

# Fotoluminescência resolvida no tempo

em  $a - \text{Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$

Dissertação de Mestrado

Lucicleide Ribeiro Cirino

Orientador — Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler

Este exemplar corresponde à redação final da tese de mestrado defendida pela aluna Lucicleide Ribeiro Cirino e aprovada pela comissão julgadora.

13/3/97 *Leandro R. Tessler*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin-Unicamp, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências.

1997

UNIDADE	IFGW/1084
N.º CHAMADA:	UNICAMP
V.	C496f
TOMBO	30246
PROC.	281197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17/05/97
N.º CPD	C4.000.99462.4

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C496f

Cirino, Lucicleide Ribeiro  
Fotoluminescência resolvida no tempo em  
a-Sil-xCx:H / Lucicleide Ribeiro Cirino. --  
Campinas, SP : [s.n.], 1997.

Orientador: Leandro Russovski Tessler.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Esta-  
dual de Campinas, Instituto de Física "Gleb  
Wataghin".

1. Carboneto de silício. 2. Semicondutores  
amorfos. 3. Fotoluminescência. I. Tessler,  
Leandro Russovski. II. Universidade Estadual  
de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
III. Título.



**PARECER DE APROVAÇÃO  
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE  
LUCICLEIDE RIBEIRO CIRINO**

**Data: 24 / 02 / 97**

**BANCA EXAMINADORA:**

*Leandro R. Tessler*

- Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler (Orientador)

*Ines Pereyra*

- Profa. Dra. Ines Pereyra

*Maria Cristina dos Santos*

- Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos

## Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler pela orientação.
- Ao Prof. Dr. Fernando Alvarez pelas frutíferas discussões.
- Aos meus colegas (Marcela, Priscila, Françoise, Ricardo, Armando, Nelson).
- À Cláudia, Flávia, Lúcia, Inês, Piacenti, Claudemir e ao pessoal da oficina mecânica do IFGW.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao Jair.

Ao Helton.

Aos meus pais.

# Índice

<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Estrutura do $a\text{-Si:H}$ . . . . .	1
1.2 Estrutura eletrônica do $a\text{-Si:H}$ . . . . .	3
1.3 Preparação de $a\text{-Si:H}$ e $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . . . . .	7
1.4 Fotoluminescência do $a\text{-Si:H}$ . . . . .	11
1.5 Fotoluminescência do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ “Low Power” . . . . .	16
1.6 Decaimento da PL do $a\text{-Si:H}$ . . . . .	18
<b>2 Experimental</b>	<b>21</b>
<b>3 Resultados</b>	<b>27</b>
<b>4 Discussão</b>	<b>37</b>
4.1 Amostras com menos de 25% de carbono . . . . .	37
4.1.1 Tempo de vida em função da concentração de carbono . . . . .	38
4.2 Amostras com mais de 25% de carbono . . . . .	40
4.2.1 Tempo de vida em função da concentração de carbono . . . . .	40
4.2.2 Localização induzida por desordem . . . . .	47

<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>51</b>
<b>A</b>	<b>Decaimento da PL em a-Si:H</b>	<b>53</b>
	<b>Referências</b>	<b>57</b>

## Resumo

A eficiência quântica de luminescência  $\eta$  em ligas de silício-carbono amorfo hidrogenado (a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) a baixa temperatura diminui com o aumento da concentração de carbono para amostras com menos de 25% de carbono. A parti daí  $\eta$  passa aumentar com o aumento da concentração de carbono e sua dependência com a temperatura diminui.

O objetivo deste trabalho é entender os processos de recombinação presentes em a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

Foram feitas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo variando-se a temperatura entre 17K e 300K.

As amostras utilizadas foram preparadas por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) de misturas SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> no “regime de baixa potência” de rádio-freqüência.

Como no a-Si:H, o decaimento da PL em a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H não é exponencial, podendo ser descrito como uma distribuição de tempos de vida.

As amostras com baixa concentração de carbono (<25%), apresentam um pico de distribuição de tempos de vida centrado aproximadamente em 10<sup>-4</sup>s-10<sup>-3</sup>s, o qual se desloca para tempos mais curtos com o aumento da concentração de carbono ou com o aumento da temperatura.

As amostras com maior concentração de carbono (>25%), apresentam dois picos na distribuição de tempos de vida. O pico mais lento comporta-se qualitativamente da mesma

forma que o pico presente nas amostras com menos de 25% de carbono. A posição do pico mais rápido ( $\sim 10^{-8}$ s) praticamente não depende da temperatura. Nestas amostras os dois picos dependem pouco da concentração de carbono.

O comportamento do tempo de vida de PL nas amostras com menos de 25% de carbono e do pico mais lento das amostras com mais de 25% de carbono pode ser explicado pelo modelo aceito para o a-Si:H.

O pico rápido que aparece nas amostras com mais de 25% de carbono é descrito por outro mecanismo de recombinação. Este mecanismo está provavelmente associado com funções de onda de elétron e buraco coincidentes no espaço, que podem ser originadas por flutuações anti-paralelas de potencial de curto alcance. Estas flutuações são fortalecidas quando a concentração de carbono aumenta.

## Abstract

The low temperature luminescence quantum efficiency  $\eta$  of amorphous hydrogenated silicon-carbon alloys  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  decreases with increasing carbon concentration below 25%. For higher carbon concentrations  $\eta$  increases with increasing carbon concentration and is almost temperature independent.

The objective of this work is to understand the recombination processes that occur in  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .

Time resolved photoluminescence measurements were made over a temperature range from 17K to 300K.

Samples were prepared by radio-frequency PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) from mixtures of  $\text{CH}_4$  and  $\text{SiH}_4$  in the “low power regime”.

As happens for  $a\text{-Si:H}$ , the PL decay of  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  is not exponential. It can be described by lifetime distribution functions. Samples with small carbon concentrations (<25%) show a peak in the lifetime distribution centered at about  $10^{-4}\text{s}$ – $10^{-3}\text{s}$ , which shifts towards shorter lifetimes as the carbon concentration is increased or the temperature raises.

Samples with carbon concentration higher than 25% present two peaks in the lifetime distribution. The peak with longer lifetime behaves qualitatively in the same way as the peak observed in samples with less than 25% carbon. The peak corresponding to shorter lifetimes ( $\sim 10^{-8}\text{s}$ ) is almost temperature independent. In these high content carbon samples the two peaks depend weakly on the carbon concentration.

The behavior of the PL lifetime in samples with less than 25% carbon and of the slow peak in samples with higher carbon concentrations can be described by the model accepted for a-Si:H.

The faster peak in the higher carbon concentration samples involves another recombination mechanism. It is probably associated to completely overlapping electron and hole wavefunctions. This overlap can be found when electron and hole states are coincident in space. Such states can be caused by short-range antiparallel potential fluctuations which are enhanced as the carbon concentration increases.

# 1 Introdução

Dentre os semicondutores amorfos mais estudados encontra-se o silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ), que é muito utilizado em células fotovoltaicas, com a vantagem de poder ser depositado sobre grandes áreas e sobre uma variedade de substratos, e por apresentar uma alta absorção ótica no visível e no infra vermelho próximo e alta eficiência quântica de luminescência a baixas temperaturas, possibilitando a fabricação de células com espessura menor que  $1\mu\text{m}$ , enquanto que as células do material cristalino possuem espessura mínima de aproximadamente  $300\mu\text{m}$ . [1]

A formação de ligas com nitrogênio e carbono permite aumentar o gap do  $a\text{-Si:H}$  ( $\sim 1.9\text{ eV}$ ) até aproximadamente  $4.0\text{ eV}$ . [2] Isto possibilita novas aplicações como diodos emissores de luz na faixa do visível, camadas-janela tipo **p** em células solares, etc. [3] Também permite a variação de parâmetros do material de forma que modelos propostos para o  $a\text{-Si:H}$  possam ser testados.

Na próxima seção será feita uma introdução dos conceitos básicos dos semicondutores amorfos.

## 1.1 Estrutura do $a\text{-Si:H}$

Semicondutores amorfos são formados longe do equilíbrio termodinâmico. Desta forma os átomos que os constituem não assumem suas posições de mínima energia. No entanto, os semicondutores amorfos não são completamente desordenados. Medidas da densidade

radial de probabilidade (Fig.1) mostram que a vizinhança imediata de um dado átomo preserva a coordenação tetraédrica característica encontrada nos semicondutores cristalinos da coluna IV da tabela periódica, ou seja o número de vizinhos e o comprimento médio de ligação não varia significativamente em relação ao material cristalino. A desordem se faz notar realmente a partir do terceiro vizinho. O maior efeito da desordem consiste em variações nos ângulos de ligações. Assim costumamos dizer que os semicondutores amorfos de coordenação tetraédrica possuem ordem de curto alcance, em contraste com os semicondutores cristalinos para os quais se observa também ordem de longo alcance.[4]

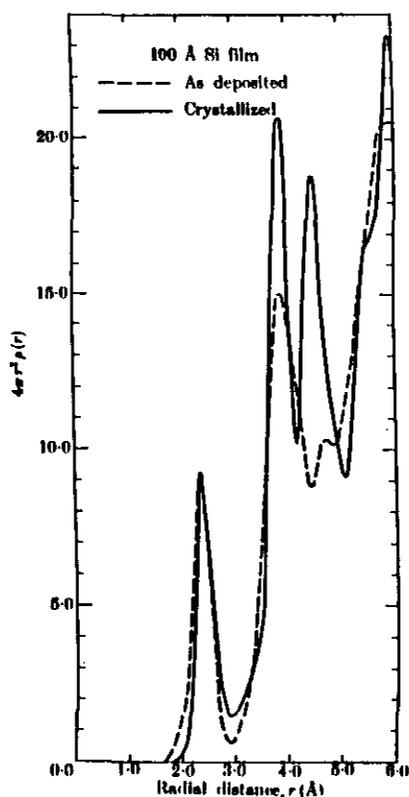


Fig.1 Distribuição radial de pares para o a-Si e o c-Si, obtido por medida de difração de elétrons.[5]

## 1.2 Estrutura eletrônica do $a\text{-Si:H}$

Uma conseqüência da desordem nos semicondutores amorfos implica em um potencial não periódico, originando estados localizados. É chamado estado localizado aquele cuja função de onda decai a partir de um certo ponto do espaço. É conveniente descrever estes estados como um envelope exponencial para função de onda, de forma que podemos definir um comprimento de localização como sendo a distância desde o centro do estado para a qual a função de onda decai de  $1/e$ . À temperatura zero, o elétron localizado tem mobilidade zero, não contribuindo para o transporte de carga.

Devido à desordem, o repetido espalhamento da função de onda eletrônica causa uma indeterminação no número quântico  $\mathbf{k}$ , a ponto da incerteza de  $\mathbf{k}$  ser similar à sua magnitude.

Em materiais cristalinos é possível descrever as propriedades eletrônicas à partir da relação de dispersão  $E(\mathbf{k})$ . [6] Com a perda da conservação de  $\mathbf{k}$  não é possível utilizar a relação de dispersão  $E(\mathbf{k})$ , torna-se conveniente descrever as bandas de energia pela função densidade de estados  $N(E)$  (Fig.2).

Ao contrário do material cristalino no qual as bandas de valência e condução decaem abruptamente em função da energia, em um material amorfo, devido às flutuações de potencial, ocorre um alargamento da densidade de estados para dentro do gap, formando caudas de estados nas borda das bandas. Estas caudas são constituídas por estados localizados.

Devido às distorções da rede, nem todas as ligações dos átomos de silício são satisfeitas, originando ligações pendentes (*dangling bonds-DB*). As DB originam estados ( $\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) com energia no meio do gap. Estes estados são localizados e agem como centros de recombinação, degradando as propriedades opto-eletrônicas deste material. Uma maneira eficiente de reduzir a densidade de DB no gap dos semicondutores amorfos é a hidrogenação. Quando o a-Si é hidrogenado parte das ligações pendentes é substituída por orbitais moleculares silício-hidrogênio (Si-H), cuja energia se encontra fora do gap, diminuindo assim a densidade de estados do gap.[4]

A energia que separa os estados localizados e estendidos é conhecida como borda de mobilidade ( $E_c$  para a banda de condução e  $E_v$  para a banda de valência). O intervalo de energia entre as bordas de mobilidade é chamado de gap de mobilidade. Nos materiais amorfos não existe um gap no qual a densidade de estados é zero como nos materiais cristalinos. Elétrons em estados no gap de mobilidade não contribuem para a condutividade à temperatura zero.

Experimentalmente é difícil definir qual o valor do gap de mobilidade. Ao contrário dos materiais cristalinos para os quais o coeficiente de absorção é nulo para energias de fóton menores que o gap, no silício amorfo ocorre absorção por estados localizados. No entanto, podemos definir um gap óptico, pois as transições entre estados dentro do gap (estados localizados) são pouco prováveis. Idealmente o gap óptico deveria coincidir com o gap de mobilidade. Experimentalmente sabe-se que o gap de mobilidade corresponde a um valor de energia muito próximo a  $E_{04}$ [4], ou seja, a energia de fóton para a qual o coeficiente

de absorção é  $10^4\text{cm}^{-1}$ . Desta forma, tornou-se usual associarmos arbitrariamente  $E_{04}$  ao gap.[4]

A forma das caudas de banda pode ser obtida por medidas de absorção. Abaixo de  $E_{04}$  existe um intervalo de energia de fótons no qual  $\alpha$  depende exponencialmente da energia de fóton. O coeficiente de absorção é proporcional às densidades de estados inicial e final, e ao elemento de matriz correspondente à transição. A densidade de estados estendidos no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução não são muito diferentes do caso cristalino, variando com a raiz quadrada da energia. Esta variação é muito mais lenta que uma exponencial. Como o topo da banda de valência é formado por estados tipo p, e o fundo da banda de condução é formado por estados tipo s, podemos supor que o elemento de matriz é constante.[4] Então a região da curva de absorção que consiste em transições entre banda de valência – cauda da banda de condução ou cauda da banda de valência – banda de condução, é exponencial, indicando que a densidade de estados nas caudas de valência e condução decaem exponencialmente. A inclinação do espectro de absorção referente a esta região é conhecido como parâmetro de Urbach- $E_u$ .  $E_u$  indica o quanto é inclinada a cauda dos estados localizados, e portanto está relacionado à desordem do material. Cabe notar que  $E_u$  mede a maior inclinação das caudas das bandas, o que corresponde à cauda da banda de valência.[4]

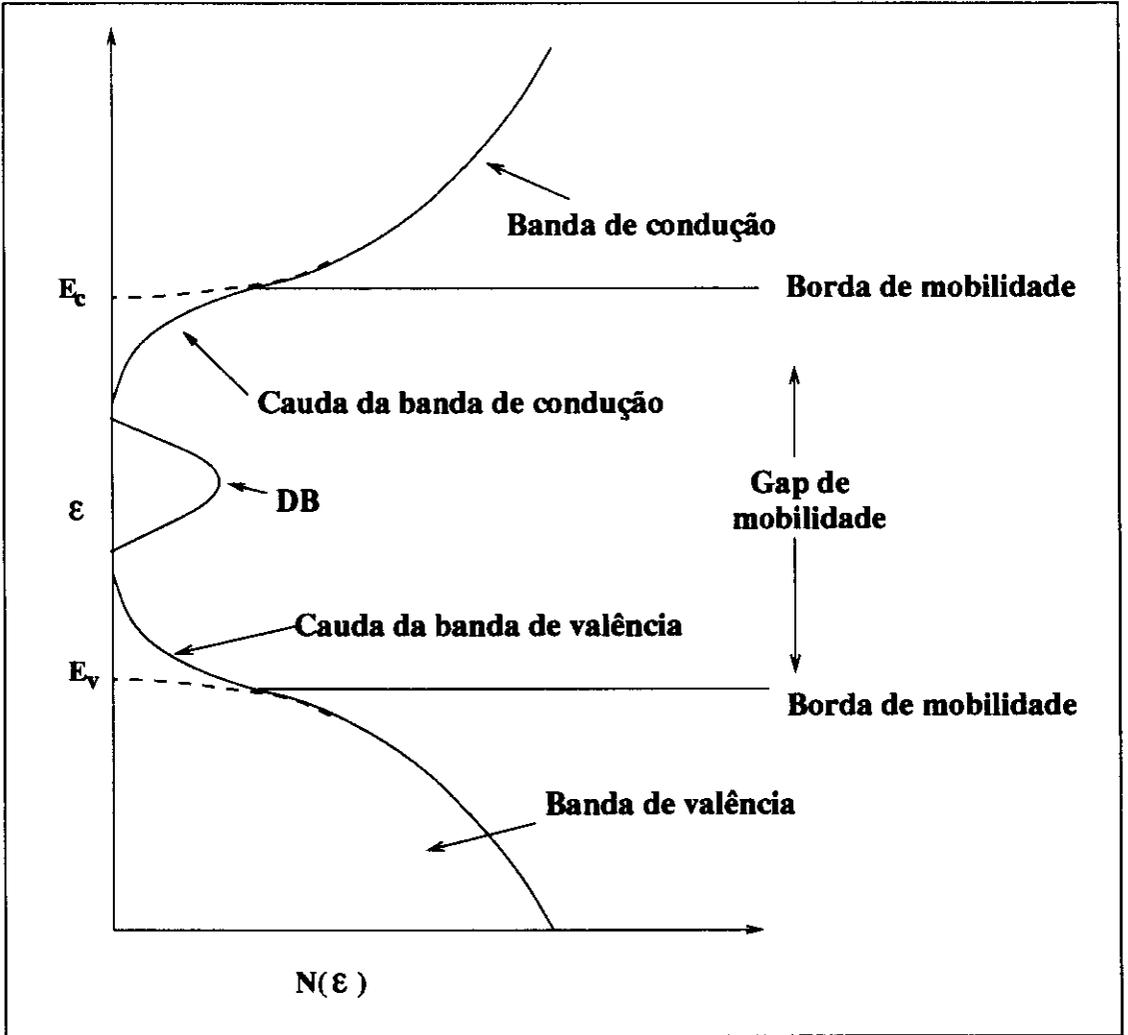


Fig.2 Esquema da distribuição da densidade de estados do  $a\text{-Si:H}$ , mostrando as bandas, as caudas das bandas, as DB, e o gap.

### 1.3 Preparação de $a\text{-Si:H}$ e $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

A estrutura e a qualidade opto-eletrônica dos filmes finos de  $a\text{-Si:H}$  são determinadas pela técnica e condições de deposição adotados.

A técnica mais utilizada para se crescer filmes de  $a\text{-Si:H}$ , que permite a obtenção de materiais com baixa desordem estrutural e baixa densidade de DB, é o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

Numa câmara evacuada insere-se o gás fonte rarefeito (pressão  $\sim 10^{-2}$  Torr), cujos componentes são os precursores do filme ( $\text{SiH}_4$  no caso do  $a\text{-Si:H}$ ). Aplica-se uma descarga de rádio frequência (RF) que forma um plasma decompondo as ligações Si-H. Os componentes do plasma são depositados sobre o substrato aquecido (Fig.13).[7]

Para se crescer filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , em geral utiliza-se  $\text{SiH}_4$  e  $\text{CH}_4$  como gases fonte. Devido às suas propriedades químicas peculiares, o carbono pode ser encontrado a temperatura ambiente principalmente como carbono híbrido  $\text{sp}^2$  (por exemplo, formando grafite) e carbono híbrido  $\text{sp}^3$  (por exemplo, formando diamante). O carbono híbrido  $\text{sp}^2$  é mais estável que o carbono híbrido  $\text{sp}^3$  por uma diferença de energia da ordem de  $kT$ . Desta forma ao se formar um sólido em condições próximas de equilíbrio nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), o carbono tende a assumir a hibridização  $\text{sp}^2$ , formando ligações gráficas (ou tipo  $\pi$ ). O silício em  $a\text{-Si:H}$  se apresenta sempre com hibridização  $\text{sp}^3$ , que é muito mais estável do que a hibridização  $\text{sp}^2$ . No caso do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , ligações  $\pi$  originam estados no gap, deteriorando as propriedades opto-eletrônicas. Desta maneira

se a potência de RF aplicada for tal que quebre as ligações do CH<sub>4</sub>, a maior parte do carbono incorporado ao filme seria como carbono híbrido sp<sup>2</sup>. Uma técnica para evitar a incorporação de carbono híbrido sp<sup>2</sup> em filmes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H consiste em evitar quebrar as ligações do CH<sub>4</sub>, inserindo no filme carbono saturado -CH<sub>3</sub>. Esta é a deposição no chamado regime de baixa potência (low power regime ou LPR).[8]

Na LPR, a potência RF cedida ao plasma é suficiente para dissociar as moléculas de SiH<sub>4</sub>, mas não as de CH<sub>4</sub>. isto é possível pois a energia de ligação Si-H (~ 3eV) é menor que a energia de ligação C-H (~ 10eV). Desta forma, todo o carbono incorporado ao filme provém de reações secundárias no plasma entre CH<sub>4</sub> e radicais provenientes da decomposição do SiH<sub>4</sub>. Nessa reação apenas uma das ligações C-H é quebrada, de forma que o carbono é incorporado majoritariamente na forma de -CH<sub>3</sub>. Assim é preservada a hibridização sp<sup>3</sup> original do metano. A propósito este é o mesmo princípio usado para o crescimento de filmes de diamante.[9]

Uma característica da técnica LPR é que, com ela, a concentração de carbono no filme está limitada a 50% (pois a pressão parcial de SiH<sub>4</sub> passa a ser menor que a pressão parcial de CH<sub>4</sub>), exceto no regime de plasma faminto (starving plasma)[10].

Outra característica é que para concentrações de carbono acima de 20% o material LPR é mais desordenado que o material convencional, visto que não é permitido ao filme relaxar formando ligações π.[11]

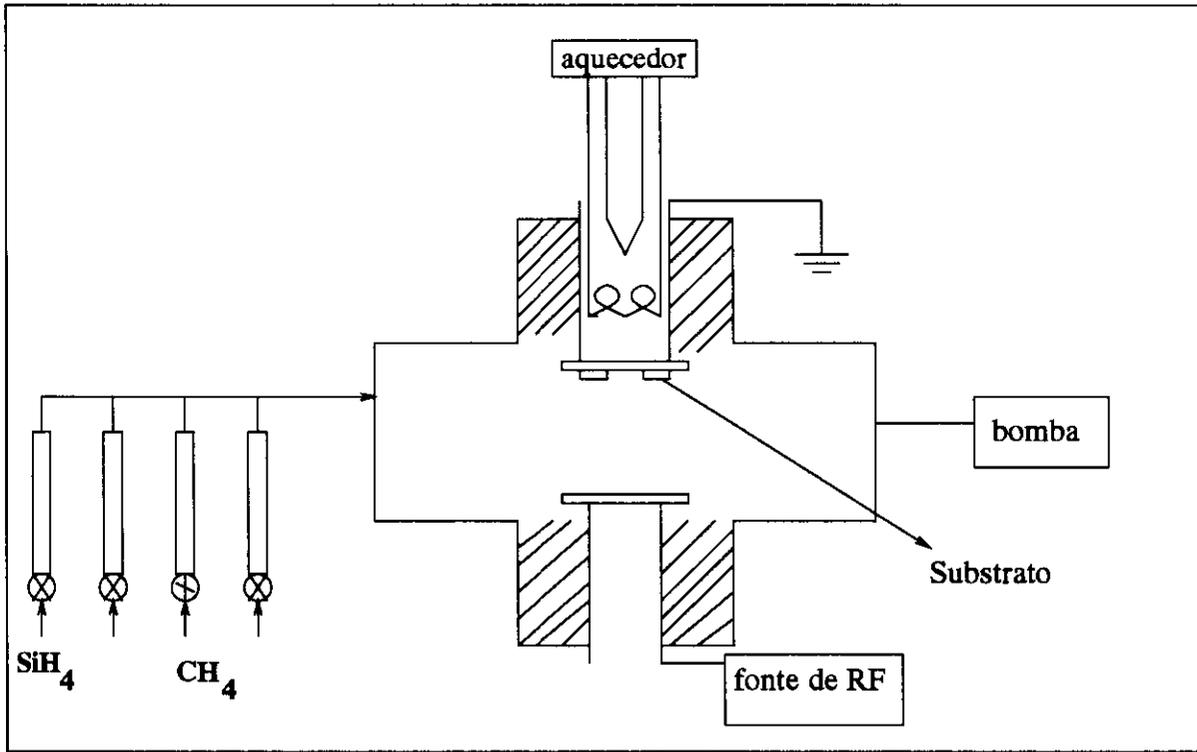


Fig.3 Diagrama esquemático de um reator para deposição de  $a\text{-Si:H}$ . [4]

Cabe enfatizar que o aumento da concentração de carbono é acompanhado não apenas pelo aumento do gap, mas também pelo aumento da densidade de DB. Este aumento foi verificado por medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e corrente limitada por carga espacial (SCLC)[8].

As amostras utilizadas no nosso estudo foram preparadas na Ecole Polytechnique, Palaiseau, França. Essas amostras foram preparadas com parâmetros de deposição para o qual obtém-se  $a\text{-Si:H}$  de alta qualidade, ou seja, pressão total aproximadamente 40 mTorr, densidade de potência de aproximadamente  $0.06 \text{ Wcm}^{-2}$ , temperatura do substrato mantida a  $250^\circ\text{C}$  durante a deposição. O parâmetro  $p = [\text{CH}_4]/([\text{CH}_4] + [\text{SiH}_4])$  variou entre 0

e 0.995, e  $x = [\text{C}]/([\text{C}] + [\text{Si}]) \times 100$ . [11]

Diferentes conteúdos de carbono nos filmes foram obtidos pela variação de  $p$ . Todas as amostras têm aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de espessura. A espessura  $d$ , o índice de refração  $n_o$ , o gap ótico  $E_{04}$ , e o parâmetro de Urbach foram obtidos de medidas de absorção ótica no visível e infra-vermelho. Parâmetros importantes de cada amostra estão na tabela 1. [11]

Tab.1 Parâmetros das amostras estudadas.

$p$	[C]%	$d(\mu\text{m})$	$E_{04}(\text{eV})$	$E_u(\text{eV})$	$n_o$
0	0	0.93	1.93	0.060	3.32
0.50	7	1.14	2.01	0.070	3.02
0.60	10	1.08	2.22	0.091	2.72
0.80	19	0.92	2.52	0.161	2.18
0.87	24	1.06	2.66	0.180	2.07
0.95	33	0.85	3.29	0.265	1.84
0.975	37	0.95	3.44	0.295	1.80
0.99	40	1.29	3.36	0.350	1.76

## 1.4 Fotoluminescência do a-Si:H

O espectro de fotoluminescência (PL) do a-Si:H em geral tem seu pico centrado em 1.3–1.4 eV (aproximadamente 500 meV abaixo do gap ótico), com largura em torno de 200 meV–300 meV. A baixas temperaturas a eficiência quântica de luminescência  $\eta$  é aproximadamente 30%[12]. À temperatura ambiente  $\eta$  diminui 5 ordens de grandeza.[11]

A PL em a-Si:H é atribuída à recombinação de portadores armadilhados nos estados das caudas das bandas de valência e condução [4].

Ao iluminar-se uma amostra com fótons de energia suficiente, criam-se portadores excitados (elétrons e buracos) que irão popular os estados estendidos de cada banda.

Uma vez num estado estendido um elétron<sup>1</sup> excitado interage com a rede e sofre decréscimos pequenos de energia (*termalização*) até chegar na borda de mobilidade. Este processo ocorre em tempos da ordem de ps.

A partir daí o elétron pode ser armadilhado em um estado localizado na cauda da banda ou em uma DB.

Num estado de cauda, existem quatro processos possíveis (Fig.4).

1. O elétron pode ir de um estado localizado para outro estado localizado na mesma cauda de banda. Esta transição ocorre por *hopping* (o elétron pula de um estado para outro assistido por fônons). A probabilidade deste processo ocorrer, será maior quanto mais próximos estiverem os estados inicial e final (Fig.5). A probabilidade

---

<sup>1</sup>trataremos o elétron sendo o processo semelhante para o buraco

do elétron ir de um estado de menor energia para um de maior energia dependerá da diferença de energia entre os estados. Quanto maior a diferença de energia menos provável o processo.

2. O elétron pode tunelar para uma DB. A diferença de energia entre o estado inicial e final(DB) é cedida à rede em forma de fônons. Em uma DB o elétron recombinará não radiativamente com um buraco com um tempo de vida  $\tau_{nr}$  da ordem de ps.
3. O elétron pode ser reexcitado termicamente até a borda de mobilidade, onde o elétron difunde até ser armadilhado por um outro estado localizado, ou por uma DB. A probabilidade deste processo é proporcional à  $e^{-E_t/kT}$ , onde  $E_t$  é a energia ganha pelo sistema com o armadilhamento. Este processo é dominante à temperatura ambiente, explicando porque  $\eta$  diminui com o aumento da temperatura.
4. O elétron pode recombinar radiativamente com um buraco, emitindo um fóton (luminescência). O tempo de vida deste processo  $\tau_{or}$  é da ordem de  $10^{-8}$ s, obtido da regra de ouro de Fermi.[13]

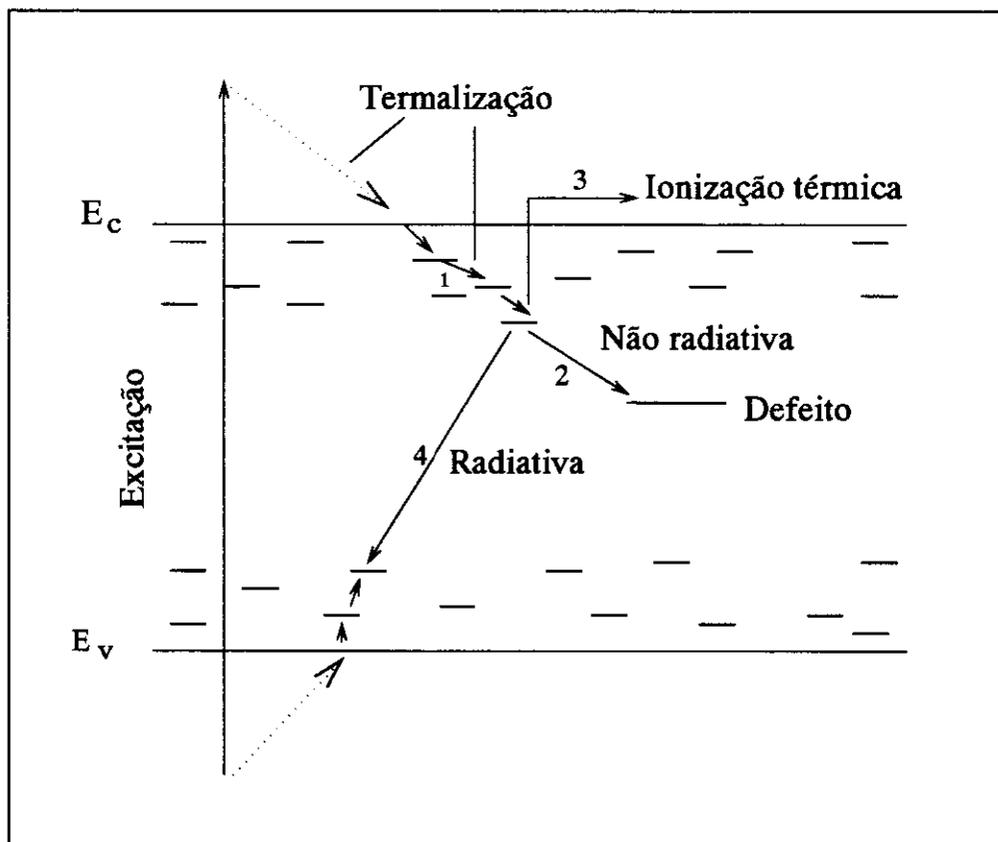


Fig.4 Esquema dos processos de recombinação em a-Si:H [4].

A baixas temperaturas o a-Si:H apresenta<sup>2</sup>  $\eta \sim 90\%$ [12], sendo

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{(\tau_r + \tau_{nr})} \quad (1)$$

<sup>2</sup>estamos considerando apenas os elétrons que foram armadilhados nas caudas

onde,

$\tau_{nr}$  é o tempo de recombinação não-radiativa.

$\tau_r$  o tempo de recombinação radiativa.

e o tempo de recombinação efetivo  $\tau \sim 10^{-3}\text{s}$ , sendo

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2)$$

Isto corresponde à um tempo de recombinação não-radiativa  $\tau_{nr}$  da ordem de  $10^{-2}$  s e um tempo de recombinação radiativa  $\tau_r$  da ordem de  $10^{-3}\text{s}$ , valores diferentes dos valores citados nos processos 2 e 4. Os valores mencionados nos processos 2 e 4 correspondem ao tempo mínimo de recombinação radiativa e não-radiativa, e ocorre quando a distância entre o elétron e o buraco (recombinação radiativa), ou entre o elétron e a DB (recombinação não-radiativa) é pequena comparada com o comprimento de localização. Se este não for o caso, o tempo de recombinação não-radiativa (radiativa) aumenta exponencialmente com o aumento da distância entre o elétron e a DB (buraco).

O tempo de recombinação levando-se em conta a distância entre os portadores é:

$$\tau_i = \tau_{oi} e^{2R/R_o} \quad (3)$$

onde,

$i=n$  corresponde ao processo radiativo, e  $i=nr$  ao processo não-radiativo.

$R$  é a separação espacial entre o elétron e o buraco, para recombinação radiativa, ou a separação entre o elétron e uma DB para o recombinação não-radiativa.

$R_o$  é o raio efetivo (comprimento de localização, que varia com a energia de ligação do estado). No caso de recombinação radiativa,  $R_o$  é o comprimento de localização do elétron. No caso de recombinação não-radiativa  $R_o$  é o comprimento de localização da DB.

$\tau_o$  é o pré-fator de tunelamento. Para o processo radiativo  $\tau_o$  é da ordem de  $10^{-8}$ s. Este é o valor do tempo de recombinação para funções de onda dos portadores completamente superpostas, obtido pela regra de ouro de Fermi.[14] Para o processo não-radiativo  $\tau_o$  é da ordem de  $10^{-12}$ s– $10^{-13}$ s correspondendo ao tempo entre duas tentativas de escape. Este tempo está associado a uma frequência típica de fônons.

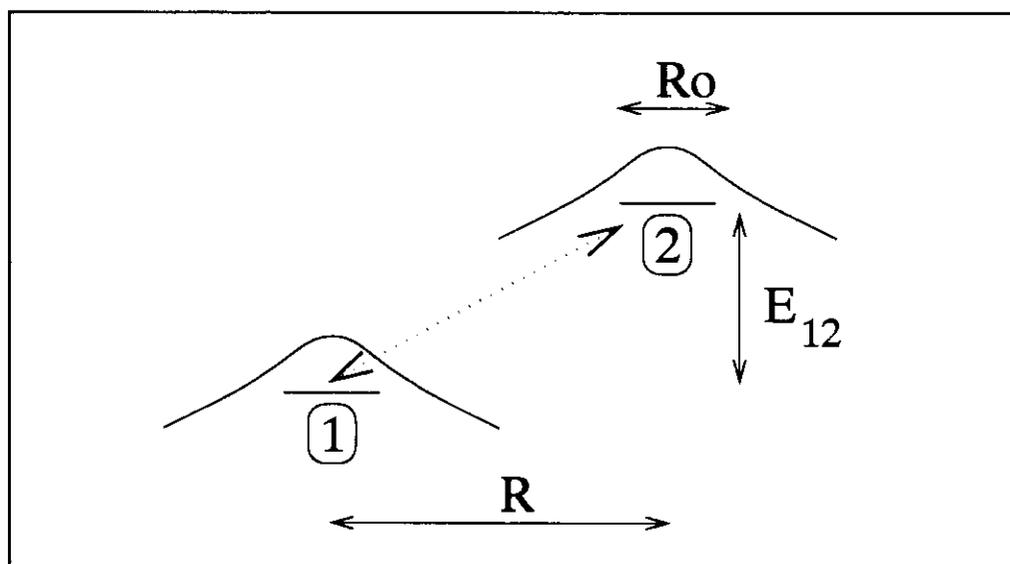


Fig.5 Esquema da transição entre dois estados localizados.

### 1.5 Fotoluminescência do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ “Low Power”

No  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  *low power* o pico da PL se desloca para maiores energias com o aumento do gap (Fig. 6).[11]

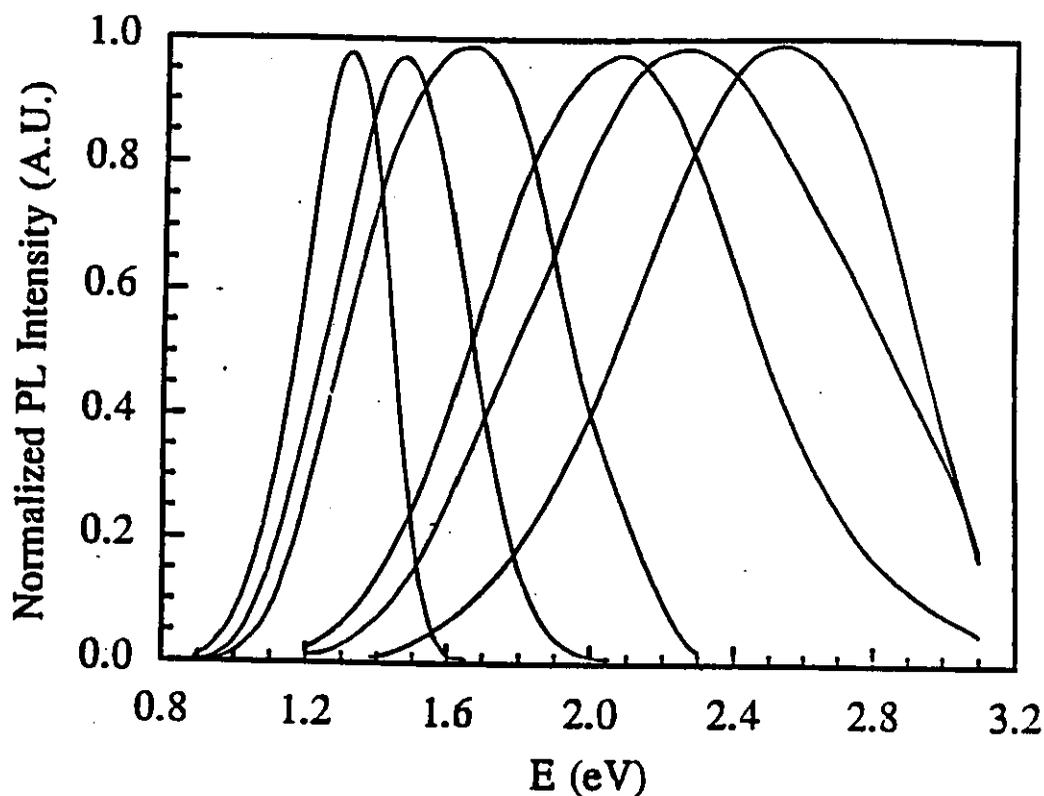


Fig.6 Deslocamento do pico da PL para maiores energias em função da concentração de carbono[11].

Para as amostras com concentração de carbono  $\leq 20\%$ ,  $\eta$  a baixas temperaturas diminui com o aumento da concentração de carbono, o que é atribuído ao aumento da densidade de DB. Continua existindo também uma dependência com a temperatura, ou seja, com o aumento da temperatura para uma determinada amostra a eficiência quântica de luminescência diminui. Nas amostras com concentração de carbono entre 15% e 25% a eficiência quântica de luminescência a 77K permanece quase constante.

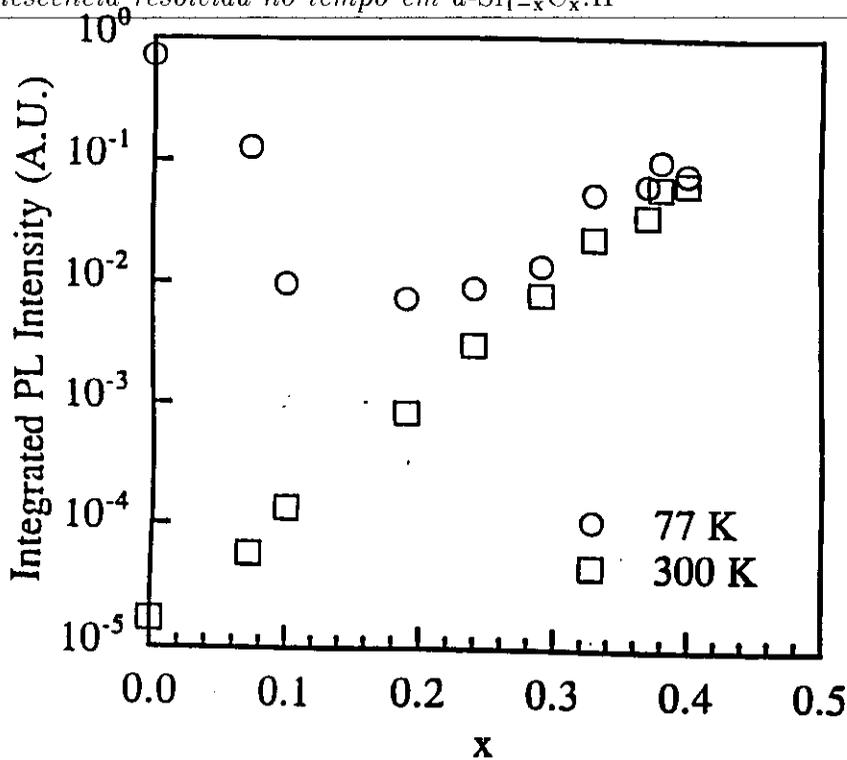


Fig.7 Eficiência da PL em função da concentração de carbono. [11]

Nas amostras com concentração de carbono  $>20\%$ , a baixas temperaturas a eficiência quântica de luminescência aumenta conforme se aumenta a concentração de carbono sendo que para a amostra com 40% de carbono esta está apenas um fator 2 abaixo da eficiência quântica de luminescência do  $a\text{-Si:H}$ , e a dependência com a temperatura diminui (Fig. 7).

## 1.6 Decaimento da PL do $a\text{-Si:H}$

O processo de recombinação dominante no  $a\text{-Si:H}$  a baixas temperaturas e baixas intensidades de excitação apresenta cinética monomolecular. Este processo é associado com recombinação geminada, ou seja, na qual o elétron recombina com o buraco que foi gerado

junto com ele.[4]

Quando os pares elétron-buraco são gerados, estes se difundem de forma independente, dando assim origem a uma distribuição de distâncias elétron-buraco. Como o tempo de vida de um par é função da distância entre o elétron e o buraco, ocorre uma distribuição de tempos de vida.

O decaimento da PL no  $a\text{-Si:H}$  não é exponencial, sendo conveniente analisar os dados por uma distribuição  $G(\tau)$  de tempos de vida  $\tau$ . Um método para calcular a distribuição de tempos de vida foi desenvolvido por Tsang e Street,[15] onde se supõe recombinação monomolecular e um pulso de excitação muito mais curto que o tempo de recombinação.

Se  $G(\tau)$  é a distribuição de probabilidade relativa que um par elétron-buraco de tempo de vida  $\tau$  seja gerado por uma condição particular de excitação, e  $I$  é a intensidade da luminescência (apêndice A), então:

$$G(\tau) = I \frac{d \ln I}{d \ln \tau} \quad (4)$$

O processo de cálculo de  $G(\tau)$  consiste em ajustar um polinômio à curva  $\ln I \times \ln t$ , de forma que a derivada pode ser calculada analiticamente (eq.4). Na Fig.8 São representados os decaimentos da PL e as distribuições dos tempos de vida obtidos para o  $a\text{-Si:H}$ . [15]

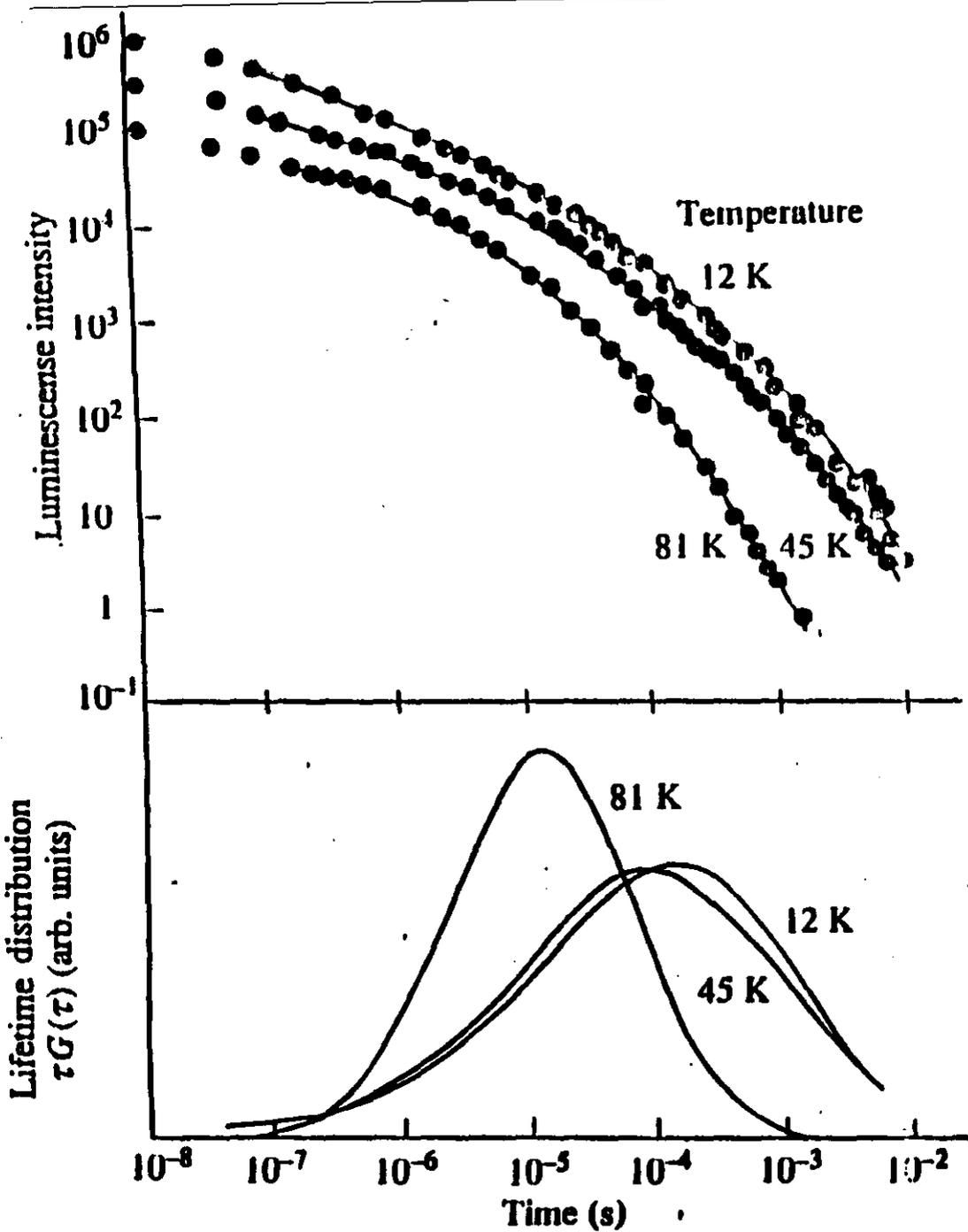


Fig.8 a) Decaimento da PL para o  $a\text{-Si:H}$  a diferentes temperaturas. b) Distribuições dos

tempos de vida obtidos dos dados da Fig.8a.[15]

## 2 Experimental

O decaimento da PL é medido excitando-se a amostra com um pulso de luz que é focalizado sobre a mesma. A fotoluminescência é coletada e focalizada no detector por um par de lentes. O sinal gerado é registrado num osciloscópio e lido por um programa através de uma interface GPIB.

O pulso de luz utilizado deve ser curto em relação aos tempos de vida radiativos. Nosso sistema experimental utiliza um laser pulsado de nitrogênio LSI (Laser Science, Inc.) VSL 337LRF, com energia de fóton de 3.56 eV (337 nm). A largura de pulso especificada pelo fabricante é 3 ns, mas nosso laser produz pulsos de 2 ns. A energia de fóton elevada faz com que em algumas amostras a excitação seja absorvida na superfície. Para evitar artefatos experimentais a energia do fóton foi reduzida com a utilização de um laser de corante, bombeado pelo laser de  $\text{N}_2$ . Foram utilizados rodamina610 (fóton de 1.97 eV) para amostras com  $E_{04} < 2$  eV, rodamina590 (2.03 eV) para amostras com  $E_{04} = 2.22$  eV e coumarina450 (2.67 eV) para amostras com  $2.30 \text{ eV} < E_{04} < 2.66$  eV.

O sinal de PL não foi monocromatizado nestas medidas. Um filtro OG475 (ou RG645) foi utilizado para evitar a detecção do laser de excitação. A região do filtro iluminada pela reflexão especular do laser foi coberta com fita preta para minimizar sinais devido à PL do próprio filtro.

Cada amostra foi colada com cola-prata num porta-amostra de um criostato de ciclo fechado de He CTI modelo 8300, o qual permite controlar a temperatura entre 13K e 300K.

O sinal de PL foi registrado em um osciloscópio Tektronix modelo 7854 analógico com aquisição de dados digital. Foram utilizados um módulo de base de tempo modelo 7892A e um amplificador vertical modelo 7A24 . O osciloscópio tem a possibilidade de registrar e guardar o sinal, fazendo a média de um número de curvas pré-determinado. Um pré-amplificador da Stanford Research Systems modelo SR445 é utilizado para aumentar a saída do detector 25 vezes, de forma que pequenos sinais possam ser detectados no osciloscópio, visto que a maior sensibilidade do amplificador vertical 7A24 é 5 mV/div. A banda passante deste pré-amplificador é de 300 Hz, limitando o tempo de resposta do sistema a 3 ns.

Uma parte do laser de excitação é desviada por reflexão por uma lâmina de quartzo. Esta parte do feixe atinge um diodo **p-i-n** rápido de silício . O pulso resultante é usado para engatilhar o osciloscópio.

A detecção da PL exige um detector pelo menos tão rápido quanto o pulso de excitação. Foi utilizado um diodo de avalanche Hamamatsu S2381. Este diodo é sensível na faixa entre 400 nm e 1000 nm. O tempo de resposta especificada pelo fabricante é de 0.8 ns. O detector foi polarizado segundo o esquema da Fig.9.

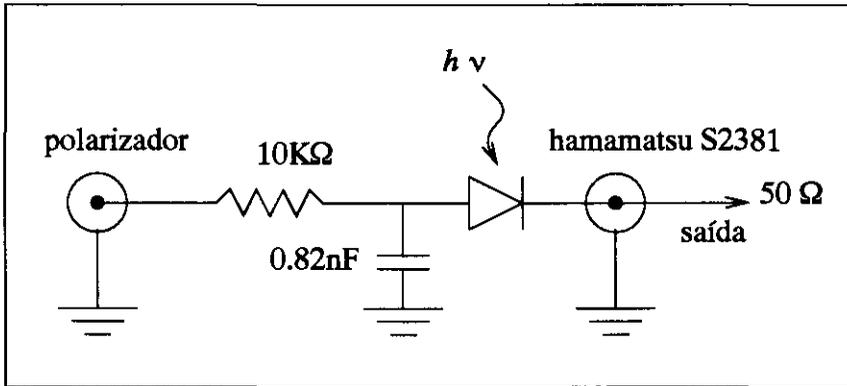


Fig.9 Esquema do detector.

Um esquema da evolução temporal das medidas: laser, PL e do gatilho é mostrado na Fig.10. Para polarização foi usada uma fonte de fotomultiplicadora PFR S502 que fornece uma tensão negativa entre 0 V e 2800 V. Determinou-se que o ponto ótimo de operação é em torno de -75 V, que foi a polarização utilizada em todas as medidas.

O laser de  $\text{N}_2$  funciona descarregando um capacitor sobre um tubo cheio de gás. Esta descarga origina um sinal parasita de rádio-freqüência que é captado no sistema de detecção. Este “ruído” é extremamente reprodutível. Então como rotina foram feitas medidas sem iluminar a amostra de forma que o sinal de rádio assim obtido pôde ser subtraído nas medidas. O esquema da montagem experimental é representado na Fig. 11.

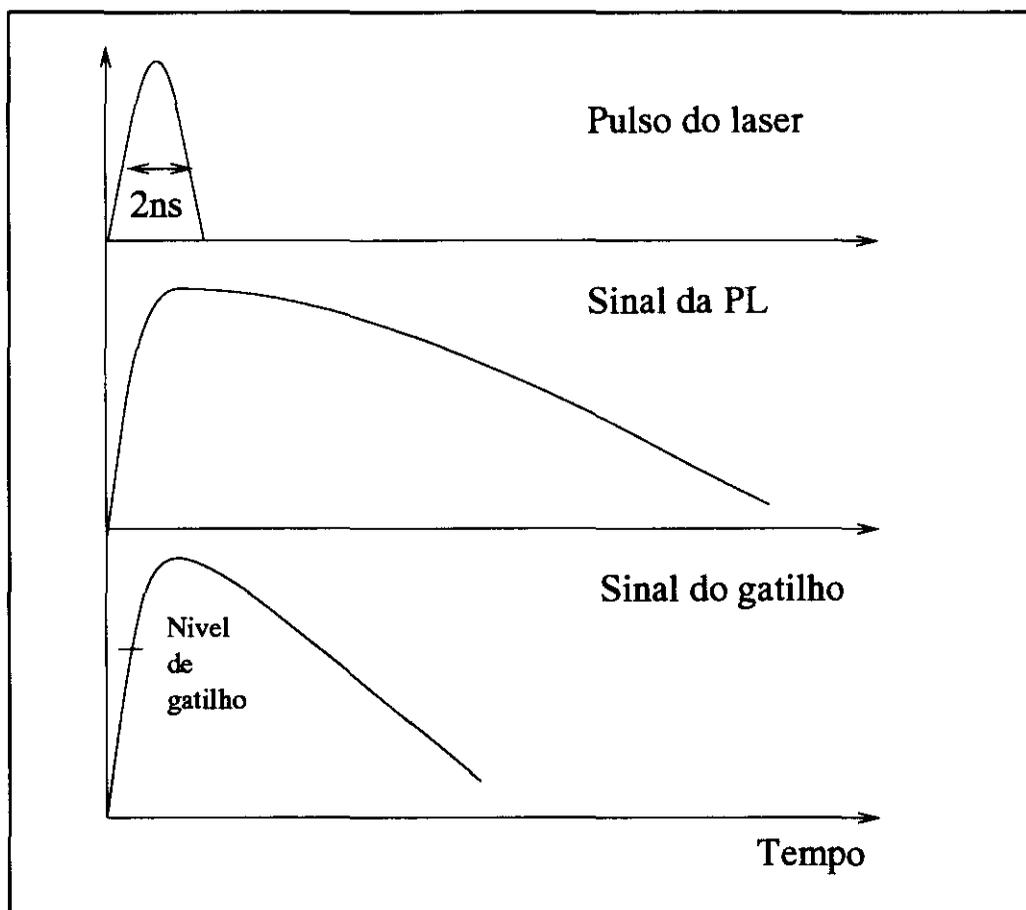


Fig.10 Esquema comparativo do tempo de decaimento do laser, da PL e do gatilho.

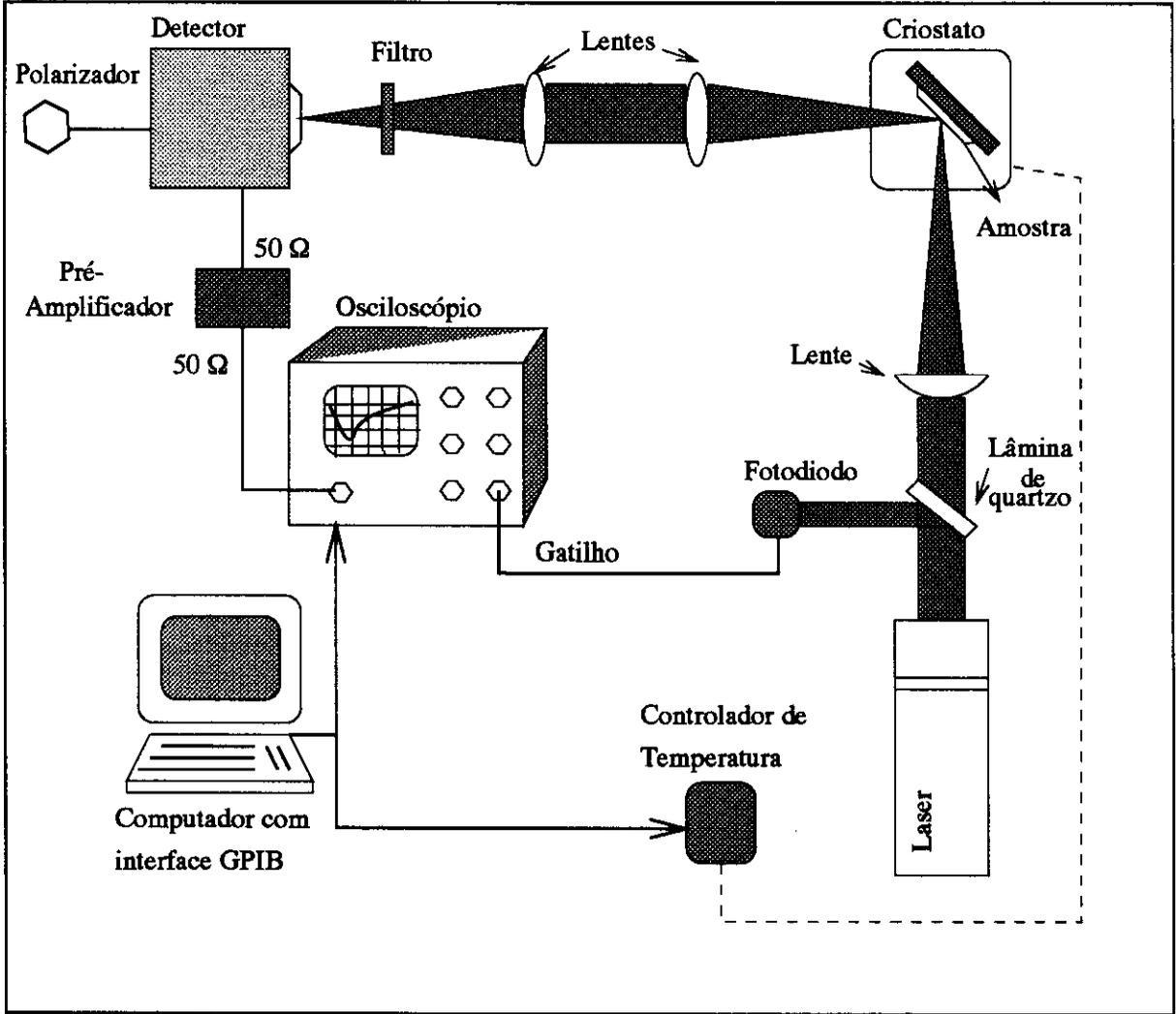


Fig.11 Esquema da montagem experimental.

### 3 Resultados

As medidas de decaimento da PL. foram feitas para várias escalas de tempo. Os dados obtidos eram agrupados no mesmo gráfico, para se obter o decaimento da PL entre ns e ms.

Dos dados experimentais é feito um ajuste manual (Fig.13 e Fig.14) na curva de  $I \times t$  em escala log-log. Na curva obtida manualmente é feito um ajuste polinomial de ordem 4. A expressão obtida é então derivada para que se obtenha o valor de  $G(\tau)$  (eq.4).

A curva de decaimento da PL e a distribuição de tempos de vida correspondente para a amostra com 2% de carbono são mostradas na Fig.12.

Nas amostras com mais de 20% de carbono o decaimento ocorre com dois patamares. Isto corresponde a dois picos nas curvas de distribuição de tempos de vida, como mostrado na Fig. 13 para a amostra com 33% de carbono.

Desta forma, chamaremos o tempo correspondente ao máximo da distribuição presente em todas as amostras de  $\tau_{max}$ . O máximo da distribuição mais rápida que ocorre nas amostras com mais de 20% de carbono foi chamado de  $\tau_{max2}$ .

Os valores de  $\tau_{max}$  para cada amostra em função da temperatura são mostrados nos gráficos das Figs. 14, 15, 16 e 17.

Nas Figs. 18 e 19 estão os gráficos onde são representados  $\tau_{max}$  e  $\tau_{max2}$  em função da concentração de carbono à : 17K, 50K, 80K e 300K.

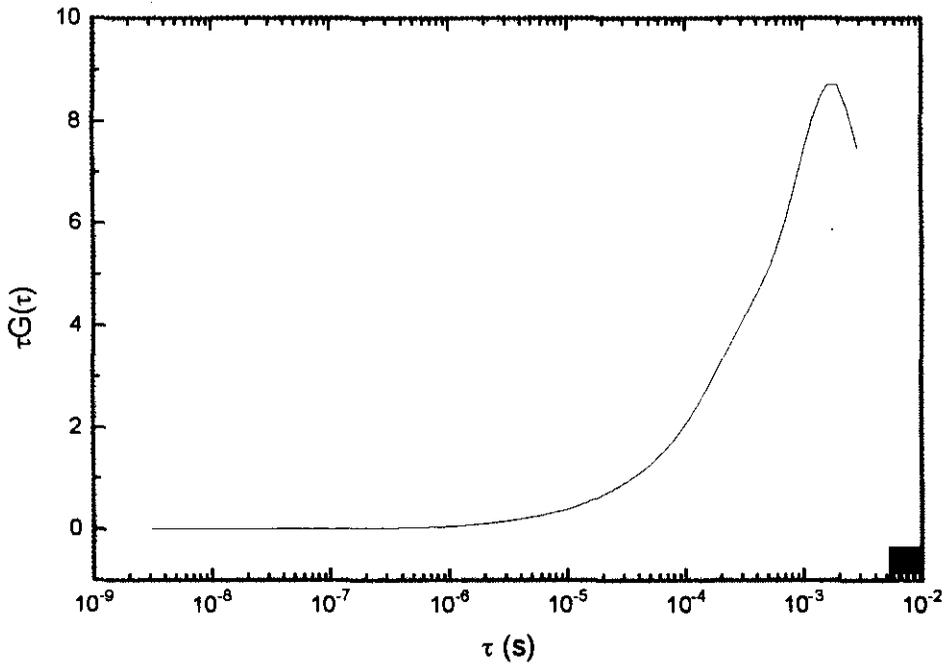
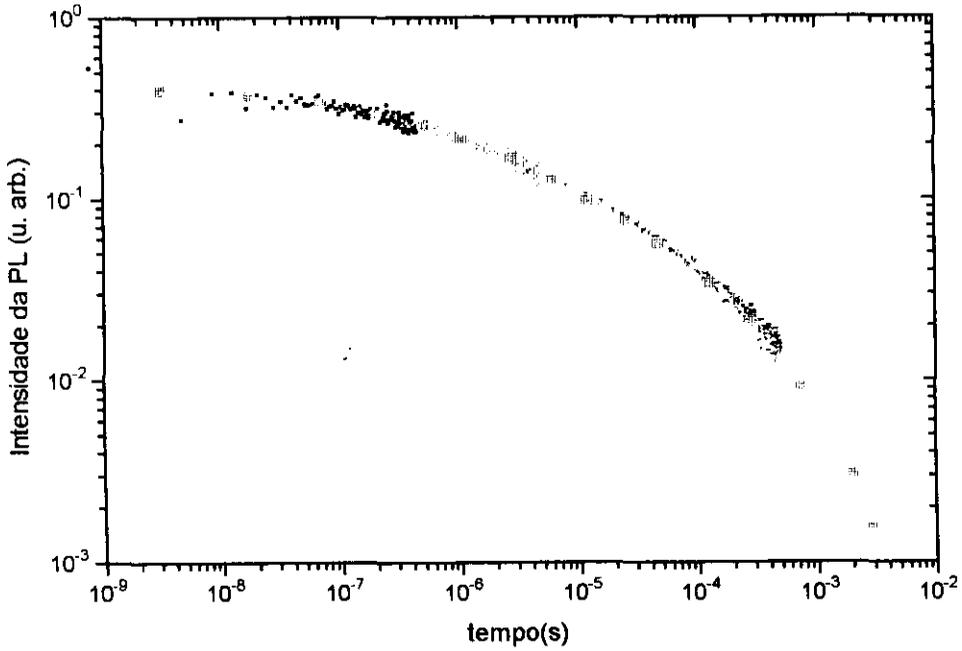


Fig.12 Curva de decaimento da PL e distribuição de tempos de vida para a amostra com 2% de carbono.

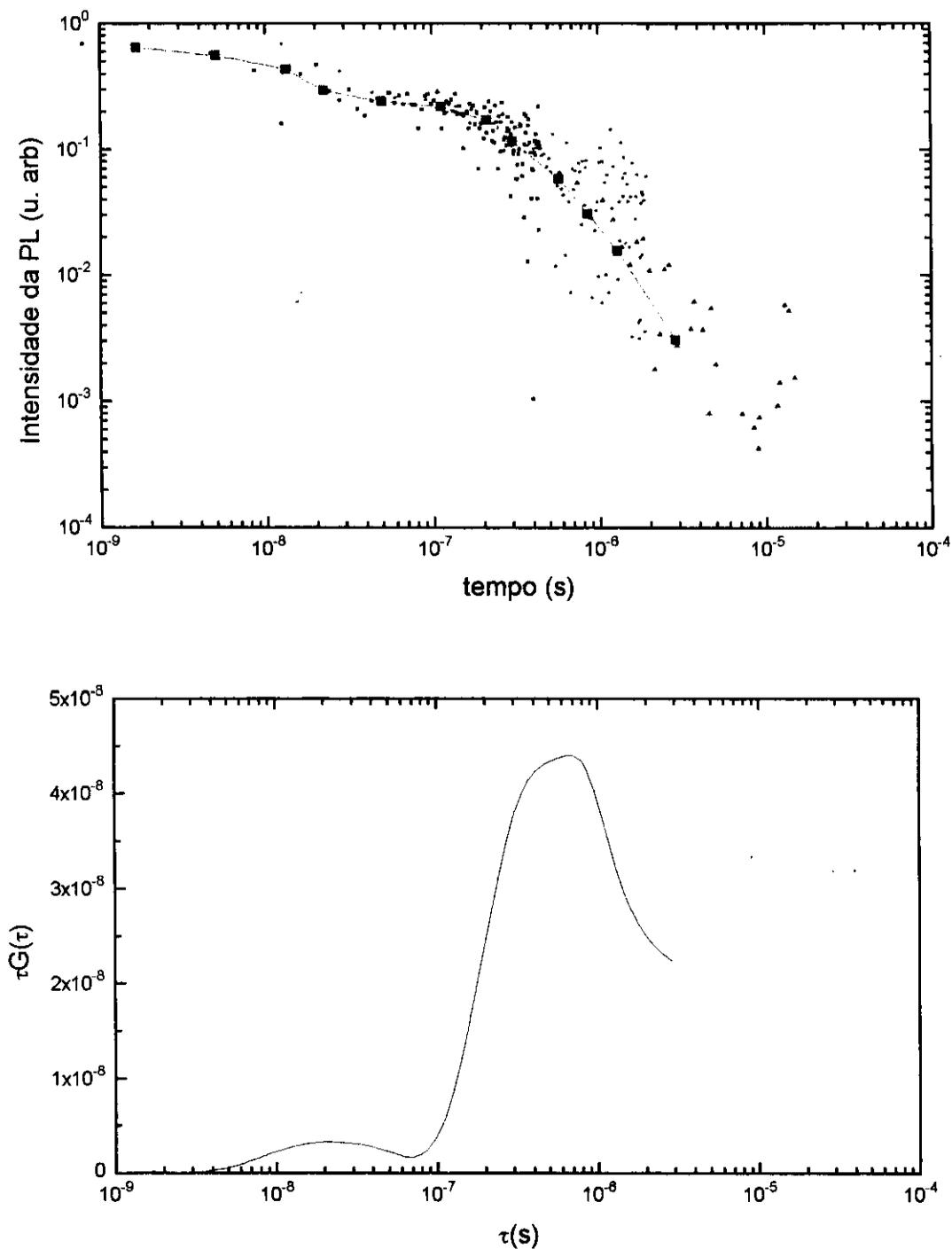
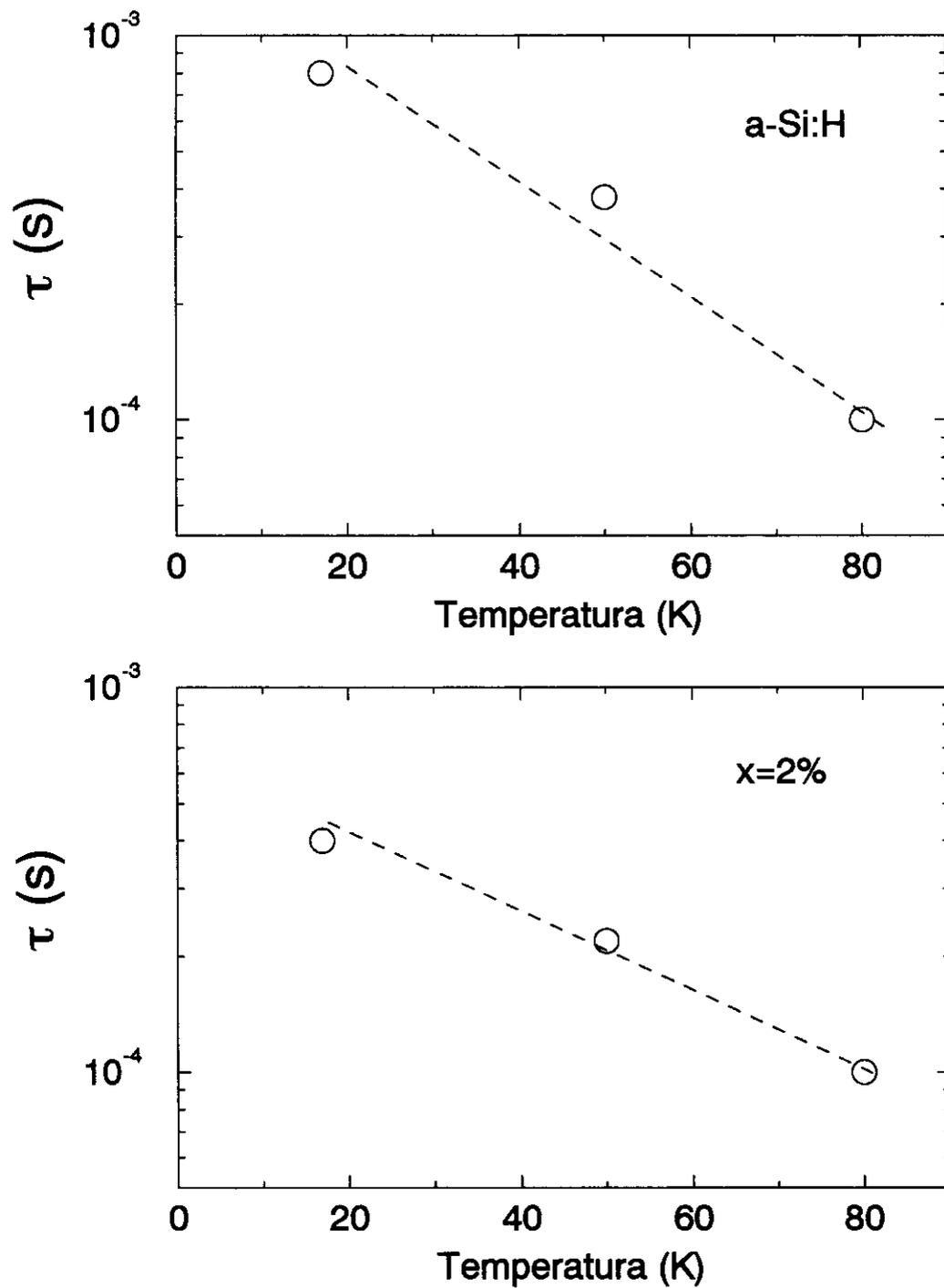
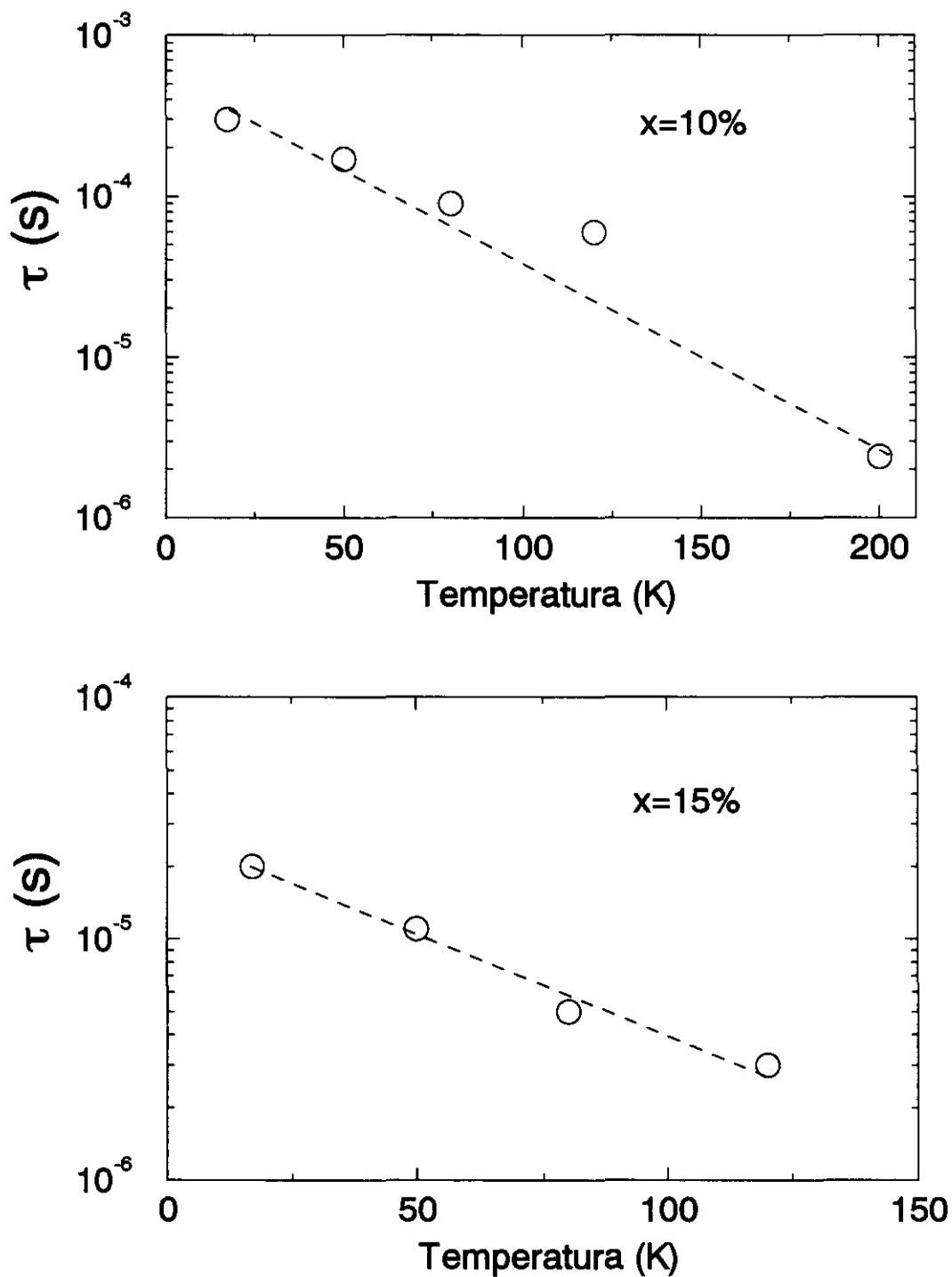
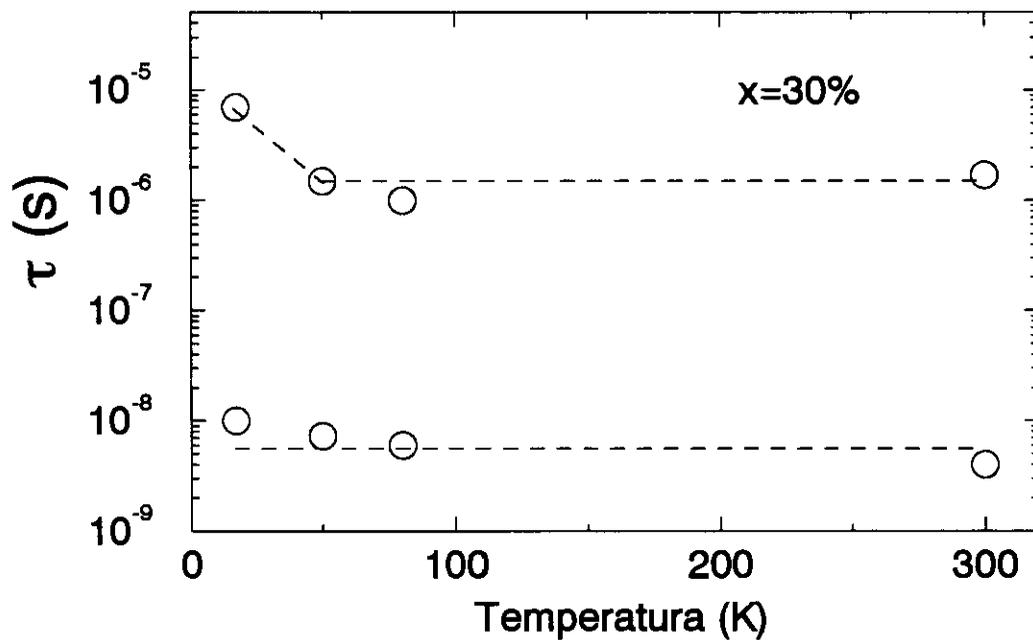
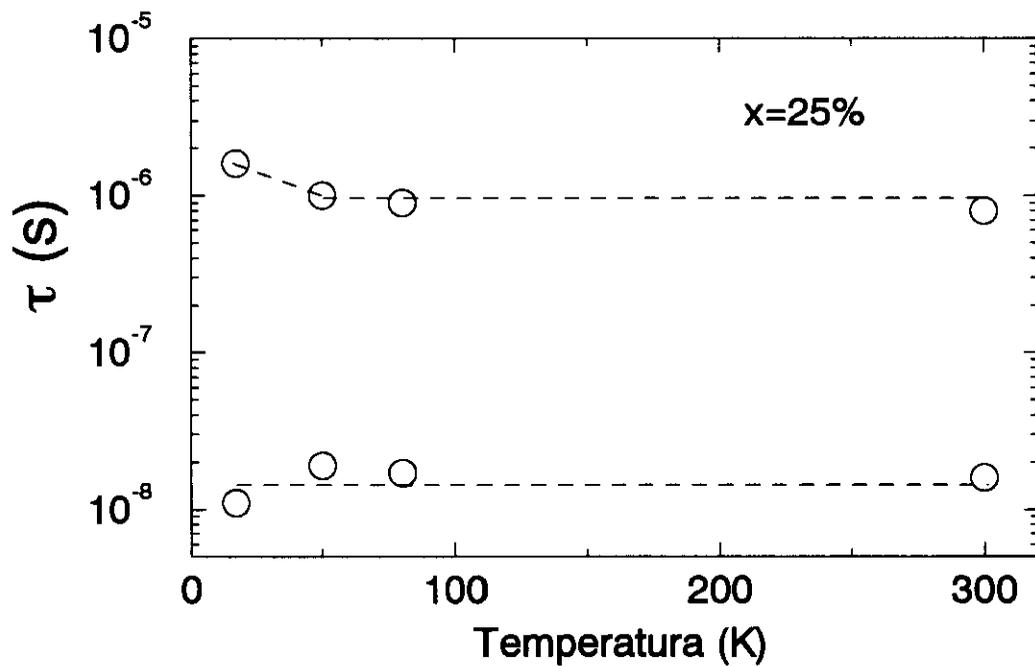
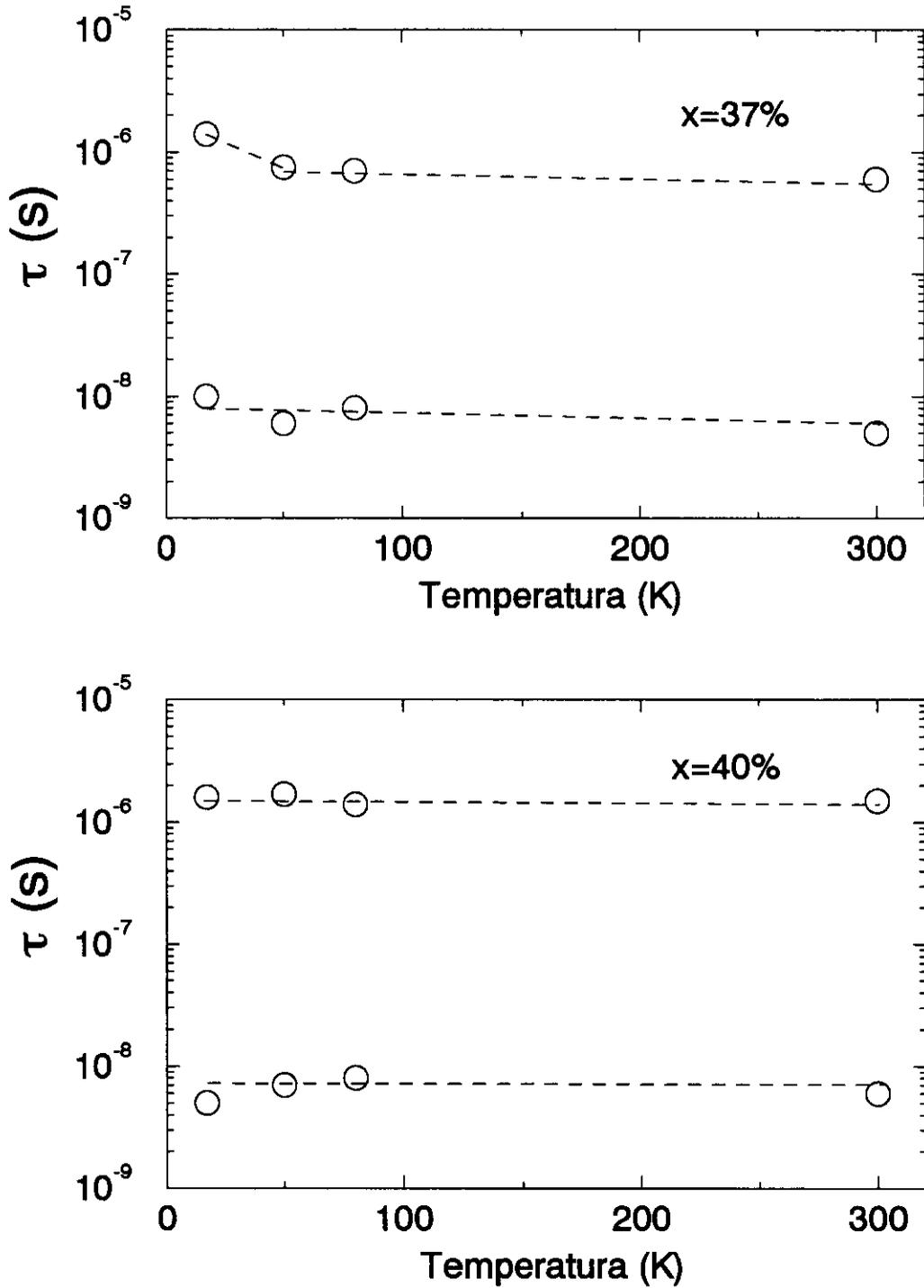


Fig.13 Curva de decaimento da PL e distribuição dos tempos de vida para a amostras com 33 % de carbono.

Fig.14 Valores de  $\tau_{max}$  em função da temperatura.

Fig.15 Valores de  $\tau_{max}$  em função da temperatura.

Fig.16 Valores de  $\tau_{max}$  e  $\tau_{max2}$  em função da temperatura.

Fig.17 Valores de  $\tau_{max}$  e  $\tau_{max2}$  em função da temperatura.

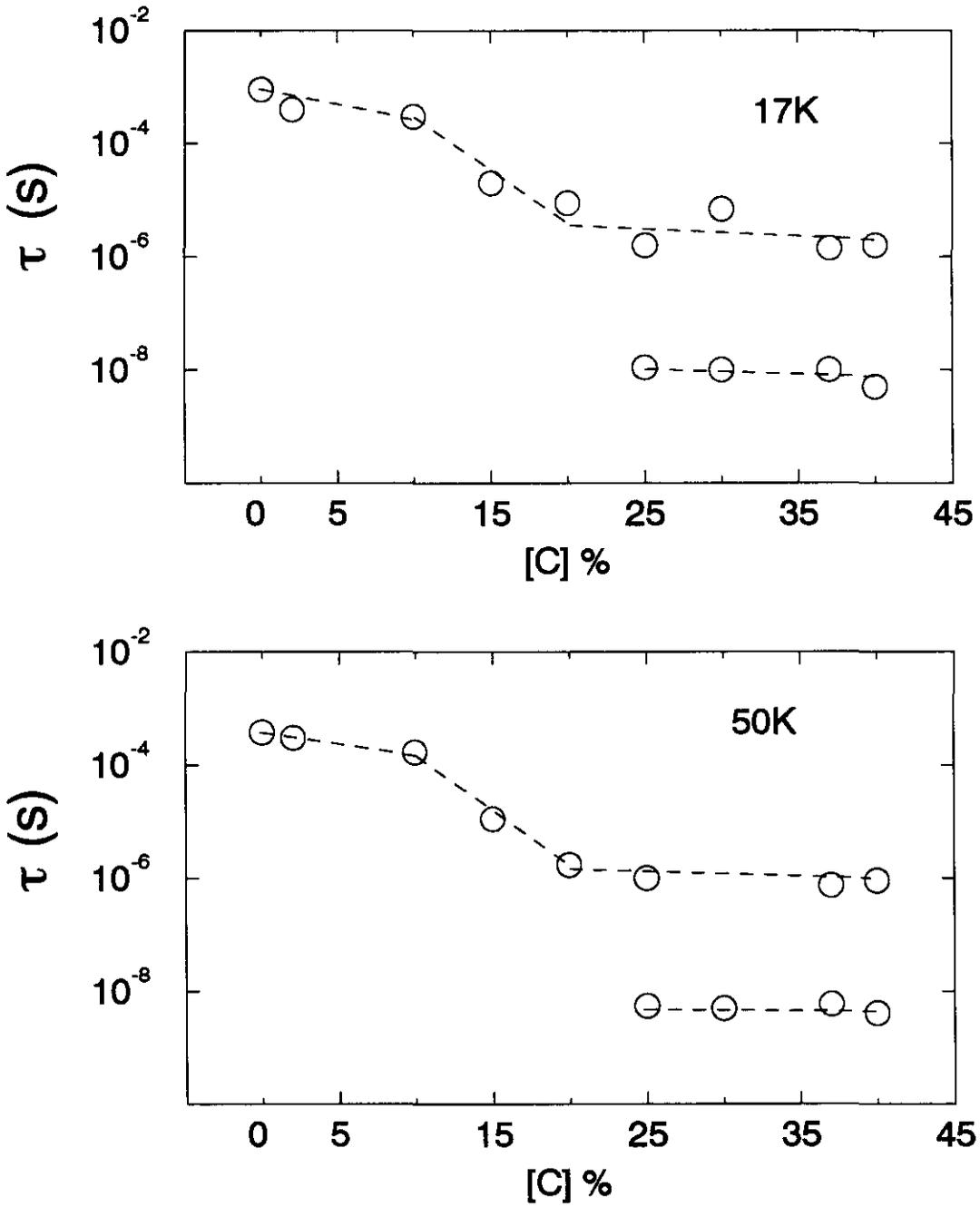
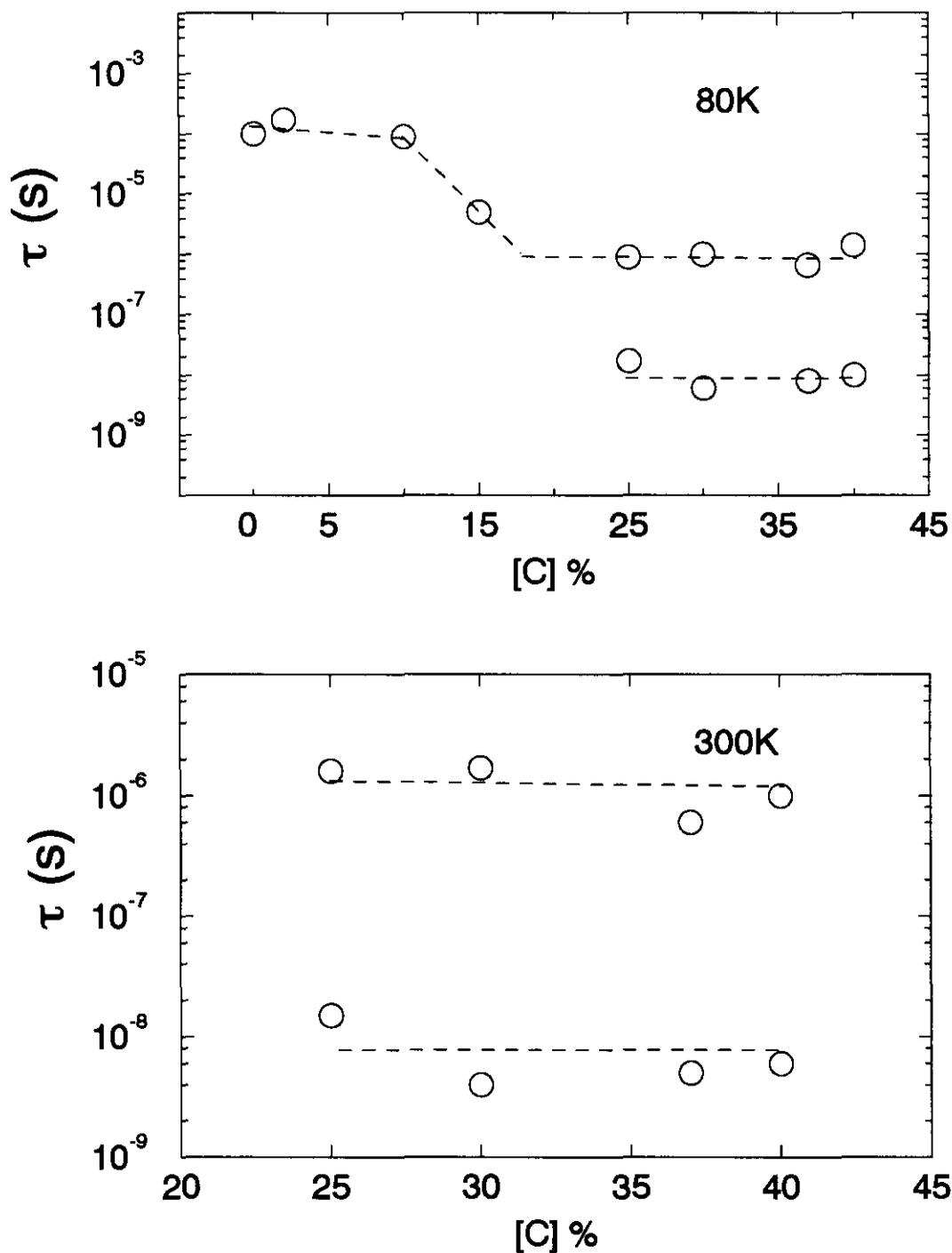


Fig.18 Valores de  $\tau_{max}$  e  $\tau_{max2}$  em função da concentração de carbono.

Fig.19 Valores de  $\tau_{max}$  e  $\tau_{max2}$  em função da concentração de carbono.

Nas amostras com menos que 25% de carbono observa-se que  $\tau_{max}$  desloca-se para tempos mais curtos com o aumento da temperatura e com o o aumento da concentração de carbono.

Nas amostras com mais de 25% de carbono  $\tau_{max}$  desloca-se para tempos menores uma ordem de grandeza quando a temperatura aumenta de 17K para 50K, A partir daí  $\tau_{max}$  praticamente não depende da temperatura. Nestas amostras  $\tau_{max}$  permanece constante quando a concentração de carbono aumenta.  $\tau_{max2}$  não apresenta dependência significativa com a temperatura ou com a concentração de carbono.

## 4 Discussão

Segundo o comportamento das distribuições de tempos de vida, as amostras podem ser divididas em dois grupos. No primeiro grupo, correspondente a amostras com menos de 25% de carbono, ocorre apenas um pico na distribuição de tempos de vida. No segundo grupo, correspondente a amostras com mais de 25% de carbono, ocorrem dois picos na distribuição de tempos de vida.

### 4.1 Amostras com menos de 25% de carbono

Nas amostras com menos de 25% de carbono,  $\tau_{max}$  diminui com o aumento da temperatura ( $\sim 10^{-3}$ s à 17 K para  $\sim 10^{-6}$ s à 200 K). O tempo de recombinação medido ( $\tau_{max}$  e  $\tau_{max2}$ ) corresponde ao tempo de recombinação efetivo  $\tau$ :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2)$$

A baixas temperaturas a mobilidade dos elétrons nas caudas é baixa. Com o aumento da temperatura a densidade de fônons que assistem o processo de *hopping* aumenta, ou seja, a mobilidade dos elétrons aumenta, aumentando a probabilidade que um elétron pule de um estado para outro estado vizinho. Para temperaturas muito altas ( $\geq 100$  K) o processo de ativação térmica passa a ser dominante. Enquanto não recombina, o elétron pode sofrer *multiple trapping*, aumentando a probabilidade de recombinar-se não-radiativamente. Desta forma a variação de  $\tau$  reflete a variação de  $\tau_{nr}$ .

### 4.1.1 Tempo de vida em função da concentração de carbono

Observa-se que para as amostras com até 10% de carbono  $\tau_{max}$  desloca-se pouco, de  $6 \times 10^{-4}$  s para  $3 \times 10^{-4}$  s, a 17 K. Neste intervalo de concentração a  $\eta$  diminui aproximadamente 3 ordens de grandeza. Lembramos que

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{(\tau_r + \tau_{nr})} \quad (1)$$

Combinando as equações 1 e 2, podemos concluir que  $\tau_{nr}$  diminui com o aumento da concentração de carbono.

Nestas amostras a densidade de DB aumenta de  $\sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (a-Si:H) para  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (amostra com 10% de carbono)[8]. A distância média entre duas DB vizinhas pode ser estimada por  $1/n^{1/3}$ , onde  $n$  é a densidade de DB. Então a distância média entre um elétron e uma DB é, em primeira aproximação,  $1/2n^{1/3}$ . Isto significa que a distância média entre um portador e uma DB diminui de  $\sim 30$  nm para  $\sim 6$  nm quando a concentração de carbono aumenta de 0 para 10%. A probabilidade de recombinação não-radiativa depende da distância entre o elétron e a DB, como mostrado na eq.3:

$$P_{nr} = \tau_{nr}^{-1} = \tau_{onr} e^{-2r/R_o} \quad (5)$$

Se a distância entre um elétron e uma DB diminui,  $P_{nr}$  aumenta e passa a ser maior que

a probabilidade de recombinação radiativa  $\tau_r^{-1}$  de alguns pares mais distantes, os quais se recombinariam radiativamente com um tempo de vida longo.  $\tau_{max}$  diminui porque os pares que se recombinariam radiativamente com tempos longos acabam se recombinando não-radiativamente.

Como para baixas concentrações de carbono  $\tau_{nr}$  é muito maior que  $\tau_r$ , então o tempo de recombinação, pode ser aproximado

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_r} \quad (6)$$

Assim, a variação de  $\tau$  que se mede corresponde aproximadamente à variação de  $\tau_r$ .

Para as amostras com concentração de carbono maiores que 15% ,  $\tau_{max}$  varia muito rapidamente com a concentração de carbono. Nestas amostras a densidade de DB começa a saturar [8], então a distância média entre um elétron e uma DB passa a diminuir suavemente, de forma que  $\tau_{nr}$  não diminui tão abruptamente como nas amostras com menos de 10% de carbono. Nestas amostras a eficiência quântica de luminescência é aproximadamente constante (Fig.7). Isto indica que as taxas de variações de  $\tau_r$  e  $\tau_{nr}$  são semelhantes, provavelmente pequenas.

O comportamento de  $\tau_{max}$  em função da concentração de carbono para 50K e 80K é similar ao comportamento a 17K. Isto indica que nestas temperaturas o processo de recombinação é o mesmo.

## 4.2 Amostras com mais de 25% de carbono

Nestas amostras existem dois picos na distribuição de tempos de vida (Figs. 16 e 17).

Analisaremos primeiramente o pico com tempo de vida mais longo.

$\tau_{max}$  apresenta uma fraca dependência com a temperatura nas amostras com concentração de carbono entre 25% e 37% , não sendo observada, dentro do erro experimental, na amostra com 40% de carbono. Quando a temperatura aumenta de 17 K para 50 K,  $\tau_{max}$  se desloca para tempos menores (de  $4.3 \times 10^{-5}$  s para  $2.7 \times 10^{-5}$  s—amostra com 25% de carbono), e permanece constante para temperaturas mais altas. O mecanismo com este tempo de vida é o mesmo que foi discutido até agora para as amostras com menos de 25% de carbono.

Na tabela 1, podemos observar que o parâmetro de Urbach para a amostra com 40% de carbono é seis vezes maior que no a-Si:H. O aumento no parâmetro de Urbach está relacionado com o aumento na desordem do material. Devido à desordem, a mobilidade dos portadores diminui de tal maneira que os portadores que são reexcitados para a borda de mobilidade difundem poucas distâncias interatômicas. Estes elétrons são armadilhados em estados localizados da cauda antes de encontrarem uma DB e recombinarem não-radiativamente. Desta forma, o aumento da ativação térmica tem um efeito pequeno.

### 4.2.1 Tempo de vida em função da concentração de carbono

Nestas amostras a variação de  $\tau_{max}$  é menor que o erro experimental, ou seja,  $\tau_{max}$  é constante em função da concentração de carbono. Cabe lembrar que para estas concentrações

de carbono a densidade de DB está saturada, ou seja, não aumenta mais com a concentração de carbono [8]. A distância média entre um elétron excitado e uma DB não sofre variação significativa com o aumento da concentração de carbono. Assim as variações de  $\tau_{nr}$  e  $\tau_r$  são pequenas de forma que  $\tau_{max}$  permanece constante.

O segundo pico que aparece nessas amostras ( $\tau_{max2}$ ), não apresenta dependência significativa com a temperatura nem com a concentração de carbono.

Para estas amostras  $\eta$  começa aumentar com a concentração de carbono. Não é possível explicar este comportamento utilizando o modelo de recombinação usado para o  $a\text{-Si:H}$ . Este comportamento sugere que um outro mecanismo de recombinação também passa ser importante.

Se substituirmos o valor de  $\tau_{max2}$  ( $\approx 10^{-8}$  s) na equação 5, obteremos que a distância do par elétron-buraco  $r$  é muito menor que o comprimento de localização. Isto significa uma superposição quase completa das funções de onda dos portadores. Dois mecanismos poderiam causar esta situação: formação de éxcitons [14] ou armadilhamento dos portadores em estados ocupando a mesma posição do espaço. A seguir estas duas possibilidades são discutidas.

### Formação de éxcitons

Alguns autores [16, 17] têm sugerido a formação de éxcitons [14] como responsável pela recombinação radiativa rápida encontradas em amostras de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . Nos semicondutores existem excitações que podem ser descritas de uma maneira simplificada através

de uma ligação elétron-buraco via interação coulombiana. De acordo com o modelo do hidrogênio, a energia de ligação é dada por:

$$\Delta E_{ex} = -\frac{m_r^* e^4}{2\hbar(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 n^2} = \frac{\Delta E_{ex}}{n^2} \quad (7)$$

onde,  $m_r^*$  é a massa efetiva reduzida, e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio. Estas excitações são chamadas éxcitons.

Éxcitons podem estar livres ou ligados a estados localizados neutros. Éxcitons com grande extensão espacial são chamados de *éxcitons de Wannier*[18], enquanto éxcitons em um sólido consistindo de átomos que interagem fracamente são chamados de *éxcitons de Frenkel*. [19] Neste caso a excitação é essencialmente aquela de um átomo ou molécula, e a interação com os primeiros vizinhos pode ser tratada como uma pequena perturbação. Desta forma o raio do *éxcitons de Frenkel* é de no máximo algumas dezenas de nm, da ordem da separação interatômica. [19] No contexto do a-Si:H, formariam-se *éxcitons de Frenkel*.

A probabilidade de se formar um éxciton em a-Si:H depende do quanto o elétron e o buraco se distanciam quando relaxam até a borda de mobilidade. O éxciton só se formará se a distância entre o elétron e o buraco na borda de mobilidade for menor que  $a_B^*$  (raio de Bohr),

$$a_B^* \approx h\epsilon/m^*e^2 \quad (8)$$

Onde,  $\epsilon$  é a constante dielétrica estática, e  $m^*$  é a massa efetiva reduzida.

Em a-Si:H  $a_B^*$  é estimado aproximadamente 2,4nm.[14] Como o raio de um buraco é pequeno comparado a  $a_B^*$ , o estado ligado do elétron no campo do buraco é similar àquele de um elétron ligado a uma impureza carregada ou defeito.

Além disso, se o orbital do elétron é grande comparado ao comprimento de correlação de desordem, sua natureza é insensível às variações locais das características do ambiente dos sistemas desordenados. Então, o par elétron-buraco forma um éxciton armadilhado consistindo de um buraco fortemente ligado (armadilhado) e rodeado por um orbital eletrônico hidrogênico. A luminescência resulta de uma recombinação radiativa do elétron com o buraco ao qual ele está ligado [14].

A tendência a formação de éxciton seria uma consequência do baixo índice de refração destas amostras (Tab.1 e Fig.20). A constante dielétrica de um isolante transparente é proporcional ao quadrado do índice de refração. Quando a concentração de carbono aumenta índice de refração diminui um fator dois, de forma que a constante dielétrica diminui um fator quatro.

Assim  $a_B^*$  do éxciton deveria diminuir de um fator quatro, desfavorecendo a formação de éxcitons. A diminuição no índice de refração está acompanhada de um aumento no

parâmetro de Urbach e conseqüente diminuição da mobilidade de forma que a massa efetiva do elétron aumenta, diminuindo ainda mais  $a_B^*$ .

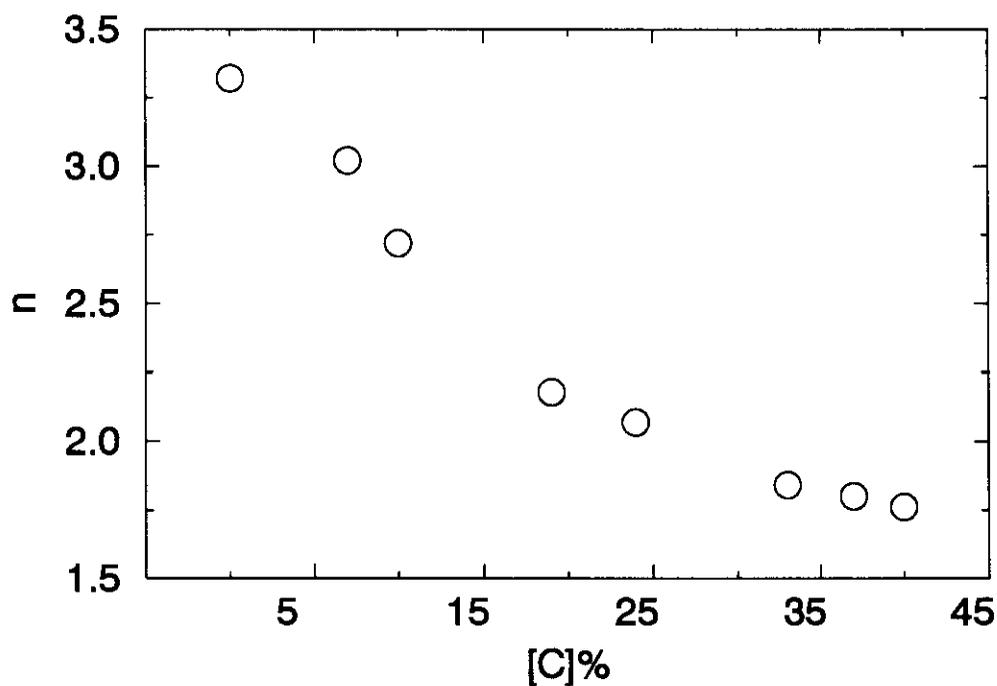


Fig.20 Índice de refração em função da concentração de carbono.

Uma maneira de estimar a energia ganha pelo sistema com a formação do éxciton é calculando a diferença

$$\Delta E_{ex} = E_{PL}^{ds} - E_{PL}^{exp} \quad (9)$$

onde,  $E_{PL}^{exp}$  é o valor da energia do pico da PL obtido experimentalmente, e  $E_{PL}^{ds}$  é o valor previsto pelo modelo de desordem estática[20], que seria

$$E_{PL}^{ds} = E_u \ln(V_c N_{ov} E_u) \quad (10)$$

onde,

$V_c$  é o volume do raio crítico, definido como o raio para o qual a probabilidade de recombinação radiativa é maior que a probabilidade de recombinação não-radiativa.

$N_{ov}$  é a densidade de estados na borda de mobilidade da banda de valência.

Entretanto  $V_c$  e  $N_{ov}$  são parâmetros difíceis de estimar, que variam de maneira desconhecida com a concentração de carbono.  $E_{PL}^{ds}$  é desta forma imprevisível, podendo assumir qualquer valor dependendo dos parâmetros utilizados.

De qualquer forma, podemos obter o valor máximo possível para  $\Delta E_{ex}$  de forma grosseira, que seria considerar que a PL é devida apenas a recombinações excitônicas. Desta

maneira a energia máxima do éxciton seria a diferença entre a energia do gap e a energia do pico da PL

$$\Delta E_{ex} = E_{04} - E_{PL} \quad (11)$$

Em nossas amostras  $\Delta E_{ex}$  está em torno de 0.8eV. Essa energia ( $\Delta E_{ex}$ ) também pode ser estimada à partir da fraca dependência de  $\eta$  com a temperatura[21]:

$$\tau_{ex} = \tau_{ph} e^{\Delta E_{ex}/kT} \quad (12)$$

Utilizando-se  $\tau$  medido de  $10^{-8}\text{s}$ ,  $\tau_{ph}$  de  $10^{-12}\text{s}$  (tempo de um fônon) e temperatura ambiente, obtém-se o valor de aproximadamente 230meV, que é quase três vezes menor que o valor da primeira estimativa.

O alto valor de  $\Delta E_{ex}$  por qualquer uma das estimativas, indica que a energia de formação do éxciton seria extremamente elevada, indicando uma forte interação elétron-buraco, que não é observada no  $a\text{-Si:H}$ . Além disso, a discerpância entre as duas estimativas de  $\Delta E_{ex}$  indica que este mecanismo pode não ser importante para a recombinação rápida.

## 4.2.2 Localização induzida por desordem

A segunda possibilidade de mecanismo de recombinação rápida consiste em recombinação de elétron e buraco localizados em estados coincidentes no espaço.

Estados de elétron e buraco coincidentes no espaço e com pequeno comprimento de localização só podem ocorrer com flutuações anti-paralelas de potencial de curto alcance.

Um modelo similar foi proposto para explicar a abertura do gap em  $a\text{-Si:H}$  altamente hidrogenado. Com o aumento da quantidade de hidrogênio podem ocorrer regiões não hidrogenadas confinadas espacialmente por regiões hidrogenadas[22]. Este confinamento origina um potencial com flutuações anti-paralelas.

Vassilyev et all[23] propuseram que as flutuações de potencial devido as ilhas de carbono  $sp^2$  numa matriz de carbono e silício  $sp^3$ , seriam responsáveis pela localização dos pares e conseqüentemente pela recombinação rápida. Recentemente, Robertson[24, 25] propôs que a PL à temperatura ambiente observada em  $a\text{-C:H}$  pode ser devida a essas ilhas de carbono  $sp^2$  em uma matriz de carbon  $sp^3$ . Desta forma obtêm-se as flutuações anti-paralelas de potencial, que confinam os portadores.

Nas amostras estudadas neste trabalho, a maioria do carbono incorporado ao filme está na forma de  $-\text{CH}_3$ . À medida que a concentração de carbono aumenta, aumenta a probabilidade de encontrarmos seqüências do tipo representada na Fig.21. O potencial correspondente seria do tipo esquematizado na Fig.22. A descrição da PL passa a ser similar ao que ocorre em moléculas orgânicas.

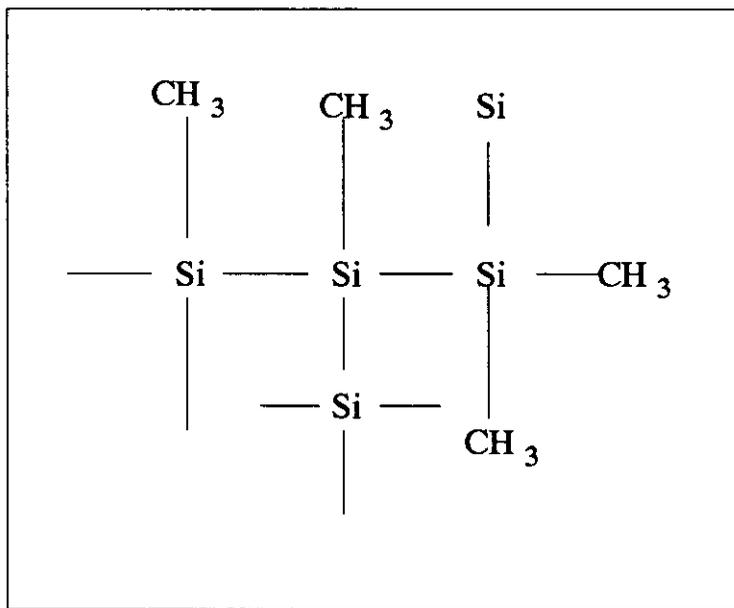


Fig.21 Esquema da seqüência de Si e CH<sub>3</sub> para altas concentrações de carbono.

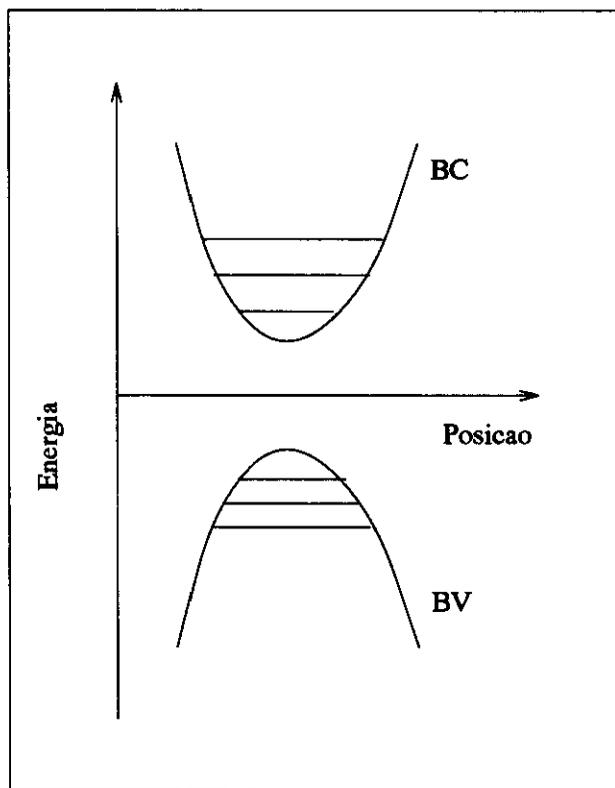


Fig.22 Esquema da flutuação de potencial antiparalela.

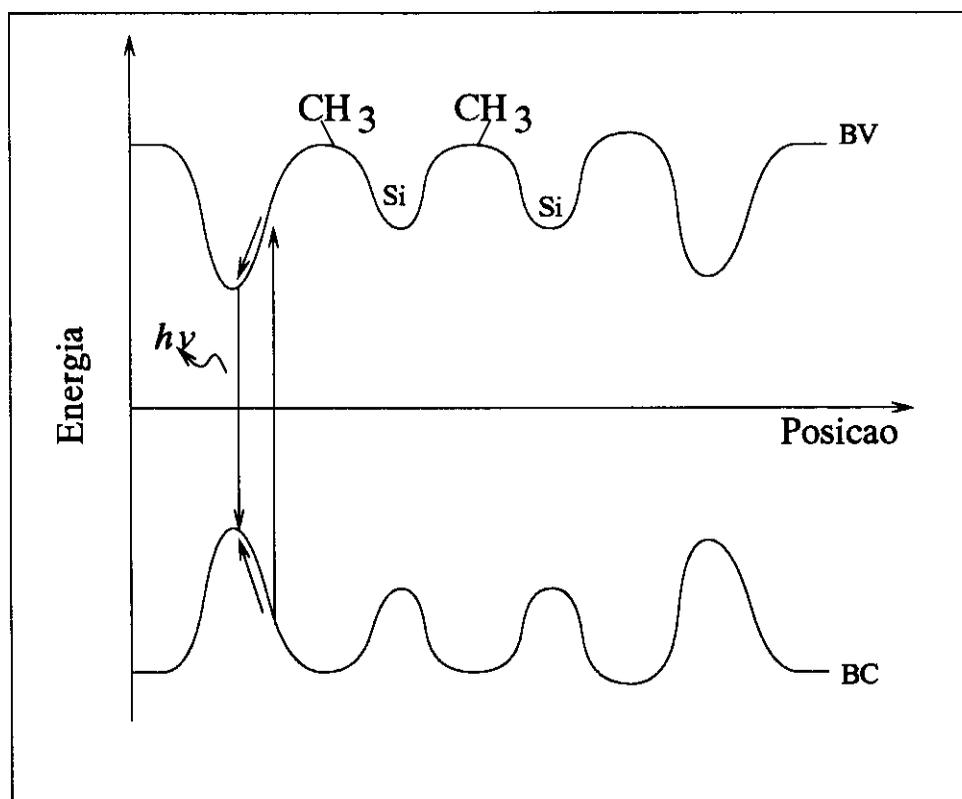


Fig.23 Esquema da flutuação anti-paralela de potencial devido à alta concentração de  $-\text{CH}_3$ .

Quando um par elétron-buraco é formado numa região onde há violenta flutuação anti-paralela de potencial os portadores são capturados no estado fundamental no qual ficariam confinados espacialmente. Elétrons e buracos estariam numa mesma posição do espaço. O único caminho de recombinação possível neste caso é o radiativo, com tempo de recombinação dado pela regra de ouro de Fermi[13, 14]. Os pares criados em regiões onde flutuações de potencial não são tão rápidas e nem anti-paralelas não seriam confinados no espaço. Estes pares seriam os responsáveis pela recombinação mais lenta, típica do  $a\text{-Si:H}$ .

## 5 Conclusão

Neste trabalho estudamos mecanismos de recombinação em  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  livres de carbono  $sp^2$ . Das curvas de decaimento da PL obtivemos distribuições de tempo de vida.

Nas amostras com baixa concentração de carbono o único mecanismo de recombinação presente é o mesmo observado em  $a\text{-Si:H}$ , com  $\tau$  reduzidos devido ao aumento na densidade de DB. Nossos dados permitem concluir que  $\tau_r$  e  $\tau_{nr}$  se comportam segundo o esquema da Fig.24.

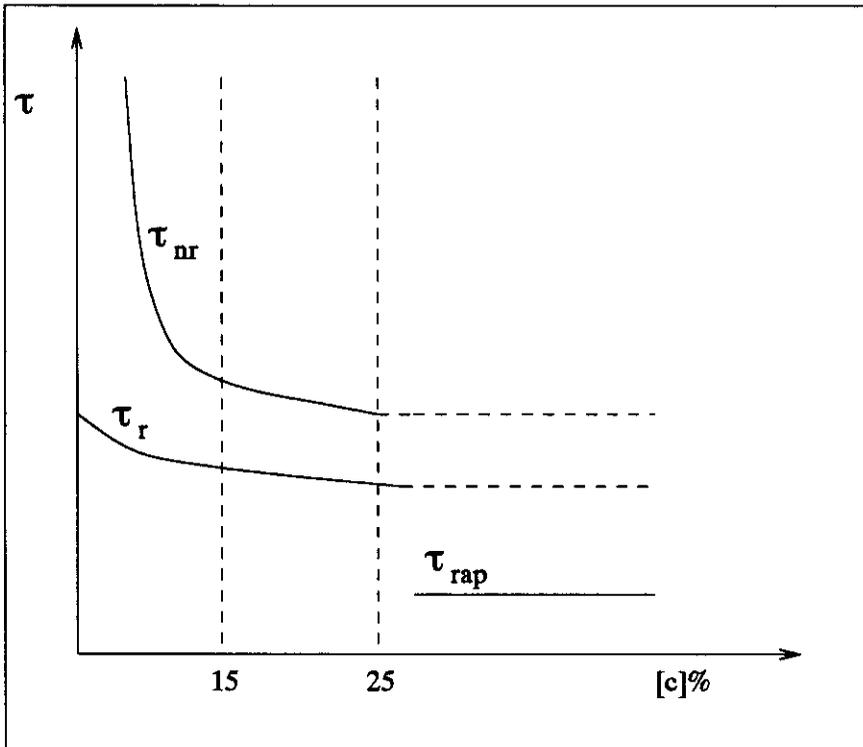


Fig.24 Esquema do comportamento de  $\tau_r$  e  $\tau_{nr}$  em função da concentração de carbono.

Para baixas concentrações de carbono (menos que 15%)  $\tau_{nr}$  é muito maior que  $\tau_r$ , desta forma a variação de  $\tau$  obtida nas medidas de decaimento da fotoluminescência exprime

essencialmente a variação de  $\tau_r$ .

$$\tau_{nr} \gg \tau_r \implies \frac{1}{r} \approx \frac{1}{\tau_r}$$

Para amostras com mais de 15% de carbono  $\tau_r$  e  $\tau_{nr}$  passam a ter valores próximos, e variam suavemente.

Para as amostras com mais de 25% de carbono,  $\tau_r$  e  $\tau_{nr}$  variam pouco com o aumento da concentração de carbono, pois a densidade de estados nas caudas e a densidade de DB estão saturadas, variando pouco. Nestas amostras (com mais de 25% de carbono) um outro mecanismo de recombinação ocorre. Duas possibilidades foram consideradas:

- Formação de éxcitons devido à diminuição do índice de refração. Este modelo falha quando se usam estimativas grosseiras da energia ganha pelo sistema.
- Confinamento químico dos portadores devido ao aumento da desordem. Este modelo explica melhor as principais características deste mecanismo.

## A Decaimento da PL em $a\text{-Si:H}$

O método para calcular a distribuição de tempos de vida foi desenvolvido por Tsang e Street [15], onde se supõe uma recombinação monomolecular. Se  $G(\tau)$  é a distribuição de probabilidade relativa que um par elétron - buraco de tempo de vida  $\tau$  é gerado por uma condição particular de excitação, então a densidade de pares  $N(\tau, T)$  gerados no final de um pulso de duração  $T$  é :

$$N(\tau, T) = \text{const.} G(\tau) \tau [1 - e^{-T/\tau}] \quad (13)$$

depois de um tempo  $t$  do final do pulso, a intensidade da luminescência é :

$$I(t, \tau, T) = \text{const.} \tau^{-1} N(\tau, T) e^{-t/\tau} \quad (14)$$

$$I(t, T) = \text{const.} \int_0^{\infty} G(\tau) (1 - e^{-T/\tau}) e^{-t/\tau} d\tau \quad (15)$$

Se considerarmos a duração do pulso  $T$  muito pequena, isto é  $1 \gg T/t$ , então a equação 15 pode ser aproximada para

$$I = \int_0^{\infty} T\tau^{-1}G(\tau)e^{-t/\tau}d\tau \quad (16)$$

caso contrário

$$I = \text{const} \int_{\tau < T} G(\tau)e^{-t/\tau}d\tau + T \int_{\tau > T} \tau^{-1}G(\tau)e^{-t/\tau}d\tau \quad (17)$$

Nós utilizamos pulsos de curta duração, então para obtermos a distribuição  $G(\tau)$  utilizamos a equação 16. Se  $G(\tau)$  varia suavemente em função de  $\tau$ , então pode se aproximar a equação 16

$$I = \int_t^{\infty} T\tau^{-1}G(\tau)e^{-t/\tau}d\tau \quad (18)$$

Da qual é obtido:

$$\frac{dI}{d\tau} = \text{const}.t^{-1}G(\tau) \quad (19)$$

ou,

$$G(\tau) = I \frac{d \ln I}{d \ln \tau} \quad (20)$$

Como costuma-se representar  $G(\tau)$  em gráficos com abcissa em escala logarítmica, representa-se como ordenada o produto  $\tau G(\tau)$ . Isto é feito para preservar a área sob a curva da distribuição, pois

$$d(\ln \tau) = \frac{d\tau}{\tau} \quad (21)$$

consequentemente,

$$G(\tau) d\tau \equiv \tau G(\tau) d \ln \tau \quad (22)$$

## Referências

- [1] I.Hamakawa, *Scient. American*, **256** (76) 1987.
- [2] J.Bulot e M.P.Schmidt, *Phys.Status Solidi b*, **143** (345) 1987.
- [3] M.M. Rahman, C.Y. Yang, D. Sugiarto, A.S. Byrne, M. Ju, K.H.Lui, T. Asano e W.F. Stickle, *J. Appl. Phys.*, **67** (7065) 1990.
- [4] R.A.Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [5] S.C. Moss e J.F. Graczyk, *Sol. State Comm.*, **8** (21) 1970.
- [6] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Rinehart & Winston, Cornell University, New York, 1976.
- [7] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1980.
- [8] O. Chauvet, L. Zuppiroli, J. Ardonceau, I. Solomon, Y.C. Wang e R.F. Davis, *Mater. Sci. Forum*, **83-87** (1201) 1992.
- [9] J.C. Angus, M. Sunkara, S.R. Sahaida e J.T. Glass, *J. Mat. Research*, **7** (3001) 1992.
- [10] I. Pereyra e M.N.P. Carreno, *J. Non-Crystalline Solids*, **201** (110) 1996.
- [11] L.R.Tessler e I.Solomon, *Phys. Rev. B*, **52** (10962) 1995.
- [12] W.B. Jackson e R.J. Nemanich, *J. Non-Cryst. Solids*, **59 & 60** (353) 1983.

- [13] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, University of California, Los Angeles, 1994.
- [14] S.Kivelson e C.D.Gelatt, Jr., *Phys. Rev. B*, **26** (4646) 1982.
- [15] C. Tsang e R.A. Street, *Phys. Rev. B*, **19** (3027) 1979.
- [16] W. Siebert, R. Carius, W. Fuhs e J. Jahn, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **140** (311) 1987.
- [17] S. Liedtke, K. Janh, F. Finger e W. Fuhs, *J. Non-Crystalline Solids*, **97&98** (1083) 1987.
- [18] G.H. Wannier, *Phys. Rev.*, **52** (191) 1937.
- [19] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Berlim, 1991.
- [20] F. Boulitrop e D.J. Dunstan, *Phys. Rev. B*, **28** (5923) 1983.
- [21] L.R. Tessler e L.R. Cirino, *Amorphous Silicon Technology-1996*, (*Mat. Res. Soc. Proc.* -no Prelo).
- [22] M.H. Brodsky, *Sol.State Comm.*, **36** (55) 1980.
- [23] V.A. Vassilyev, A.S. Volkov, E.I. Musabekov, E.I. Terukov, S.V. Chernyshov e Yu.M. Shernyakov, *J. Non-Crystalline Solids*, **114** (507) 1989.
- [24] J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **53** (16302) 1996.
- [25] J. Robertson, *Phil. Mag. B*, **66** (199) 1992.