UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO SOBRE A
EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO DE CARGAS
FOTO-GERADAS EM ISOLANTES

Antônio Vieira de Miranda Évora

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de São Carlos, USP para
a obtenção do título de
Mestre em Física Aplicada

Orientador: Prof.Dr.Guilherme Fontes Leal Ferreira

OIC

São Carlos - SP
1989

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

45

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Antonio Vieira de Miranda Évora

APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 31 DE maio DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Guilherme F.L. Ferreira Orientador

Dr. Bernhard Gross

Dr. Paulo Cesar de Camargo

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço sinceramente:

- ao Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira, que me orientou neste trabalho com tanta presteza e dedicação. Um amigo sincero, cujo exemplo de integridade guardarei por toda vida;
- aos Profs. Sergio Mergulhão, Z. Zboiński e José Póvoa, cujo conhecimento no campo experimental ajudaram a balizar este trabalho;
- à profa. Mariangela Tassinari de Figueiredo, pelo incentivo constante e pela amizade;
- à Débora Fernandes calheiros, por suas pacientes leituras e suas críticas indispensáveis na elaboração desta dissertação;
- à Dona Wilma e à Vera, pela boa vontade e eficiência com que datilografaram este trabalho;
- à Thelma e, novamente, à Débora, pelo companheirismo;
- à minha irmã Fátima Regina, pela presença forte e encorajadora ao longo de toda a minha vida;
- ao meu pai Jorge e à minha mãe Noélia, pelo amor com que me educaram;
- a todos os funcionários e professores do Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross".

S U M Á R I O

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO I

I.1 - Apresentação da técnica de tempo de voo 4

CAPÍTULO II

2.1 - Apresentação do primeiro modelo 7

2.2 - Formulação do problema 8

2.3 - Cálculo das cargas separadas 14

2.4 - Condições para que haja cruzamento dos planos
traseiros 18

2.5 - Soluções particulares do problema proposto 20

2.6 - Análise gráfica das soluções obtidas 25

2.7 - Análise temporal 30

CAPÍTULO III

3.1 - Apresentação do segundo modelo 35

3.2 - Formulação do problema 37

3.3 - Primeiro estágio: movimento dos portadores posi-
tivos 40

3.4 - Segundo estágio: movimento dos portadores nega-
tivos 43

3.5 - Solução do problema 45

3.6 - Condições iniciais e de contorno 49

3.7 - Solução gráfica 53

3.7.1 - Avaliação dos parâmetros 53

3.7.2 - Resultados 56

3.8 - Soluções para dois casos particulares do problema proposto	67
3.8.1 - Modo Sinal Fraco	67
3.8.2 - Ausência de Recombinação	74

CAPÍTULO IV

4.1 - Foto-geração	82
4.2 - Processos de aprisionamento e recombinação de portadores livres	84
4.3 - Perturbações na corrente devido ao campo das cargas separadas	89
4.3.1 - Gráficos da força de perturbação do campo aplicado	91
4.3.1.1 - Gráficos referentes ao modelo do capítulo II	92
4.3.1.2 - Gráficos referentes ao modelo do capítulo III	95
4.4 - Considerações práticas	105
TABELA I - Grandezas envolvidas na transformação para unidades reduzidas do modelo do capítulo II ..	108
TABELA II - Grandezas envolvidas na transformação para unidades reduzidas do modelo do capítulo III ..	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

R E S U M O

O presente trabalho faz um estudo do efeito do campo elétrico sobre a eficiência de separação de buracos e elétrons gerados, por um pulso de luz, numa camada próxima da superfície de um isolante. Obtém-se a fração de portadores que é retirada da camada superficial, pelo campo elétrico aplicado, e que entra no interior da amostra. Assume-se que o excesso de carga é instantaneamente produzido por um pulso de luz fortemente absorvido, e que os eletrodos são bloqueantes, evitando injeção secundária. A solução analítica exata é obtida para o caso em que os elétrons e buracos são criados aos pares, e estão sujeitos à recombinação do tipo bimolecular. Num segundo caso, considera-se o mecanismo de fotogeração extrínseco, e os buracos livres podem se recombinar indiretamente com elétrons aprisionados e os elétrons livres podem ser capturados por armadilhas profundas. Impondo-se a condição de que os buracos são muito mais móveis que os elétrons, obtém-se uma solução numérica que é apresentada graficamente.

A B S T R A C T

The effect of the electric field on the efficiency of separation of electrons and holes generated by a strongly absorbed light pulse is studied in two cases. The fraction of carriers that enters the electrode and the one that goes into the sample is calculated assuming instantaneous generation. In the first, carriers are created in pairs and bimolecular recombination prevails. In the second, a photo-generation extrinsic mechanism is assumed, in which generated free holes recombine with trapped electrons present at the surface and electrons excited out of traps may be captured again. In this last case, the mobility of the holes is assumed to be much larger than the one of the electrons. The numerical solution was found and conveniently plotted.

INTRODUÇÃO

A técnica de tempo de voo, em que portadores são criados por um pulso de luz, tem sido utilizada para o estudo das propriedades elétricas dos isolantes.

A interpretação dos resultados das medidas por esta técnica é bastante difícil, devido à variedade de processos a que estão sujeitos os portadores de carga no interior do isolante e da presença de dois processos de condução, já que na foto-geração os dois tipos de portadores (elétrons e buracos) podem ser excitados.

Nesta técnica, utiliza-se normalmente luz fortemente absorvida na superfície, de maneira que sob a ação de um campo elétrico, aplicado sobre a amostra, somente um tipo de portador penetra no volume. Mesmo utilizando luz fracamente absorvida, a geração de portadores pode se dar na proximidade da superfície da amostra, possivelmente devido à dissociação na superfície de excitons gerados pela luz no volume, como foi observado experimentalmente no enxofre⁽¹⁾:

Assim o estudo dos processos que ocorrem na superfície são cada vez mais importantes na análise dos mecanismos de transporte e aprisionamento presentes nos isolantes. Tais processos limitam o suprimento de cargas ao volume e podem permitir um fornecimento retardado de portadores.

Nesta dissertação, apresentamos dois modelos para os fenômenos que podem ocorrer na região próxima da superfí-

cie, onde são gerados portadores de ambos os sinais. Não estaremos interessados na dinâmica da separação, e sim no seu resultado final. Assim, nossos modelos determinarão a quantidade de carga que efetivamente entre na amostra em função do campo elétrico aplicado.

O fornecimento de portadores de carga ao volume é um indicador do tipo transiente de corrente que nele ocorrerá, já que o campo devido a estas cargas pode perturbar o campo elétrico externo aplicado sobre a amostra.

Serão discutidas as condições iniciais para três situações distintas do transiente de corrente através da amostra:

- a) Corrente Limitada por Cargas Espaciais (CLICE),
- b) Corrente Perturbada por Cargas Espaciais,
- c) Corrente Não Perturbada por Cargas Espaciais (Sinal Fraco),

uma vez que determinaremos a carga que entra no volume como função do campo elétrico.

No primeiro capítulo apresentaremos os princípios gerais da técnica de tempo de voo, necessários para compreensão dos modelos propostos.

No segundo capítulo, apresentaremos um modelo para os fenômenos que podem ocorrer na região próxima da superfície, onde a geração de cargas pelo pulso de luz se dá através da criação de pares. A solução analítica apresentada fornece a carga separada como função do campo elétrico aplicado; sendo que os portadores têm mobilidades quaisquer e estão sujeitos à recombinação direta, do tipo bimolecular.

No terceiro capítulo, um modelo mais elaborado dos processos de foto-geração e de extração de portadores será a apresentado. A foto-geração é do tipo extrínseca e, durante a separação dos portadores, ocorre recombinação do tipo indireta e aprisionamento por armadilhas presentes na proximidade da superfície. A solução deste modelo será apresentada graficamente, pois, na impossibilidade de uma solução analítica, optamos por uma solução numérica.

No quarto e último capítulo faremos uma discussão sobre as características dos modelos apresentados com respeito à foto-geração e à interação dos portadores gerados com as armadilhas na superfície e com os portadores de sinal opostos.

Serão feitas considerações práticas para a utilização dos resultados obtidos em medidas de foto-corrente através do interior de amostras isolantes, já que esta pode ser fortemente perturbada pelas cargas separadas na superfície. A força do campo aplicado em relação ao campo equivalente das cargas separadas é obtida em função do campo aplicado, o que permitirá uma discussão sobre as condições em que o transiente de corrente apresenta efeitos de cargas espaciais.

CAPÍTULO I

I.1. APRESENTAÇÃO DA TÉCNICA DE TEMPO DE VÔO

Neste capítulo apresentaremos os princípios gerais da técnica de tempo de voo, necessários para compreensão dos modelos propostos nos capítulos II e III. Os detalhes experimentais do sistema de medidas não serão apresentados, contudo as referências citadas poderão esclarecer estes aspectos.

Esta técnica fornece medidas do transiente de fotocorrente em isolantes ⁽¹⁻³⁾, de onde se extrai informações sobre os mecanismos de geração, transporte e aprisionamento de portadores gerados por um pulso de luz.

O arranjo experimental está desenhado na Figura 1.1 onde vemos uma fatia de isolante colocada entre dois eletrodos bloqueantes plano-paralelos, em forma de sanduíche. A face $x' = d$ do isolante está ligada a um osciloscópio e a outra $x' = 0$, em contato com eletrodio transparente, ligado a uma fonte de tensão constante.

FIGURA 1.1 - Esquema experimental para medidas de foto-corrente. E_{tp} é o eletrodo transparente, E_{tr} é o eletrodo traseiro e C_b são os contatos bloqueantes.

Através do eletródio transparente a amostra é submetida a um curto pulso de luz, fortemente absorvido pela superfície. Este pulso gera, numa pequena camada (de espessura L), próxima da superfície, portadores positivos (buracos) e negativos (elétrons).

A diferença de potencial entre os eletródios separa os portadores. Aqueles de sinal oposto ao eletródio transparente são rapidamente extraídos da amostra, enquanto os outros são arrastados para o interior da amostra. É o transiente destes últimos que é registrado no osciloscópio.

Os modelos que desenvolveremos nos capítulos II e III não são aplicados aos processos a que estão sujeitos os

portadores em trânsito pelo volume da amostra, mas sim, aos processos de geração e extração de cargas numa camada próxima da superfície da amostra.

A espessura (L') da camada dos portadores gerados é desprezível em comparação com a da amostra, mas os processos a que estão sujeitos os dois tipos de portadores, alteram fortemente o suprimento de portadores ao volume. É justamente sobre esta região que desenvolveremos dois modelos, os quais fornecerão a eficiência de separação de cargas em função do campo elétrico aplicado. Esta eficiência de separação é a razão entre a quantidade de carga que entra na amostra pela que é gerada na superfície.

CAPÍTULO II

2.1. APRESENTAÇÃO DO PRIMEIRO MODELO

Neste modelo calculamos analiticamente a eficiência de separação de cargas em experiências de tempo de voo, em função do campo elétrico.

Como foi visto no capítulo anterior, o pulso de luz sobre um isolante gera portadores de ambos os sinais; neste consideraremos somente a geração de pares. Estas cargas serão consideradas livres e com mobilidades constantes, não necessariamente iguais, para portadores de sinal oposto.

Durante a separação dos portadores livres, é considerada a possibilidade de recombinação bomolecular entre eles. Este tipo de interação e o fato dos portadores positivos e negativos serem móveis, dificulta bastante a solução do problema. Mas a condição de circuito aberto pode ser assumida, já que a carga que circula através do circuito, durante a separação, é muito menor que a carga no eletrodo (C.V). Isto simplificará a solução das equações de transporte, como veremos nas próximas seções.

Este modelo foi desenvolvido anteriormente, em nosso grupo, pelo Sr. A. Silva Fernandes, que tinha como objetivo o estudo do decaimento do potencial num sólido dielétrico, submetido a um potencial inicial⁽⁴⁾.

No nosso trabalho, como vimos, a preocupação central não é com a dinâmica dos portadores, e sim, com a eficiência de separação de cargas na superfície como função do campo elétrico aplicado.

2.2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Consideremos um isolante neutro de espessura d e permissividade dielétrica ϵ , com simetria plana, tendo na face $x'=d$, um eletrodo aterrado e na outra, $x'=0$, um eletrodo transparente.

Através do eletrodo transparente a amostra é submetida a um pulso de luz ultra-violeta que gera, numa pequena camada próxima da superfície, uma densidade n_0 de elétrons e p_0 de buracos que admitimos uniforme ao longo dela. As cargas são geradas em pares, então $n_0 = p_0$, mantendo a amostra neutra. Estas cargas são consideradas livres (ausência de armadilhas) e têm mobilidades, das positivas μ_+ e das negativas μ_- , não necessariamente iguais.

Adotamos que, nesta pequena camada de espessura L' , os portadores estão sujeitos a um processo de recombinação bimolecular proporcional ao produto das densidades dos portadores e ignoramos os possíveis processos de captura por estados na zona proibida (armadilhas).

Podemos considerar que, no instante inicial os eletrodos são instantaneamente carregados a uma diferença de potencial conhecida e posteriormente mantidos em circuito aberto. Esta diferença de potencial extrai as cargas livres criadas na amostra. As negativas migram para o anodo ($x'=0$) e as positivas para o interior da amostra em direção ao catodo ($x'=d$), recombinando-se bimolecularmente.

O objetivo do nosso estudo é determinar a eficiência de extração de cargas para diferentes valores do campo elétrico aplicado, das mobilidades dos portadores e do coeficiente de recombinação. Para isto, utilizaremos as equações básicas que regem o problema, desprezando a corrente de difusão.

- Equação de Poisson:

$$\epsilon \frac{\partial E'}{\partial x'}(x', t') = q(p'(x', t') - n'(x', t')). \quad (\text{II.1})$$

- Equação da continuidade para os buracos:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial J_C'}{\partial x'}(x', t') + \frac{\partial p'}{\partial t'}(x', t') =$$

$$- \gamma \cdot n'(x', t') \cdot p'(x', t'). \quad (\text{II.2})$$

- Equação da continuidade para os elétrons:

$$-\frac{1}{q} \frac{\partial J_{C-}'(x', t')}{\partial x'} + \frac{\partial n'(x', t')}{\partial t'} = -\gamma' \cdot n'(x', t') \cdot p'(x', t') \quad (\text{II.3})$$

- Densidade de corrente de condução dos buracos:

$$J_{C+}'(x', t') = \mu_+ \cdot q \cdot p'(x', t') \cdot E'(x', t') \quad (\text{II.14})$$

- Densidade de corrente de condução dos elétrons:

$$J_{C-}'(x', t') = \mu_- \cdot q \cdot n'(x', t') \cdot E'(x', t') \quad (\text{II.15})$$

- Densidade de corrente total em circuito aberto:

$$0 = J_{C+}'(x', t') + J_{C-}'(x', t') + \epsilon \frac{\partial E'}{\partial t'}(x', t') \quad (\text{II.16})$$

Onde:

x' é a coordenada espacial;

t' é a coordenada temporal;

$E'(x', t')$ é o campo elétrico;

$p'(x', t')$ é a densidade espacial de buracos livres;

$n'(x', t')$ é a densidade espacial de elétrons

vres;

μ_+ é a mobilidade dos buracos;

μ_- é a mobilidade dos elétrons;

γ' é o coeficiente de recombinação;

J'_{C+} é a densidade de corrente de condução das cargas positivas;

J'_{C-} é a densidade de corrente de condução das cargas negativas;

ϵ é a permissividade dielétrica;

q é a carga de um portador.

Introduziremos as seguintes unidades reduzidas adimensionais para simplificar o manejo deste sistema de equações:

$$x = \frac{x'}{L'}, \quad E = \frac{\epsilon \cdot E'}{q \cdot p_0 \cdot L}, \quad p = \frac{p'}{p_0}, \quad n = \frac{n'}{p_0}, \quad (\text{II.17})$$

$$t = \frac{\mu_+ \cdot q \cdot p_0}{\epsilon} t', \quad J = \frac{\epsilon \cdot J'}{\mu_+ \cdot q^2 \cdot p_0^2 \cdot L'},$$

$$k = \frac{\mu_-}{\mu_+}, \quad \gamma = \frac{\epsilon}{q \cdot \mu_+} \gamma'$$

Nas unidades reduzidas, o sistema de equações toma a seguinte forma:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = p(x,t) - n(x,t), \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{\partial J_{C+}(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -\gamma \cdot p(x,t) \cdot n(x,t), \quad (\text{II.19})$$

$$-\frac{\partial J_{C-}(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\gamma \cdot p(x,t) \cdot n(x,t), \quad (\text{II.20})$$

$$J_{C+}(x,t) = p(x,t) \cdot E(x,t), \quad (\text{II.21})$$

$$J_{C-}(x,t) = K \cdot n(x,t) \cdot E(x,t) \quad (\text{II.22})$$

$$0 = (p(x,t) + K \cdot n(x,t)) \cdot E(x,t) + \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (\text{II.23})$$

Como vimos, estamos interessados no final do processo de extração de cargas da camada para o interior da amostra.

Apesar disto, necessitaremos da dinâmica do processo⁽⁴⁾ para determinar os contornos espaciais e temporais do sistema de equações acima.

Vemos que, ao iniciar-se a separação das cargas, haverá três regiões dentro da camada de cargas (Fig. 2.1).

FIGURA 2.1 - Esquema (fora de escala) da distribuição de portadores foto-gerados durante a separação que ocorre na superfície. $S^+(t)$ e $S^-(t)$ são os planos traseiros da distribuição de buracos e elétrons, respectivamente.

A região I tem somente elétrons e é limitada pelo catodo ($x' = 0$) e pelo plano traseiro dos buracos ($S^+(t)$).

A região II tem os dois tipos de portadores e é limitada por $S^+(t)$ e $S^-(t)$, que é o plano traseiro dos elétrons. Esta região de recombinação existe até os planos $S^-(t)$ e $S^+(t)$ se cruzarem; neste instante (t_c) cessa a recombinação e todos os buracos que atravessaram o plano $S^-(t)$, penetrarão no interior da amostra. De maneira análoga, os portadores negativos dirigir-se-ão para o catodo.

Como veremos, este cruzamento pode não ocorrer e esta região existirá até que todas as cargas se recombinem.

Finalmente, a região III, de buracos, é limitada pelo plano $S^-(t)$ e pela frente de cargas positivas (buracos) que se dirigem para o interior da amostra. A quantidade de

carga que atravessa $S^-(t)$ e se dirigem para o interior da a mostra, dividida pela quantidade de carga gerada ($q \cdot p_0$) é o que nos dá a eficiência de separação de cargas.

2.3. CÁLCULO DAS CARGAS SEPARADAS

A quantidade de elétrons que cruzam o plano $S^+(t)$ é igual a quantidade de buracos que cruzam o plano $S^-(t)$. Sendo assim, a quantidade de portadores que entra no interior da amostra é a mesma, independentemente da polaridade dos eletrodos.

Raciocinando em termos da polaridade, indicada na seção 2.2., temos que a corrente de condução dos portadores positivos, através do plano $S^-(t)$, é dada por:

$$\frac{dQ_+}{dt'} = J'_C, \quad (\text{II.24})$$

onde Q_+ é a quantidade de portadores positivos que atravessam $S^-(t)$, por unidade de área.

A densidade de corrente de condução J'_C , através do plano $S^-(t)$, que tem mobilidade μ_- , é:

$$J'_C = (\mu_+ + \mu_-) \cdot q \cdot p'(x', t') \cdot E'(x', t') \quad (\text{II.25})$$

Substituindo II.25 em II.24 e normalizando Q_+^1 , em função dos buracos gerados inicialmente dentro da camada ($Q_+ = \frac{Q_+^1}{q \cdot P_0 \cdot L}$), temos, em unidades reduzidas, a seguinte equação diferencial:

$$d Q_+(t) = (1+k) \cdot p(x,t) \cdot E(x,t) \cdot dt. \quad (II.26)$$

Para integrar esta equação determinaremos $E(x,t)$ e $p(x,t)$ na região de recombinação.

Nesta região, o campo elétrico não depende da posição, pois a densidade de buracos é igual a de elétrons em qualquer instante. Sendo estas densidades uniformes, a densidade de corrente de condução J é função somente do tempo e a equação da continuidade para os buracos (II.19), nesta região, é dada por:

$$\frac{dp(t)}{dt} = - \gamma \cdot p^2(t) \quad (II.27)$$

Integrando a equação acima temos a densidade de portadores no tempo:

$$p(t) = \frac{1}{1+\gamma \cdot t} \quad (II.28)$$

Substituindo (II.28) na equação da densidade de corrente total em circuito aberto (II.23), temos:

$$0 = (1+k) \cdot \frac{1}{1+\gamma \cdot t} \cdot E(t) + \frac{dE(t)}{dt}, \quad (\text{II.29})$$

que integrando nos dá:

$$E(t) = E_0 \cdot (1+\gamma t)^{-\frac{(1+k)}{\gamma}} \quad (\text{II.30})$$

onde E_0 é o campo elétrico aplicado em $t=0$, em unidades reais ele representa a razão entre o módulo da carga do eletrodo e dos buracos gerados, ($E_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot P_0 \cdot L'$).

Substituindo $E(t)$ e $p(t)$ em (II.26), obtemos:

$$d Q_+(t) = E_0 \cdot (1+k) \cdot (1+\gamma t)^{-\frac{(1+k)}{\gamma} - 1} \cdot dt, \quad (\text{II.31})$$

que integrando resulta na carga separada até o instante t ,

$$Q_+(t) = E_0 \cdot \left[1 - (1+\gamma t)^{-\frac{(1+k)}{\gamma}} \right] = E_0 - E(t). \quad (\text{II.32})$$

Esta equação é válida enquanto existir a região de recombinação, isto é, até os planos traseiros $S^+(t)$ e $S^-(t)$ se encontrarem no tempo de cruzamento t_c .

No caso de não haver cruzamento, a equação é válida para qualquer instante e no final do processo a carga separada (QS) é igual a carga depositada nos eletrodos no início do processo, isto é, os eletrodos extraem cargas até estas anularem o campo elétrico inicial. Matematicamente, podemos ver este resultado fazendo o limite da equação (II.32) com o tempo tendendo ao infinito:

$$QS = \lim_{t \rightarrow \infty} Q_+(t) = E_0. \quad (\text{II.33})$$

A carga separada (QS) é a que efetivamente entra no interior da amostra. E, no caso de haver cruzamento, calculamos QS através da equação II.32 no instante de cruzamento t_c , que calcularemos com a condição $S^+(t_c) = S^-(t_c)$.

Utilizando o método das características ⁽⁵⁾ determinamos $S^+(t)$ e $S^-(t)$, através das seguintes equações características:

$$\frac{dS^+}{dt}(t) = E(t) \quad (\text{II.34})$$

$$\frac{dS^-}{dt}(t) = -K.E(t) \quad (\text{II.35})$$

onde $E(t)$ é o campo na região de recombinação.

Substituindo a expressão do campo elétrico, equação (II.30), nas equações características e integrando, temos:

$$S^+(t) = \frac{E_0}{1+K-\gamma} \cdot \left[1 - (1 + \gamma \cdot t)^{\frac{-(1+K-\gamma)}{\gamma}} \right], \quad (\text{II.36})$$

$$S^-(t) = 1 - \frac{E_0}{1+K-\gamma} \cdot \left[1 - (1 + \gamma \cdot t)^{\frac{-(1+K-\gamma)}{\gamma}} \right]. \quad (\text{II.37})$$

No instante em que ocorre o cruzamento $s^-(t_c) = s^+(t_c)$,

assim:

$$t_c = \frac{1}{\gamma} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\gamma}{1+K-\gamma} \cdot \ln \left(1 - \frac{1+K-\gamma}{(1+K) \cdot E_0} \right) \right] - 1 \right\}.$$

(II.38)

Então, no caso de haver cruzamento a carga separada no final do processo (QS) é dada por:

$$QS = Q_+(t_c) = E_0 \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{E_0} \cdot \frac{\gamma - (1+K)}{1+K} \right)^{\frac{1+K}{1+K-\gamma}} - 1 \right]$$

(II.39)

Notamos que nos dois casos a eficiência de separação de cargas, isto é, a fração das cargas que entra no interior da amostra, não depende da espessura da camada em que foram criadas.

2.4. CONDIÇÕES PARA QUE HAJA CRUZAMENTO DOS PLANOS TRASEIROS

Na seção anterior, calculamos a eficiência de extração para dois conjuntos de casos. Primeiro, nos casos em que há cruzamento dos planos traseiros (equação II.39) e segundo, no que não há cruzamento (equação II.33).

Nesta seção, analisaremos quais as condições que de terminam a utilização de uma ou de outra equação.

Haverá cruzamento se $t_c > 0$ e, nesta condição, utilizando a equação II.38, temos:

$$\exp \left[\frac{\gamma}{\gamma-(1+K)} \cdot \ln \left(1 + \frac{\gamma-(1+K)}{(1+K) \cdot E_0} \right) \right] > 1. \quad (\text{II.40})$$

Introduziremos o parâmetro $A = \frac{\gamma-(1+K)}{1+K}$, para facilitar a discussão das condições de verificação da desigualdade. As soluções que serão representadas em gráficos, nas seções seguintes, estão em função deste parâmetro, que é proporcional ao coeficiente de recombinação. Reescrevendo a desigualdade acima:

$$\exp \left[\frac{\gamma}{(1+K) \cdot A} \cdot \ln \left(1 + \frac{A}{E_0} \right) \right] > 1, \quad (\text{II.41})$$

temos a sua verificação em dois casos:

$$\text{a) } A > 0 \quad (\text{II.42})$$

$$\text{b) } A < 0 \quad \text{e} \quad E_0 > -A \quad (\text{II.43})$$

Na primeira condição (a), qualquer campo aplicado leva ao cruzamento dos planos traseiros.

Já na condição (b), com $A < 0$, é necessário que o campo aplicado inicialmente seja maior que $(-A)$. Como A é sem

pre maior que -1, pois o coeficiente de recombinação é positivo, haverá cruzamento sempre que, inicialmente, houver mais cargas nos eletrodos que as geradas na camada, isto é:

$$E_0 = \frac{\epsilon \cdot E_0'}{q \cdot p_0' \cdot L} > 1$$

Assim, só deve ser utilizada a equação II.33, $Q_S = E_0$, quando A for negativo e o campo $E_0 < -A$.

Estas condições serão melhor discutidas na seção 2.6., com as soluções gráficas de cada caso.

O estudo sobre os cruzamentos fica incompleto se não analisarmos a condição em que $A = 0$. Este caso é particularmente importante, já que, nesta condição, a relação de Langevin ⁽⁶⁾ fica obedecida.

Assim, faremos um estudo mais detalhado deste caso na próxima seção.

2.5. SOLUÇÕES PARTICULARES DO PROBLEMA PROPOSTO

O primeiro caso que analisaremos é aquele em que as mobilidades dos portadores estão relacionadas com o coeficiente de recombinação, segundo a conhecida relação de Langevin, que pode ser expressa da seguinte forma: $\gamma' \epsilon = \mu_- + \mu_+$. Em unidades reduzidas a relação é dada por: $\gamma = 1 + K$ ou $A = 0$.

Inicialmente, verificaremos se neste caso há, ou não, cruzamento dos planos traseiros, determinando as equações dos mesmos.

Elas serão determinadas integrando as equações características $\frac{dS^+}{dt}(t) = E(t)$ e $\frac{dS^-}{dt}(t) = K.E(t)$.

Para isto, determinaremos a equação do campo elétrico, substituindo a relação de Langevin na equação (II.30) resultando a seguinte equação:

$$E(t) = E_0.(1+\gamma.t)^{-1}. \quad (\text{II.44})$$

Substituindo a expressão do campo elétrico nas equações características e integrando, obteremos as seguintes expressões:

$$S_+(t) = \frac{E_0}{\gamma} . \ln(1+\gamma.t), \quad (\text{II.45})$$

$$S_-(t) = 1 - \frac{(\gamma-1)}{\gamma} . E_0 . \ln(1+\gamma.t) \quad (\text{II.46})$$

Com a igualdade $S^+(t) = S^-(t)$, determinamos o instante de cruzamento:

$$t_c = \frac{1}{\gamma} . (e^{1/E_0} - 1) \quad (\text{II.47})$$

Observamos que, neste caso, sempre haverá cruzamento, se houver um campo aplicado E_0 não nulo. Então, a equação que deve ser usada para determinar a carga separada é a equação (II.32), calculada no instante de cruzamento.

Desta maneira, a carga separada na condição imposta pela equação de Langevin é:

$$QS = E_0 \cdot (1 - e^{-1/E_0}) \quad (II.48)$$

O segundo caso que analisaremos é aquele em que não há recombinação entre os portadores, isto é, $\gamma = 0$ ou $A = -1$ em unidades reduzidas.

Sendo $A = -1$, temos, pela condição de cruzamento (II.43), que só ocorrerá cruzamento dos planos traseiros quando o campo aplicado inicialmente (E_0) for maior que 1, ou seja, quando a carga criada dentro da amostra for menor que a carga inicial dos eletrodos.

Assim, quando $E_0 = \frac{\epsilon \cdot E_0}{q \cdot p_0 \cdot L}$ for menor que 1, a carga separada será dada por $QS = E_0$ (eq. (II.39)). Isto nos mostra que, não havendo recombinação, o campo aplicado extrai cargas da superfície até ser anulado por elas.

Com E_0 maior que 1, a carga separada QS é dada pelo limite de QS (eq. (II.32)) para $\gamma \rightarrow 0$:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} QS = \lim_{t_c \rightarrow 0} \left\{ E_0 \left[1 - (1 + \gamma \cdot t_c)^{\frac{-(1+K) \cdot t_c}{\gamma \cdot t_c}} \right] \right\},$$

lembrando que $\lim_{n \rightarrow 0} (1+n)^{1/n} = e$, temos:

$$QS = E_0 \cdot (1 - e^{-(1+K)t_c}). \quad (\text{II.49})$$

A solução fica completa com a determinação do instante de cruzamento, que é determinado igualando $S^+(t)$ e $S^-(t)$, calculados no limite de $\gamma \rightarrow 0$.

De maneira análoga, os limites de $S^+(t)$ (eq. (II.36)) e $S^-(t)$ (eq. (II.37)) são:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} S^+(t) = \frac{E_0}{1+K} \cdot (1 - e^{-(1+K) \cdot t}), \quad (\text{II.50})$$

$$e \quad \lim_{\gamma \rightarrow 0} S^-(t) = 1 - \frac{E_0}{1+K} (1 - e^{-(1+K) \cdot t}), \quad (\text{II.51})$$

Igualando $S^-(t)$ a $S^+(t)$ obtemos o instante:

$$t_c = \frac{1}{1+K} \cdot \ln\left(1 - \frac{1}{E_0}\right)^{-1} \quad (\text{II.52})$$

que, substituindo na eq. (II.49), nos dá o resultado máximo de extração de carga, $QS=1$.

Assim, no caso de não haver recombinação, o campo extrai todos os portadores livres na superfície ($QS=1$), quando $E_0 > 1$; ou extrai até que o campo elétrico equivalente dos portadores separados anule o campo aplicado, isto é, $QS=E_0$, quando $E_0 < 1$.

Este último caso, onde a quantidade de carga gerada na amostra é maior que a carga (C.V.) nos eletrodos, é conhecida como regime de CICLE, isto é, Corrente Limitada por Cargas Espaciais.

É interessante notar aqui que, em circuito fechado, uma quantidade maior de carga poderia ser separada porque a circulação de cargas recarregaria o anodo, dando condição para uma ulterior separação.

Neste caso, a corrente seria a de injeção ôhmica em regime de carga espacial livre, admitindo-se espessura desprezível da camada, ($L \ll d$), até que a integral da corrente no tempo se igualasse à carga criada.

O transiente desta corrente foi estudado por Many e Rakavy ⁽⁸⁾, onde os portadores são injetados no volume por um eletrodo e estes não estão sujeitos a nenhum nível de armadilha.

2.6. ANÁLISE GRÁFICA DAS SOLUÇÕES OBTIDAS

Esta seção é dedicada à análise gráfica e discussão dos resultados obtidos para a eficiência de separação de cargas.

Os casos escolhidos para serem plotados são aqueles típicos, que cobrem as várias situações possíveis dentro do modelo proposto, com destaque para as regiões em que há cruzamento dos planos traseiros.

Inicialmente, ilustraremos a disposição dos portadores positivos e negativos na amostra, para facilitar a compreensão do problema proposto.

A Figura 2.2 retrata a distribuição dos portadores num instante t menor que o tempo de cruzamento. Nela vemos três regiões distintas: Região I, com portadores negativos, é limitada por $x'=0$ e pelo plano traseiro dos portadores positivos, $S^+(t)$.

Região II é onde coexistem os dois tipos de portadores e onde ocorre a recombinação bimolecular caso $\gamma \neq 0$. Ela é limitada pelos planos traseiros $S^+(t)$ e $S^-(t)$ e existirá até que os planos traseiros se cruzem. Caso isto não ocorra, os portadores se recombinarão até que não exista cargas livres dentro da região.

Região III é a de portadores positivos e é limitada pelo plano traseiro $S^-(t)$ e pela frente de cargas positivas. São estes portadores separados que entrarão no interior da amostra. É esta fração de cargas (QS) que determinamos nas seções anteriores.

As figuras seguintes nos dão esta fração de cargas separadas (QS), como função do parâmetro A (vide pag. 19) e do campo elétrico E_0 , que é a razão entre a carga depositada inicialmente nos eletrodos e a carga gerada na camada, isto é:

$$A = \frac{\gamma - (1+k)}{(1+k)} \quad \text{e} \quad E_0 = \frac{\epsilon \cdot E'_0}{q \cdot P_0 \cdot L'}$$

Na Figura 2.3 temos QS em função do parâmetro A, para alguns valores de campo maiores ou igual a 1. Nestas condições, sempre haverá cruzamento dos planos traseiros e QS é dado por (II.39). Notamos que todas as curvas têm início no ponto $(-1,1)$, isto quer dizer que a eficiência de extração será máxima na ausência de recombinação ($A=-1$). Na medida em que aumenta a recombinação ($A > -1$), a eficiência de extração cai, indo a zero para grandes valores de A.

As curvas assinalam que quanto maior o valor de campo inicial E_0 , maior é a eficiência de separação.

Na Figura 2.4, também temos QSxA, mas para valores de E_0 menores que 1. Isto significa que a carga dos buracos

FIGURA 2.2 - Esquema da distribuição de portadores foto-gerados durante a separação.

FIGURA 2.3 - Eficiência de separação (QS) em função do parâmetro $A = (\gamma - (1 + \kappa)) / (1 + \kappa)$, para diferentes valores do campo elétrico ($E_0 > 1$).

FIGURA 2.4 - Eficiência de separação (QS) em função do parâmetro "A", para diferentes valores do campo elétrico ($E_0 < 1$).

criada na camada é maior que a depositada inicialmente no eletrodo.

Assim, mesmo que não haja recombinação ($A=-1$), a carga separada será igual à depositada inicialmente no eletrodo e o restante permanecerá na camada. O patamar, com QS constante, está situado no intervalo onde não são satisfeitas as condições de cruzamento dos planos traseiros; o que quer dizer que o campo equivalente das cargas separadas anulam o campo aplicado e cessa a separação, mantendo-se a recombinação.

Como vemos, QS é igual a E_0 no intervalo: $-1 \leq A \leq -E_0$; fora deste intervalo o cruzamento ocorre e a eficiência cai com o aumento de A .

Na Figura 2.5, temos QS em função do campo inicialmente aplicado (E_0), para valores negativos do parâmetro A . No caso limite, em que não há recombinação ($A=-1$), temos que a carga separada é igual ao campo E_0 , para campos menores que 1. Pois, neste caso, o campo aplicado separa os portadores da camada até que o campo equivalente dos portadores separados o anule. Quando $E_0 > 1$, há mais cargas nos eletrodos que dentro da camada, então as cargas separadas nunca anularão o campo e, com ausência de recombinação, a eficiência será máxima.

Nos outros casos, vemos que as curvas se desprendem da reta $QS = E_0$ a partir de $E_0 = -A$. Isto porque, a partir

FIGURA 2.5 - Eficiência de separação (QS) em função do campo elétrico (E_0), para valores negativos do parâmetro $A = (\gamma - (1 + \kappa)) / (1 + \kappa)$.

FIGURA 2.6 - Eficiência de separação (QS) em função do campo elétrico (E_0), para valores positivos do parâmetro "A".

deste valor, começa a ocorrer cruzamento dos planos traseiros e a eficiência de separação, dada pela equação (II.39), é tanto maior quanto maior for o campo E_0 .

Na Figura 2.6 temos QS x E_0 , para valores positivos de A. Observamos que, com o aumento de E_0 , a eficiência de separação aumenta e quando aumentamos λ , ela diminui.

No caso de $A = 0$, temos a relação de Langevin e a eficiência foi calculada na seção anterior e dada por:

$$QS = E_0 \cdot [1 - e^{-1/E_0}].$$

2.7 - Análise Temporal

O modelo proposto nos fornece a quantidade de carga que entra no interior da amostra, após o término da separação ocorrida na camada superficial.

Pode ocorrer que o tempo necessário para esta separação, seja comparável com o tempo de trânsito ($\tau' = d/\mu \cdot E_0'$), através de toda a amostra. Neste caso a circulação de carga através do circuito (durante a separação total), não pode ser considerada desprezível, e a condição de circuito aberto (assumido para simplificar as equações de transporte), não seria adequada.

Neste modelo o tempo de separação dos portadores foto-gerados é igual ao tempo de cruzamento dos planos tra-

seiros, definidos na seção 2.3. Ele pode ser calculado pela equação (II.38):

$$t_c = \frac{1}{\gamma} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\gamma}{1+\kappa-\gamma} \cdot \ln \left(1 - \frac{1+\kappa-\gamma}{(1+\kappa) \cdot E_0} \right) \right] - 1 \right\} ,$$

que não depende da espessura da camada superficial. Com a diminuição do campo aplicado e do coeficiente de recombinação, o tempo de separação aumenta, atingindo valores comparáveis ao tempo de trânsito através da amostra (mesmo no caso da amostra ser muito mais grossa que a camada).

A situação mais desfavorável ocorre quando o parâmetro $A = (\gamma - (1+\kappa)) / (1+\kappa)$ é menor que zero, e o campo aplicado " E_0 " é um pouco maior que o módulo de " A ". Pelas condições de cruzamento dos planos traseiros, discutidas na seção 2.4, vemos que a situação descrita está no limite da condição em que há cruzamento. Isto significa que o tempo total de separação é bastante alto.

Podemos calcular a eficiência de separação em função do tempo, através da equação (II.32):

$$Q_+(t) = E_0 \cdot \left[1 - (1 + \gamma \cdot t)^{-(1+\kappa)/\gamma} \right] \quad (II.53)$$

que é válida até o instante de cruzamento dos planos traseiros, isto é, até o final da separação.

Na figura 2.7, apresentamos a eficiência de separação $Q_+(t)$ em função do tempo, calculada pela equação (II.53), com o campo elétrico (E_0) valendo um.

FIGURA 2.7 - Eficiência de separação $Q^+(t)$ em função do tempo, para diferentes valores do parâmetro $A = (\gamma - (1+\kappa))/(1+\kappa)$.

Nas curvas apresentadas, para diferentes valores para o parâmetro "A", a eficiência de separação (Q_+) cresce com o tempo até atingir um patamar. Este patamar é atingido no instante de cruzamento dos planos traseiros, que depende do parâmetro "A". Observamos que o tempo total de separação aumenta quando "A" diminui.

O tempo (t) em unidades reduzidas está relacionado com o tempo real (t') através da relação expressa na Tabela I, mas será mais interessante, nesta discussão, compará-lo com o tempo de trânsito (T) em unidades reduzidas. O tempo de trânsito (T), para o campo aplicado, $E_0 = 1$, é igual à razão entre a espessura da amostra e a da camada superficial.

Se assumirmos que a geração de carga se dá numa camada cem vezes mais fina que a amostra, o tempo de trânsito é igual a cem.

Observamos, na figura 2.7, que a separação é bem mais rápida nos instantes iniciais, e quando a foto-geração ocorrer numa fina camada (comparada com a espessura da amostra) o tempo de separação é pequeno comparado com o tempo de trânsito. Mas, no caso limite em que o parâmetro "A" vale aproximadamente -1, o tempo de separação aumenta consideravelmente. No próximo gráfico verificaremos se nestes instantes finais da separação, ocorre uma alteração significativa da carga separada.

Na figura 2.8, apresentamos a razão entre a carga separada até o instante " t_1 " ($Q_+(t_1)$) e a carga total separada (QS) em função do campo elétrico (E_0), para diferentes valores do parâmetro "A".

Assumimos que " t_1 " é muito menor que o tempo de trânsito "T", na mesma proporção que a espessura da camada é menor que a amostra, isto é:

$$\frac{t_1}{T} = \frac{\ell}{d} ,$$

assim, em unidades reduzidas, $t_1 = 1/E_0$.

A carga separada até o instante " t_1 " pode ser calculada pela equação (II.53):

$$Q_+(t_1) = E_0 \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{E_0} \right)^{-(1/(A+1))} \right] , \quad (\text{II.54})$$

e a carga total separada é calculada pelas equações (II.33)

e (II.39). Assim, a razão entre $Q_+(t_1)$ e Q_S , é graficada em função do campo aplicado (E_0).

FIGURA 2.8 - Razão entre a carga separada até o instante " t_1 " ($Q_+(t_1)$) e a total (Q_S), em função do campo aplicado " E_0 ".

Observamos, na figura 2.8, que mesmo no caso mais desfavorável, para nossa condição de circuito aberto, quase 90% da carga total separada já havia entrado na amostra num tempo muitas vezes menor que o tempo de trânsito. Observamos, também, que quando não há cruzamento com valores baixos do campo aplicado e com o parâmetro " A " sendo negativo, temos a maior parte da separação num tempo muito menor que o tempo de trânsito.

CAPÍTULO III

3.1 - APRESENTAÇÃO

É observado em experiências de tempo de voo que a eficiência de criação de portadores de cargas negativas é geralmente diferente da de sinal positivo e, assim, os processos que ocorrem na superfície do isolante devem ser diferentes para cada tipo de portador.

No modelo desenvolvido no capítulo II, o pulso de luz cria pares, e estes portadores estão sujeitos a um processo de recombinação bimolecular, isto é, os elétrons na banda de condução recombina diretamente com os buracos que estão na banda de valência. Consequentemente, a eficiência de criação é a mesma para portadores de sinais diferentes.

Neste capítulo, desenvolveremos um modelo mais elaborado para os processos que ocorrem na proximidade da superfície durante a foto-geração e a extração, procurando, porém, facilitar a interpretação e utilização dos resultados.

Depreende-se, da análise espectral da foto-geração, que vários mecanismos de foto-geração de portadores de cargas devem ser efetivos como, por exemplo, no enxofre^(1,7). A diferença na eficiência quântica de geração dos buracos e elétrons observada por Spear e Adams⁽¹⁾, na região do ultra-violeta, sugere mecanismos de geração extrínsecos para os dois tipos de portadores. No modelo que desenvolveremos, a geração está associada a estados superficiais, de maneira que a densidade

de elétrons livres criados não será necessariamente igual à dos buracos.

Durante a extração dos portadores pelo campo elétrico, ocorrem processos indiretos de recombinação e captura por armadilhas. Este modelo nos dará a eficiência de separação como função do campo elétrico, que é diferente para cada tipo de portador considerado.

Quando os dois tipos de portadores são móveis e sujeitos a processos de recombinação e captura, as equações de transporte não são, em geral, solúveis. Por isso, faremos algumas hipóteses simplificadoras como: 1) a contribuição da difusão na corrente de condução será considerada desprezível e, 2) os portadores positivos (ou negativos) terão mobilidade muitas vezes maior que a dos negativos (ou positivos). Com isto, divide-se o processo de separação em dois estágios, com um tipo de portador móvel em cada estágio.

A hipótese sobre as mobilidades não é descabida, já que alguns isolantes têm esta característica, como é o caso do enxofre, o qual está sendo estudado em nosso laboratório pelo Dr. Mergulhão⁽³⁾, em experiências de tempo de voo.

A condição de circuito aberto é admitida pelas mesmas razões discutidas no primeiro modelo, seção 2.1.

Mesmo com estas simplificações, não foi possível obter, em geral, a solução analítica do sistema de equações. Optamos por uma solução numérica que será apresentada graficamente.

3.2 - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Consideremos uma amostra dielétrica neutra em equilíbrio térmico, de espessura d e permissividade ϵ , com simetria plana.

Através do eletródio transparente a amostra é submetida a um curto pulso de luz ultra-violeta, fortemente absorvido pela superfície. Admitamos que ele não cria pares, mas uma pequena camada próxima da superfície, promove elétrons (ou buracos), que estão em estados superficiais, para a banda de condução (ou valência) e elétrons (ou buracos) da banda de valência (ou condução) para estes estados superficiais. Isto cria uma densidade de buracos livres não necessariamente igual a de elétrons livres.

Esta criação é, por hipótese, uniforme ao longo da camada. Uma distribuição exponencial na posição seria mais adequada; isto complicaria a solução do problema e dificultaria a análise dos resultados.

O pulso de luz é considerado instantâneo, já que a duração dele é pequena comparada com o tempo de extração das cargas na camada.

Os estados superficiais considerados neste modelo são níveis de energia localizados na "zona proibida", entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Eles podem ter sido introduzidos por imperfeições estruturais na superfície ou pela absorção de impurezas. Não consideraremos os estados Tamm⁽⁹⁾ e os Shockley⁽¹⁰⁾, que estão relacionados com o término repentino da rede cristalina,

pois estes ocorrem numa camada bem mais próxima da superfície.

O modelo incorpora a existência de um único nível uniforme de energia com densidade volumétrica de estados (N_T). Estes estados são neutros quando desocupados e podem aprisionar somente elétrons (no caso das armadilhas serem para buracos, o tratamento seria análogo ao que será desenvolvido). Na ausência de excitação, estes níveis estão ocupados por uma densidade volumétrica (n_{T0}') de elétrons e a neutralidade da camada é mantida pela existência de uma densidade p_{T0}' ($p_{T0}' = n_{T0}'$) de buracos aprisionados, que permanece inalterada, inclusive após o pulso de luz (fig. 3.1).

FIGURA 3.1 - Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia e o modelo de foto-geração.

Assumiremos que, antes do pulso de luz, não existe portadores livres na amostra. Durante o pulso, uma fração dos elétrons aprisionados ($\alpha \cdot I \cdot n_{T0}'$) é promovida à banda de condução; α é uma constante de proporcionalidade, que depende do

comprimento de onda da luz e da probabilidade de um elétron escapar das armadilhas, e I é a intensidade luminosa. O pulso também promove elétrons que estavam inicialmente na banda de valência para aquelas armadilhas, deixando uma densidade $(\beta \cdot I \cdot N_{T0}')$ de buracos na banda de valência; sendo β uma constante que depende do comprimento da onda de luz e da seção de captura das armadilhas (fig. 3.1).

Os estados são neutros quando vazios e capturam so mente elétrons. Estes, quando capturados, podem se recombinar com os buracos livres da banda de valência, criados pela luz, ou serem excitados termicamente para a banda de condução. Tais estados podem ser armadilhas ou centros de recombinação. Esta distinção é demarcada pela comparação entre probabilidade do elétron aprisionado escapar e de se recombinar com os buracos livres. Quando a probabilidade do elétron ser excitado termicamente à banda de condução for muito menor que a dele se recombinar com os buracos livres, dizemos que estes estados são centros de recombinação. Caso contrário, são chamados de armadilhas. A recombinação feita através destes centros é chamada de indireta.

Shockley and Read⁽¹¹⁾ foram os primeiros a desenvolver uma estatística de recombinação entre buracos e elétrons em semicondutores, através de armadilhas (centros de recombinação).

No nosso modelo, a cinética de ocupação destas armadilhas está descrita na equação abaixo:

$$\frac{\partial n_T'}{\partial t'}(x', t') = -A_p \cdot v_t \cdot p'(x, t) \cdot n_T'(x, t) + A_n \cdot v_t \cdot n(x, t) \cdot (N_T' - n_T'(x, t)) - \frac{n_T'(x, t)}{\tau_e}$$

(III.1)

Aqui, $n'(x,t)$ é a densidade de elétrons na banda de condução, $p'(x,t)$ é a densidade de buracos na banda de valência, $n'_T(x,t)$ é a densidade de elétrons aprisionados, $1/\tau_e$ é a probabilidade do elétron aprisionado ser excitado à banda de condução, A_p é a seção de captura para recombinação com os buracos livres, A_n é a seção de captura para elétrons livres e v_t é velocidade térmica.

Deve-se notar que a probabilidade de um elétron aprisionado se recombinar com um buraco livre é: $A_p \cdot v_t \cdot p'$.

O campo elétrico aplicado sobre a amostra separa os portadores livres, que estão sujeitos ao mecanismo de aprisionamento descrito acima. Aqueles portadores de sinal oposto ao eletródio transparente são, num primeiro estágio, rapidamente extraídos da amostra, pois têm a mobilidade muitas vezes maior que os de mesmo sinal. Estes últimos são levados, num segundo estágio, para o interior da amostra.

A quantidade de carga que é extraída da camada e entra efetivamente no volume será determinada.

3.3 - PRIMEIRO ESTÁGIO: MOVIMENTO DOS PORTADORES POSITIVOS

No primeiro estágio, a banda de condução tem uma densidade uniforme de elétrons ($n'(x,0) = \alpha I n'_{T0}$), criados pela luz, que são considerados imóveis. Os buracos presentes na banda de valência com densidade uniforme ($p'(x,0) = \beta I N'_T$) iniciam sua caminhada sob a ação do campo elétrico em direção ao eletródio transparente ($x' = 0$).

Estes buracos livres estão sujeitos a um processo de recombinação com os elétrons aprisionados nos centros de recombinação, como mostra o primeiro termo do lado direito da equação (III.1).

Assume-se que a probabilidade de um elétron aprisionado ser excitado termicamente à banda de condução ($1/\tau_e$) é muito pequena, isto é, o tempo de escape (τ_e) é maior que o tempo da extração. Assume-se ainda que a seção de captura para recombinação (A_p) é muito maior que a seção de captura para os elétrons livres (A_n). Assim, a cinética de ocupação das armadilhas (equação III.1) para o primeiro estágio é descrita por:

$$\frac{\partial n_T'(x,t)}{\partial t'} = -A_p \cdot v_t \cdot p'(x',t') \cdot n_T'(x',t') \quad (\text{III.2})$$

onde $A_p \cdot v_t = \gamma$ é chamado coeficiente de recombinação.

Neste estágio, somente os buracos são responsáveis pela corrente de condução, que pode ser descrita por:

$$J_c(x',t') = \mu_+ \cdot q \cdot p(x',t') \cdot E_1(x',t') - q \cdot D_p \cdot \frac{\partial p(x',t')}{\partial x'} \quad (\text{III.3})$$

Aqui, μ_+ é a mobilidade dos buracos, q é a carga dos portadores, $p'(x',t')$ a densidade de buracos livres, $E_1(x',t')$ o campo elétrico no primeiro estágio e D_p o coeficiente de difusão para buracos.

O coeficiente de difusão está relacionado com a mobilidade de acordo com a relação de Einstein, $D = \mu \cdot V_T$; onde

V_T é a voltagem térmica. Na temperatura ambiente $V_T \approx 0,026$ eV e, como trabalhamos com voltagens bem maiores, podemos desprezar a contribuição da difusão à corrente de condução. A discussão feita aqui não é rigorosa, mas é comum em trabalhos com isolantes desprezar-se esta contribuição⁽¹²⁾.

A densidade de corrente total é a soma das densidades de corrente de condução e de deslocamento, que na condição de circuito aberto fornece a seguinte equação:

$$J_{(t')} = 0 = \mu_+ \cdot q \cdot p'(x', t') \cdot E'_1(x', t') + \epsilon \cdot \frac{\partial E'_1(x', t')}{\partial t'} \quad (\text{III.4})$$

Na situação final deste estágio não existirá mais buracos na banda de valência que possam ser extraídos. Teremos uma configuração de campo, geralmente não uniforme, ao qual estão sujeitos os elétrons de condução, que serão considerados móveis no segundo estágio. Esta nova configuração de campo depende dos parâmetros α , β , I , γ e n'_{T0} , e do campo elétrico aplicado.

Para estudar o movimento dos elétrons livres, necessitamos da configuração do campo no final deste estágio, no instante $t' = t'_1$. Assim, escreveremos a equação de Poisson, neste instante t_1 , com o campo elétrico variando somente como função da posição ($E'_1(x', t') = E'_{1F}(x')$):

$$\epsilon \cdot \frac{dE'_{1F}(x')}{dx'} = -q \cdot (p_{T0} - \alpha \cdot I \cdot n'_{T0} - n'_T(x', t'_1)) \quad (\text{III.5})$$

onde $n'_T(x, t_1)$ é a densidade de armadilhas ocupadas no final do primeiro estágio, e $E'_{1F}(x')$ é o campo elétrico no interior da camada no instante $t = t_1$.

O primeiro termo do lado direito da equação (III.5) representa a contribuição das cargas positivas que estão imóveis dentro da amostra durante toda a extração, sendo sua densidade igual à dos elétrons aprisionados antes do pulso de luz (n'_{T0}). O segundo termo representa os elétrons que estão na banda de condução, mas são considerados imóveis neste estágio.

3.4 - SEGUNDO ESTÁGIO: MOVIMENTO DOS PORTADORES NEGATIVOS

No segundo estágio, os elétrons com mobilidade μ_- , que estão na banda de condução, começam a ser arrastados para o interior da amostra pelo campo elétrico $E'_{1F}(x)$. A configuração de campo no final do primeiro estágio é a configuração inicial para o segundo.

Os elétrons livres podem ser aprisionados pelas armadilhas de acordo com a cinética descrita na equação (III.1); só que neste estágio a densidade de buracos livres $p(x',t')$ é nula. Assim, a variação da densidade de elétrons aprisionados no tempo é:

$$\frac{\partial n'_T(x',t')}{\partial t'} = A_n \cdot v_t \cdot n'(x',t') \cdot (N'_T - n'_T(x',t')) - \frac{n'_T(x',t')}{\tau_e} \quad (\text{III.6})$$

O primeiro termo do lado direito desta equação é devido ao aprisionamento dos elétrons livres pelas armadilhas, onde $(A_n \cdot v_t)$ é a probabilidade de uma armadilha desocupada aprisionar um elétron livre; o termo dentro dos parênteses

controla a ocupação das armadilhas. No nosso caso, assumiremos que a densidade de estados ocupados é muito menor que a densidade total de estados, isto é, $N_t' \gg n_T'$.

O segundo termo da equação (III.6) é devido aos elétrons que retornam à banda de condução. Admitiremos que o tempo de escape (τ_e) é muito maior que o tempo de captura; o que equivale a dizer que o nível de armadilhas considerado é profundo e o termo (n_T'/τ_e) pode ser desprezado.

A corrente de condução devido aos elétrons livres, pode ser descrita por:

$$J'_C(x', t') = \mu_- \cdot q \cdot n'(x', t') \cdot E'_2(x', t') - q \cdot D_n \cdot \frac{\partial n'(x', t')}{\partial x'} \quad (\text{III.7})$$

onde $E'_2(x', t')$ é o campo elétrico durante o segundo estágio e D_n o coeficiente de difusão para os elétrons. Desprezaremos o termo da difusão pelas considerações feitas anteriormente.

A condição de circuito aberto é mantida neste estágio e a densidade de corrente total é expressa por:

$$J'(t) = \mu_- \cdot q \cdot n'(x', t') \cdot E'_2(x', t') + \epsilon \cdot \frac{\partial E'_2(x', t')}{\partial t'} = 0 \quad (\text{III.8})$$

Estamos interessados na configuração final do campo $E'_2(x', t')$, em particular na posição $x' = L'$ (final da camada). Isto possibilitará encontrar a eficiência de extração de carga através da diferença entre $E'_2(L', t')$ e o campo aplicado. Então, escreveremos a equação de Poisson no instante

final da extração ($t' = t'_2$) com o campo elétrico dependendo somente da posição ($E'_2(x', t'_2) = E'_{2F}(x')$):

$$\epsilon \cdot \frac{dE'_{2F}(x')}{dx'} = -q \cdot (n'_{T0} - n'_T(x', t'_2)) , \quad (\text{III.9})$$

onde $n'_T(x', t'_2)$ é a densidade de elétrons aprisionados no final da extração, e $E'_{2F}(x)$ o campo elétrico no interior da camada no instante $t = t_2$.

3.5 - SOLUÇÃO DO PROBLEMA

As duas equações de Poisson (III.5) e (III.9), quando resolvidas, nos darão a solução do problema. Porém, elas estão dadas em função da densidade de estados ocupados no final do primeiro e segundo estágios, respectivamente $n'_T(x', t'_1)$ e $n'_T(x', t'_2)$, que determinaremos agora.

A expressão de $n'_T(x', t')$ é obtida substituindo a estatística de recombinação (equação III.2), na expressão da densidade de corrente total (equação III.3), assim:

$$\frac{q}{n'_T(x', t')} \cdot \frac{\partial n'_T(x', t')}{\partial t'} = \frac{\gamma \cdot \epsilon}{\mu_+} \cdot \frac{1}{E'_1(x', t')} \cdot \frac{\partial E'_1(x', t')}{\partial t'}$$

Podemos integrar no tempo a equação acima, do instante inicial até o final do primeiro estágio, em $t = t_1$:

$$\int_0^{t_1} \frac{q}{n'_T(x', t')} \cdot \frac{\partial n'_T(x', t')}{\partial t'} dt' = \int_0^{t_1} \frac{\gamma \cdot \epsilon}{\mu_+} \cdot \frac{1}{E'_1(x', t')} \cdot \frac{\partial E'_1(x', t')}{\partial t'} dt'$$

obtendo:

$$\ln \left(\frac{n_T'(x', t_1')}{n_{T0}' - \alpha \cdot I \cdot n_{T0}' + \beta \cdot I \cdot N_T'} \right) = \frac{\gamma \cdot \varepsilon}{q \cdot \mu_+} \cdot \ln \left(\frac{E_{1F}'(x')}{E_0'} \right) .$$

Assim, obteremos a densidade de estados ocupados para cada posição dentro da camada, no final do primeiro estágio:

$$n_T'(x', t_1') = (n_{T0}' - \alpha \cdot I \cdot n_{T0}' + \beta \cdot I \cdot N_T') \cdot \left(\frac{E_{1F}'(x')}{E_0'} \right)^{\frac{\varepsilon \cdot \gamma}{q \mu_+}} \quad (\text{III.10})$$

Aqui, E_0' é o campo elétrico aplicado inicialmente. O termo $(n_{T0}' - \alpha \cdot I \cdot n_{T0}' + \beta \cdot I \cdot N_T')$ dá a densidade de elétrons aprisionados no instante inicial. Ela é igual à densidade de elétrons que estava nas armadilhas antes do pulso de luz, menos a que foi promovida à banda de condução (pela luz), tomando-se a densidade que foi promovida da banda de valência às armadilhas.

De maneira análoga, $n_T'(x', t_2')$ é obtida substituindo a equação da cinética de captura (III.6) na equação da corrente total (III.8), chegando-se em:

$$\frac{\partial n_T'(x', t')}{\partial t'} = - \frac{A_n \cdot v_t \cdot N_T \varepsilon}{\mu_- \cdot q} \cdot \frac{1}{E_2'(x', t')} \cdot \frac{\partial E_2'(x', t')}{\partial t'} ,$$

onde $\tau = (A_n \cdot v_t \cdot N_T)^{-1}$ é chamado tempo de captura.

Integrando a equação acima no tempo do instante $t' = t_1'$ até o final do segundo estágio em $t' = t_2'$,

$$\int_{t_1'}^{t_2'} \frac{\partial n_T'(x', t')}{\partial t'} dt' = \frac{-\varepsilon}{\tau \cdot \mu_- \cdot q} \cdot \int_{t_1'}^{t_2'} \frac{1}{E_2'(x', t')} \frac{\partial E_2'(x', t')}{\partial t'} dt' ,$$

obtemos:

$$n'_T(x', t'_2) - n'_T(x', t'_1) = - \frac{\epsilon}{\tau \cdot \mu_- \cdot q} \cdot \ln \left(\frac{E'_{2F}(x')}{E'_{1F}(x')} \right) \quad (\text{III.11})$$

Deve-se notar que as condições iniciais do segundo estágio são as finais do primeiro.

Vamos agrupar os vários parâmetros de maneira que a solução fique simplificada e, principalmente, que a discussão dos resultados se faça com um número menor de parâmetros. Introduziremos unidades reduzidas que estão relacionadas com as unidades originais, de acordo com a tabela II, ou com as seguintes equações:

$$\begin{aligned} E(x, t) &= \frac{E'(x', t')}{E'_O} \quad , \quad x = \frac{q \cdot n'_{T0}}{\epsilon \cdot E'_O} \cdot x' \\ \ell &= \frac{q \cdot n'_{T0}}{\epsilon \cdot E'_O} \cdot L' \quad , \quad n_T(x, t) = \frac{n'_T(x', t')}{n'_{T0}} \\ W &= \frac{\epsilon}{\mu_- \cdot \tau \cdot q \cdot n'_{T0}} \quad , \quad R = \frac{\epsilon \cdot \gamma}{q \cdot \mu_+} \\ G &= \alpha \cdot I \quad , \quad B = \frac{\beta \cdot I \cdot N_T}{n'_{T0}} \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Assim, o sistema de equações diferenciais em unidades reduzidas é:

$$\frac{dE_{1F}(x)}{dx} = -1 + G + n_T(x, t_1) \quad (\text{III.13})$$

$$n_T(x, t_1) = (1 - G + B) \cdot (E_{1F}(x))^R \quad (\text{III.14})$$

$$\frac{dE_{2F}(x)}{dx} = -1 + n_T(x, t_2) \quad (\text{III.15})$$

$$n_T(x, t_2) = n_T(x, t_1) + W \cdot \ln \left(\frac{E_{1F}(x)}{E_{2F}(x)} \right) \quad (\text{III.16})$$

A unidade x , que introduzimos através da relação $x = \frac{q \cdot n'_{T0}}{\epsilon \cdot E'_0} \cdot x'$, não é usual. No entanto, na posição $x = \ell$, o seu valor representa a razão entre o campo equivalente devido aos elétrons aprisionados na superfície (antes do pulso de luz) e o campo aplicado.

Em experiências de tempo de voo é interessante avaliar a perturbação provocada, pelos portadores livres, ao campo aplicado. Assim, utilizaremos o parâmetro " ℓ " para definir os parâmetros $C_- = G/\ell$ e $C_+ = B/\ell$, que representam a força do campo aplicado frente ao campo equivalente devido aos elétrons e buracos livres no instante inicial.

A solução do sistema de equações acima resolve o problema proposto, já que, uma vez determinado o valor do campo elétrico no final do segundo estágio, na posição ℓ ($E_{2F}(\ell)$), podemos determinar a carga dos elétrons que penetram na amostra. Em unidades reduzidas esta eficiência de separação dos elétrons é dada por:

$$QS_- = \frac{1 - E_{2F}(\ell)}{\ell \cdot G} \quad (\text{III.17})$$

No caso de invertermos a polaridade do campo aplicado, os elétrons seriam extraídos da amostra e os buracos entrariam na amostra. O valor da eficiência de separação dos buracos também pode ser determinado pela solução deste sistema de equações, através da seguinte equação:

$$QS_+ = \frac{1 - E_{2F}(0)}{B \cdot \ell} \quad (\text{III.18})$$

A solução geral deste sistema de equações será feita numericamente e apresentada graficamente, dada a sua complexidade.

As condições de contorno, fundamentais para a solução do sistema, estão descritas na próxima seção.

3.6 - CONDIÇÕES INICIAIS DE CONTORNO

A razão entre o campo elétrico aplicado e o campo equivalente, devido às cargas presentes na superfície, determina três situações que têm tratamento diferenciado, devido as alterações nas condições de contorno.

- 1) A primeira situação que analisaremos é aquela em que o campo criado pela carga na superfície atenua significativamente o campo aplicado. Isto é, o módulo da carga armazenada nos eletrodos (CV'_0) é comparável, embora maior do que a carga dos portadores livres na superfície. Esta situação é conhecida como de "Corrente Perturbada por Cargas Espaciais" (SCPC-Space Charge Perturbed Currents).

Logo após o pulso de luz, a superfície está neutra e o campo ao longo da camada de carga é uniforme, e igual a $E'_0 = \frac{V'_0}{d}$.

Iniciada a extração dos buracos, o campo ao longo da camada é atenuado, e no final do primeiro estágio teremos uma configuração de campo (que depende dos parâmetros G, B e R) como mostra a figura 3.2:

FIGURA 3.2 - Configuração do campo elétrico através da amostra, no final do primeiro estágio.

Esta configuração é determinada pela solução das equações (II.13) e (II.14), onde, em unidades reduzidas (ver tabela I), x varia de zero a l , e o campo $E_{1F}(l)$ é igual a 1, pois os buracos se movimentam na direção de $x=0$. O valor do campo na posição $x=0$ ($E_{1F}(0)$), é atenuado pelos buracos extraídos no primeiro estágio.

Sob esta configuração inicia-se os movimentos dos elétrons na direção de $x=l$; assim sendo, o campo em $x=0$ permanecerá constante até o final da separação dos elétrons. Com o movimento dos elétrons o campo dentro da camada diminuirá e, no final da separação, teremos uma configuração de campo como a indicada na figura 3.2. Através do valor do campo em $x=l$ ($E_{2F}(l)$), determinaremos a eficiência de separação dos elétrons, pela equação III.17.

Assim, vemos que as condições de contorno do sistema de equações, que determinam a eficiência de separação dos elétrons, é dada pela solução das equações que regem o primeiro estágio, através do valor do campo E_{1F} nas posições $x=0$, e $x=l$. Isto é:

FIG.3.3 - Os traços contínuo e espaçado representam o campo no final do segundo e primeiro estágio, respectivamente, em função da posição.

$$E_{1F}(l) = 1 ,$$

$$E_{2F}(0) = E_{1F}(0) ,$$

a coordenada x , varia de zero a l , onde l é a razão entre a carga dos portadores presos inicialmente nas armadilhas ($q \cdot n'_{t0} \cdot L'$) e a carga depositada nos eletrodos ($\epsilon E'_0$).

2) A segunda situação que analisaremos é aquela em que o campo equivalente devido às cargas presentes na superfície supera o campo aplicado. Esta situação de "Corrente Limitada por Cargas Espaciais" - CLICE (Space-Charge Limited Currents - SCLC) é comumente tratada em circuito fechado com iluminação intensa ou contato ôhmico, para manter a condição de campo nulo no eletrodo emissor, o que facilita a análise matemática.

No nosso caso, a condição de CLICE é determinada pela extração dos buracos no primeiro estágio, até o máximo de $C \cdot V_0$, sobrando ainda um excesso de buracos. Assim, no final do primeiro estágio teremos um ponto (x_0), a partir do qual o campo é nulo e onde cessa a extração de buracos, como vemos na figura 3.4.

FIG. 3.4 - Campo elétrico no final da primeira etapa na condição de CLICE.

A situação de CLICE seria melhor caracterizada se na camada entre $x = 0$ e $x = x_0$ houvesse um reservatório infinito de elétrons, de modo que este mantivesse o suprimento de cargas, mantendo o campo nulo em $x = x_0$ (e supondo não haver recombinação de cargas), mesmo em circuito fechado.

Os elétrons que estarão sujeitos à separação no segundo estágio, estão na camada limitada por $x_0 \leq x \leq d$.

As condições de contorno na situação de CLICE são:

$$E_{1F}(l) = 1$$

$$E_{1F}(x_0) = E_{2F}(x_0) = 0,$$

e a coordenada x varia de x_0 até l , onde x_0 é determinado pela solução das equações que regem o primeiro estágio.

3) O último caso é o de "Sinal Fraco" (Space-Charge Free Currents - SCFC) onde a perturbação ao campo aplicado devido à carga presente na superfície é desprezível. Este caso é passível de aproximações que o torna analiticamente tratável, como será visto na seção 3.8.

3.7 - SOLUÇÃO GRÁFICA

3.7.1 - Avaliação dos Parâmetros

Nosso modelo sobre os processos de geração e separação de portadores que podem ocorrer na superfície dos isolantes, quando estes são submetidos a um pulso de luz, incluem quatro parâmetros:

- $G \cdot n_{T0}$ é a densidade de elétrons que são promovidos dos estados superficiais à banda de condução, onde G depende diretamente do pulso de luz e das características da amostra;
- $B \cdot n_{T0}$ é a densidade de elétrons promovidos da banda de valência para os estados superficiais, que é igual à densidade de buracos livres;
- R é o parâmetro referente à recombinação indireta que ocorre no primeiro estágio;
- W está relacionado com o processo de captura de elétrons que ocorre no segundo estágio.

Estes parâmetros dependem do tipo de material e do eventual tratamento ou contaminação química na superfície, bem como da intensidade e comprimento de onda do pulso de luz.

Um programa de ajuste pode determinar os valores dos parâmetros para uma dada amostra, uma vez fornecido os valores da carga separada Q_s em função da tensão aplicada.

A carga separada pode ser determinada através da medida de $i(0)$ (corrente inicial, logo após a separação) em experiências de tempo de voo. A expressão que nos dá esta relação é:

$$i(0) = \frac{\mu Q'_s}{L'} E_0 - \frac{\mu Q'^2_s}{2 L' \epsilon}$$

Outra maneira que podemos usar para determinar a carga separada é medindo a integral do transiente de corrente até todos os portadores livres serem extraídos da amostra. Neste tipo de experiência o transiente de corrente é registrado no osciloscópio, e a sua integral só será igual à carga separada Q_s , se no interior da amostra não houver armadilhas profundas, ou se o campo aplicado na amostra for bastante alto, a ponto de o tempo de trânsito ser bem menor que o tempo de captura. Assim sendo, em geral a primeira alternativa é a preferida.

Os parâmetros que ajustam o modelo às medidas não podem assumir quaisquer valores, pois alguns podem contradizer hipóteses assumidas no modelo. Assim, faremos uma discussão sobre a variação possível para cada parâmetro e escolhemos alguns valores para serem graficados.

Começaremos analisando os parâmetros referentes à geração das cargas. Os elétrons livres são gerados a partir da promoção dos elétrons aprisionados à banda de condução. Assim o parâmetro "G" varia de 0 a 1 e a densidade máxima de elétrons livres será igual a n_{T0} .

A promoção de elétrons da banda de valência às ar-

madilhas (de densidade N_T') dão origem aos buracos livres. Desta forma a densidade de buracos pode ser maior que " n_{T0} ", com o parâmetro B maior que um. Este parâmetro não deve assumir valor muito maior que um, pois na equação (III.6), que diz respeito ao aprisionamento no segundo estágio, assumimos que a densidade de estados ocupados (n_T') é muito menor do que a total (N_T').

O parâmetro R está relacionado com a recombinação indireta que ocorre no primeiro estágio, como vimos na equação (III.12), ele é dado por: $R = \epsilon \cdot A_p \cdot v_T / q \cdot \mu_+$. Segundo Many⁽¹³⁾, valores medidos da seção de captura para recombinação (A_p) estão no intervalo $10^{-22} - 10^{-12} \text{ cm}^2$. Isto mostra que o parâmetro R pode assumir valores dentro de um grande intervalo cujo valor máximo no caso enxofre é aproximadamente 20, onde a mobilidade dos portadores é igual a $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $\epsilon/q = 22 \times 10^5 \text{ F/cm} \cdot \text{C}$, e para o parâmetro A_p foi assumido um valor comum nos isolantes, isto é, $A_p = 10^{-16}$.

É importante ressaltar que não fizemos nenhuma medida com o enxofre. Utilizamos os seus dados nesta estimativa, pois nele a mobilidade dos portadores positivos é muito maior que a dos negativos, e esta condição é necessária neste modelo.

A cinética de captura no segundo estágio é caracterizada pelo parâmetro $W = (\epsilon \cdot A_n \cdot v_T \cdot N_T) / (q \cdot \mu \cdot n_{T0})$, onde o tempo de captura é: $\tau = (N_T \cdot v_T \cdot A_n)^{-1}$. A seção de captura A_n está, em princípio, no mesmo intervalo de A_p . Kao & Wang⁽¹⁴⁾ afirmam que A_n está em torno de 10^{-11} (no caso das armadilhas atrativas) e 10^{-21} (no caso das repulsivas), no caso que con

sideramos, as armadilhas são neutras, e seu valor deve ser intermediário.

Assumimos na seção 3.3, que as armadilhas consideradas atuam como centros de recombinação, assim, para não contradizer esta hipótese, devemos considerar A_n muito menor que A_p , isto pode garantir que durante o primeiro estágio nenhum elétron foi capturado.

A razão N_T/N_{T0} deve ser maior que 10^2 , já que para simplificar a equação da cinética de aprisionamento assumimos que a densidade total de armadilhas é muito maior que a densidade de armadilhas ocupadas, isto é, $N_T \ll n_T$. A mobilidade dos portadores negativos pode assumir qualquer valor, desde que seja muito menor que a dos positivos. Com estas considerações vemos que o intervalo para os possíveis valores de W é bem maior que o do parâmetro R , já que o primeiro depende da razão (N_T/n_{T0}) . Nos gráficos que serão apresentados na próxima seção, escolhemos valores para W e R no intervalo de zero a quinze, de maneira que possamos caracterizar situações de interesse prático.

3.7.2 - Resultados

A figura 3.5 mostra a configuração do campo no final do primeiro estágio (E_{1F}) como função da posição dentro da camada de geração de cargas, para $E_0 = 1$, e alguns valores dos parâmetros " B " e " R ". Nela vemos que com a condição $B \sim 0$ (condição de sinal fraco), o campo pouco se altera após a extração dos buracos, e que com $B = 3$ e baixa recombinação

FIGURA 3.5 - Campo elétrico no final do primeiro estágio (E_{1F}) em função da posição, com o campo aplicado $E_0 = 1$, e o coeficiente de recombinação indireta $R = 0,3$. O parâmetro "B" é proporcional à densidade de buracos foto-gerados.

FIGURA 3.6 - Eficiência de separação dos buracos (Q_s^+) em função do campo ($C_0 = \epsilon \cdot E_0 / q \cdot n_{T0}' \cdot L'$) para diferentes valores do parâmetro "B", que é proporcional à densidade de buracos foto-gerados.

$R = 0,3$ o campo vai a zero em $x = x_0$, caracterizando uma situação de CLICE. A curva intermediária, construída com os parâmetros $B=1$ e $R=0,3$, indica que a separação dos elétrons no segundo estágio será perturbada por cargas espaciais.

Nas três figuras seguintes (3.6, 3.7 e 3.8) mostraremos a eficiência de separação dos buracos (Q_S^+) em função do campo elétrico (C_0). A razão entre a carga que entra no volume pela que foi gerada na superfície define $Q_S^+ = \frac{1-E_{1F}}{BL}$ e o campo elétrico C_0 é a razão entre a carga no eletródo e a carga presa inicialmente nas armadilhas, $C_0 = \frac{\epsilon E'_0}{q \cdot n'_{T0} \cdot L'}$.

Na figura 3.6 estão graficados Q_S^+ contra C_0 , para alguns valores de B , com os parâmetros $R=1$ (relação de Langevin) e $G=0,5$. Nele observamos que quanto maior a densidade de buracos livres, isto é, B assumindo valores grandes, menor a eficiência de separação. Isto pode ser explicado, pois a recombinação que ocorre no primeiro estágio é tanto maior quanto maior for a densidade de buracos livres, diminuindo, assim, a quantidade de buracos separados. Note que, o parâmetro W não interfere no primeiro estágio.

Alteramos a densidade inicial de elétrons livres na figura 3.7 e analisamos como ela pode interferir na separação dos buracos. Quando o parâmetro " G " é grande a quantidade de elétrons aprisionados diminui, fazendo com que a recombinação indireta, que ocorre com os buracos, seja menor, aumentando a eficiência de separação (Q_S^+).

Na figura 3.8 é mostrado como a recombinação indireta influencia na separação dos buracos, tomando o valor de $G=0,5$ e $B=1$. Com o aumento da probabilidade de recombinação.

FIGURA 3.7 - Eficiência de separação dos buracos (QS^+) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E_0 / q \cdot n_{T0}' \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro "G", que é proporcional à densidade de elétrons foto-gerados.

FIGURA 3.8 - Eficiência de separação dos buracos (QS^+) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E_0 / q \cdot n_{T0}' \cdot L'$, para diferentes valores do coeficiente de recombinação indireta (R).

e/ou diminuição da mobilidade (R com valor grande), observamos que um número menor de buracos é separado; os outros se recombinavam com os elétrons aprisionados.

Invertendo a polaridade da tensão aplicada, pode-se medir a corrente dos portadores de sinal oposto. Nas últimas quatro figuras (3.9, 3.10, 3.11 e 3.12) graficaremos a eficiência de separação dos elétrons $QS^- = \frac{1-E_{1F}}{G \cdot L}$, como função do campo ($C_O = \epsilon \cdot E'_O / q \cdot n'_{T_O} \cdot L'$).

Na figura 3.9 mostraremos o gráfico $QS^- \times C_O$, mantendo constante os parâmetros $G = 0,5$, $B = 3$ e $R = 1$. As curvas correspondentes aos vários valores de W , mostram que a carga separada depende fortemente do tempo de captura (τ). Quanto menor o tempo de captura (maior valor de W) mais cargas ficarão retidas na superfície, diminuindo a eficiência de separação.

O processo de recombinação no primeiro estágio interfere na separação dos elétrons, que são considerados mais lentos. Vemos, na figura 3.10, QS_- em função do campo, com os valores dos parâmetros $G = 0,5$, $B = 3$ e $W = 1$. As várias curvas presentes, mostram que com o aumento da recombinação (valor de R aumentado) no primeiro estágio, aumenta a eficiência de separação dos elétrons. Pode-se explicar estes resultados lembrando que a configuração de campo que extrai os elétrons, é determinada pelo primeiro estágio. Sabemos que quanto maior a recombinação no primeiro estágio, menor a quantidade de buracos extraídos, e conseqüentemente menos atenuado ficará o campo que extrairá os elétrons. Nestas condições, a eficiência de separação dos elétrons será tanto maior quanto maior for o campo a que eles estão sujeitos.

FIGURA 3.9 - Eficiência de separação dos elétrons (QS_-) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n'_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro W , referente ao aprisionamento de elétrons livres.

FIGURA 3.10 - Eficiência de separação dos elétrons (QS_-) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n'_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do coeficiente de recombinação indireta (R) dos buracos livres no primeiro estágio.

Na figura 3.11 podemos ver, novamente, a influência dos processos a que estão sujeitos os portadores mais rápidos, na eficiência de separação dos portadores mais lentos. Nela estão graficados QS^- em função do campo, para alguns valores de "B", mantendo constante os parâmetros $G=0,5$, $R=1$ e $W=1$. Observamos que quanto maior a quantidade de buracos livres gerada (B assumindo valores grandes) pelo pulso de luz, menor é a eficiência de separação dos elétrons. Isto pode ser explicado pelo fato de os buracos livres extraídos da amostra, serem os responsáveis pela diminuição do campo a que estarão sujeitos os elétrons no segundo estágio. Assim, quanto maior o valor do parâmetro B, menor é o campo no início do segundo estágio e conseqüentemente, a extração dos elétrons será menor.

As curvas da figura 3.12 representam QS^- contra o campo, para alguns valores de G, mantendo constante os parâmetros $B=3$, $R=1$ e $W=1$. Vemos que com o aumento de elétrons livres gerados pelo pulso de luz, menor é a eficiência de separação deles. Isto não é contraditório, pois a eficiência de separação é a razão entre a carga separada e a criada. Este resultado pode ser explicado observando na figura 3.7 que quanto maior o valor do parâmetro "G" maior é QS^+ e portanto, menor é o campo a que estarão sujeitos os elétrons livres. Estes, sob a ação de um campo menor, poderão ser mais facilmente aprisionados, diminuindo assim a eficiência de separação QS^- .

Como foi definido na seção 3.7.1, os parâmetros "G" e "B" estão relacionados com os processos de geração dos elé

FIGURA 3.11 - Eficiência de separação dos elétrons (QS^-) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n'_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro "B", que é proporcional à densidade de buracos.

FIGURA 3.12 - Eficiência de separação dos elétrons (QS^-) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro "G", que é proporcional à densidade de elétrons foto-gerados.

trons e buracos. Nas figuras 3.6, 3.7, 3.11 e 3.12, alteramos o valor de um dos parâmetros mantendo os outros constantes. Esta alteração independente de cada parâmetro nos permite caracterizar diferentes materiais e/ou diferentes tratamentos dado à superfície da amostra. No entanto, sabemos que a geração de portadores na superfície das amostras por um pulso de luz, depende da intensidade do mesmo. Assim, nas figuras 3.13 e 3.14, variaremos os parâmetros "G" e "B", simultaneamente, o que experimentalmente significaria um aumento na intensidade luminosa.

Na figura 3.13, vemos uma única curva. Esta representa a eficiência de separação dos buracos, em função do campo elétrico, para diferentes valores da intensidade do pulso de luz. É claro que com o aumento da intensidade luminosa devemos ter um aumento da carga dos buracos separados. No entanto, o que está sendo graficado é a eficiência de separação, isto é, a carga dos buracos separados dividido pela dos gerados, assim o fato de existir mais buracos gerados não implica necessariamente no aumento de " Q_S^+ ".

O que altera a eficiência de separação dos buracos são os processos a que estão sujeitos estes portadores. Neste modelo, os buracos livres podem se recombinar (de maneira indireta) com os elétrons aprisionados, e esta recombinação é proporcional ao produto da densidade dos buracos livres pela densidade dos elétrons aprisionados. Esta última não se altera, pois os parâmetros "G" e "B" assumem valores iguais, nos casos apresentados neste gráfico. Assim, a recombinação indireta só depende da densidade de buracos livres, e quando

FIGURA 3.13 - Eficiência de separação dos buracos (QS^+) em função do campo $C_o = \epsilon \cdot E'_o / q \cdot n'_{T_o} \cdot L'$, para diferentes valores de "G" e "B", que variando igualmente representa um aumento da intensidade luminosa.

FIGURA 3.14 - Eficiência de separação dos elétrons (QS^-) em função do campo $C_o = \epsilon \cdot E'_o / q \cdot n'_{T_o} \cdot L'$, para diferentes valores de "G" e "B", que variando igualmente representa um aumento da intensidade luminosa.

aumentamos a densidade de buracos gerados (aumentando "B"), aumentamos também a taxa de recombinação, mantendo a eficiência de separação no mesmo nível.

Agora, analisaremos a mudança da intensidade luminosa, quando temos polaridade positiva no eletrodo frontal. Assim, na figura 3.14 apresentaremos a eficiência de separação dos elétrons (QS^-) contra o campo aplicado.

Observamos que para baixa intensidade luminosa ("G" e "B" com valores próximos de zero) a eficiência de separação é maior. Isto pode ser entendido lembrando que os elétrons livres na superfície são separados pela ação do campo elétrico no interior da camada, após o primeiro estágio. E este é tanto mais intenso quanto menor for a densidade de cargas geradas. As análises feitas para as figuras 3.11 e 3.12, deste capítulo, estão em acordo com as observações feitas nesta figura.

3.8 - SOLUÇÕES PARA DOIS CASOS PARTICULARES DO PROBLEMA PROPOSTO

Nesta seção apresentaremos duas soluções aproximadas para o modelo descrito neste capítulo.

No primeiro caso a solução é aplicável quando a intensidade do pulso de luz é baixa, gerando poucos portadores na superfície. Este caso é conhecido como "Modo Sinal Fraco".

No segundo caso nós não consideraremos a possibilidade dos buracos livres se recombinarem, assim, estes serão extraídos na primeira etapa numa quantidade que dependerá, somente, do campo aplicado. Na segunda etapa, os elétrons livres poderão ser aprisionados na superfície, antes do término da separação.

3.8.1 - Modo Sinal Fraco

Esta situação é caracterizada pelo pequeno valor da carga gerada na camada superficial, em comparação com o módulo da carga presente no eletrodo ($C \cdot V_0$).

No final do primeiro estágio a configuração do campo é dada pela equação de Poisson (eq. III.13). Substituindo a equação da densidade de armadilhas ocupadas (eq. III.14), temos:

$$\frac{dE_{1F}(x)}{dx} = -1 + G + (1-G+B) \cdot E_{1F}^R(x) \quad (\text{III.19})$$

Analiticamente, a condição de sinal fraco é caracterizada pelo fato dos parâmetros G e B serem muito menores que um. Neste caso, o campo (E_{1F}) é pouco perturbado pelos buracos extraídos no final do primeiro estágio. Assim, o campo $E_{1F}(x)$ é igual ao campo aplicado ($E_0 = 1$) levemente perturbado, isto é:

$$E_{1F}(x) = 1 - a + a \cdot f(x) \quad (\text{III.20})$$

onde a é uma constante bem menor que um, e $f(x)$ é uma função contínua.

No primeiro estágio só há movimento de cargas em direção à posição $x = 0$, então o campo em $x = l$ deve permanecer constante ($E_{1F}(l) = 1$). Deste modo, a função $f(x)$ deve valer um, na posição $x = l$ e zero na posição $x = 0$. E a constante " a " expressa a pequena atenuação do campo E_{1F} na posição $x = 0$, devida aos buracos extraídos da amostra.

A equação diferencial satisfeita por $f(x)$ é obtida substituindo a equação (III.20) na (III.19), isto é:

$$a \cdot \frac{df(x)}{dx} = -1 + G + (1-G+B) \cdot (1-a+a \cdot f(x))^R \quad (\text{III.21})$$

A equação diferencial (III.21) pode ser linearizada expandindo o seu último termo do lado direito, e tomando os termos de primeira ordem, já que o termo $(a-a \cdot f(x))$ é muito menor que um. Assim:

$$a \cdot \frac{df(x)}{dx} = B - a \cdot R + a \cdot R \cdot f(x) \quad (\text{III.22})$$

A solução desta equação diferencial é dada por:

$$f(x) = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{B}{a} - R\right) \cdot (e^{Rx} - 1) \quad (\text{III.23})$$

Sabendo-se que a função $f(x)$ vale um na posição $x = \ell$, determinamos o valor da constante " a ":

$$a = \frac{B}{R} \cdot (1 - e^{-R\ell}).$$

Finalmente, determinaremos a expressão do campo no final do primeiro estágio, substituindo a expressão de $f(x)$ na equação (III.19), assim:

$$E_{1F}(x) = 1 - a + \left(\frac{B}{R} - a\right) \cdot (e^{R \cdot x} - 1)$$

Esta expressão, calculada na posição $x = 0$, nos permite calcular a eficiência de separação dos buracos através da equação (III.18), $QS_+ = \frac{1 - E_{1F}(0)}{B\ell}$. Assim, a eficiência de separação dos buracos, na condição de sinal fraco, é dada por:

$$QS_+ = \frac{1 - e^{-R\ell}}{R\ell} \quad (\text{III.24})$$

No segundo estágio os elétrons serão arrastados para o interior da amostra sob a ação do campo ($E_{1F}(x)$).

Como a densidade de elétrons livres é baixa (modo sinal fraco), o campo elétrico no final da separação ($E_{2F}(x)$) será igual ao campo $E_{1F}(x)$, levemente perturbado, isto é:

$$E_{2F}(x) = E_{1F}(x) - b \cdot g(x) \quad (\text{III.25})$$

com $b \cdot g(x) \ll E_{1F}(x)$.

onde $\underline{b}$ é uma constante, e $g(x)$ é uma função contínua.

Neste estágio, só há movimento de cargas na direção à posição $x = \ell$, assim o campo em $x = 0$ não deve ser alterado até o final da separação, e a função $g(x)$ deve ser nula nesta posição.

Derivando a equação (III.25), relativamente a x , temos:

$$\frac{dE_{2F}(x)}{dx} = \frac{dE_{1F}(x)}{dx} - b \cdot \frac{dg(x)}{dx}$$

Agora, substituindo as equações de Poisson para o final do primeiro e segundo estágios, equações (III.13) e (III.15) respectivamente, e utilizando a expressão da densidade de armadilhas ocupadas (III.16), obtemos a:

$$G - b \cdot \frac{dg(x)}{dx} = -W \cdot \ln \left(1 - \frac{b \cdot g(x)}{E_{1F}(x)} \right) \quad (\text{III.26})$$

Para linearizar esta equação diferencial, podemos expandir o termo do lado direito, e como na condição de pequeno sinal ($E_{1F}(x) \ll b \cdot g(x)$), pegaremos os termos de primeira grandeza. Assim, temos:

$$b \cdot \frac{d \cdot g(x)}{dx} = G - W \frac{b}{E_{1F}(x)} \cdot g(x) \quad (\text{III.27})$$

cuja solução fica simplificada tomando $E_{1F}(x) = 1$, pois na condição de sinal fraco o campo aplicado pouco se altera com a extração dos buracos.

Integrando a equação (III.27), temos:

$$b \cdot g(x) = \frac{G}{W} \cdot (1 - e^{-Wx}) \quad (\text{III.28})$$

Como estamos interessados na carga separada, e esta é determinada pela equação

$$QS_- = \frac{1 - E_{2F}(\ell)}{G \cdot \ell} \quad (\text{III.29})$$

então expressaremos o campo $E_{2F}(x)$ na posição ℓ :

$$E_{2F}(\ell) = 1 - \frac{G}{W} (1 - e^{-W\ell}) \quad (\text{III.30})$$

Substituindo a equação (III.30) em (III.29), determinamos a carga separada no Modo Sinal Fraco:

$$QS_- = \frac{1}{W\ell} (1 - e^{-W\ell}) \quad (\text{III.31})$$

Este resultado foi representado em gráfico (fig.3.16) e está em concordância com a solução numérica para valores pequenos dos parâmetros G e B .

Dois casos limites podem ser analisados através da equação (III.31):

- a) quando não ocorre aprisionamento no segundo estágio ($W \rightarrow 0$). Neste caso, fazendo o limite de QS_- com W tendendo a zero, teremos:

$$QS_- = \lim_{W \rightarrow 0} \frac{(1 - e^{-W\ell})}{W\ell} = 1 ,$$

que significa que todos os elétrons livres criados serão extraídos; o que é esperado já que não há aprisionamento.

b) quando ℓ tende a zero, isto é, o campo aplicado é alto. Fazendo o limite análogo ao do caso (a), temos que Q_S vale um. Podemos entender este resultado lembrando que o tempo de separação dos portadores é tanto menor quanto maior o campo. Assim, um campo suficientemente alto pode inviabilizar possíveis aprisionamentos dos portadores livres.

As eficiências de separação dos buracos e elétrons, na condição de sinal fraco, podem ser calculadas (de maneira aproximada) pelas equações (III.24) e (III.31), respectivamente. Apresentaremos, a seguir, os gráficos destas eficiências como função do campo aplicado, calculado pelas equações (III.24) e (III.31), e de maneira exata pela solução numérica do sistema de equações (III.13-16).

Na figura 3.15, temos " Q_{S+} " em função do campo aplicado, para valores distintos do parâmetro " W ", referente à recombinação. As curvas apresentadas foram calculadas pelos dois métodos, e não é observada nenhuma diferença.

Na figura 3.16, temos " Q_{S-} " em função do campo aplicado, para valores distintos do parâmetro " W ", referente ao aprisionamento no segundo estágio. Aqui, também, não foi observado diferença entre o cálculo exato (numérico) e o aproximado, calculado nesta seção.

FIGURA 3.15 - Eficiência de separação dos buracos (QS^+) em função do campo $C_o = \epsilon \cdot E'_o / q \cdot n'_{T_o} \cdot L'$, calculada numericamente e pela equação (III.24) (aproximação de sinal fraco).

FIGURA 3.16 - Eficiência de separação dos elétrons (QS^-) em função do campo $C_o = \epsilon \cdot E'_o / q \cdot n'_{T_o} \cdot L'$, calculada numericamente e pela equação (III.31) (aproximação de sinal fraco).

3.8.2 - Ausência de Recombinação

Nesta seção faremos duas simplificações que nos permitirá uma solução aproximada do problema proposto.

1) Não será considerada a possibilidade de recombinação indireta entre os buracos livres e os elétrons aprisi
nados.

2) As quantidades de elétrons e buracos gerados na superfície são iguais.

No primeiro estágio da separação não ocorrerá alte
ração na densidade de elétrons aprisionados, pois eles não poderão se recombinar com os buracos livres e a captura de elétrons livres ocorrerá somente no segundo estágio, como foi visto na seção 3.3. Assim, a densidade de elétrons apri
sionados no final do primeiro estágio ($\eta'_T(x', t'_1)$) será igual à densidade inicial (η'_{T0}), se considerarmos que a quantidade de elétrons e buracos gerados são iguais. Em unidades reduzi
das podemos expressar estas condições por:

$$\eta'_T(x', t'_1) = \eta'_{T0}$$

A equação de Poisson no final do primeiro estágio (eq. III.13), com as simplificações feitas acima, tem a seguinte expressão:

$$\epsilon \cdot \frac{dE'_{1F}}{dx'}(x') = q \cdot B \cdot \eta'_{T0} \quad (\text{III.32})$$

Integrando a equação (III.32), sabendo-se que o campo em $x = 0$ vale

$$E'_{1F}(0) = E'_0 - \frac{q \cdot B \cdot \eta'_{T0}}{\epsilon} \cdot L'$$

(devido à extração dos buracos), temos:

$$\epsilon \cdot E'_{1F}(x) = \epsilon \cdot E'_0 + q \cdot B \cdot \eta'_{T0}(x' - L') \quad (\text{III.33})$$

No segundo estágio, a separação dos elétrons livres ocorre sob a ação do campo elétrico ($E'_{1F}(x)$) e na presença de armadilhas profundas. Neste estágio os processos a que estão sujeitos os portadores são idênticos ao caso geral tratado neste capítulo. Assim, a densidade de elétrons aprisionados no final do segundo estágio é dado pela equação (III.11), isto é:

$$q \cdot (\eta'_T(x', t'_2) - \eta'_T(x', t'_1)) = \frac{\epsilon}{\tau \cdot \mu} \ln \left(\frac{E'_{1F}(x)}{E'_{2F}(x)} \right) \quad (\text{III.34})$$

Não havendo recombinação, a densidade de elétrons aprisionados no final do primeiro estágio ($\eta'_T(x, t_1)$) é igual à densidade de elétrons aprisionados inicialmente, desta maneira, reescrevemos a equação (III.34):

$$q \cdot (\eta'_T(x', t'_2) - \eta'_{T0}) = \frac{\epsilon}{\tau \cdot \mu} \cdot \ln \left(\frac{E'_{1F}(x')}{E'_{2F}(x')} \right) \quad (\text{III.35})$$

Na posição $x' = L'$, a expressão acima pode ser escrita em função da carga separada por unidade de área (q_s), que é dada por $q_s = \epsilon \cdot (E'_0 - E'_{2F}(L'))$, assim:

$$q \cdot (\eta_T'(L', t_2') - \eta_{To}') = \frac{\epsilon}{\tau \cdot \mu} \cdot \ln \left(\frac{\epsilon \cdot E_O'}{\epsilon \cdot E_O' - q_s} \right) \quad (\text{III.36})$$

Esta variável " q_s ", definida acima, não deve ser confundida com a eficiência de separação (QS), que é a razão entre " q_s " e a carga dos elétrons livres gerados pela luz (q_c), ou seja, $QS = q_s/q_c$.

A carga dos elétrons aprisionados durante a separação (Q_a), é igual à carga dos elétrons criados menos a dos separados, isto é:

$$Q_a = S \cdot (q_c - q_s) \quad (\text{III.38})$$

onde S é a área da amostra.

Esta carga " Q_a " pode ser determinada pela integral, na posição, da densidade de elétrons aprisionados no final da separação ($\eta_T'(x', t_2')$), menos a densidade inicial de elétrons aprisionados (η_{To}'), ou seja:

$$Q_a = S \cdot q \cdot \int_0^{L'} (\eta_T'(x', t_2') - \eta_{To}') dx \quad (\text{III.39})$$

Como não temos $\eta_T'(x', t_2')$ expresso em função de x' , faremos um cálculo aproximado da sua integral definida de 0 a L' . Fazendo uma aproximação linear para $\eta_T'(x', t_2')$, temos que sua integral é dada por:

$$\begin{aligned} \int_0^{L'} \eta_T'(x', t_2') dx &\approx \frac{(\eta_T'(L', t_2') + \eta_T'(0, t_2'))}{2} \cdot L' = \\ &= \frac{(\eta_T'(L', t_2') + \eta_{To}')}{2} \cdot L' \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

Substituindo este valor aproximado na equação (III.39) e igualando à equação (III.38), temos:

$$q_C - q_S = q \cdot \frac{(\eta'_T(L', t'_2) - \eta'_{To})}{2} \cdot L' \quad (III.41)$$

Finalmente, podemos obter uma expressão que relaciona a carga separada com o campo aplicado, substituindo a equação (III.41) na (III.36), assim:

$$\frac{2(q_C - q_S)}{L'} = \frac{\epsilon}{\tau \cdot \mu} \cdot \ln \left(\frac{\epsilon \cdot E_O}{\epsilon \cdot E'_O - q_S} \right) \quad (III.42)$$

Sabendo-se que a capacitância da amostra é $C = \epsilon \cdot S/d'$ e a diferença de potencial aplicada sobre a amostra é $V'_O = E'_O \cdot d$, podemos rearranjar a equação (III.42), e obter:

$$C \cdot V'_O = \frac{q_S \cdot S}{1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot \mu \cdot \tau \cdot (q_C - q_S)}{\epsilon \cdot L'}\right)} \quad (III.43)$$

Esta equação pode ser usada num programa de ajuste de curvas, já que, em experiências de tempo de voo podemos medir a voltagem aplicada e, através da corrente inicial, obter q_S .

Antes de apresentar graficamente o resultado obtido, vamos expressar a equação (III.43) em unidades reduzidas com os parâmetros definidos na solução geral deste modelo. Assim, a eficiência de separação dos elétrons ($Q_{S_}$) está relacionada com o campo elétrico (C_O) pela seguinte equação:

$$C_O = \frac{G \cdot Q_{S_}}{1 - \exp\left(\frac{-2 \cdot G \cdot (1 - Q_{S_})}{W}\right)} \quad (III.44)$$

Esta solução aproximada pode ser comparada graficamente com a solução numérica exata. Nos gráficos das figuras 3.17 e 3.18 temos a eficiência de separação dos elétrons em função do campo $C_O = \epsilon \cdot E'_O / q \cdot n'_{T_O} \cdot L'$, calculado pela eq. (III.44) e pela solução numérica, respectivamente. Cada figura apresenta três curvas com o parâmetro referente ao aprisionamento (W) assumindo os valores: 0,2, 1 e 2. A geração dos elétrons e buracos é mantida, e os parâmetros "G" e "B" valem 0,5. A solução numérica foi feita com o coeficiente de recombinação (R) valendo 0,01.

Observamos, através das figuras 3.17 e 3.18, que a aproximação feita nesta seção é boa. Uma alteração maior ocorre quando o campo aplicado é baixo. Neste caso, a eficiência de separação é maior quando calculada aproximadamente. Isto pode ser explicado por que na condição de campo elétrico baixo, ocorre mais aprisionamento de elétrons, e a aproximação linear feita na equação (III.40) não é tão boa.

Nas figuras 3.19 e 3.20, a eficiência de separação em função do campo elétrico é apresentada, com os valores calculados aproximadamente (fig. 3.19) e numericamente (fig. 3.20). Os parâmetros utilizados são os mesmos das figuras anteriores, aqui alteramos a quantidade de elétrons (G e B) gerados pela luz.

Observamos que, nestes casos, quando a quantidade inicial de portadores livres é menor (aqui $B = G = 0,2$) a aproximação feita na equação (III.40) não causa muita alteração, comparada com o cálculo numérico. Isto mostra que a aproxima

ção feita é tanto melhor quanto maior for a razão entre o campo aplicado e o campo equivalente dos elétrons livres.

FIGURA 3.17 - Eficiência de separação dos elétrons (QS) em função do campo elétrico (C_0), para diferentes valores do parâmetro de aprisionamento " K ". Cálculo feito pela expressão aproximada, quando não há recombinação.

FIGURA 3.18 - Eficiência de separação dos elétrons em função do campo (C_o), para diferentes valores do parâmetro "W", cálculo numérico.

FIGURA 3.19 - Eficiência de separação de elétrons (QS_-) em função do campo $C_o = \epsilon \cdot E_{T_o}^1 / q \cdot n_{T_o}^1 \cdot L'$, calculado pela expressão aproximada, quando não há recombinação. A densidade dos elétrons livres (G) é igual à dos buracos (B), e igual a 0,2.

FIGURA 3.20 - Eficiência de separação de elétrons (QS_-) em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_{T_0} / q \cdot n'_{T_0} \cdot L'$, calculada numericamente para três valores do parâmetro "W". Os outros parâmetros têm os seguintes valores: $B = 0,2$; $G = 0,2$ e $R = 0,01$.

CAPÍTULO IV

O estudo da foto-condução sob várias condições experimentais, pode revelar os mecanismos de foto-geração de portadores e informações sobre a distribuição e concentração de estados na zona proibida (armadilhas).

A foto-corrente depende do número de portadores livres que entram na amostra. Assim, será sempre dependente do comprimento de onda e intensidade da luz excitante, temperatura, campo aplicado e condições da superfície.

O valor inicial da foto-corrente i_0 (logo após a separação na superfície) pode fornecer o valor da carga separada até aquele instante, como vimos na seção 3.7.1. A força do campo devida a estas cargas, em relação ao campo aplicado, define três situações para o transiente da foto-corrente, que discutiremos a seguir. Antes, porém, discutiremos as características dos modelos apresentados com respeito à foto-geração e à interação dos portadores gerados com as armadilhas na superfície e com portadores de sinal oposto.

4.1 - FOTO-GERAÇÃO

A foto-condução pode ser dividida em dois grupos: foto-condução extrínseca e intrínseca, dependendo do processo de foto-geração dominante.

- a) No processo de foto-geração intrínseca, elétrons (ou buracos) são excitados da banda de valência (ou condução) para a de condução (ou valência).

Esta transição pode ser direta, com o fóton absorvido gerando diretamente um par de elétron-buraco, ou indiretamente, com o fóton criando um exciton que pode se auto-ionizar gerando um par.

A foto-geração intrínseca pode ocorrer através de processos multi-quânticos, que não serão discutidos nem considerados nos modelos desenvolvidos.

- b) No processo de foto-geração extrínseca, portadores de cargas em estados localizados na zona proibida podem ser promovidos à banda, onde são considerados livres, por excitação direta ou indireta:
- i) Na transição direta, os fótons absorvidos na superfície excitamos portadores presos nas armadilhas à banda, sem estágios intermediários que envolvam excitons.
 - ii) Na transição indireta, excitons (singlete ou tripleto) podem ser criados em toda amostra e no caminho para a superfície, podem-se dissociar na interação com os portadores de cargas aprisionados próximos à superfície ou dissociar na interface amostra-eletrodo.

No modelo desenvolvido no segundo capítulo consideramos a foto-geração intrínseca, de maneira que os dois tipos de portadores gerados tenham a mesma densidade. Geralmente, este processo ocorre quando se utiliza luz de comprimen-

to de onda pequeno, ou melhor, a energia da excitação é igual à energia que separa a banda de condução da de valência.

Já no modelo desenvolvido no terceiro capítulo, a foto-geração é considerada extrínseca. Os elétrons presos nas armadilhas são promovidos à banda de condução através da dissociação de excitons ou transição direta. Os buracos são gerados através da promoção de elétrons da banda de valência para as armadilhas. Neste modelo, a densidade de carga gerada não é necessariamente igual, podendo ocorrer até uma condução do tipo unipolar.

4.2 - PROCESSOS DE APRISIONAMENTO E RECOMBINAÇÃO DE PORTADORES LIVRES

Quando temos dois processos de condução (elétrons e buracos livres se movimentando sob ação do campo elétrico), os portadores estão sujeitos a uma variedade maior de processos de interação que no caso de injeção única.

Apresentaremos, brevemente, os tipos mais comuns de interação entre portadores (recombinação e aprisionamento) dentro dos isolantes. A seguir, discutiremos os casos considerados nos dois modelos desenvolvidos anteriormente.

As armadilhas são estados localizados que retêm portadores por um certo tempo. Estas armadilhas podem prender elétrons (ou buracos) de três maneiras:

- a) atrativa: quando elas têm polaridade positiva (ou negativa) quando está desocupada, e neutra quando ocupada;

- b) neutra: quando elas não possuem polaridade estando desocupada, e polaridade igual à do portador quando ocupada;
- c) repulsiva: quando têm polaridade negativa (ou positiva) quando está desocupada, e duplamente negativa (ou positiva) quando ocupada. A pequena barreira de potencial na borda da armadilha (característica das repulsivas) pode ser vencida termicamente, ou por tunelamento, antes de ser aprisionada.

As armadilhas podem ser classificadas como rasas ou profundas. Esta distinção está ligada com o tempo que o portador fica imobilizado pela armadilha, em comparação com o tempo de trânsito. Assim, quando o tempo de escape do portador aprisionado é maior que o tempo de trânsito, dizemos que a armadilha é profunda, e no caso contrário, dizemos que ela é rasa.

Processos de recombinação assumem um papel muito importante quando são considerados dois tipos de condução. Eles podem ocorrer por via direta ou indireta.

A recombinação direta é feita entre elétrons e buracos livres; ela é proporcional ao produto de suas densidades. Assim, este tipo de recombinação assume um papel mais importante quando a densidade dos portadores livres é alta.

A recombinação indireta é feita através de centros de recombinação, que são estados localizados na zona proibida. Ela ocorre através da aniquilação de um portador livre por outro (de sinal oposto) preso nos centros de recombinação; ela é proporcional à densidade de portadores livres multiplicada pela densidade dos aprisionados.

É importante notar que os centros de recombinação atuam sobre as cargas livres como se fossem armadilhas. A diferença está no fato dos portadores presos em armadilhas poderem ser liberados e os que se recombinam não são normalmente excitados. Esta demarcação é feita através da comparação entre a probabilidade de um portador aprisionado ser excitado termicamente, com a dele se recombinar com os portadores livres de sinal oposto.

É comum nos isolantes, e principalmente em sua superfície, aparecer vários níveis de energia na zona proibida. Assim, os portadores gerados por luz na superfície estão sujeitos a uma variedade de processos de recombinação indireta e de aprisionamento.

No modelo do capítulo II, não consideramos a existência de estados superficiais e, deste modo, os portadores não poderão ficar retidos na superfície. Contudo, somente uma fração dos portadores gerados poderão entrar no volume da amostra, já que os portadores de sinais opostos podem se recombinar bimolecularmente. Neste modelo não há possibilidade de injeção retardada de carga ao volume.

É interessante notar que este tipo de interação, aliada ao fato de que a geração considerada é intrínseca, nos fornece a mesma quantidade de carga separada, independentemente da polaridade do campo aplicado.

No modelo do capítulo III, consideramos um único nível uniforme de estados, parcialmente ocupados por elétrons. Assumimos que a probabilidade dum elétron preso ser excitado termicamente para a banda de condução é menor que a dele se

recombinar com buracos livres. Então, dizemos que estes estados são centros de recombinação para buracos.

Estes centros podem aprisionar elétrons livres, mas seu tempo de captura é considerado maior que o tempo de extração dos buracos. Assim, estes centros só serão considerados armadilhas neutras de elétrons no segundo estágio de separação. Estas armadilhas são profundas, pois elas retêm os elétrons até o término da separação.

Como estes processos ocorrem numa pequena camada próxima da superfície, pode ocorrer que antes que os elétrons livres atravessem toda a amostra, os elétrons retidos nas armadilhas superficiais sejam liberados, provocando uma injeção retardada. Observe que, neste modelo, quando invertemos a polaridade (isto é, eletrodo frontal positivo) não devemos ter injeção retardada de buracos, pois os buracos retidos na superfície não foram aprisionados, e sim, recombinados.

Nos dois modelos desenvolvidos não consideramos armadilhas rasas. Estas armadilhas prendem portadores por um tempo bem menor que o de trânsito, podendo, assim, modular a mobilidade dos portadores livres. No modelo do capítulo III é feita a hipótese de que um tipo de portador é muito mais móvel que o outro; esta diferença pode ser característica do material (caso do enxofre) ou devida a modulação da mobilidade por armadilhas rasas.

Na discussão e construção dos dois modelos fizemos referências a uma estrutura de bandas que se aplicaria a uma camada próxima da superfície de um isolante. A estrutura de bandas aplicada aos amorfos pode não representar necessaria-

mente um arranjo periódico de átomos, mas sim, a existência de intervalos de energia nas quais os elétrons são móveis e outros nos quais eles estão presos.

Poderíamos ter considerado transporte de cargas através de pulos entre moléculas. Isto alteraria a interpretação microscópica utilizada, principalmente no capítulo III, para definir a mobilidade, o tempo de captura e o tempo de escape dos portadores. No entanto, as equações de transporte que regem o problema permaneceriam inalteradas.

É possível que com as grandezas medidas usualmente em experiências de foto-geração (cargas separadas, intensidade luminosa, campo aplicado) não se garanta a unicidade do modelo. Explicando melhor, pode ocorrer que, embora ajustando o modelo aos resultados experimentais (pois dispor-se-ia de vários parâmetros para este ajuste), os processos realmente ocorridos diferenciam daqueles do modelo. Pois efeitos distintos poderiam se compensar, e mascarar os fenômenos que ocorreriam no interior do isolante. Assim, os modelos que se prestam a descrever os fenômenos que ocorrem no interior dos isolantes, devem buscar correspondência nos resultados de experiências distintas que revelem os aspectos importantes do problema.

4.3 - Perturbações na Corrente Devido ao Campo das Cargas Separadas

É observado em experiências de tempo de voo, que a forma de pulso de corrente como função do tempo é fortemente dependente da razão entre o campo aplicado e o campo devido à carga separada da camada de geração. Assim, definiremos o parâmetro $\eta = \frac{\epsilon E'_0}{QS}$, que é a medida da força do campo aplicado (E_0) em relação à carga que efetivamente entra na amostra (QS).

Valores diferentes de η definem situações distintas de foto-corrente:

- a) Quando η é grande ($\eta > 10$), temos uma situação em que o campo devido às cargas separadas é desprezível frente ao campo aplicado. Nela, a camada de carga gerada na superfície atravessa toda a amostra como um fino pacote de cargas.
- b) A segunda situação é caracterizada pelo fato do campo devido às cargas separadas perturbarem o campo aplicado. Neste caso ($\eta > 1$), teremos a corrente perturbada por cargas espaciais (SCPC). Aqui, a fina camada de carga gerada na superfície vai se alargando à medida que o pacote atravessa a amostra. Este alargamento não está relacionado com a difusão, mas sim, com o fato de que o campo a que estão sujeitos os portadores da frente de carga é maior que a dos portadores da traseira do pacote. Assim, o tempo de trânsito dos portadores da frente de cargas espaciais, é menor que o tempo de trânsito no caso de sinal fraco.

c) No caso de η ser igual a 1 (um), teremos a condição de campo nulo na traseira do pacote de carga. Esta condição é encontrada no caso da corrente limitada por cargas espaciais (CLICE). Mas, neste caso, o reservatório de cargas na superfície da amostra deve ser bastante grande (ou o eletrodo ser não bloqueante), de modo que, com a condição de circuito fechado, a superfície fornecerá indefinidamente portadores ao volume.

Para se entender melhor as três situações descritas, apresentaremos, na figura 4.1, a dependência no tempo do transiente de corrente na ausência de armadilhas profundas no volume.

FIG. 4.1 - No eixo vertical temos a corrente normalizada pelo seu valor inicial e no eixo horizontal o tempo é dado relativamente ao tempo de trânsito (T_0) de portadores livres do efeito de cargas espaciais.

As curvas sólidas foram derivadas por PAPADAKIS [12], onde é assumida a ausência de armadilhas profundas. A curva tracejada mostra a Corrente Limitada por Cargas Espaciais [8].

Observa-se claramente a diminuição do tempo de trânsito da frente de carga, à medida que o campo devido às cargas espaciais é comparável com o campo aplicado.

Observa-se, também, que a curva tracejada, que caracteriza a condição de CLICE, assume um valor constante para tempos longos, isto porque neste regime há um fornecimento contínuo de portadores ao volume.

4.3.1 - Gráficos da Força de Perturbação do Campo em Função do Campo Aplicado

Uma vez caracterizadas as três situações para o transiente da corrente, em função do parâmetro $\eta = \frac{\epsilon E'_0}{QS}$, apresentaremos, nas seções 4.3.1.1 e 4.3.1.2, os gráficos que nos darão a variação do parâmetro η com o campo aplicado, para os modelos apresentados nos capítulos II e III, respectivamente.

Além de caracterizar o modo de injeção, o parâmetro η , expresso em função do campo aplicado, pode ser útil na determinação da mobilidade dos portadores. Pois esta, quando calculada através do tempo de trânsito da frente de carga, pode diferenciar em até 25% do valor correto, se o transiente for fortemente perturbado por cargas espaciais.

Quando se determina a mobilidade de portadores em isolantes, pela técnica de tempo de vôo, é comum usar a condição de sinal fraco, de maneira que o tempo de trânsito da frente de carga só dependa do campo aplicado e da mobilidade, isto é, $T_0 = L/\mu \cdot E_0$. No entanto, quando os portadores têm mobilidade muito baixa e/ou o campo aplicado é baixo, o sinal da

corrente fica muito reduzido, sendo vantajoso a utilização de uma excitação mais intensa. Com isto, mais portadores livres entrariam na amostra, e o transiente de corrente poderia ser perturbado por cargas espaciais.

4.3.1.1 - Gráficos referentes ao modelo do capítulo II

No modelo do segundo capítulo, foi obtido uma solução analítica para carga separada. Esta é dada, em unidades reduzidas, por:

$$QS = E_0 \left(1 - \left(1 + \frac{A}{E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (\text{IV.1})$$

onde:

$$A = \frac{\gamma - (1 + K)}{1 + K},$$

$$\gamma = \text{coeficiente de recombinação e } K = \frac{\mu_-}{\mu_+},$$

válida para os casos em que ocorre cruzamento dos planos tra-seiros dos dois tipos de portadores. Isto ocorre quando:

$$\text{a) } A > 0$$

$$\text{b) } A < 0 \text{ e } E_0 > -A, \text{ como vimos na seção 2.4.}$$

O parâmetro η é definido em unidades reais como ($\eta = \frac{\epsilon \cdot E_0'}{QS}$), e em unidades reduzidas como ($\eta = \frac{E_0}{QS}$).

Substituindo a expressão (IV.1) na definição acima, temos:

$$\eta = \left[1 - \left(1 + \frac{A}{E_0} \right)^{-1/A} \right]^{-1} \quad (\text{IV.2})$$

Quando não ocorre cruzamento de planos traseiros, a carga separada é ($QS = E_0$), isto quer dizer que o campo aplicado retira o máximo de carga possível. Neste caso, $\eta = 1$, e se a recombinação for baixa poderá ficar um reservatório de carga na superfície, que poderá continuar fornecendo carga ao volume, se solicitado. Este caso é característico da Corrente Limitada por Cargas Espaciais (CLICE).

A representação gráfica dos resultados está na figura 4.2.

FIGURA 4.2 - O parâmetro $\eta = E_0/QS$ em função do campo elétrico aplicado (E_0), para diferentes valores do parâmetro $A = \gamma - (1+K)/K$

As curvas foram analisadas em dois casos:

- Quando o parâmetro A (que é proporcional ao coeficiente de recombinação) é maior que zero, sempre haverá cruzamento dos planos traseiros. Desta maneira, o parâmetro η é dado pela expressão (IV.2).

Podemos observar que quanto maior a recombinação na superfície (o parâmetro A assumindo valores maiores), maior será o valor de η e, portanto, menos perturbada por cargas espaciais será a corrente através da amostra.

À medida que o campo aplicado aumenta, maior será o valor da carga separada, como vimos na figura 2.5 do capítulo II. Mas na figura 4.2, vemos que o aumento de Q_S será menor que o aumento do campo, de modo que a razão entre as duas grandezas, representada por η , cresce com o aumento do campo aplicado.

- b) Quando o parâmetro A assume valores negativos, temos duas situações distintas: pode haver, ou não, cruzamento dos planos traseiros, como foi discutido anteriormente.

O caso em que há cruzamento dos planos traseiros, está relacionado com o fato do campo aplicado só conseguir separar uma quantidade igual à carga presente nos eletrodos, de maneira que o parâmetro η será igual a um. É importante notar que, caso haja baixa recombinação entre os portadores na superfície, poderíamos ter a situação de CLICE com um fornecimento permanente de portadores ao volume, se a amostra estivesse submetida à condição de circuito fechado.

Caso o campo aplicado seja suficiente para provocar o cruzamento dos planos trasieros ($E_0 > -A$), o parâmetro η será dado pela equação (IV.2) e, como pode ser visto no gráfico 4.2, a corrente através da amostra será menos perturbada por efeito de carga espacial, quanto maior o campo aplicado. Como

neste modelo a eficiência de separação dos portadores positivos e negativos é igual, o parâmetro η é igual para as duas polaridades.

4.3.1.2 - Gráficos referentes ao modelo do Capítulo III

Para o modelo desenvolvido no capítulo III, apresentaremos uma sequência de gráficos (figs. 4.3 até 4.7) do parâmetro $\eta_- = \frac{\epsilon \cdot E'_0}{QS_-}$ e do parâmetro $\eta_+ = \frac{\epsilon \cdot E'_0}{QS_+}$ (figs. 4.8 até 4.11) contra o campo aplicado, com os parâmetros de recombinação, aprisionamento e geração assumindo valores bem distintos, de maneira a permitir o estudo das situações limites do modelo proposto (sem contradizer hipóteses assumidas).

O Parâmetro $\eta_- = \frac{\epsilon \cdot E'_0}{QS_-}$, nos dá a força do campo aplicado frente ao campo devido aos elétrons que entram no volume. Assim, a polaridade do eletrodo emissor deve ser negativa.

Primeiramente, apresentamos gráficos de η_- em função do campo $C_0 = \frac{\epsilon \cdot E'_0}{n_{T0} \cdot q \cdot L}$, para diferentes valores do parâmetro G , que é proporcional à densidade de elétrons gerados na camada, mantendo os parâmetros $B = 0,5$, $R = 5$ e $W = 0,5$ (fig. 4.3).

Observamos que com o valor máximo de G , temos η_- próximo de um (para campo aplicado pequeno, comparado com o campo devido aos elétrons livres). Isto indica que o campo elétrico equivalente, devido aos elétrons, que entra na amostra, é comparável ao campo aplicado e o transiente de corrente no volume será fortemente perturbado por estas cargas. No caso limite, em que não houvesse aprisionamento de elétrons na superfície ($W = 0$) e o campo aplicado fosse pequeno comparado

FIGURA 4.3 - O parâmetro $\eta = \epsilon \cdot E'_0 / Q S'_1$ em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n'_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro G , que é proporcional à densidade de elétrons foto-gerados.

ao das cargas geradas, teríamos no volume uma corrente limitada por cargas espaciais, já que η valeria um e existiria um reservatório de carga na superfície que forneceria elétrons sempre que o campo aplicado solicitasse. No caso de geração por pulso de luz é incomum esta situação, pois o reservatório de carga se esgota (através de recombinações) e a corrente seria somente perturbada pelas cargas espaciais.

No mesmo gráfico, vemos que com o aumento do campo aplicado o parâmetro η cresce, se aproximando da situação em que o campo devido às cargas espaciais não perturba a corrente no volume (modo sinal fraco). Isto também é observado com a diminuição do parâmetro G . Por exemplo, quando $G = 0,2$, vemos que η atinge rapidamente o valor igual a 10; a partir deste valor não há alargamento do pacote de carga em trânsito no volume, e podemos considerar a foto-corrente como de sinal fraco.

Na figura 4.4, temos representada a situação em que a geração dos elétrons é mantida constante ($G = 0,7$), assim como os parâmetros de recombinação ($R = 1$) e de aprisionamento ($W = 0,5$). As três curvas de η_- contra o campo elétrico C_0 foram feitas para diferentes valores da densidade de buracos gerados (B).

FIGURA 4.4 - O parâmetro η_- em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro B , que é proporcional à densidade de buracos foto-gerados.

Observamos que, quando o campo aplicado é alto, a alteração na densidade de buracos (B) pouco interfere na situação inicial da corrente de elétrons no volume, e quando o campo aplicado é baixo a corrente será tanto mais perturbada, por efeito de cargas espaciais, quanto menor o valor de " B ". Para compreendermos estas situações precisamos lembrar que a separação dos elétrons ocorre após a extração dos buracos, e sujeita a uma configuração de campo dependente dos buracos extraídos. Assim, quanto maior a densidade de buracos livres (B)

maior a carga dos buracos extraídos e menor será o campo a que estão sujeitos os elétrons livres dentro da camada, diminuindo a carga separada de elétrons, isto é, aumentando o valor de η_- .

Quando o campo aplicado é alto, o campo equivalente devido aos buracos extraídos pouco interfere na extração dos elétrons e o parâmetro η_- não depende da densidade inicial de buracos livres (B).

No gráfico da figura 4.5, alteramos o parâmetro (R) referente à recombinação que ocorre no primeiro estágio, entre buracos livres e elétrons aprisionados. Os outros parâmetros são mantidos constantes, com os seguintes valores: $G=0,7$, $B=3$ e $W=0,5$.

FIGURA 4.5 - O parâmetro η_- em função do campo aplicado $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n'_0 \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro R , referente à recombinação indireta dos buracos livres.

Semelhantemente ao gráfico anterior, vemos que quando o campo aplicado é alto, os valores de η_- são bem próximos, indendentemente da intensidade da recombinação. Isto porque,

assim como a densidade inicial dos buracos (B), a recombinação no primeiro estágio interfere na separação dos elétrons a través da alteração na configuração de campo a que estão sujeitos os elétrons no segundo estágio. Desta maneira, fica claro que quando o campo aplicado é alto os fenômenos que ocorrem no primeiro estágio, pouco interfere na separação dos elétrons.

Quando o campo aplicado é pequeno, comparado com a carga dos elétrons inicialmente nas armadilhas, temos que η_- é tanto maior quanto menor a recombinação indireta dos buracos no primeiro estágio. Isto porque com a diminuição da recombinação a carga dos buracos extraídos aumenta, e portanto o campo a que estarão sujeitos os elétrons, no segundo estágio, diminui, e a carga dos elétrons separados será menor, provocando um aumento no valor de η_- .

No gráfico da figura 4.6, apresentamos η_- em função do campo para diferentes valores do parâmetro (W) referente ao aprisionamento dos elétrons no segundo estágio, com os parâmetros $G = 0,7$, $B = 0,7$ e $R = 5$.

Vemos que com a diminuição do aprisionamento de elétrons livres na superfície (o parâmetro W com valores pequenos), o parâmetro η_- assume valores maiores, o que corresponde a um foto-corrente mais perturbada por cargas espaciais. Isto porque, os elétrons livres que não foram aprisionados na superfície entraram no volume. O campo equivalente devido a estas cargas pode ser significativo comparado com o campo aplicado. Numa situação limite em que não há aprisionamento ($W \rightarrow 0$) e que a carga dos elétrons livres é comparável com a carga

FIGURA 4.6 - O parâmetro η_- em função do campo aplicado $C_0 = \epsilon \cdot E_0' / q \cdot n_{T0}' \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro W , referente ao aprisionamento dos elétrons livres.

nos eletrodos (isto é, $C_0 < 1$), temos uma situação de corrente limitada por cargas espaciais, com $\eta_- = 1$. Como foi discutido anteriormente, esta situação ocorre enquanto a circulação de carga for desprezível; a partir disto a situação de corrente limitada por cargas espaciais, poderia ser mantida com iluminação permanente do eletrodo frontal.

Observamos, também que com o aumento do campo aplicado o parâmetro aumentará, e o transiente de corrente através do volume ocorrerá sob a condição de sinal fraco.

No último gráfico (figura 4.7) da série de curvas do parâmetro η_- contra o campo C_0 , alteraremos conjuntamente os parâmetros "G" e "B". Experimentalmente, significa alterar a intensidade luminosa, o que acarretaria uma mudança na densidade de elétrons e buracos gerados. Nestas curvas os outros parâmetros do modelo assume os seguintes valores: $R = 5$ e $W = 0,5$.

FIGURA 4.7 - O parâmetro η_+ em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores da intensidade luminosa do pulso de luz.

Nestas curvas vemos que o aumento da intensidade luminosa implica numa diminuição do parâmetro η_+ , evidenciando uma situação em que o campo equivalente das cargas espaciais deve ser levado em conta no estudo do transiente da foto-corrente, principalmente quando o campo elétrico (C_0) assume valores menores que um.

Para o caso do eletrodo frontal ter polaridade positiva, são os buracos que entram no volume. E, o parâmetro $\eta_+ = \epsilon E'_0 / Q S'_+$, nos dará a força do campo aplicado frente ao campo equivalente dos buracos que entraram na amostra.

O gráfico da figura 4.8, mostra o parâmetro η_+ variando em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n_{T0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro "R", referente à recombinação entre os buracos livres e os elétrons aprisionados na superfície.

Observamos que, independentemente da intensidade da recombinação, com o aumento do campo aplicado o parâmetro η_+ aproxima-se do valor 10, que caracteriza a foto-corrente como

FIGURA 4.8 - O parâmetro $\eta_+ = .E'_0/QS_0^-$ em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n_{T0} \cdot L$, para diferentes valores do parâmetro R , referente à recombinação indireta dos buracos livres.

não perturbada por cargas espaciais (modo sinal fraco). Isto será observado, também, quando variarmos outros parâmetros deste modelo, isto porque o parâmetro η_+ depende diretamente do campo aplicado, e inversamente da carga separada. Esta última, também aumenta com o campo, mas este aumento é limitado pelo valor da carga gerada pela luz. Assim, em princípio, sempre podemos atingir a condição de sinal fraco aumentando o campo aplicado.

No mesmo gráfico, vemos que reduzindo a recombinação, o parâmetro η_+ aproxima-se do valor um, quando o campo aplicado é baixo. Isto mostra que nesta condição a foto-corrente é fortemente perturbada pelas cargas extraídas da superfície.

Na figura 4.9, apresentamos três curvas do parâmetro η_+ contra o campo, para diferentes quantidades de buracos gerados, com o parâmetro de recombinação $R=1$.

FIGURA 4.9 - O parâmetro η_+ em função do campo $C_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot n_{T0}' \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro B , que é proporcional à densidade de buracos foto-gerados.

Observamos que quando a geração de buracos é intensa, a carga dos buracos que entram no volume perturba fortemente a corrente através da amostra. Isto porque, a carga dos buracos separados aumenta com o aumento dos buracos gerados (aumento de " B "). Isto parece estar em desacordo com as curvas apresentadas na figura 3.6 do capítulo III, onde " QS_+ " diminui com o aumento dos buracos gerados. No entanto, devemos lembrar que " QS_+ " nos dá a eficiência de separação (isto é, a razão entre a carga separada e a gerada) e não o valor da carga dos buracos separados.

Na figura 4.10, o parâmetro η_+ é apresentado em função do campo (C_0), para três valores distintos da geração de elétrons na superfície (parâmetro " G "). Os outros parâmetros do modelo são mantidos constantes com os seguintes valores: $B=1$, $R=1$ e $W=1$.

FIGURA 4.10 - O parâmetro η_+ em função do campo $C_0 = E \cdot E_0' / q \cdot n_{T_0} \cdot L'$, para diferentes valores do parâmetro G , que é proporcional à densidade de elétrons foto-gerados.

As três curvas apresentadas mostram pouca alteração no valor do parâmetro η_+ com a variação da densidade de elétrons gerados. De acordo com o modelo do capítulo III, estes elétrons livres interferem na separação dos buracos livres (que são bem mais rápidos), na medida em que os buracos podem se recombinar com os elétrons aprisionados na superfície. Como os elétrons livres foram gerados a partir da excitação dos elétrons aprisionados, temos que quanto maior a densidade de elétrons livres (" G ") menor será a densidade de elétrons aprisionados, o que diminui a intensidade da recombinação entre buracos livres e elétrons presos.

Assim, a separação dos buracos aumenta com o aumento da geração de elétrons, e a corrente devida aos buracos que entram no volume será mais perturbada por cargas espaciais, isto é, η_+ assume valores menores.

4.4 - CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS

Esta seção tem a finalidade de orientar os iniciantes na área quanto a utilização dos modelos apresentados, já que estes incluem mudanças de variáveis (não usuais) para simplificar a solução do problema.

Em experiências de tempo de voo, temos acesso a três grandezas básicas: corrente elétrica, diferença de potencial aplicado sob a amostra e intensidade luminosa do pulso de luz.

Nos dois modelos propostos apresentamos a eficiência de separação em função do campo elétrico. A eficiência de separação é a razão entre a carga separada e a que foi gerada na superfície.

A carga separada pode ser determinada pela medida da corrente inicial (após a separação), utilizando a expressão abaixo, vista na seção 3.8.1:

$$i_{(0)} = \frac{\mu \cdot QS' \cdot E'_0}{L'} - \frac{\mu \cdot (QS')^2}{2 \cdot \epsilon \cdot L'} \quad (\text{IV.3})$$

A determinação da carga gerada é mais incerta, uma vez que na foto-geração os dois tipos de portadores são gerados na superfície, e estes podem se recombinar ou serem aprisionados, antes mesmo de detetarmos a corrente inicial ($i_{(0)}$). A maneira que sugerimos para determinar a carga gerada é, também, utilizando o valor da corrente inicial, só que para evitar os possíveis processos de recombinação e aprisionamento, devemos aplicar um campo elétrico alto sob a amostra.

Deste modo a separação dos portadores na superfície ocorrerá num tempo menor que o de captura ou de recombinação, e a carga gerada na superfície será igual à carga separada (que pode ser determinada pela expressão IV.3).

No procedimento acima, consideraremos o campo elétrico alto, quando a curva da carga separada em função do campo elétrico atingir a saturação. Isto significa que mesmo aumentando o campo não entrará mais portadores de carga ao volume, pois na superfície não haverá mais portadores livres. É bom lembrar que os modelos desenvolvidos impõe a utilização de eletrodos bloqueantes, isto garante a saturação da carga separada com o aumento do campo aplicado.

Através da diferença de potencial podemos determinar o campo elétrico aplicado sob a amostra (E'_0), sabendo-se as dimensões da mesma. No entanto, os resultados apresentados no modelo do capítulo II, nos dão a carga separada em função da variável (E_0), que é a razão entre o módulo de carga no eletrodo e a carga dos buracos gerados, isto é, $E_0 = \epsilon \cdot E'_0 / q \cdot L' \cdot p_0$.

Uma mudança de variável semelhante, foi adotada no capítulo III, onde foram definidas as variáveis $C_- = \epsilon \cdot E'_0 / G \cdot q \cdot n_{T0} \cdot L'$ e $C_+ = \epsilon \cdot E'_0 / B \cdot q \cdot n_{T0} \cdot L'$, que representam a razão entre a carga presente inicialmente nos eletrodos e a carga equivalente dos elétrons e buracos gerados, respectivamente.

Os valores das cargas equivalentes dos buracos e elétrons, gerados na superfície da amostra são necessários

para a utilização dos resultados obtidos nos dois modelos. Pois, tanto a carga separada como o campo elétrico aplicado, foram definidos em unidades reduzidas através destes valores. Assim, os resultados fornecidos pelos dois modelos desenvolvidos, poderão ser úteis para os dispositivos experimentais da curva da carga separada em função do campo aplicado, como já foi discutido nesta seção.

TABELA I

Grandezas envolvidas na transformação para unidades reduzidas do modelo do capítulo III.

GRANDEZA	UNIDADE	SÍMBOLO	GRANDEZA REDUZIDA ASSOCIADA
Espessura da amostra	cm	d	
Espessura da camada	cm	L'	
Área da amostra	cm ²	S	
Permissividade dielétrica	F/cm	ε	
Carga de um portador	C	q	
Densidade volumétrica inicial de buracos livres	1/cm ³	p ₀	
Mobilidade dos buracos	cm ² /V.S	μ ₊	
Mobilidade dos elétrons	cm ² /V.S	μ ₋	
Posição (medida do eletrodo frontal)	cm	x'	$x = \frac{x'}{L'}$
Tempo	s	t'	$t = \frac{\mu_- \cdot q \cdot p_0}{\epsilon} \cdot t'$
Campo elétrico	V/cm	E'	$E = \frac{\epsilon \cdot E'}{q \cdot p_0 \cdot L'}$
Densidade volumétrica de elétrons livres	1/cm ³	η'	$\eta = \frac{\eta'}{p_0}$
Densidade volumétrica de buracos livres	1/cm ³	p'	$p = \frac{p'}{p_0}$
Densidade de corrente total	A/cm ²	J'	$J = \frac{\epsilon \cdot J'}{\mu_+ \cdot q^2 \cdot p_0^2 \cdot L'}$
Coeficiente de recombinação	cm ³ /s	γ'	$\gamma = \frac{\epsilon}{q \cdot \mu_+} \cdot \gamma'$
Parâmetro A	--	A	$A = \frac{-(1+k)}{1+k}$
Razão entre as modalidades	--	$\frac{\mu_-}{\mu_+}$	$K = \frac{\mu_-}{\mu_+}$

TABELA II

Grandezas envolvidas na transformação para unidades reduzidas do modelo do capítulo III.

GRANDEZA	UNIDADE	SÍMBOLO	GRANDEZA REDUZIDA ASSOCIADA
Espessura da amostra	cm	d	
Espessura da camada	cm	L'	
Área da amostra	cm ²	S	
Permissividade dielétrica	F/cm	E	
Carga de um portador	C	q	
Densidade volumétrica de armadilhas superficiais	1/cm ³	N _T	
Densidade volumétrica de armadilhas ocupadas inicialmente	1/cm ³	n' _{To}	
Campo elétrico aplicado inicialmente	V/cm	E' _o	
Mobilidade dos buracos	cm ² /V.S	μ ₊	
Mobilidade dos elétrons	cm ² /V.S	μ ₋	
Campo elétrico no interior da camada	V/cm	E'	$E = \frac{E'}{E_o}$
Posição (medida do eletrodo frontal)	cm	x'	$x = \frac{q \cdot n'_{To}}{\epsilon \cdot E_o} \cdot x'$
Espessura da camada em unidades reduzidas	--	ℓ	$\ell = \frac{q \cdot n'_{To}}{\epsilon \cdot E_o} \cdot L$
Densidade dos elétrons aprisionados	1/cm ³	n' _T	$n_T = \frac{n'_T}{n'_{To}}$
Coefficiente de recombinação	cm ³ /S	'	$R = \frac{\epsilon}{q \cdot \mu_+} \cdot \gamma'$
Tempo de captura	S	τ	$W = \frac{\epsilon}{\tau \cdot \mu_- \cdot q \cdot n_{To}}$
Densidade dos buracos foto-gerados	1/cm ³	β · I · N _T	$B = \frac{\beta \cdot I \cdot N_T}{n'_{To}}$
Densidade dos elétrons foto-gerados	1/cm ³	α · I · ' _{To}	G = α · I

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W.E. Spear & A.R. Adams
J. Phys. Chem. Solids 27, pp. 281-290 (1966).
- [2] D.J. Gibbons & A.C. Papadakis
J. Phys. Chem. Solids 29, pp. 115-121 (1968).
- [3] S. Mergulhão - Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1987).
- [4] A.S. Fernandes - Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP (1980).
- [5] L.N. Oliveira & G.F.L. Ferreira
J. Electrostatics 1, p. 371 (1975).
- [6] P. Langevin
Ann. de Chim. et de Phys. 28, p. 287 (1903).
- [7] Y. Mizobuchi, H. Kato, R. Shintani & Y. Ooshika
J. Physical S. Japan 31, pp. 155-163 (1971).
- [8] A. Many & G. Rakavy
Phys. Rev. 126, pp. 1980-1988 (1962).
- [9] I.E. Tamm
Z. Physik 76, p. 849 (1932).
- [10] W. Shokley
Phys. Rev. 56, p. 317 (1939).
- [11] W. Shokley & W.T. Read
Phys. Rev. 87, pp. 835-842 (1952).
- [12] A.C. Papadakis
J. Phys. Chem. Solids 28, pp. 641-647 (1967).
- [13] A. Many, Y. Goldstein & N. Grover
semiconductor Surfaces, p. 76, Academic Press
- [14] K.C. Kao & W. Hwang
Electrical Transport in Solids, Pergamon Press (1981).