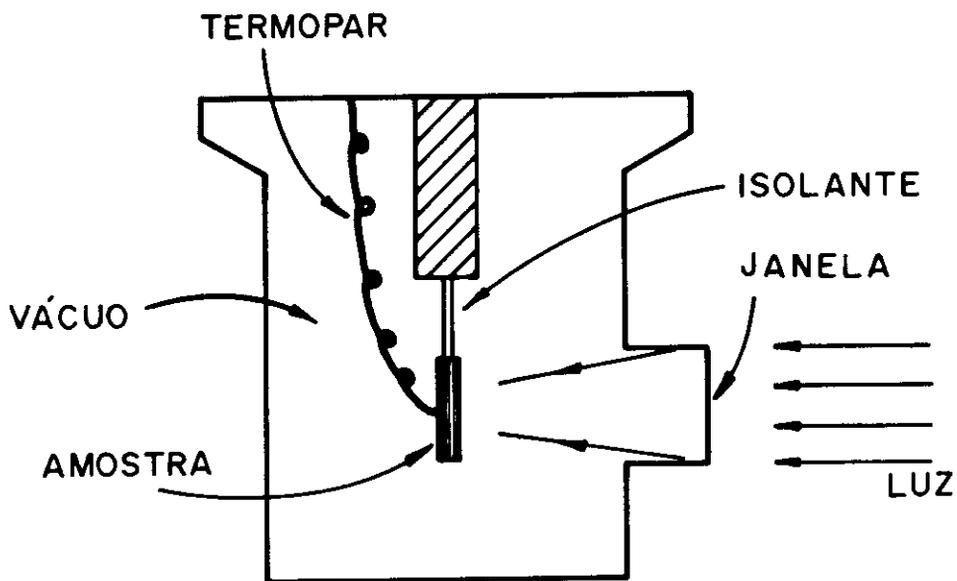


Figura 5 - Arranjo experimental usado em medidas de condutividade térmica pelo método de iluminação contínua.

A amostra foi presa por um suporte isolante feito de polietileno.

## 5 – Preparação das Amostras 2

Nossas amostras eram de silício tipo-p, com direção de crescimento (100) e concentração de dopagem  $N_A = 2,5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ . Todas as amostras tinham espessura de  $388 \mu\text{m}$  e a forma de um quadrado de  $14 \times 14 \text{mm}$ .

Foi feito implante iônico de  $Zn^+$  em quatro amostras, com doses de  $10^{13}$ ,  $10^{14}$ ,  $10^{15}$ , e  $10^{16}$  íons/ $\text{cm}^2$ , com energia de  $150 \text{KeV}$ .

Essa implantação iônica foi feita no Laboratório Nacional de Implantação Iônica, no Instituto de Física da UFRGS.

Para garantir boa absorção da luz e que as duas superfícies tivessem o mesmo coeficiente de transferência de calor, as amostras foram pintadas de preto com tinta spray (Colorgin 400), quando fizemos as medidas de condutividade térmica.

## Bibliografia do Capítulo 4

1. K. Wasa, K. Tsubouchi, e N. Mikoshiba, *Jap. J. Appl. Phys.*, **19**, L475, 1980.
2. N. Mikoshiba, H. Nakamura, e K. Tsubouchi, 1982 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (IEEE, 1982), pag. 580
3. N. Mikoshiba, H. Nakamura, e K. Tsubouchi, 1983 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (IEEE, 1983), pag. 685
4. A. Skumanich, D. Fournier, A. C. Boccara, e N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 402, 1985
5. D. Founier, A. C. Boccara, A. Skumanich, e N. M. Amer, *J. Appl. Phys.*, **59**, 787, 1986
6. J. Pelzl, D. Fournier, e A. C. Boccara, (Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Spring-Verlag, Berlim), ed. H. Hess e J. Pelzl, pag. 241
7. H. Dersch, e N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 292, 1985
8. H. Yamamoto, I. Suemune, e M. Yamanishi, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2621, 1986
9. I. Suemune, N. Uesugi, Y. Kan, e M. Yamanishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**, L159, 1987
10. N. Mikoshiba, H. Nakamura, e K. Tsubouchi, 1985 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (IEEE, 1985), pag. 436
11. N. Mikoshiba, Y. Akutsu, H. Nakamura, H. Tsubouch, e M. Kosokawa, 1986 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (IEEE, 1986), pag. 481

12. N. Mikoshiba, K. Tsubouchi, Y. Akutsu, T. Futatsuya, T. Kitano, H. Watanabe, T. Mizutani, e J. Matssui, 1988 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (IEEE, 1988), pag.
13. O. Pessoa, C. L. Cesar, N. A. Patel, e H. Vargas, J. Appl. Phys. 59, 1316, 1986.
14. I. Hatta, Rev. Sci. Instrum., 50, 292, 1979.
15. P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

## Capítulo 5

# Propriedades Ópticas, Térmicas e de Transporte de Semicondutores-Resultados Experimentais e Discussões

### 1 – Introdução

Neste capítulo apresentaremos resultados experimentais e discussões obtidos em amostras de *PbTe*, *GaAs*, células solares e *Si*. Analisando o comportamento do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz, identificaremos tanto o modelo de geração quanto o termo de fonte predominante em cada intervalo de frequência. A seguir, usaremos as equações apresentadas no capítulo 3 para determinarmos, através de ajuste, parâmetros que caracterizam propriedades ópticas, térmicas e de transporte dos materiais semicondutores acima citados.

### 2 – A Dependência da Intensidade e da Fase do Sinal Fotoacústico com a Frequência de Modulação da Luz

Antes de apresentarmos os resultados experimentais, faremos um breve resumo sobre a dependência da intensidade e da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz, quando usamos a configuração de transmissão.

1. Na configuração de transmissão, a expansão térmica não gera sinal fotoacústico.
2. Nossas amostras são opacas. Isto elimina a geração de sinal por incidência de luz na membrana do microfone em medidas com célula aberta.
3. O modelo de *RG* preve uma dependência da intensidade do sinal com a

frequência do tipo  $f^{1,5}$ , para amostras termicamente finas, e  $\exp[-a(f)^{1/2}]/f$  para amostras termicamente grossas. A fase é sempre decrescente. Isso pode ser visto pela equação (10) do capítulo 1.

4. No efeito termoelástico, a intensidade do sinal independe da frequência de modulação da luz, e a fase tende para  $\pi$ , no regime termicamente fino, conforme equação (37) do capítulo 1. Para amostras termicamente grossas, em alta frequência de modulação ( $x \gg 1$ ), a intensidade do sinal tem uma dependência  $f^{-1,0}$ , e a fase decresce monotonicamente. Isso pode ser visto pelas equações (38) e (39) do capítulo 1.
5. De acordo com o capítulo 3, quando os efeitos de recombinação no volume e na superfície são incluídos no modelo de *RG*, teremos para amostras termicamente grossas que:
  - i) a intensidade do sinal tem uma dependência com a frequência  $\exp[-a(f)^{1/2}]/f$  (equação (10) do capítulo 3), se a difusão térmica for o mecanismo predominante;
  - ii) para  $\omega\tau \ll 1$ 
    - a) a recombinação banda-banda tem uma dependência  $f^{-1,5}$  (equação (11) do capítulo 3);
    - b) quando a recombinação na superfície é dominante, temos uma dependência da intensidade do sinal com a frequência dada por  $f^{-1,0}$ ;
    - c) quando os mecanismos a) e b) estão presentes, a intensidade do sinal passa de  $f^{-1,5}$  para  $f^{-1,0}$  quando aumentamos a frequência. Inicialmente a fase cai, tem um mínimo e depois aumenta. O ponto onde ocorre esse mínimo é onde o sinal muda de  $f^{-1,5}$  para  $f^{-1,0}$ , conforme equação (15) do capítulo 3.

### 3 – Resultados Experimentais e Discussões

Apresentaremos aqui, resultados e discussões das medidas feitas em amostras de *PbTe*, *GaAs*, células solares e *Si*, preparadas conforme descrição feita no capítulo anterior.

#### Telureto de Chumbo

Mostramos nas figuras 1 e 2 a intensidade do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz, para as amostras *PbTe*-1 e *PbTe*-2. No intervalo de frequência no qual fizemos essas medidas, nossas amostras eram termicamente grossas. Aqui, os pontos representam as medidas experimentais, e as curvas, ajustes feitos ou por uma lei de potência  $f^{-\nu}$ , ou da forma exponencial  $\exp[-a(f)^{1/2}]$ . Na tabela 1 mostramos o resultado dos melhores ajustes encontrados. Dessas medidas vemos que a intensidade do sinal tem primeiro um comportamento exponencial e depois passa a ter uma dependência funcional com a frequência na forma de uma lei de potência  $f^{-\nu}$ , com  $\nu$  indo de 1,5 para 1,0 quando aumentamos a frequência. Interpretamos isso dizendo que os mecanismos de difusão, recombinação no volume e na superfície se sucedem na geração do sinal fotoacústico, cada um tendo predominância em um intervalo de frequência bem definido.

Do valor de  $a$  encontrado pelo ajuste exponencial [ $a = l_s(\pi/\alpha)^{1/2}$ ], podemos tirar a difusividade térmica. Isso nos dá 0,016 e 0,014  $\text{cm}^2/\text{s}$  para as amostras de *PbTe* - 1 e *PbTe* - 2, respectivamente. Há uma boa concordância com o valor da literatura, que é de 0,015  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

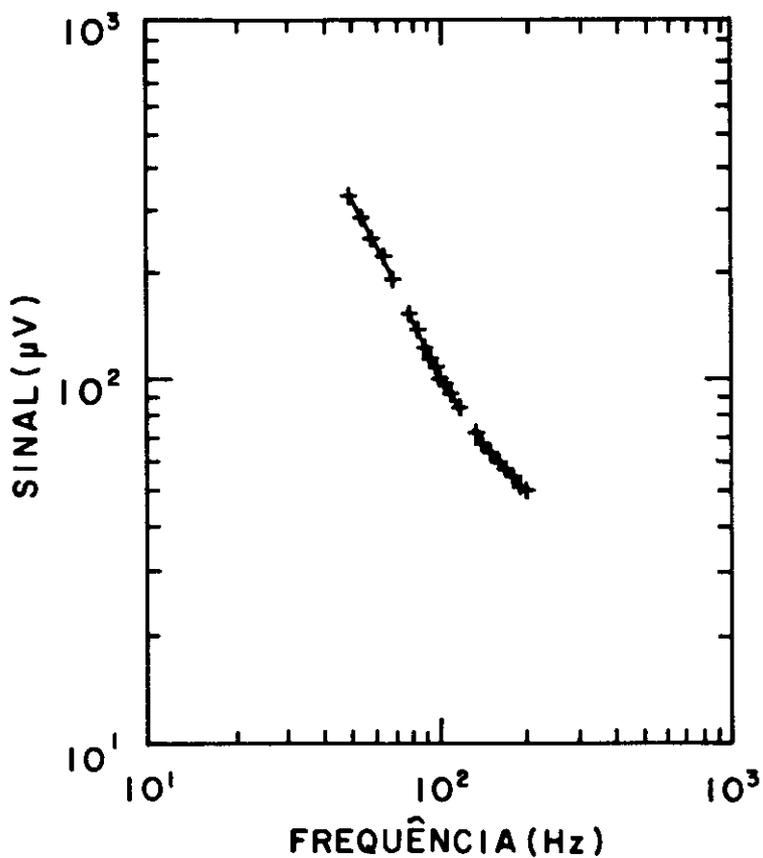


Figura 1 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra  $PbTe - 1$ . Os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes feitos ou por  $exp[-a(f)^{1/2}]$  ou por  $f^{-\nu}$ .

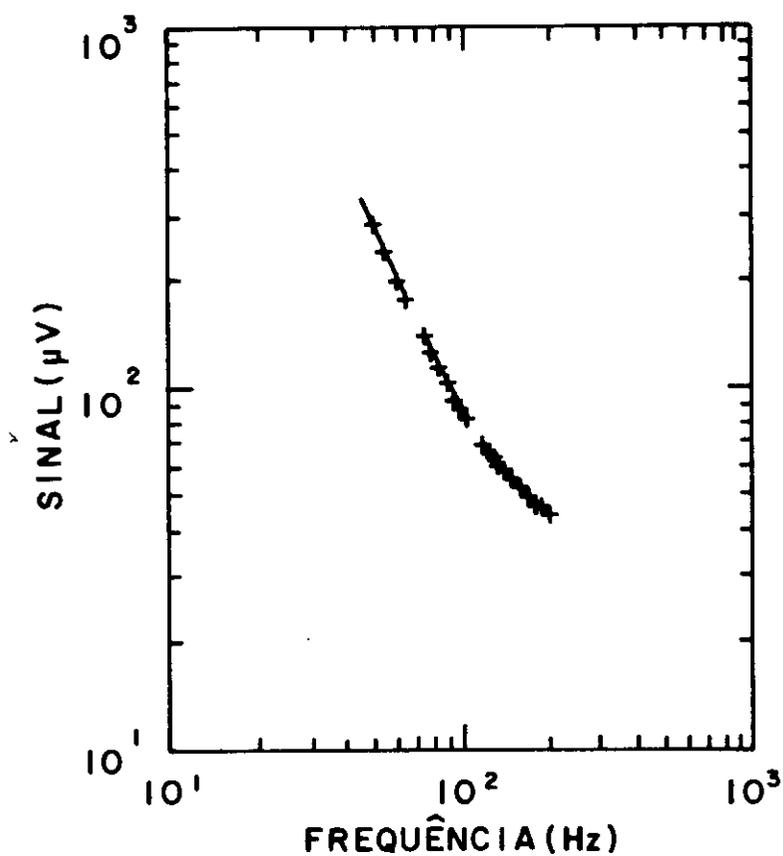


Figura 2 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *PbTe* - 2. Os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes feitos ou por  $\exp[-a(f)^{1/2}]$  ou por  $f^{-\nu}$ .

<i>PbTe</i> - 1			
	função		
	$e^{-a(f)^{1/2}}$	$f^{-\nu}$	
intervalo de frequência ( <i>Hz</i> )	50 - 70	80 - 120	135 - 200
valor do parâmetro ajustado.	$a = 0,415$	$\nu = 1.55$	$\nu = 0,92$

<i>PbTe</i> - 2			
	função		
	$e^{-a(f)^{1/2}}$	$f^{-\nu}$	
intervalo de frequência ( <i>Hz</i> )	50 - 70	70 - 105	120 - 200
valor do parâmetro ajustado.	$a = 0,48$	$\nu = 1.6$	$\nu = 0,89$

Tabela 1 - Ajuste do Sinal Fotoacústico para as amostras de *PbTe*.

Nas figuras 3 e 4 temos a dependência da fase com a frequência de modulação da luz, para as amostras  $PbTe - 1$  e  $PbTe - 2$ , respectivamente. Os pontos são as medidas experimentais, e as curvas, os ajustes feitos através da equação da fase (equação (15) do capítulo 3), tendo como parâmetros ajustáveis  $\tau$  e  $v$ , cujos valores encontrados estão mostrados na tabela 2. Os valores de  $\tau$  encontrados são os mesmos ( $\tau = 0,38 \mu s$ ). Como o tempo de recombinação é uma propriedade de volume, esperávamos que esse não fosse afetado pelas modificações feitas nas superfícies.

amostra	tempo de recom. ( $\mu s$ )	veloc. de recomb. ( $cm/s$ )
$PbTe - 1$	0.38	3600
$PbTe - 2$	0.38	2781

Tabela 2 - Resultado dos ajustes da fase do sinal fotoacústico para as amostras  $PbTe$ .

A velocidade de recombinação na superfície para a amostra  $PbTe - 1$  foi de  $3600 \text{ cm/s}$ , maior 29% que o encontrado para a amostra de  $PbTe - 2$ ,  $v = 2781 \text{ cm/s}$ . Isso se deve ao fato de que a amostra  $PbTe - 1$  tem a superfície traseira rugosa, enquanto  $PbTe - 2$  tem essa mesma superfície polida.

#### Arseneto de Gálio

Mostramos nas figuras 5, 6, 7 e 8, a intensidade do sinal em função da frequência de modulação da luz, para as amostras  $GaAs - 1$ ,  $GaAs - 2$ ,  $GaAs - 3$

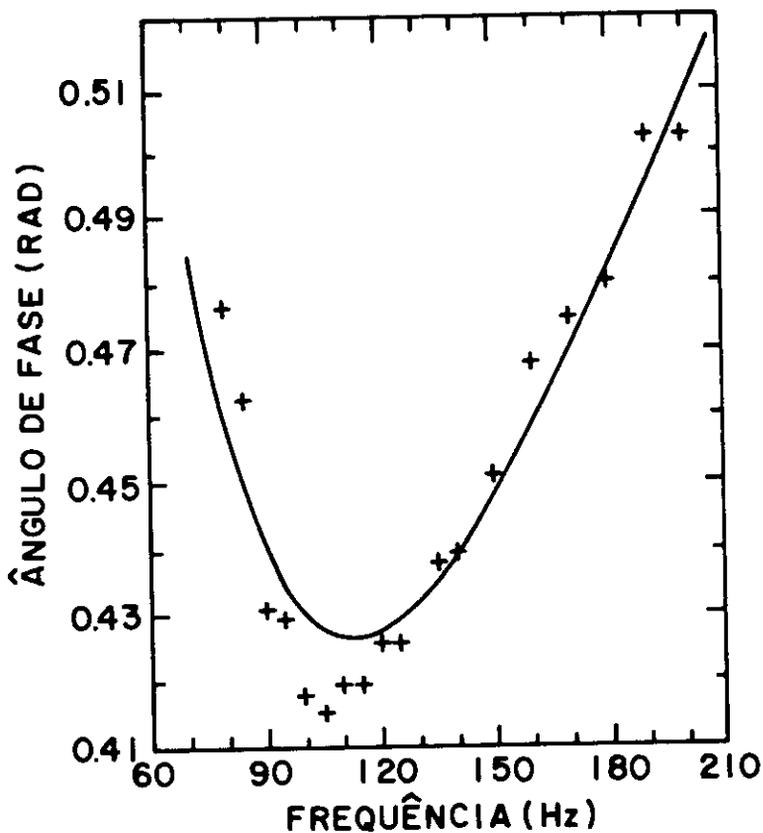


Figura 3 - Ângulo de fase do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *PbTe* - 1. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela equação (15) do capítulo 3, tendo como parâmetros ajustáveis  $\tau$  e  $\nu$ .

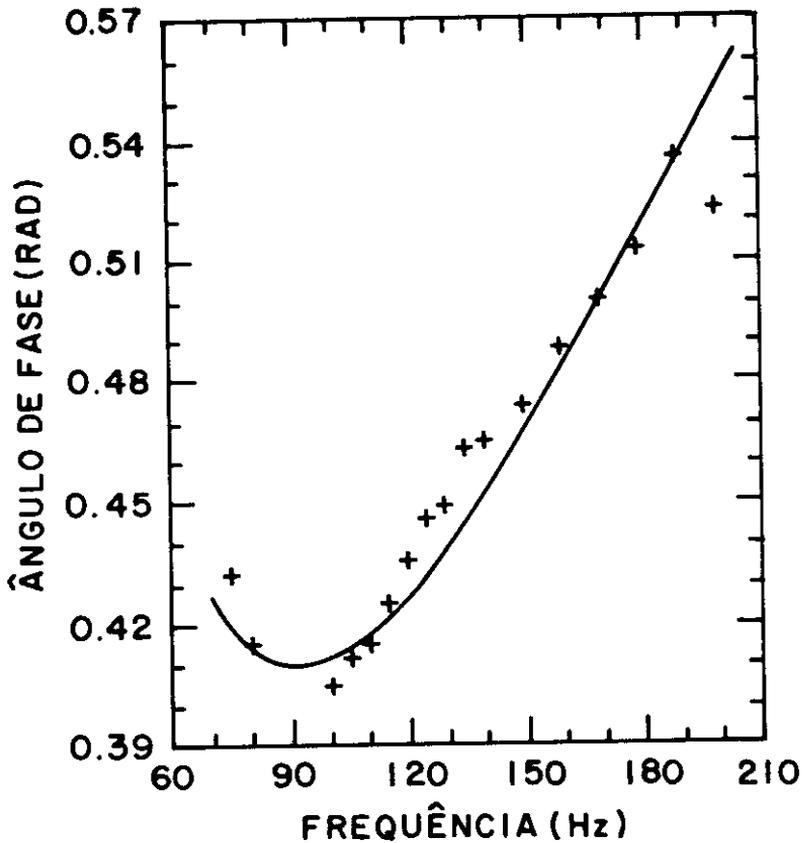


Figura 4 - Ângulo de fase do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *PbTe* - 2. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela equação (15) do capítulo 3, tendo como parâmetros ajustáveis  $\tau$  e  $\nu$ .

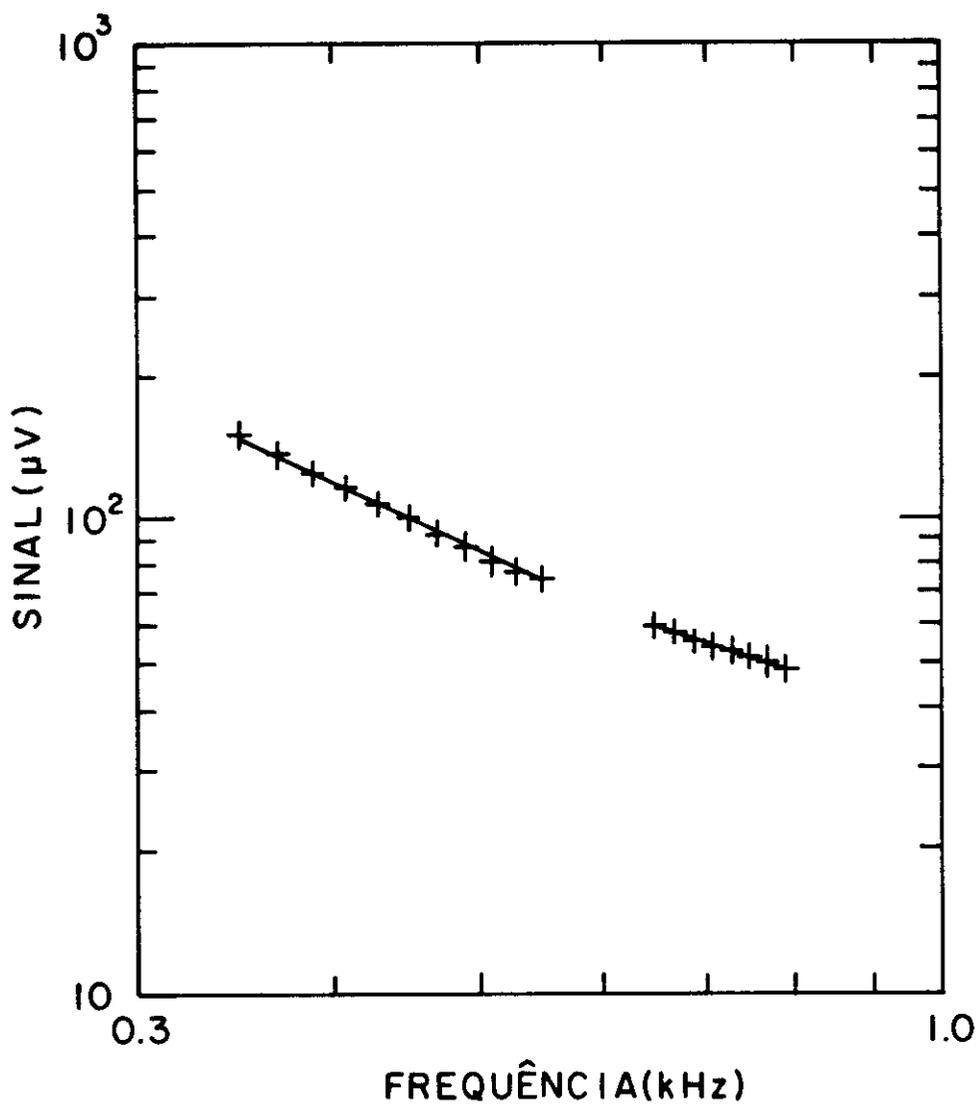


Figura 5 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *GaAs* - 1. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela função  $f^{-\nu}$ .

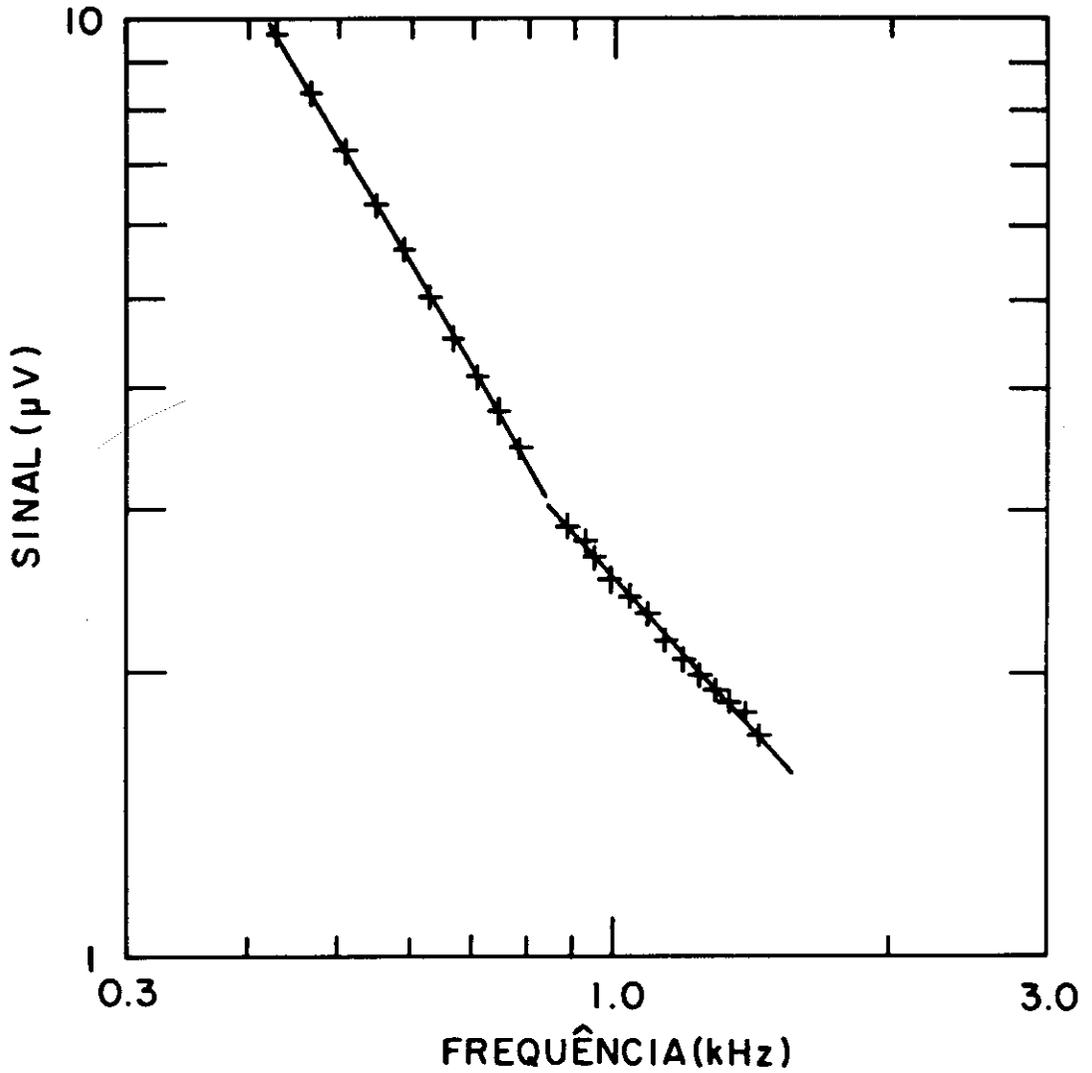


Figura 6 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *GaAs* - 2. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela função  $f^{-\nu}$ .

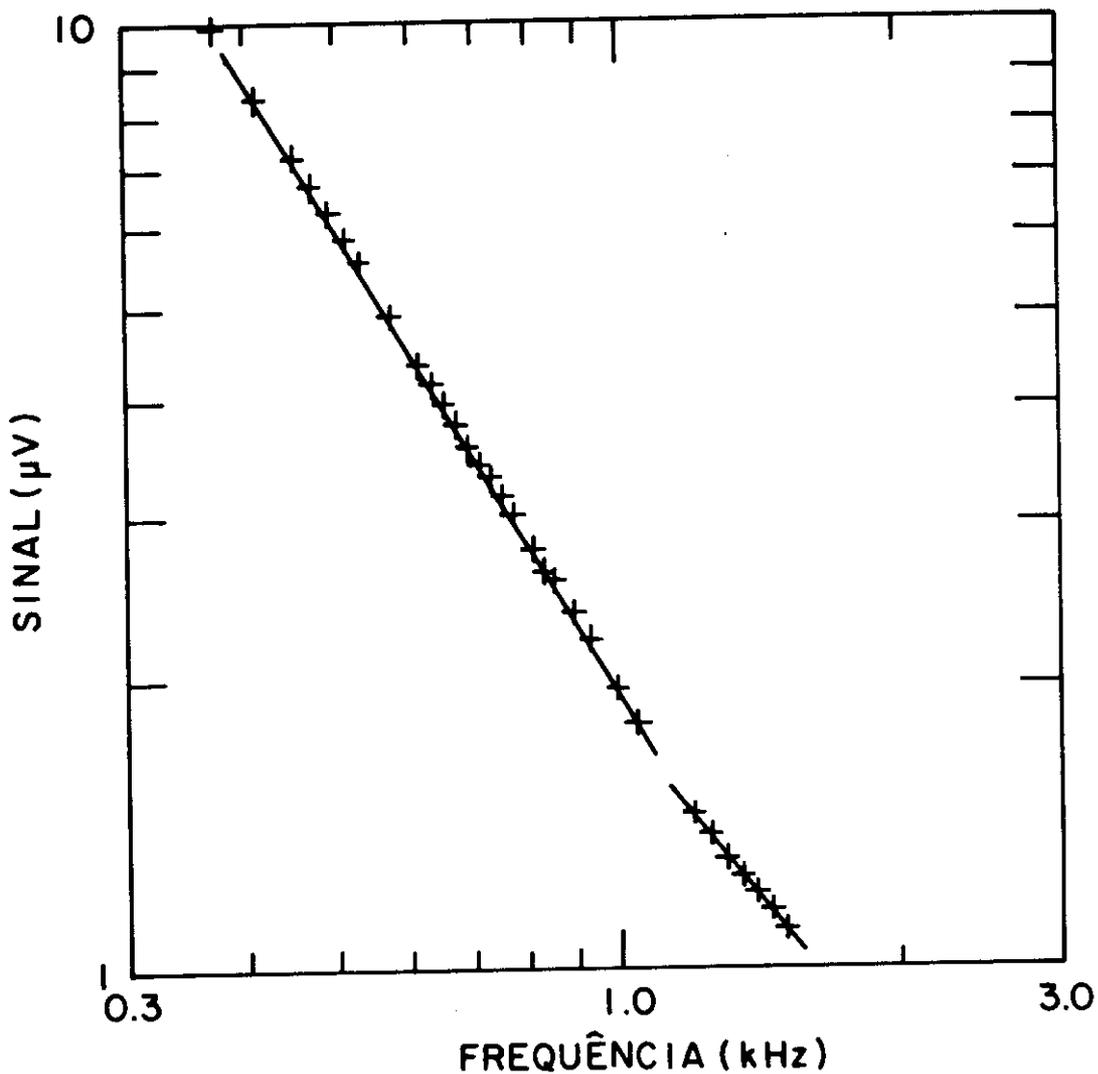


Figura 7 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *GaAs* - 3. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela função  $f^{-\nu}$ .

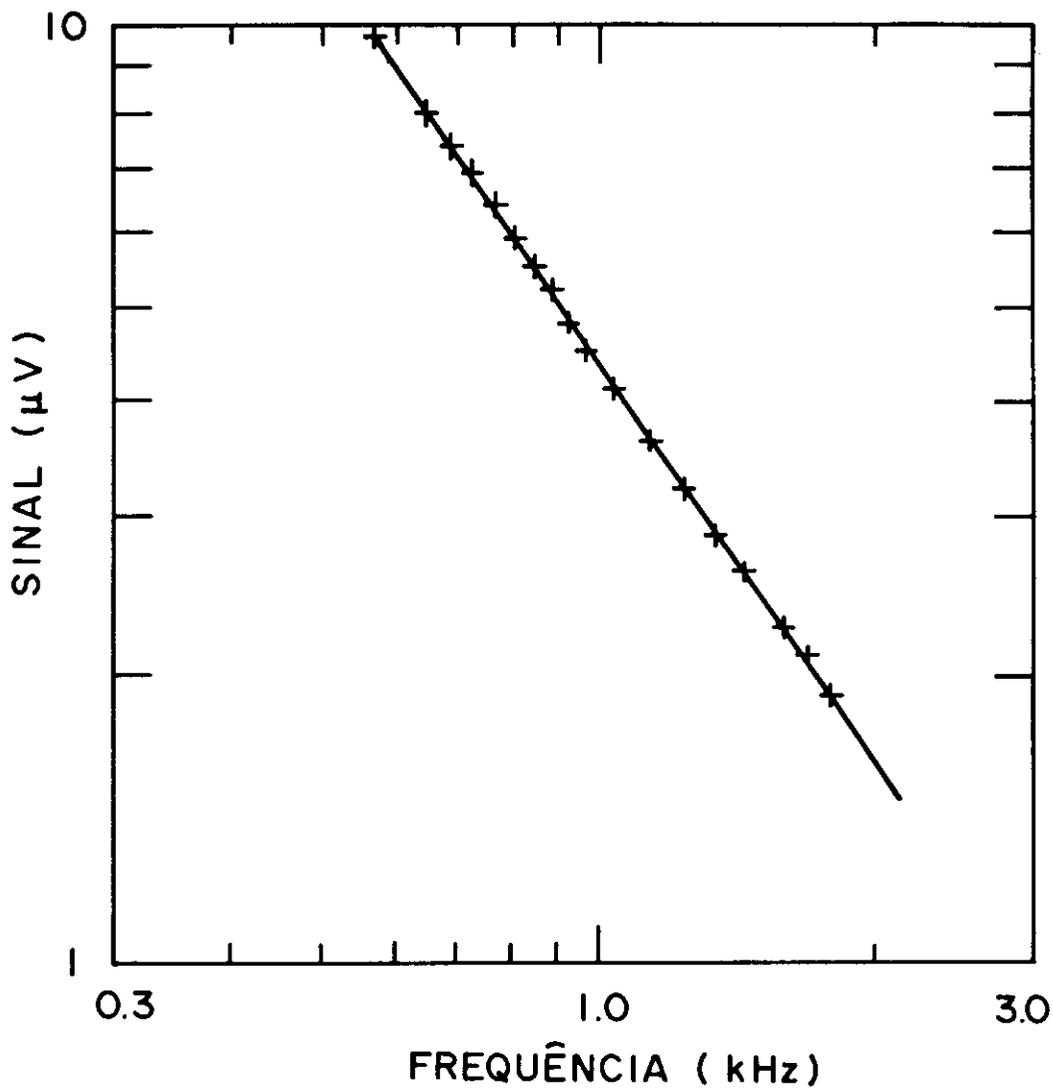


Figura 8 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *GaAs* - 4. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela função  $f^{-\nu}$ .

e *GaAs* – 4, respectivamente. No intervalo de frequência que fizemos essas medidas todas as amostras eram termicamente grossas. Nessas figuras, os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes por uma lei de potência  $f^{-\nu}$ . Na tabela 3 mostramos o resultado desses ajustes. Observando essas curvas, notamos que:

amostra	interv. de frequência (Hz)	param. ajustado ( $\nu$ )
GaAs-1	350 - 550	1,5
	650 - 800	1,0
GaAs-2	350 - 800	1,7
	900 - 1500	1,1
GaAs-3	350 - 1150	1,6
	1200 - 1500	1,2
GaAs-4	580 - 1900	1,6

Tabela 3 - Ajuste por uma lei de potência  $f^{-\nu}$ , para as amostras de *GaAs*.

1. o comportamento exponencial apresentado nas amostras de *PbTe* não está presente, isto é, não temos geração de sinal fotoacústico por difusão térmica;
2. as amostras *GaAs* – 1, *GaAs* – 2 e *GaAs* – 3, apresentam mecanismos de geração do sinal por recombinação no volume e na superfície. Cada um tendo predominância em um intervalo de frequência;
3. o sinal fotoacústico da amostra *GaAs* – 4 é devido apenas a recombinação no volume.

Vejamos agora o comportamento do ângulo de fase com a frequência de modulação. Como era esperado, a fase das amostras de *GaAs* – 1, *GaAs* – 2 e *GaAs* – 3, apresentam um mínimo quando o sinal muda a dependência de  $f^{-1,5}$  para  $f^{-1,0}$ . A amostra *GaAs* – 4 não apresenta esse mínimo, uma vez que a intensidade do sinal tem apenas a dependência da forma  $f^{-1,5}$ . Isso é devido ao fato de que a superfície dessa amostra é polida, possuindo assim uma velocidade de recombinação muito baixa. Nas figuras 9 e 10 vemos as medidas (pontos) e as curvas ajustadas (linhas cheias) da dependência do ângulo de fase (equação (15) do capítulo 3) com a frequência para as amostras *GaAs* – 1 e *GaAs* – 2. Mostramos na tabela 4 os valores ajustados pela equação (15) do capítulo 3 tendo como parâmetros ajustáveis  $D, v, \tau$  e  $\alpha$ , para as amostras de *GaAs* – 1, *GaAs* – 2 e *GaAs* – 3. Nesta tabela vemos que:

1. os valores da difusividade térmica e do tempo de recombinação são aproximadamente iguais para todas as amostras, como era esperado, uma vez que esses parâmetros são propriedades do volume;
2. a velocidade de recombinação para as amostras *GaAs* – 2 e *GaAs* – 3 são aproximadamente iguais, e, para a amostra *GaAs* – 1, esse valor é um pouco maior. Esse comportamento se deve a igualdade no acabamento dado nas superfícies traseiras das amostras *GaAs* – 2 e *GaAs* – 3, e o efeito de aumento no número de centros de recombinação causado pelo filme de Au [13] depositado na superfície traseira da amostra *GaAs* – 1.
3. o coeficiente de difusão das amostras *GaAs* – 2 e *GaAs* – 3 é o coeficiente de difusão dos portadores minoritários, enquanto, para a amostra *GaAs* – 1, esse valor é da ordem do coeficiente de difusão ambipolar.

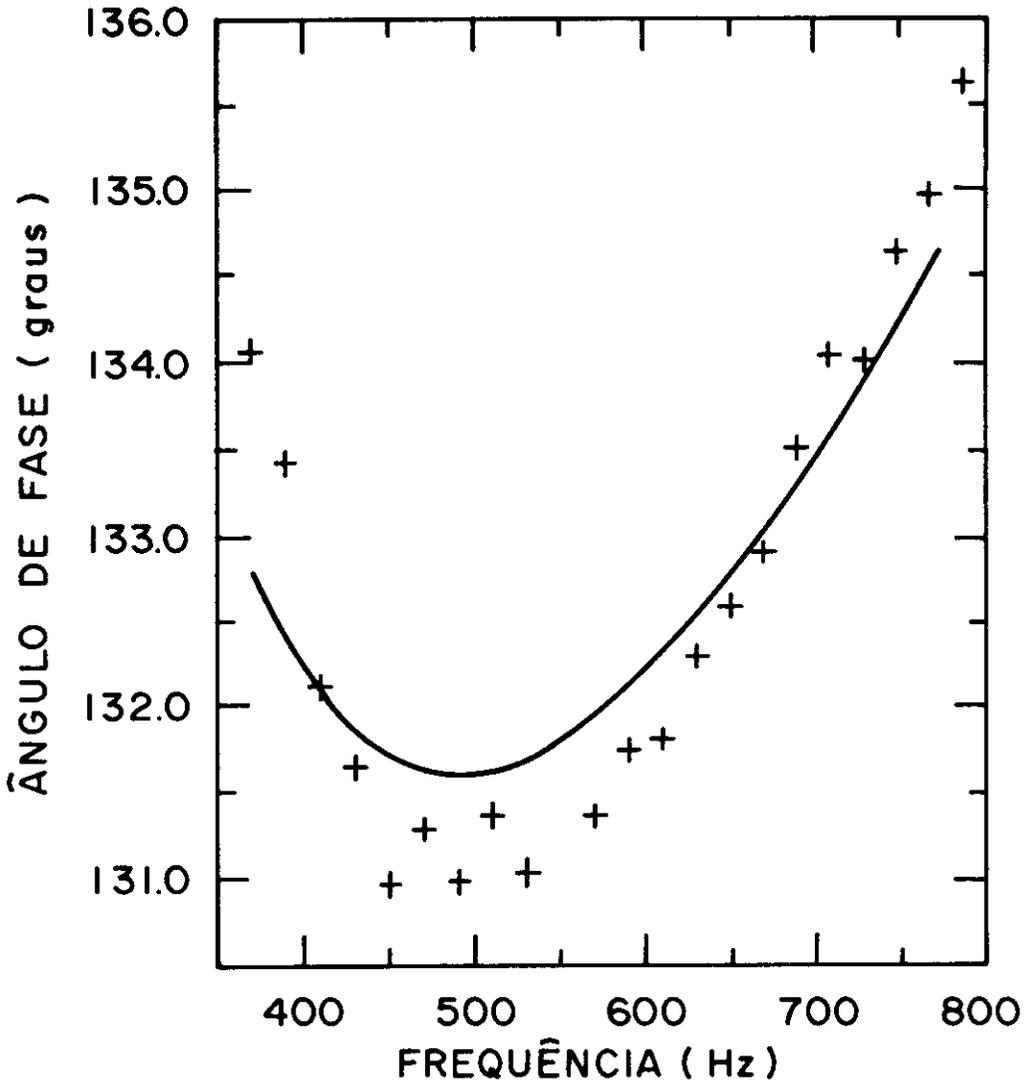


Figura 9 - Ângulo de fase do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra GaAs-1. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela equação (15) do capítulo 3, tendo como parâmetros ajustáveis  $\tau$ ,  $v$ ,  $D$  e  $\alpha$ .

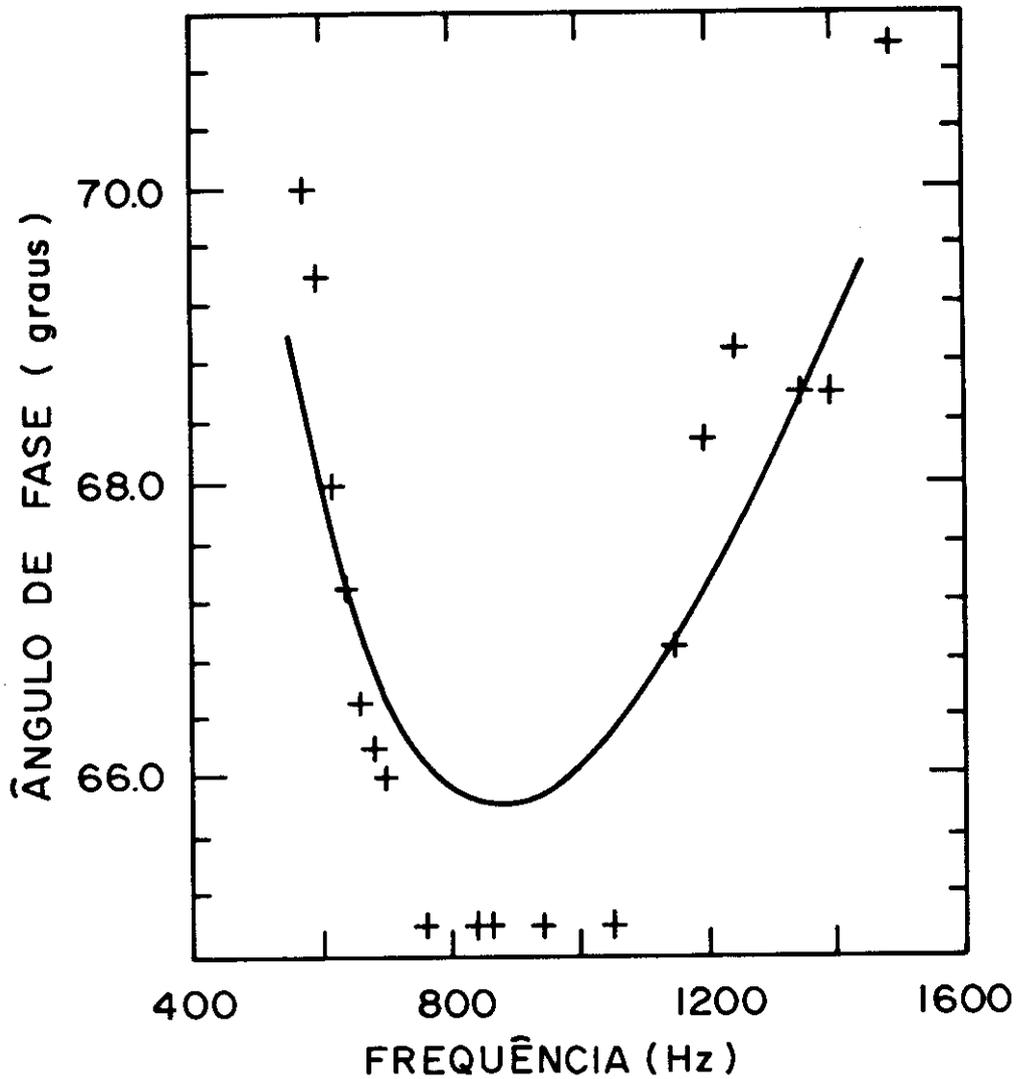


Figura 10 - Ângulo de fase do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra GaAs-1. Os pontos representam as medidas experimentais. A curva, o ajuste feito pela equação (15) do capítulo 3, tendo como parâmetros ajustáveis  $\tau$ ,  $\nu$ ,  $D$  e  $\alpha$ .

amostra	GaAs-1	GaAs-2	GaAs-3
coeficiente de difusão ( $cm^2/s$ )	9,10	5.71	4,23
difusividade térmica ( $cm^2/s$ )	0,38	0.39	0,42
velocidade recombinação na superfície ( $cm/s$ )	580,7	489,1	436,3
tempo de recombinação ( $\mu s$ )	6,05	5.72	5,48

Tabela 4 - Resultados dos ajustes feitos através da equação da fase (equação (15) do capítulo 3) para as amostras de *GaAs* - 1, *GaAs* - 2 e *GaAs* - 3, tendo como parâmetro ajustáveis  $D$ ,  $\alpha$ ,  $v$  e  $\tau$

Para uma amostra de *GaAs* tipo-n com uma concentração de dopagem de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , temos que a mobilidade dos portadores minoritários (buracos)  $\mu_p = 170 \text{ cm}^2/Vs$  [1]. Usando a relação Einstein (equação (8)' do capítulo 2), encontramos  $D_p = 4,4 \text{ cm}^2$ , que está em bom acordo com os valores encontrados em nossos ajustes para as amostras *GaAs* - 2 e *GaAs* - 3. Esperávamos que isso acontecesse, pois nessas medidas usamos baixa taxa de injeção.

Para uma amostra de *GaAs* tipo-n com uma concentração de dopagem de  $5,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a mobilidade dos eletrons é  $\mu_n = 3500 \text{ cm}^2/Vs$  e dos buracos  $\mu_p = 200 \text{ cm}^2/Vs$  [1]. Usando a relação de Einstein (equação (8) e (8)' do capítulo 2), e a equação (23) do capítulo 2, encontramos que o coeficiente da difusão ambipolar é  $D_a = 9,8 \text{ cm}^2/s$  que está em bom acordo com os valores encontrados em nossos ajustes para as amostra *GaAs* - 1. Isso é perfeitamente justificável, pois nessas medidas foram feitas usando-se um laser de  $Ar^+$  com uma potência de  $180 \text{ mW}$ . Como foi citado no capítulo 2, quando temos alta taxa de injeção devemos considerar o transporte tanto dos portadores minoritários (buracos) quanto dos portadores majoritários (eletrons), isto é, devemos usar o coeficiente de difusão ambipolar.

## Células Solares

Mostramos nas figuras 11 e 12 o resultado de nossas medidas feitas em células solares de *Si* com e sem *BSF*, respectivamente. A tabela 5 mostra o comportamento da intensidade do sinal com a frequência de modulação da luz. Na região onde a amostra era termicamente fina, temos um comportamento da intensidade do sinal do tipo  $f^{-1,5}$ . Quando a amostra torna-se termicamente grossa, o sinal tem uma dependência  $\exp[-a(f)^{1/2}]/f$ . Do valor de  $a$  dado pelo ajuste, encontramos a difusividade térmica. Para as amostras com e sem *BSF*, a difusividade

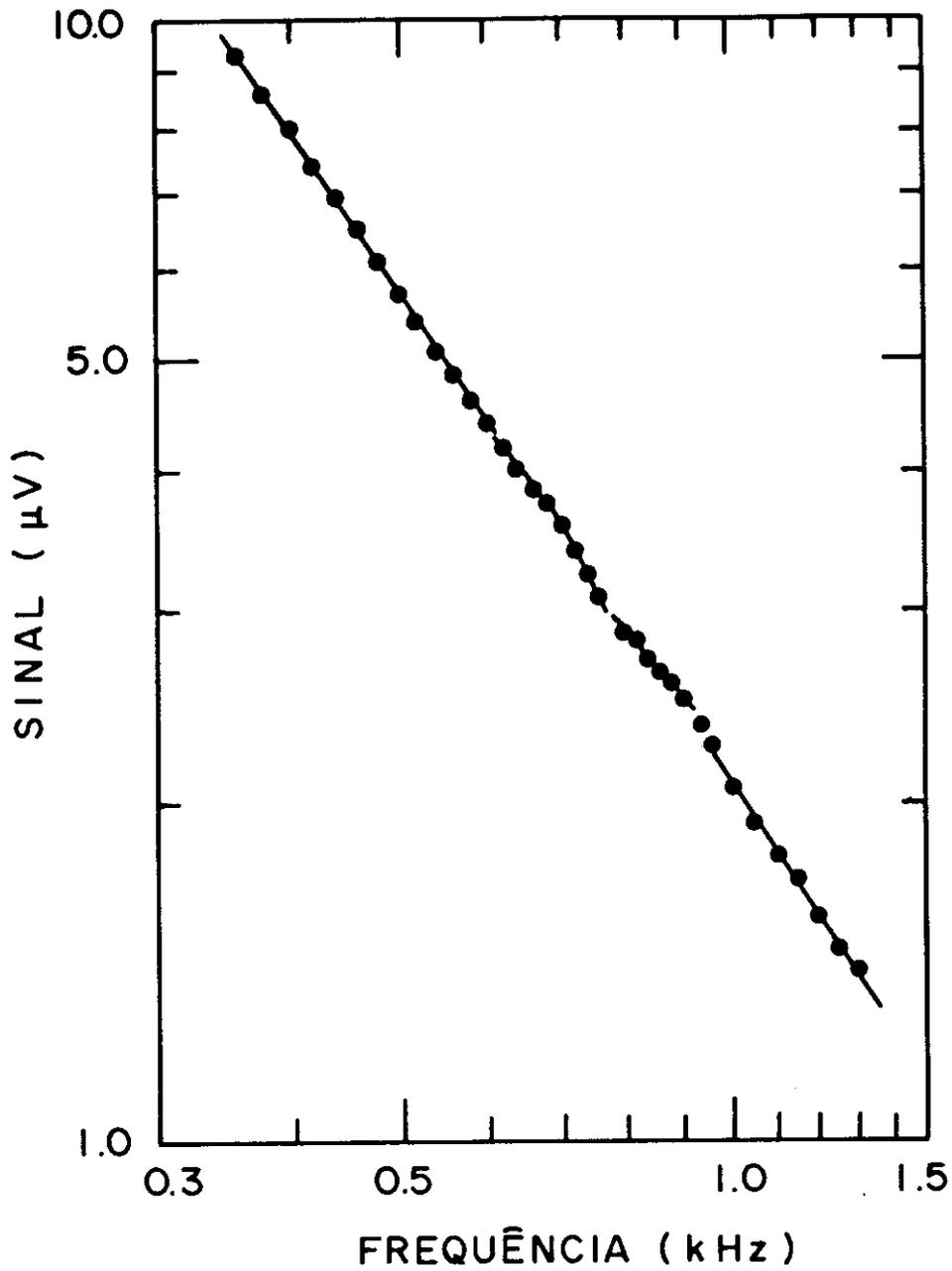


Figura 11 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a célula solar sem *BSF*. Os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes feitos pelas funções  $\exp[-a(f)^{1/2}]/f$  ou  $f^{-\nu}$ .

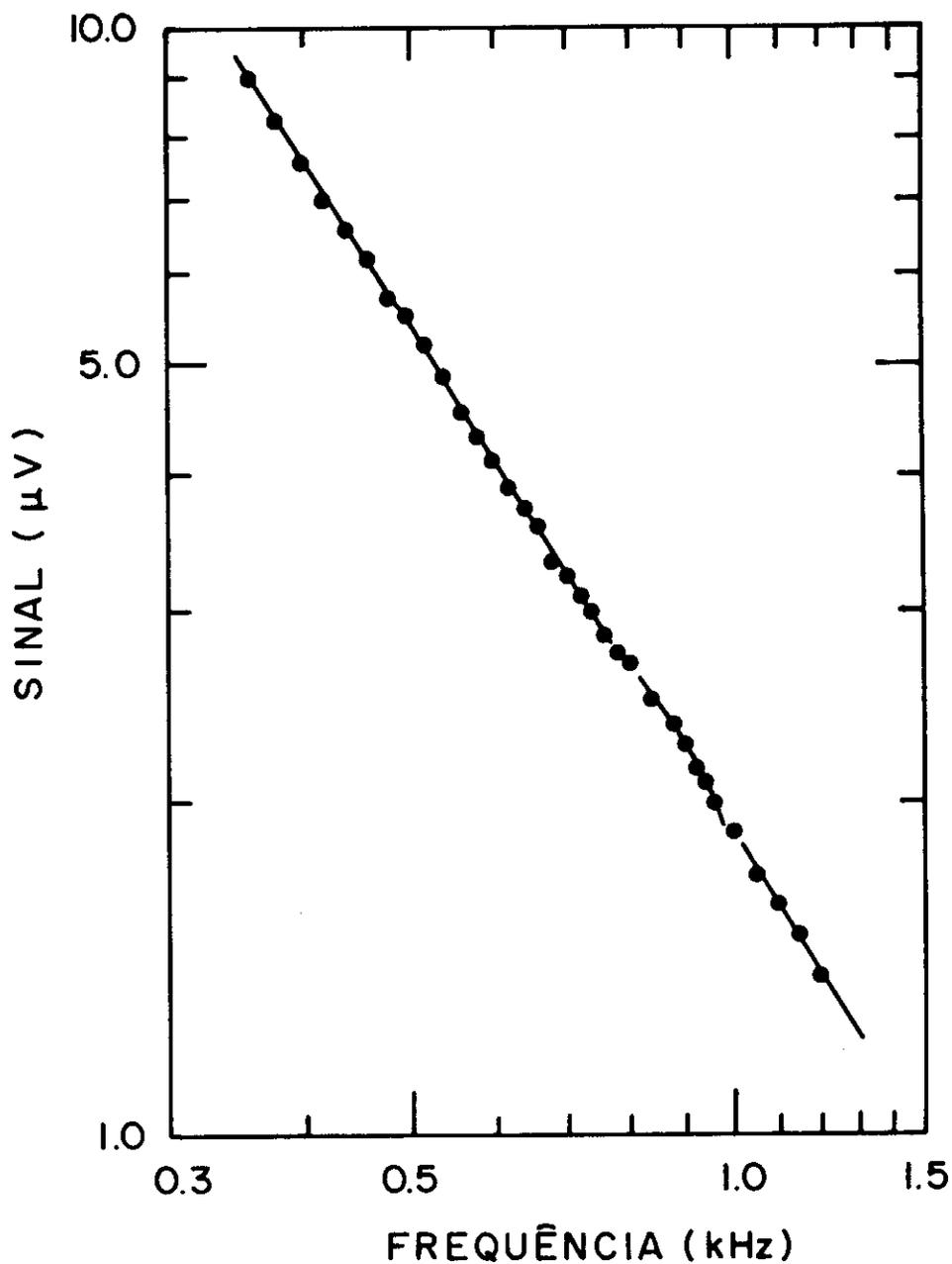


Figura 12 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a célula solar com *BSF*. Os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes feitos pelas funções  $\exp[-a(f)^{1/2}]/f$  ou  $f^{-\nu}$ .

Células Solares			
tipo	espessura ( $\mu m$ )	frequência (Hz)	ajuste
sem <i>BSF</i>	240	360-580	$f^{-1,5}$
		640-760	$exp[-a(f)^{1/2}]/f$
		800-920	$f^{-1,0}$
		1000-1400	$f^{-1,5}$
com <i>BSF</i>	235	360-700	$f^{-1,5}$
		800-1000	$exp[-a(f)^{1/2}]/f$
		1000-1200	$f^{-1,5}$

Tabela 5 - Comportamento da intensidade do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz, para as células solares

encontrada foi de 1,03 e 0,96  $cm^2/s$ , respectivamente, que está em bom acordo com o valor encontrado na literatura [1]. A diferença do comportamento da intensidade do sinal nessas duas amostras aparecem com o aumento da frequência. Para a amostra com *BSF*, o comportamento com  $f^{-1,0}$  está presente, enquanto na célula sem *BSF* não há essa dependência. Depois, ambas as amostras têm um sinal que varia com  $f^{-1,5}$

O comportamento da intensidade do sinal em baixa frequência, isto é, na região onde o sinal é do tipo  $f^{-1,5}$  e  $exp[-a(f)^{1/2}]/f$ , é explicado pelo modelo de *RG*, quando apenas o termo de difusão é considerado, conforme equação (10) do capítulo 1. O aparecimento na célula com *BSF* da dependência com  $f^{-1,0}$  é devido ao efeito de superfície, uma vez que a ausência do *BSF* faz com que esse efeito desapareça. Em alta frequência, a recombinação banda-banda domina o processo de geração do sinal.

## Silício

Mostramos nas figuras 13 e 14 a dependência da intensidade do sinal fotoacústico com a frequência de modulação de luz em nossas amostras de silício. Observamos uma dependência do tipo  $f^{-\nu}$ , que, com o aumento da frequência, tende a deslocar o valor de  $\nu$  de 1,5 para valores mais altos. A fase decai monotonicamente com a frequência. Sendo um semicondutor de gap indireto, utilizaremos a equação (20) do capítulo 3 para analisar o comportamento desse sinal.

Os pontos das figuras 13 e 14 são as medidas experimentais. As curvas, o resultado dos ajustes feitos pela equação (20) do capítulo 3, tendo como parâmetros ajustáveis os termos  $a$  e  $b$ , dados pelas equações (21) e (22) do capítulo 3.

Para  $Si - 1$ , como a superfície frontal é polida e a superfície traseira é rugosa,  $v_0 \ll v$ . Podemos aproximar o parâmetro  $a$  por  $a \cong Dv$ . Usando agora o valor de  $D$ , obtido pelo ajuste do parâmetro  $b$ , encontramos o valor da velocidade de recombinação na superfície ( $v$ ). Para a amostra  $Si - 2$ , temos  $v = v_0$ . Assim, da equação (21) do capítulo 3, teremos que

$$v = -\frac{D}{l_s} + \frac{1}{l_s} \left[ D^2 + l_s a \right]^{1/2} \quad (1)$$

Determinando  $D$  pelo valor ajustado de  $b$ , podemos encontrar o valor da velocidade de recombinação ( $v$ ).

Na tabela 6 mostramos os resultados encontrados em nossos ajustes. Observa-se nesta tabela que as velocidades de recombinação para as duas amostras são iguais. Isso era esperado, uma vez que as superfícies traseira das duas amostras são iguais.

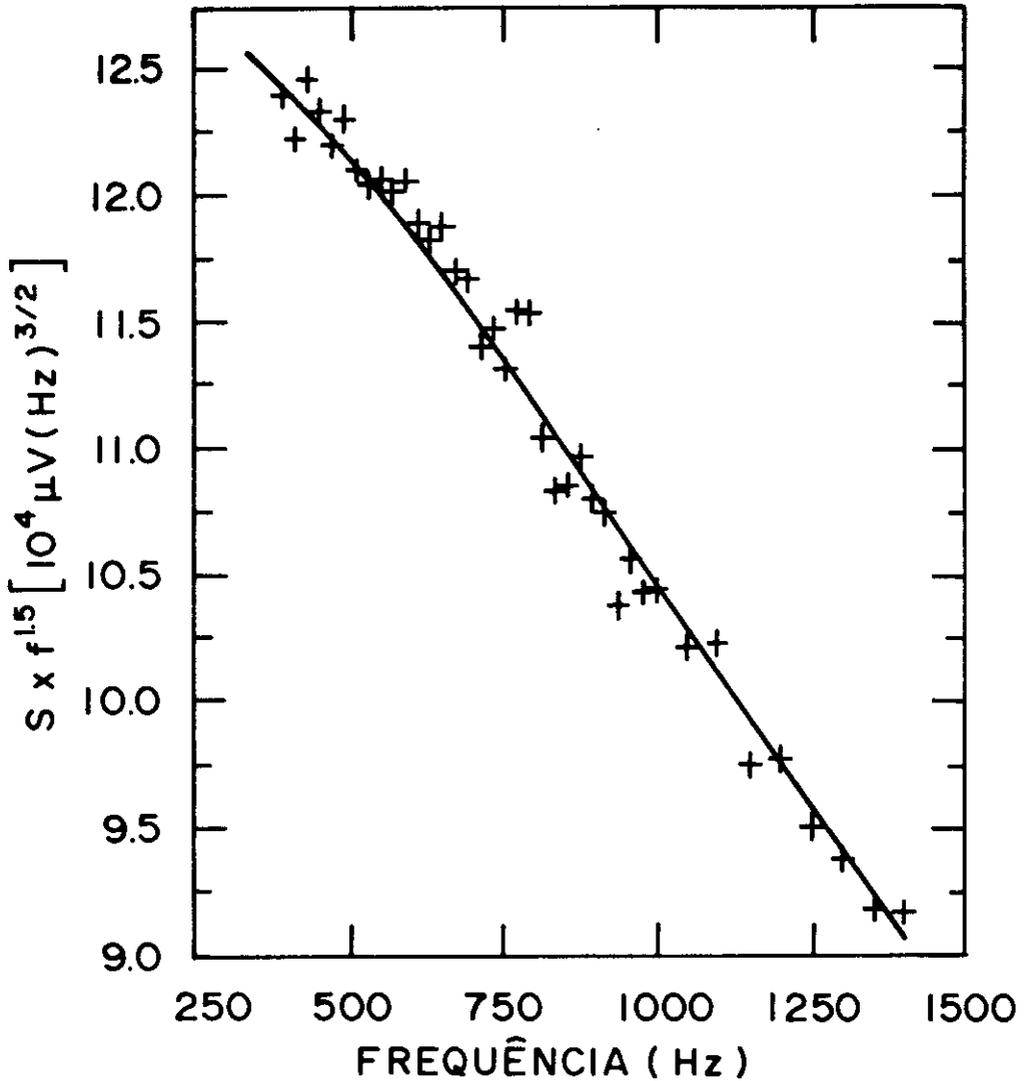


Figura 13 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra  $Si - 1$ . Os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes feitos pela equação (20) do capítulo 3, tendo como parâmetros de ajuste  $a$  e  $b$ .

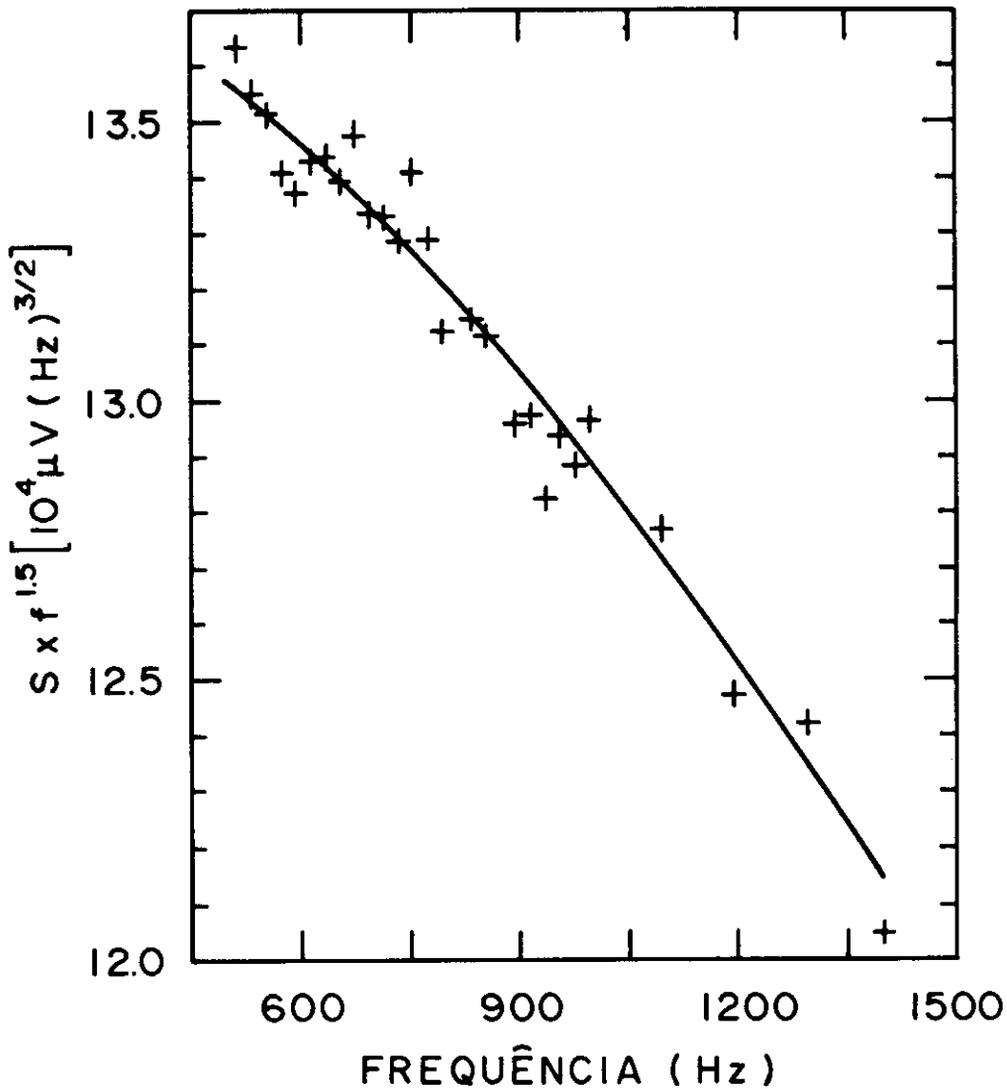


Figura 14 - Intensidade do Sinal Fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra *Si - 2* Os pontos representam as medidas experimentais. As curvas, os ajustes feitos pela equação (20) do capítulo 3, tendo como parâmetros de ajuste *a* e *b*.

amostra	coeficiente de difusão ( $cm^2/s$ )	velocidade de recombinação na superfície ( $cm/s$ )
<i>Si</i> - 1	18,3	334,6
<i>Si</i> - 2	34,1	331,5

Tabela 6 - Resultado dos ajustes para as amostras de *Si*

O coeficiente de difusão para a amostra *Si* - 1 é o coeficiente de difusão dos portadores minoritários (eletrons), enquanto o valor de  $D$  encontrado para a amostra *Si* - 2 é o coeficiente de difusão ambipolar. Isso é compatível com o fato de que a injeção na amostra com superfície polida é grande, enquanto que em superfícies rugosas a injeção é pequena. Podemos verificar se isso é verdade, calculando a mobilidade de cada um dos portadores, usando a fórmula empírica [2]

$$\mu_n = 65 + \frac{1265}{1 + \left[ \frac{N}{8,5} \times 10^{-16} \right]^{0,72}} \quad (2)$$

$$\mu_p = 47,7 + \frac{447,3}{1 + \left[ \frac{N}{6,3} \times 10^{-16} \right]^{0,76}} \quad (3)$$

Usando a concentração de impurezas de *Si*,  $N_D = 1,5 \times 10^{14} cm^{-3}$ , encontramos  $\mu_n = 1316,96$  e  $\mu_p = 409,5 cm^2/Vs$ , que dá o valor do coeficiente dos portadores minoritários  $D_n = 34,1 cm^2/s$  e para o coeficiente de difusão ambipolar  $D_a = 18,5 cm^2/s$ . Esses valores estão em bom acordo com os obtidos com nossos ajustes, como pode ser visto na tabela 6.

## **Bibliografia do Capítulo 5**

1. S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, segunda edição, Wiley, New York, 1981
2. M. A. Green, *Solar Cells*, Prentice Hall, New Jersey, 1982

## Capítulo 6

# Amorfização de Silício por Implantação Iônica Resultados Experimentais e Discussões

### 1 – Introdução

Neste capítulo faremos o uso da espectroscopia fotoacústica como técnica de monitoramento da transição cristalino-amorfo em amostras de silício com implante iônico de  $Zn^+$ .

Os primeiros estudos sobre cristalinidade de amostras semicondutoras por Espectroscopia Fotoacústica foram feitos por McClelland e Kniseley [1], e McClelland e Kniseley [2]. Efeitos de implantação iônica tem sido estudado por McFarlane e Hess [3], Zammit, Marinelli, Scudieri e Martellucci [4], Zammit, Marinelli, Pizzoferrato, Scudieri e Martellucci [5] com detecção por microfone, e por Smith, Rosecwaig, e Willenborg [6], Smith, Taylor, e Schuur [7], Smith, Powell e Woodhouse [8], Guidotti e Van Driel [9], e Opsal, Taylor, Smith e Rosencwaig [10] através da refletância óptica modulada induzida por laser.

### 2 – Resultados e Discussões

Medimos a difusividade térmica das amostras de silício, nas quais fizemos implante iônico de  $Zn^+$ , através da técnica dos dois feixes [11]. Mostramos na figura 1 os valores encontrados para a difusividade térmica de nossas amostras em função da concentração de íons implantados. Observamos nessa figura que a difusividade térmica para a amostra com mais baixa dose de implantação ( $10^{13}$  íons/ $cm^2$ ) é  $0.87 \text{ cm}^2/s$ , cujo valor está em bom acordo com a difusividade térmica

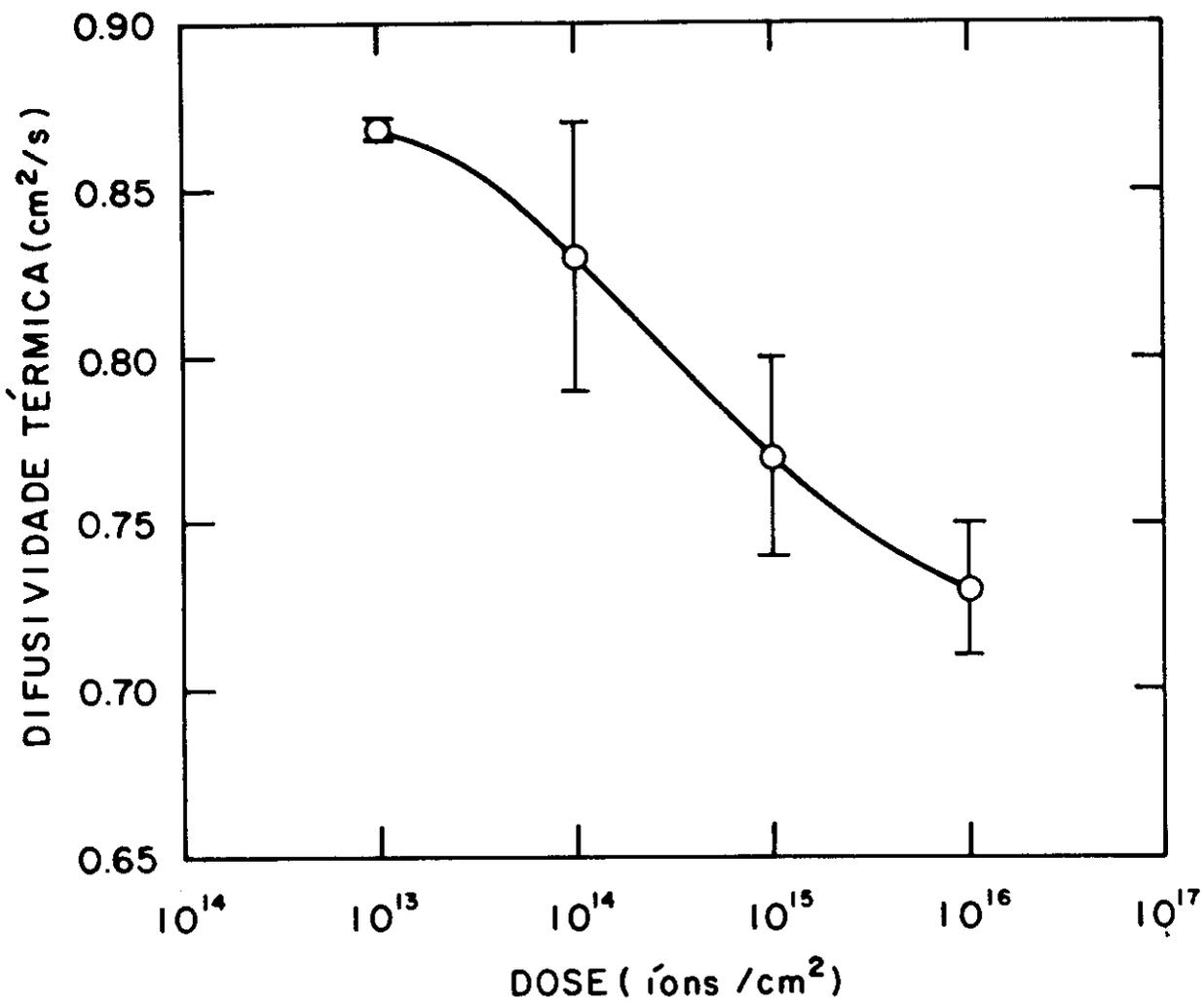


Figura 1 - Difusividade térmica em função da dose de implantação iônica de Zn<sup>+</sup> em amostras de silício.

de silício sem implante [12].

Com o aumento da concentração da dose de íons implantados, vemos que há um decréscimo na difusividade térmica. Para a amostra com  $10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup> o valor da difusividade térmica é 16% menor que o encontrado para a amostra com implante de  $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Na figura 2 mostramos os valores encontrados para a condutividade térmica em função do aumento da concentração de íons implantados, medidos pela técnica de aumento de temperatura sob iluminação contínua, conforme descrição feita no capítulo 4. Observamos que o valor da condutividade térmica para a amostra com menor dose de íons implantados ( $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>) concorda com o valor encontrado na literatura para silício sem implante [12]. Com o aumento da dose de implantação, a condutividade térmica diminui. Para a amostra com mais alta concentração de íons implantados ( $10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>) seu valor é 24% menor que o encontrado para a amostra com  $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> ( $1,47 \pm 0,03W/cm.K$ ).

Atribuimos o decréscimo da difusividade e condutividade térmicas ao aumento do grau de desordem causado pela implantação. Denomina-se de dose crítica  $\phi_c$  a quantidade de íons implantados que caracteriza a transição cristalino-amorfo do material.  $\phi_c$  depende da temperatura de implantação, energia do feixe, massa do íon e dose. Se a quantidade de íons implantados for superior a 10% dos íons da rede, o material é considerado amorfo [13]. Quando a dose de implante é pequena, cria-se uma camada com aglomerados de materiais amorfos e cristalinos. Com o aumento da dose implantada, a amorfização aumenta até o valor crítico  $\phi_c$ . A partir daí não ocorre mais nenhuma mudança estrutural, aumentando apenas a espessura da camada amorfa.

Mostramos na figura 3 como varia a dose crítica em função do número atômico  $Z$  do íon implantado a temperatura ambiente com uma energia de 150 KeV. Observa-se que a dose crítica para o  $Zn^+$  é da ordem de  $3,5 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Observando as figuras 1 e 2, vemos uma tendência a saturação no valor da difusividade e condutividade térmicas em torno de  $4 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Comparando o valor da dose crítica de Zn<sup>+</sup> com o valor onde há uma tendência de saturação da condutividade e difusividade térmicas, podemos atribuir a dose de  $4 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> como a concentração crítica de implantação de Zn<sup>+</sup> em silício. Assim, a fotoacústica não apenas pode monitorar a transição cristalino-amorfo em amostras semicondutoras, mas determinar que tipo de íon foi implantado.

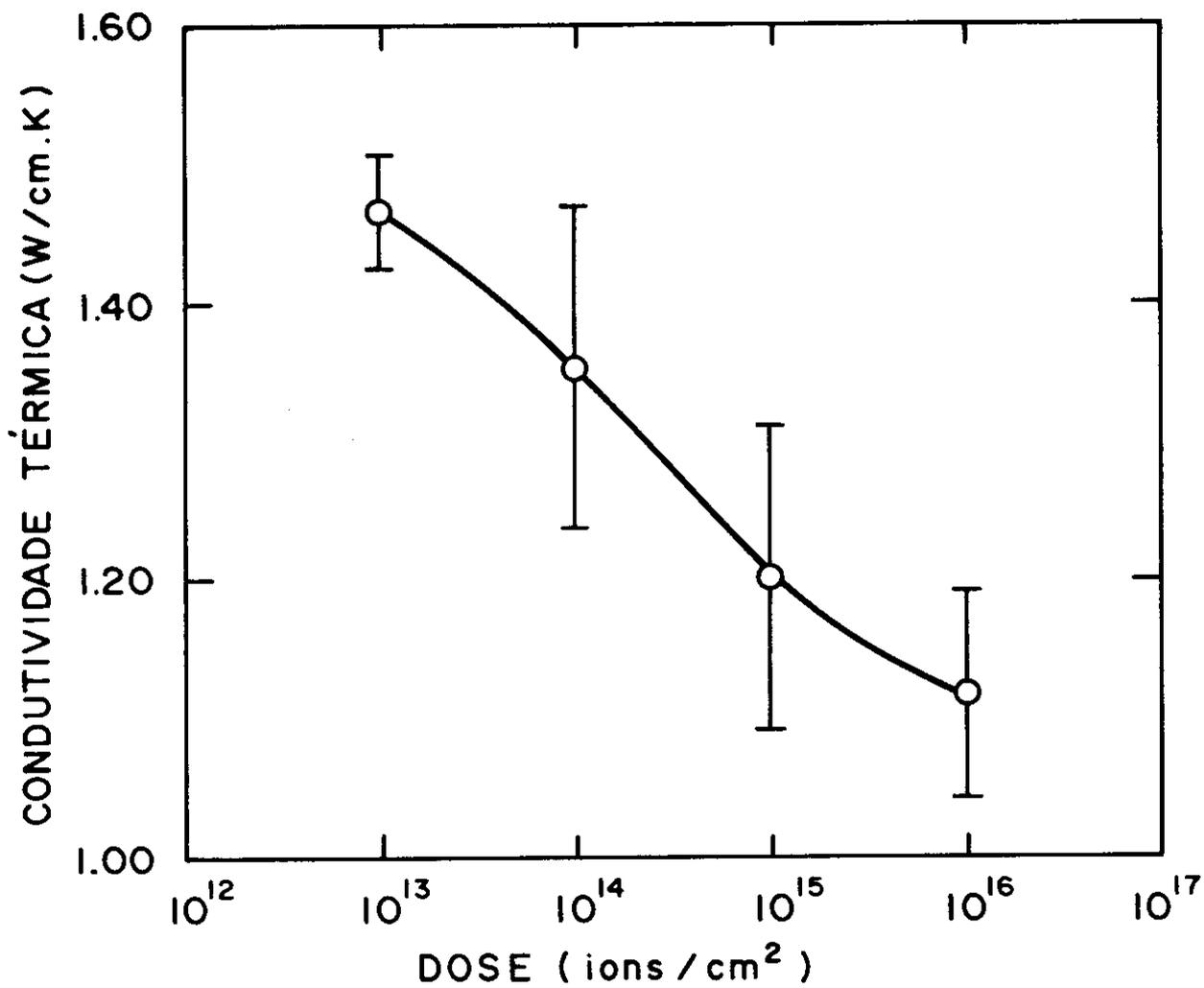


Figura - 2 Condutividade térmica em função da dose de implantação iônica de  $Zn^+$  em amostras de silício.

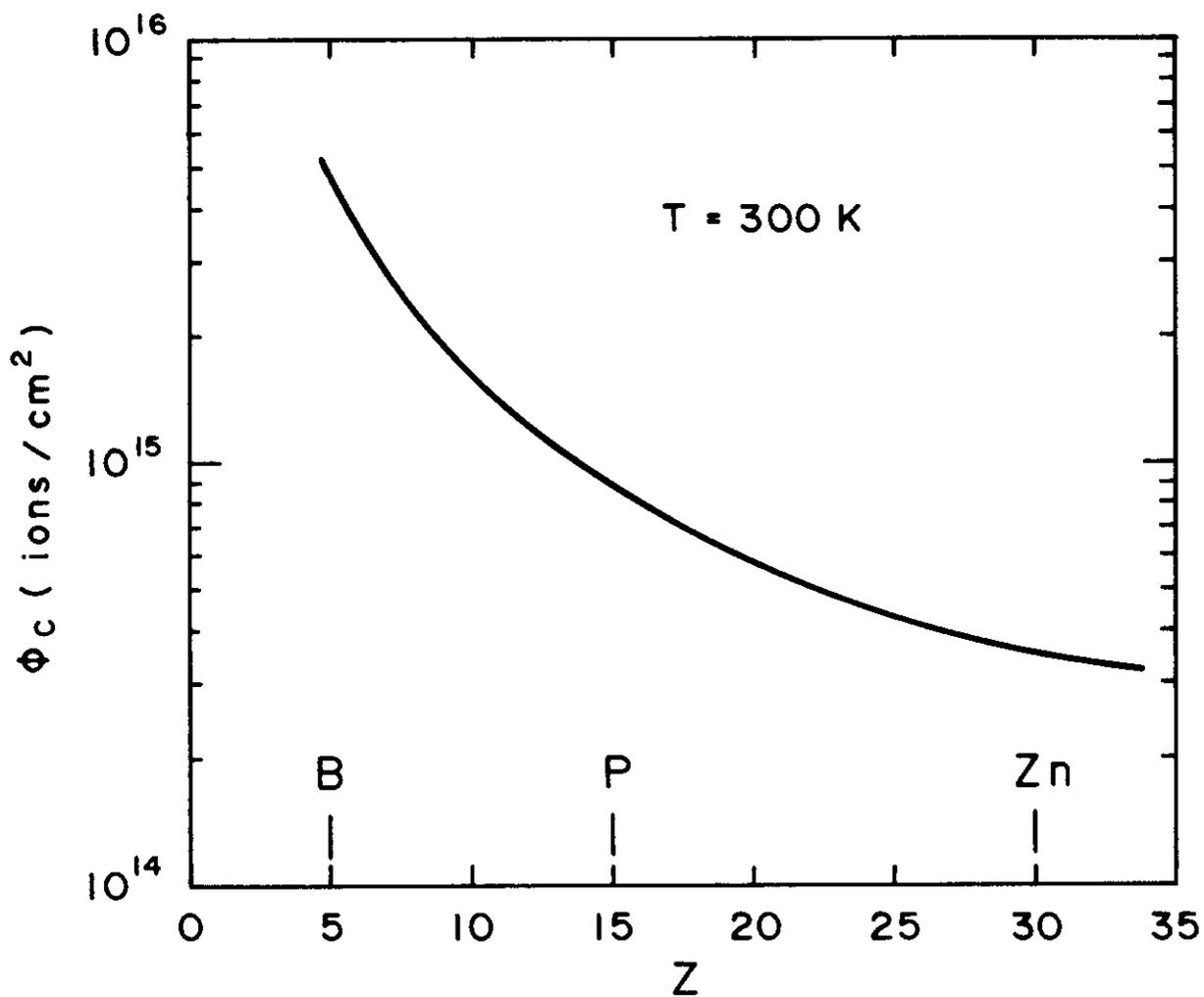


Figura - 3 Dose crítica de amorfização  $\phi_c$  em função do número atômico  $Z$  do íon implantado à temperatura ambiente.

## Bibliografia do Capítulo 6

1. J. F. McClelland, e R. N. Kniseley, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 121, 1979
2. J. F. McClelland, e R. N. Kniseley, *Appl. Phys., Lett.*, **35**, 585, 1979
3. R. A. McFarlane, e L. D. Hess, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 137, 1980
4. U. Zammit, N. Marinelli, F. Scudieri, e S. Martellucci, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 830, 1987
5. U. Zammit, M. Marinelli, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, e S. Martellucci, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **21**, 935, 1988
6. W. L. Smith, A. Rosencwaig, e D. L. Willenborg, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 584, 1985
7. W. L. Smith, M. W. Taylor, e J. Schuur, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **530**, 201, 19
8. W. L. Smith, R. A. Powell, e J. D. Woodhouse, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **530**, 188, 19
9. D. Guidotti, e H. M. van Driel, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1336, 1985
10. J. Opsal, M. W. Taylor, W. L. Smith, e A. Rosencwaig, *J. Appl. Phys.*, **61**, 240, 1987
11. O. Pessoa Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel, e H. Vargas, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1316, 1986
12. S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, segunda edição, Wiley, New York, 1981

13. L. A. Christel, J. F. Gibbons, e T. W. Sigmon, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7143, 1981

## Conclusões

Com este trabalho, mostramos a viabilidade do uso da espectroscopia fotoacústica, no estudo de propriedades ópticas, térmicas e de transporte de semicondutores. Deve ser ressaltado aqui, que este trabalho não serviu apenas para determinarmos parâmetros característicos de materiais semicondutores (como tempo de recombinação, velocidade de recombinação na superfície, coeficiente de difusão e difusividade térmica), mas permitiu uma melhor compreensão de como atuam os mecanismos de geração do sinal fotoacústico em semicondutores (tanto de gap direto quanto de gap indireto) quando ocorrem mudanças nas propriedades de superfície e do nível de injeção de portadores fotoexcitados.

Outro aspecto que merece destaque é a possibilidade de medirmos o tempo de recombinação não radiativo em semicondutores de gap estreito a temperatura ambiente, o que é impossível de ser realizado com medidas de fotocondutividade.

Como perspectivas futuras seria interessante estudarmos os efeitos de superfície em amostras cujas superfícies foram passivadas com métodos utilizados na indústria de microeletrônica.

Na parte de implantação iônica, mostramos a viabilidade de usarmos a fotoacústica como método de determinação da dose crítica característica da transição cristalino-amorfo em semicondutores. Como continuação deste trabalho faremos um tratamento térmico, com o objetivo de recrystalizar nossas amostras. Novas medidas da difusividade e condutividade térmicas serão feitas, para quantificarmos os efeitos tanto das impurezas quanto da recrystalização do material.