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

"Análise dos Processos de Condução Em Transientes de Fotocorrente de Elétrons em Monocristais de Enxofre Ortorrômbico (S)"

Sérgio Mergulhão

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do Título de Doutor em Ciências "Física Aplicada".

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

[redacted]

São Carlos - 1987

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

112

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SERGIO MERGULHÃO **APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM** 18 **DE** dezembro **DE** 1987

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira (orientador)

Prof. Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Junior

Prof. Dr. Renê Armando Moreno Alfaro

Prof. Dr. Cesar Constantino

Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe e à memória de meu pai.
Aos meus irmãos Sonia e Dimas,
e à Cláudia.
Pessoas a quem muito estimo.

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira** - meu orientador, pela amizade, apoio e incansável acompanhamento do trabalho, meu sincero agradecimento.

Ao **Prof. Milton Soares de Campos** pela ajuda e orientação dedicada na parte inicial deste trabalho.

Ao **Prof. René Armando Moreno Alfaro**, pela ajuda, sugestões e dicussões que proporcionou ao longo deste e de outros trabalhos.

À **Mariangela Tassinari de Figueiredo** pela convivência, apoio e desenvolvimento dos programas numéricos.

Aos Professores **Cláudio José Magon** e **Alberto Tannús** pela colaboração oferecida nos programas de ajuste de curvas.

A **Dante Chinaglia, Níbio J. Mangerona** e **Marcos J. Semenzato**, pelo apoio técnico e amizade.

À **Yvone**, pela eficiência e dedicação na Secretaria do Grupo.

A todos os professores e colegas do **Grupo de Eletretos** pela amizade e colaboração.

Ao **Valdeci Massaro** pelo auxílio valioso no uso do computador.

Ao **Departamento de Física da UFSCAR** pelo apoio e compreensão para que este trabalho fosse realizado.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

ÍNDICE

Lista de ilustrações I

Lista de tabelas V

Resumo..... VIII

Abstract IX

Capítulo I - INTRODUÇÃO 1

Capítulo II - TÉCNICAS DE MEDIDAS 5

2.1 - Equipamento 6

2.1.1 - Injeção de elétrons 6

2.1.2 - Injeção de buracos 8

2.1.3 - Sistema de medidas 10

2.2 - Amostras 12

2.3 - Procedimento 13

Capítulo III - TEORIA 15

3.1 - Transporte de Buracos no Enxofre 15

3.1.1 - Mobilidade modulada..... 15

3.1.2 - Dependência da mobilidade de rede com a temperatura 16

3.1.3 - Resultados conhecidos no enxofre 19

3.2 - Transporte de Elétrons no Enxofre..... 22

3.2.1 - Limite de validade do modelo de banda. 23

3.2.2 - Conceito de polarón 24

3.2.3 - Condução por banda do pequeno polarón. 25

3.2.4 - Condução por pulos..... 27

3.2.5 - Resultados conhecidos da mobilidade de elétrons no enxofre 30

3.2.6 - Esquema de níveis de energia no enxo - fre 34

3.3 - Fotogeração de Portadores 37

3.4 - Modelos Fenomenológicos de Transporte. 39

3.4.1 - Formulação geral do problema 40

3.4.2 - Modelo de sinal fraco 45

3.4.3 - Corrente perturbada por carga espacial. 50

3.4.4 - Condição de regime de carga espacial... 56

3.4.5 - Transporte dispersivo 57

3.4.6 - Modelo de múltiplas capturas 60

3.4.7 - Abertura do pacote de portadores..... 61

3.5 - Determinação do Tempo de Trânsito..... 63

3.6 - Métodos Numéricos 64

Capítulo IV - MEDIDAS DE TRANSPORTE DE BURACOS 67

4.1 - Transientes Para Diferentes Tensões.... 68

4.2 - Mobilidade dos Buracos 73

4.3 - Transientes de Corrente Para Diversas Temperaturas 74

4.4 - Dependência da Mobilidade com a Temperatura 77

4.5 - Decaimento da Corrente 78

4.6 - Abertura do Pacote de Portadores 82

Capítulo V - MEDIDAS DE TRANSPORTE DE ELÉTRONS 86

5.1 - Caracterização das Medidas 86

5.1.1 - Efeitos de filtros neutros nas medidas. 86

5.1.2 - Efeito do filtro U.V sobre as medidas.. 91

5.1.3 - Medida da corrente inicial 92

5.1.4 - Homogeneidade na espessura da amostra.. 97

5.2 - Dependência da Corrente Inicial com a Tensão 99

5.3 - Determinação da Mobilidade dos Elétrons 101

5.4 - Carga Separada em Função da Tensão.....104

5.5 - Análise Gráfica dos Resultados 105

5.6 - Transientes Para Diferentes Espessuras.108

5.7 - Transientes Para Diferentes Temperatu -

ras 114
5.8 - Dependência da Mobilidade com a Temperatura 116
Capítulo VI - ANÁLISE DOS RESULTADOS 119
6.1 - Material com um Nível de Armadilhas Profundas 119
6.1.1 - Ajuste com o modelo de Papadakis..... 120
6.1.2 - Forma modificada do modelo de Papadakis 124
6.1.3 - Ajuste das curvas experimentais..... 127
6.2 - Material com um Nível de Armadilhas Rasas 129
6.2.1 - Sinal fraco 129
6.2.2 - Sinal forte 131
6.3 - Material com Dois Níveis de Armadilhas 132
6.3.1 - Ajuste das curvas experimentais 132
6.4 - Analise dos parâmetros obtidos 138
6.4.1 - Efeito Poole Frenkel..... 139
6.4.2 - Comparação entre o efeito Poole Frenkel e os resultados obtidos 142
6.4.3 - Dependência do tempo de captura com o campo elétrico 143
6.5 - Resolução Númerica do Problema com Dois Níveis de Armadilhas 145
6.6 - Outros Modelos Testados 147
6.7 - Fórmula de Hecht 148
Capítulo VII - MODELOS PROPOSTOS 155
7.1 - Distribuição Espacial de Armadilhas .. 156
7.1.1 - Distribuição de armadilhas com densidade máxima próxima ao eletrodo Frontal..... 156

7.1.2 - Ajuste das curvas experimentais 161

7.1.3 - Distribuição de armadilhas com densidade máxima próxima aos dois eletrodos... 163

7.1.4 - Ajuste das curvas experimentais..... 164

7.1.5 - Distribuição de armadilhas decaindo hiperbólicamente 165

7.1.6 - Ajuste das curvas experimentais 167

7.2 - Armadilhas de Superfície 168

7.2.1 - Armadilhas Rasas de Superfície 170

7.2.2 - Injeção parcial retardada através de armadilhas de superfície 171

7.2.3 - Ajuste das Curvas 179

7.2.4 - Resolução numérica do problema de transporte com injeção parcial retardada.... 182

7.2.5 - Análise crítica do modelo de injeção parcial retardada através de armadilhas de superfície 185

7.3 - Hipótese Exploratória de Condução por Dois "Canais", um de Volume e Outro "Superficial"..... 188

7.3.1 - Proposição do modelo..... 188

7.3.2 - Ajuste das curvas experimentais 192

7.3.3 - Resolução numérica do problema 195

7.3.4 - Resultados para diversas amostras 203

7.3.5 - Comparação entre a expressão analítica e a resolução numérica do problema..... 206

7.3.6 - Estimativa do parâmetro α através da comparação das cargas separadas em pulsos positivos e pulsos negativos 207

7.3.7 - Ajuste das medidas obtidas na condição de sinal forte 210

7.4 - Hipótese Alternativa de Condução com uma Mobilidade Dependente da Posição 214

7.4.1 - Proposição do modelo 214

7.4.2 - Ajuste das curvas experimentais 218

7.5 - Abertura do Pacote de Portadores devido a Difusão e Carga Espacial 220

7.6 - Cálculo da Distribuição de Portadores Aprisionados..... 227

Capítulo VIII - FOTOGERAÇÃO DE PORTADORES 229

8.1 - Modelo Teórico 229

8.1.1 - Material com uma única mobilidade .. 229

8.1.2 - Modelo teórico para o transporte com duas mobilidades 235

8.2 - Ajuste das Curvas Experimentais 239

Capítulo IX - CONCLUSÃO 246

Apêndice 249

Referências bibliográficas..... 259

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1 - Esquemas de medidas para fotocorrentes negativas. 6
Figura 2 - Espectro de radiação da nanolâmpada..... 7
Figura 3 - Esquema de medida da derivada de corrente..... 8
Figura 4 - Esquema de medida de fotocorrentes positivas ... 9
Figura 5 - Sistema de medidas (corte lateral)..... 10
Figura 6 - Sistema de medidas (corte frontal)..... 11
Figura 7 - Diagrama de níveis de energia no enxofre proposto por Cook e Spear 36
Figura 8 - Dependência espectral da fotogeração de portadores medida por Spear e Adams 38
Figura 9 - Transientes de fotocorrente para tensões positivas 69
Figura 10 - ℓn x t para várias tensões positivas 71
Figura 11 - Tempo de trânsito dos buracos em função da tensão aplicada 72
Figura 12 - Transiente de fotocorrente para diversas tensões 74
Figura 13 - Mobilidade dos buracos em função da temperatura. 77
Figura 14 - ℓnI x t para diferentes temperaturas 79
Figura 15 - Tempo de captura dos buracos em função da temperatura 81
Figura 16 - Transiente de fotocorrente de buracos com amostra fina 81
Figura 17 - Abertura do pacote de buracos com a tensão 83
Figura 18 - Abertura do pacote de buracos com a temperatura. 85
Figura 19 - Transiente de elétrons, na condição de máxima iluminação 86
Figura 20 - Transiente de elétrons com filtro 0,5 88
Figura 21 - Transiente de elétrons com filtro 1,0 88
Figura 22 - Transiente de elétrons com filtro 1,5 89

Figura 23 - Transiente de elétrons com filtro 2,0 89
Figura 24 - Transiente obtidos com -50V, para diversas intensidades de luz 89
Figura 25 - Transiente obtidos com -2500V, para diversas intensidades de luz 90
Figura 26 - Comparação entre medidas de uma amostra antes e após polimento 95
Figura 27 - Transiente de fotocorrente com uma janela no eletrodo frontal 98
Figura 28 - ℓnI(0) x ℓnV para diferentes intensidades de luz.100
Figura 29 - Tempo de trânsito dos elétrons em função da tessão (T = 29°C) 102
Figura 30 - Dependência da carga separada pela luz, com a tensão aplicada 103
Figura 31 - ℓnI x t para diversas tensões negativas 104
Figura 32 - Transientes de fotocorrente para diferentes tensões, normalizadas com a corrente inicial 107
Figura 33 - ℓnI x t para diferentes tensões negativas (parte inicial apenas) 108
Figura 34 - Transientes normalizados com a corrente inicial e com o tempo de trânsito (T = 29°C) 109
Figura 35 - Dependência do tempo de trânsito com a espessura da amostra 111
Figura 36 - Transientes de fotocorrente para duas espessuras, normalizando com a corrente inicial 112
Figura 37 - Transientes para T = 8°C 113
Figura 38 - Transientes para T = 78°C 113
Figura 39 - Corrente normalizada com o valor inicial, para diferentes temperaturas (-2000V)..... 114
Figura 40 - ℓnI x t para diferentes temperaturas 115
Figura 41 - Mobilidade dos elétrons em função da temperatura 117

Figura 42 - Ajuste de transiente com a teoria de Papadakis ...123

Figura 43 - Esquema de campo elétrico na amostra 124

Figura 44 - Ajuste da curva experimental, com duas exponenci - ais (-1000 V) 134

Figura 45 - Ajuste da curva experimental, com a solução numéri ca do problema com os dois níveis de armadilhas...146

Figura 46 - Ajuste da curva $\frac{QI}{Q_o}$ x T_o, com a fórmula de Hecht ..154

Figura 47 - Ajuste da curva experimental com a solução numéri- ca do problema com injeção parcial retardada.....184

Figura 48 - Ajuste da curva experimental com a solução numéri- ca do problema de duas mobilidades 198

Figura 49 - Comparação entre as curvas obtidas a partir da so- lução analítica e da numérica do problema de duas mobilidades 207

Figura 50 - Ajuste de curva na condição de sinal forte com a solução numérica do problema de duas mobilidades..213

Figura 51 - Solução numérica do problema de injeção de um paco te de portadores de largura x_o.....226

Figura 52 - Esquema de campo na amostra 229

Figura 53 - Ajuste da curva de carga separada em função da ten são com o modelo teórico para diferentes intensida des de luz 240

Figura 54 - Dependência de ℓ/τ com a intensidade de luz 241

Figura 55 - Dependência da carga criada em função da intensida de de luz 242

Figura 56 - Comparação entre soluções do problema de transpor- te em um material com um nível de armadilhas, β=1 e T = ∞.....251

Figura 57 - Comparação entre soluções do problema de transpor- te em um material com um nível de armadilhas, a) β = 1 e T = 10 e b) β = 1 e T = 5.....251

Figura 58 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas, $\beta = 1$ e $T = 1$ 252

Figura 59 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas, $\beta = 2$ e $T = 1$ 253

Figura 60 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas, a) $\beta = 1$ e $T = 0,5$ e b) $\beta = 1$ e $T = 0,2$ 254

Figura 61 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas, $\beta = 2$ e $T = 0,2$ 255

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I - Parâmetros I, T_o, Q_o e Q_o/CV_o obtidos com tensão positiva a 29°C..... 73

Tabela II - Valores da carga inicialmente separada Q_o, da relação Q_o/CV_o e tempo de trânsito T_o para a tensão de +1000V, para diferentes temperaturas 76

Tabela III - Constante de decaimento da corrente de buracos para diversas temperaturas..... 80

Tabela IV - Parâmetros Q_o, τ e Q_o/CV obtidos a 29° para diferentes tensões negativas, obtidos das curvas de sinal fraco 121

Tabela V - Parâmetros Q_o, τ e Q_o/CV obtidos a 29° para diferentes tensões negativas, obtidos das curvas de sinal forte, usando a expressão da corrente de Papadakis 122

Tabela VI - Tempos de captura obtidos a partir das curvas de sinal forte usando a expressão da corrente do modelo de campo médio Reiser - Papadakis 128

Tabela VII - Parâmetros τ, τ_e e Q_o para tensões negativas obtidos com a expressão da corrente de Blakney e Grunwald, para um nível de armadilhas rasas 130

Tabela VIII - Parâmetros característicos do ajuste dos transientes negativos com duas exponenciais 133

Tabela IX.a - Parâmetros τ_1, τ_e e τ_2 do ajuste de transientes negativos com a expressão da cor -

rente de Blakney e Grunwald para dois níveis de armadilhas (T = 29°C) 135

Tabela IX.b - τ_1 e τ_e para 8,5°C..... 136

Tabela IX.c - τ_1 e τ_e para 29°C..... 136

Tabela IX.d - τ_1 e τ_e para 53°C..... 137

Tabela IX.e - τ_1 e τ_e para 68°C..... 137

Tabela IX.f - τ_1 e τ_e para 79°C..... 138

Tabela X - Parâmetro B e x_o, ajustados para os transientes negativos a 29°C (distribuição de armadilhas decaindo exponencialmente..... 162

Tabela XI - Parâmetros B e x_o, ajustados para os transientes negativos a 29°C (distribuição exponencial simétrica de armadilhas)..... 165

Tabela XII - Parâmetros a e b, ajustados para os transientes negativos a 29°C (distribuição de armadilhas decaindo hiperbolicamente.....

Tabela XIII - Parâmetros τ_e, f e q_o obtidos do ajuste dos transientes negativos a 29°C com o modelo de injeção parcial retardada..... 181

Tabela XIV - Parâmetros A e τ ajustados para os transientes negativos, a 29°C com o modelo de dois pacotes de portadores 193

Tabela XV - Parâmetros A e τ para as curvas a 79°C..... 194

Tabela XVI - Resumo dos parâmetros $\mu_o\alpha$, A, τ e μ para diferentes temperaturas 195

Tabela XVII - Valores das cargas normal q e anômala q_o, em função da tensão..... 197

Tabela XVIII - Valores de mobilidade μ_o e da carga q_o, anômalas, para diferentes α, a 29°C 199

Tabela XIX - Valores de A para campos baixos a 29°C 200

Tabela XX - Valores de $\mu_o\alpha$ e A para diversas espessuras. 205

Tabela XXI - Carga injetada em transientes positivos e transientes negativos em função da tensão. 209

Tabela XXII - Cargas q e q_o injetadas nos transientes negativos, na condição de sinal forte 213

Tabela XXIII - A e $\mu_1\alpha$, ajustados com o modelo de uma mobilidade dependente da posição (um único pacote de portadores a 29°C..... 218

Tabela XXIV - ΔT_o, Δt_D, Δt_t para diferentes tensões para sinal fraco..... 222

Tabela XXV - ΔT_o, Δt_D, Δt_t para diferentes tensões para sinal forte 223

Tabela XXVI - τ/ℓ e q_{10} para diferentes intensidades de luz 240

RESUMO

Medidas de tempo de vôo, em cinco diferentes temperaturas, foram realizadas em enxofre ortorrômbico para vários campos elétricos, tanto positivos como negativos. O trânsito dos portadores negativos foi mais extensivamente analisado e para baixas intensidades de luz, isto é, o caso de sinal fraco, os seguintes fatos foram verificados; **a)** não foi detectada dependência da mobilidade com o campo elétrico; **b)** a razão da corrente no tempo t para a corrente inicial, mostrou-se não ser uma função universal do tempo, (isto é, independente do campo aplicado). Transporte dispersivo, discernível através da dependência da mobilidade com o campo elétrico, foi descartado pelo fato a . Contudo, para o transporte não dispersivo nós devemos esperar que a corrente normalizada leve a uma função universal do tempo, somente dependente do tempo de captura e, eventualmente, do tempo de soltura dos portadores, contrário ao que foi encontrado em b. A parte principal desta tese foi dedicada a testar nossos resultados com modelos existentes e o efeito esperado da falha das suposições nos resultados.

Nós fomos então levados a um novo modelo, o qual explicou razoavelmente os resultados; a luz joga portadores, não só no canal "normal" de condução, mas também em um nível extra, confinado à região superficial, caracterizado por uma mobilidade dependente da profundidade. Soluções numéricas foram obtidas para confirmar a validade das soluções analíticas aproximadas obtidas. Um modelo aproximado foi desenvolvido para explicar o efeito do campo elétrico na extração de portadores da zona iluminada.

ABSTRACT

Time of flight measurements, in five different temperatures, were carried out in orthrombic sulphur for various electric fields, both positive and negative. The transit of negative carriers were more throughly analysed and at low light intensities, that is, the small signal case, the following facts were well established; a) no electric field dependence of the mobility was detected, b) the ratio of the current at a time t to the initial current was found not to be a universal function of the time (that is, independent of the applied field). Dispersive transport, discernible through its field dependent eletron mobility, is ruled out by a. However, for non dispersive transport, we should expect the normalized current to lead to a universal function of time, only dependent of the trapping and, eventually, de-trapping times of the carriers, contrary to what was found in b. The main part of this thesis was devoted to test our results with the existing models and the expected effect of the breakdown of the simplified assumptions on the results.

We were thus lead to a new model, which reasonably explained the results: light put carriers, not only in the normal conduction channel, but also in an extra level, confined to the surface region, characterized by a depth dependent mobility. Computer solution were carried out to confirm the validity of aproximate analytic solutions thus obtained. An approximate model was also developed to explain the effect of the electric field on the extraction of carriers from the illuminated zone.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

Este trabalho espera poder dar uma contribuição sobre os mecanismos de transporte de elétrons em monocristais de enxofre ortorrômbico, a partir de um estudo detalhado de transientes de foto-corrente, também conhecida como técnica de tempo de vôo. Esta vem sendo exaustivamente aplicada desde o final dos anos 50[1,2,3], em materiais moleculares orgânicos, como o antraceno e naftaleno e inorgânicos, como selênio e enxofre, mostrando-se uma poderosa ferramenta na obtenção de propriedades elétricas, tais como mobilidade de elétrons e de buracos, energia de ativação de armadilhas, etc.

Um dos fatores que tem motivado a realização de inúmeros trabalhos em enxofre é a grande discrepância observada entre a mobilidade de elétrons e de buracos. Atualmente é aceito que o transporte de buracos ocorre pela banda de valência sendo a sua mobilidade controlada por armadilhas rasas, enquanto que os elétrons se comportam como pequenos polarons, deslocando-se por pulos intermoleculares, num chamado"nível de pulos".

O enxofre apresenta diversas formas alotrópicas[4] sendo que até 96°C a forma mais estável é a ortorrômbica(S_α) .A célula ortorrômbica[5] é formada por 16 moléculas de S_8 , sendo que cada molécula tem a forma de uma coroa com 8 átomos. Os parâmetros da rede ortorrômbica são: a = 10,4 Å, b = 12,8 Å e C = 24,4 Å .

Entre 96°C e 119,2°C (ponto de fusão) a forma mais estável é a monoclínica.

Normalmente, os monocristais de enxofre ortorrômbico são obtidos a partir de evaporação lenta, de uma solução satura-

da de enxofre em dissulfeto de carbono[6], ou também a partir de vapor[7]. As amostras obtidas a partir de solução apresentam um eixo de crescimento paralelo ao eixo [111]. No trabalho aqui apresentado, concentraremos nossas atenção nas amostras crescidas por solução, com as faces cortadas perpendicularmente ao eixo [111][5].

Apesar da grande quantidade de trabalhos com o enxofre, pouca atenção tem sido dada, ao estudo dos processos de captura de portadores por armadilhas. Os buracos, deslocando-se pela banda de valência, interagem com um nível de armadilhas rasas, que modula a mobilidade, e além disso sofrem uma forte captura por um nível de armadilhas profundas, com tempo de captura da ordem de alguns microssegundos. Os elétrons se deslocando pelo nível de pulos, sofrem uma captura mais fraca que os buracos, sendo aprisionados por armadilhas profundas com tempo de captura da ordem de dezenas de milissegundos.

Os transientes de elétrons indicam que o transporte dos mesmos é, essencialmente, não dispersivo, visto a independência da mobilidade com o campo elétrico aplicado. Este fato nos levaria a predizer um comportamento universal com o tempo, da corrente normalizada ao seu valor inicial. Isto porém não ocorre. Os resultados com os transientes de elétrons mostraram que a corrente normalizada ao seu valor inicial era uma função dependente do campo elétrico aplicado. A hipótese do material apresentar transporte dispersivo, como vimos a pouco, foi descartada pelo fato da mobilidade ser independente do campo elétrico. Este comportamento anômalo dos transientes de corrente de elétrons motivou-nos a explicá-los por modelos teóricos existentes. Mas, invariavelmente encontramos uma dependência sistemática dos parâmetros fixos dos modelos (como tempo de captura, por exemplo) com o campo elétrico.

Não conseguindo explicar convenientemente os traços de corrente medidos, com vários modelos, fomos levados a um em que o transporte de elétrons se processaria por dois canais de condução, um "normal" em que portadores se deslocam com mobilidade constante e outro canal adstrito à superfície, no qual um pacote de portadores criados pelo pulso de luz se desloca com mobilidade dependente da profundidade. Este modelo conseguiu explicar satisfatoriamente a série de transientes medidos.

A nossa principal arma de trabalho consistiu em procurar ajustar as expressões analíticas aproximadas da corrente, encontradas para cada modelo às curvas experimentais, efetuando uma rigorosa análise de diversas séries de transientes de corrente obtidas para diferentes tensões, temperaturas e espessuras das amostras. Como as soluções analíticas encontradas para cada modelo são válidas apenas na região do transiente anterior ao tempo de trânsito dos portadores, obtivemos então a solução exata e completa de cada problema, através de métodos numéricos, a partir do sistema de equações diferenciais parciais que governa cada modelo de transporte. A concordância entre a solução numérica do problema e a respectiva curva experimental e a consistência dos valores obtidos dos parâmetros confirmam ou não a validade de cada modelo.

A técnica experimental montada para detetar os transientes de fotocorrente é descrita no capítulo II.

No capítulo III, apresentamos inicialmente uma revisão dos mecanismos de transporte de portadores, no intuito de familiarizar o leitor com a terminologia referente aos conceitos de transporte por banda e por pulos. A seguir é apresentado um resumo dos resultados conhecidos das propriedades de transporte do enxofre. Finalizando este capítulo apresentamos os modelos fenomenológicos encontrados na literatura para o transporte de

portadores em materiais isolantes.

O capítulo IV é dedicado à apresentação dos resultados obtidos com os transientes de corrente de buracos, que tem como única finalidade a caracterização das amostras utilizadas.

Os resultados obtidos com os transientes de elétrons variando a tensão aplicada, a temperatura; a espessura da amostra e a intensidade de luz são apresentados no capítulo V.

No capítulo VI iniciamos a discussão dos resultados obtidos com os transientes de elétrons, com base nos modelos teóricos conhecidos.

A falha dos modelos teóricos em explicar as curvas dos transientes, levou-nos a propor no capítulo VII novos modelos teóricos, levando em conta estados de superfície, que são discutidos com base nos resultados experimentais.

No capítulo VIII apresentamos um modelo teórico aproximado para o processo de separação pelo campo elétrico, de portadores criados pelo pulso de luz que é comparado às curvas experimentais da separação em função da voltagem aplicada.

Finalmente no capítulo IX apresentamos a conclusão do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Salientamos que todo o trabalho realizado se baseou na análise cuidadosa dos transientes experimentais usando equações de transporte elétrico. A questão dos fenômenos microscópicos responsáveis pelas propriedades de transporte observadas por não pertencer à nossa área de estudo é deixada para eventuais estudos futuros.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE MEDIDAS

A técnica de medida de transiente de fotocondutividade, introduzida por Le Blanc[1], Kepler[2] e Spear[3], permitindo-nos o estudo dos mecanismos de geração, transporte e aprisionamento de portadores em materiais de alta resistividade, consiste em criar uma camada estreita de portadores junto à superfície de uma amostra presa entre dois eletrodos, sendo um deles transparente, com um campo constante aplicado entre eles. A camada de portadores, pode ser obtida iluminando-se a superfície frontal da amostra com um pulso de luz de duração muito curta e que seja fortemente absorvida na superfície, gerando-se assim, portadores positivos (buracos) e negativos (elétrons). De acordo com a polaridade da tensão aplicada, portadores de um sinal, serão coletados pelo eletrodo frontal, enquanto que portadores de sinal contrário, serão arrastados pelo campo elétrico para dentro do material. Para a boa resolução da medida, é importante que o tempo de duração do pulso de luz seja muito menor que o tempo gasto pelos portadores para atravessar a amostra (tempo de trânsito) e que a espessura da camada de portadores criados, seja desprezível em comparação com a espessura da amostra.

A obtenção das curvas de transiente de fotocondutividade em monocristais de enxofre exige a montagem de dois circuitos diferentes de medidas, de acordo com o tipo de portadores injetados na amostra. Os buracos, por serem aproximadamente 10^4 vezes mais rápidos no enxofre, que os elétrons, acarretam maiores dificuldades experimentais.

2.1. Equipamento

2.1.1. Injeção de elétrons

As medidas de transiente de fotocondutividade de elétrons foram feitas utilizando-se o circuito descrito na figura 1.

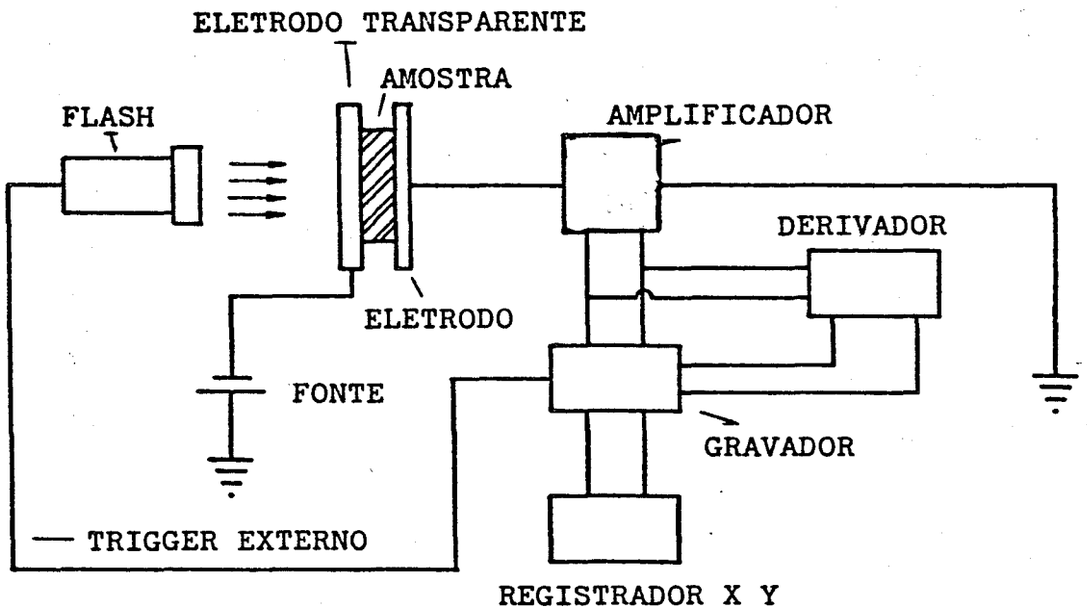


FIG I --Esquema de medidas para fotocorrentes negativas

As amostras foram montadas com uma face pressionada contra um eletrodo de quartzo, depositado com uma camada transparente de ouro (eletrodo frontal). A outra face foi pressionada contra um eletrodo de vidro condutor (eletrodo trazeiro). Uma tensão contínua, negativa foi aplicada ao eletrodo frontal através de uma fonte Keithley (246 High Voltage Supply - 0 a 3 KV). A seguir a amostra foi iluminada através do eletrodo frontal por uma nanolâmpada. O sistema de iluminação consiste em um nanopulser Xenon, Corp. modelo 437 A, conectado a uma namolâmpada Xe-

non Corp., modelo N-789 B, que fornece o pulso de luz, por descarga elétrica no ar. A luz é focalizada na amostra por uma lente de quartzo. As características do pulso são :

potência de pico = 50.000 Watts

tempo de subida = 10 nanosegundos

largura média = 20 nanosegundos

As características espectrais da luz da nanolâmpada são dadas na figura 2 .

Para permitir que a amostra fosse irradiada apenas com luz fortemente absorvida na superfície, foi usado um filtro U.V. de banda passante 260 nm a 360 nm, construído pelo Grupo de Ótica do D.F.

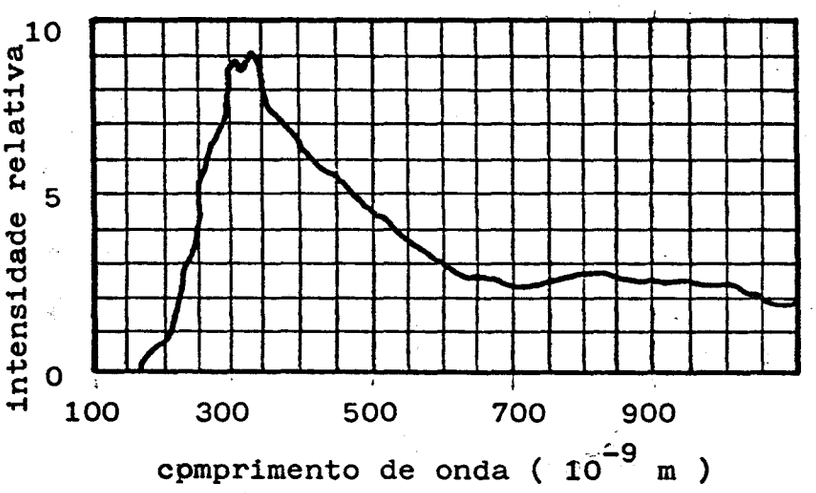


FIG 2 - Espectro da nanolâmpada

A intensidade dos pulsos de luz foi controlada por filtros neutros da Oriel Corporation. Cada filtro é caracterizado pela densidade nominal, $n = \log \frac{I_o}{I}$, onde I_o é a intensidade incidente e I a transmitida. Foram utilizados filtros de densidade 0.3 (aproximadamente 50% de transmissão), 0,5 (31,6% de transmissão) 1,0 (10%) e 2,0 (1%), que combinados, forneceram outras densidades nominais: 0,8 (15,8%),1,3 (5,0%) e 1,5 (3,1%).

As fotocorrentes resultantes foram então amplificadas

por um amplificador Keithley 427 (com fatores de amplificação de até 10^{11} e tempo de subida maior que 10 microsegundos) e gravadas em um Hewlett Packard Signal Analyser 5480 de 2 canais de entrada. Os sinais gravados foram então registrados em um registrador X-Y, PM 8133 da Philips.

As correntes medidas variaram entre 10^{-7}A e 10^{-12}A.

Foram feitas também medidas da derivada do transiente de fotocorrente usando um circuito R.C. entre as duas entradas do gravador (figura 3). O sinal do transiente foi gravado então simultaneamente com a sua derivada nos canais 1 e 2 respectivamente do signal analyser (gravador)

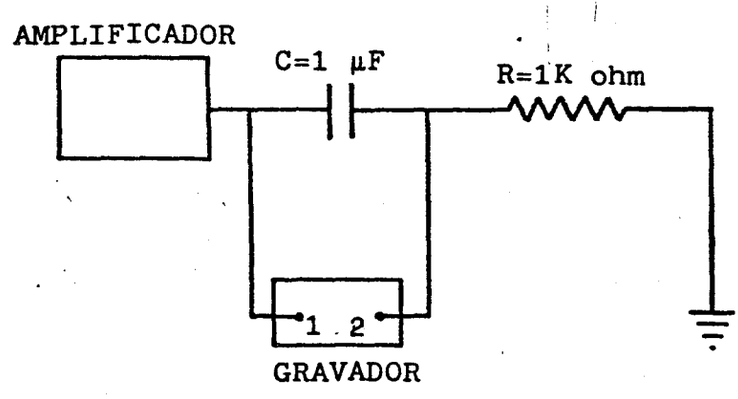


FIG 3 - Esquema de medidas de derivada de corrente

2.1.2. Injeção de buracos

Para a gravação de transiente de fotocondutividade de buracos, as dificuldades experimentais são muito maiores que no caso anterior. As curvas medidas tem duração da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} segundos, menor portanto, que o tempo de resposta do amplificador de corrente. As correntes medidas, no entanto, são muito maiores que as correntes medidas no caso de transporte de elétrons, dispensando o uso do amplificador. Neste caso, a corrente que atravessa a amostra é feita fluir através de um resistor de carga, aterrado. A tensão no resistor é medida num osciloscópio Tektronix

7633 com memória. A resolução das medidas depende da resposta RC do sistema, onde R é a resistência de carga e C a capacitância parasita total de cabo e do conector do osciloscópio. Para minimizarmos este problema, foi colocado um seguidor de emissor, na saida do resistor de carga (figura 4). Neste caso o RC do sistema passa a ser dado pela resistência de carga, que pode ser de até 10 KΩ, e pela capacitância da amostra, que é da ordem de 1 pF, dando portanto respostas melhores que 10^{-8} segundos.

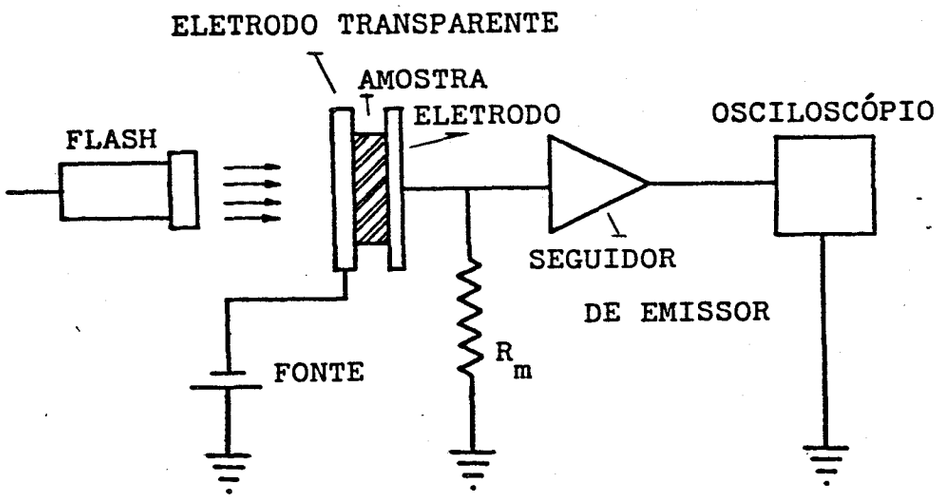


FIG 4 - Esquema de medidas para fotocorrentes positivas

As correntes medidas foram da ordem de 10^{-6} a 10^{-7}A , produzindo tensões em R, da ordem de 10^{-3} a 10^{-4}V. O módulo de entrada do osciloscópio possui sensibilidade máxima de 10^{-5}V.

Os transientes de fotocorrente, foram memorizados no osciloscópio para uma série de tensões e copiados diretamente da tela, pois a faixa de tempos medidos é pequena para os gravadores disponíveis (transient recorder e signal analyser). Quando utilizou-se amostras com espessura maior que 2,0 mm, foi possível detectar o transiente, substituindo o osciloscópio por um tran -

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

sient recorder Detalab DL 912. Os transientes foram gravados no transient recorder e posteriormente registrados através do registrador XY 8133 Philips.

Durante as medidas, apareceram problemas devido ao nanopulsador, que ao ser acionado emite uma descarga elétrica com duração de alguns nanosegundos. Esta descarga induz ruídos no circuito de medida, que afetam o início da medida de corrente. Colocamos na entrada do nanopulsador, um filtro duplo π, para evitar que o ruído fosse transmitido à rede e desta aos componentes do sistema de medidas. Colocamos também entre a nanolâmpada e a lente focalizadora, um filtro de RF da Xenon Co. para cortar os ruidos induzidos. O problema foi reduzido, mas não foi possível eliminá-lo totalmente. deste modo o começo de cada curva ficou comprometido pelo ruido. Dependendo da tensão aplicada e da espessura da amostra, foram desprezados por esse motivo os pontos experimentais correspondentes aos tempos de 0 até cerca de 10% do tempo de trânsito.

2.1.3. Sistema de Medidas

As medidas de fotocorrente tanto de buracos como de elétrons, foram efetuadas no sistema das figuras 5 e 6.

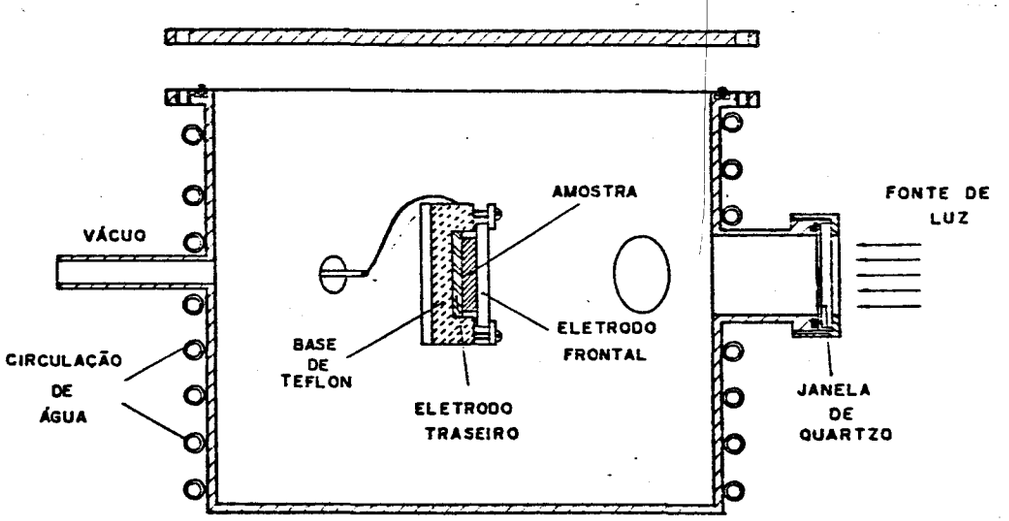


FIG 5 - Sistema de medidas (corte lateral)

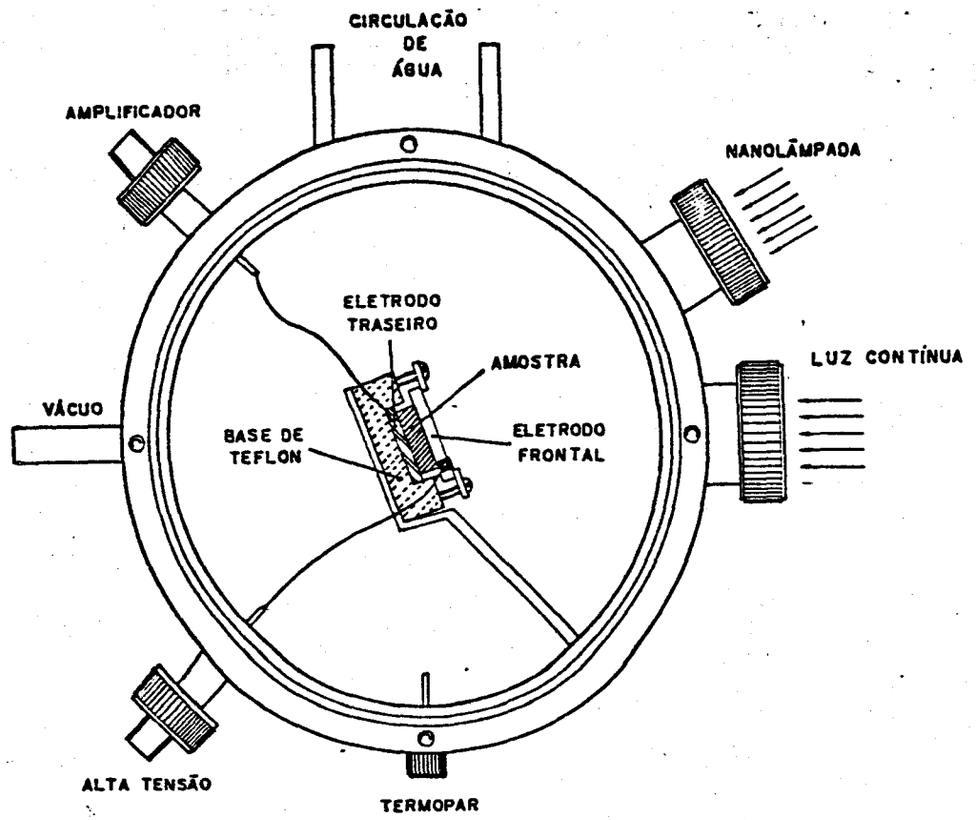


FIG 6 - Sistema de medidas (corte frontal)

Este sistema consiste em um criostato cilíndrico de latão, de 12 cm de diâmetro e 12cm de altura que pode ser hermeticamente fechado, sendo possível a realização de vácuo em seu interior, ligando o sistema a uma bomba de vácuo mecânica, obtendo-se vácuo da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} Torr. Alto vácuo não é aconselhável pois causaria a sublimação da amostra .

Os pulsos de luz penetram no sistema, através de uma janela de quartzo que pode ser substituida por filtros neutros. A luz contínua usada durante a "limpeza" (seção 2.3) das amostras penetra por uma janela de quartzo colocada ao lado da primeira . Usou-se duas janelas para poder manter as fontes de luz fixas no sistema de medidas.

A amostra é montada entre os dois eletrodos que são presos por pressão sobre uma peça de teflon que permite um isolamento elétrico excelente entre o conjunto e a base de metal. O eletrodo frontal de quartzo metalizado é ligado através do contato de

ouro à fonte de tensão. A camada muito fina de ouro depositada sobre a face interna deste eletrodo o torna um bom condutor elétrico e ao mesmo tempo transparente a todo o espectro de radiação da lâmpada. (Este eletrodo foi construido pelo grupo de ótica do D. F.

O eletrodo traseiro é ligado ao amplificador nas medidas de corrente negativa. Nas medidas de correntes positivas este eletrodo é ligado à resistência de carga e ao seguidor de emissor , que são colocados dentro do criostato, a fim de minimizar as conexões e consequentemente as capacitâncias parasitas.

O controle de temperatura do sistema é feito por uma serpentina de cobre soldada externamente ao criostato, por onde circula água proveniente de um controlador de temperatura Haake. O controle é feito com precisão de 0,5°C. Um termopar é colocado em um bloco de enxofre com as mesmas dimensões da amostra, preso no suporte desta, fornecendo uma leitura, a mais próxima possível,da temperatura de amostra.

2.2. Amostras

As amostras utilizadas foram monocristais de enxofre alfa, crescidas pela evaporação lenta de uma solução saturada de enxofre em CS_2. Estas amostras, com faces paralelas ao plano (111), foram fornecidas pelo Prof. Dr. Elias Lopez-Cruz, do Departamento de Física da Universidade Autonoma de Puebla, México. As medidas foram realizadas com amostras de 0,02 cm a 0,2 cm de espessura e área aproximada de 0,5 cm^2.

Para se investigar a influência da espessura da amostra nos transientes de fotocorrente, uma das faces foi desgastada com carborundum fino, posteriormente polida oticamente com óxido de Cério e finalmente com benzeno. Tomou-se o cuidado de manter as

faces paralelas e de desgastar sempre a mesma face, mantendo intacta a face em contato com o eletrodo frontal (face iluminada).

A espessura de uma amostra assim preparada foi medida usando-se um micrômetro com precisão de 0,5 μm. Medindo-a em diversos pontos da amostra verificou-se um desvio relativo de no máximo 0,5%. A fim de verificar se as pequenas variações na espessura da amostra podiam influir no tempo de trânsito dos portadores, construimos máscaras de cartolina com um pequeno orifício, que colocadas sobre o eletrodo frontal, permitiram iluminar apenas uma pequena área da amostra, permitindo assim o estudo do tempo de trânsito numa determinada região da amostra. (Os resultados assim obtidos serão discutidos na seção 5.1.4).

2.3. Procedimento

Uma preocupação sempre presente ao efetuarmos uma medida é o da reprodutibilidade das condições iniciais experimentais. No caso presente, nem toda a carga separada durante o pulso de luz é extraida pelo campo elétrico, pois parte fica presa em armadilhas, alterando o valor do campo elétrico no interior do material[5]. Esta carga pode ser facilmente eliminada, no caso do enxôfre, se ele for irradiado com luz branca, em curto circuito, antes de cada nova medida[5]. Verificamos experimentalmente que a radiação de uma fonte de luz de tungstênio, Bausch e Lomb de 60 W de potência focalizada sobre a superfície da amostra durante aproximadamente 5 minutos é suficiente para torná-la "limpa", isto é, reproduzir o traço de corrente de amostras assim preparadas.

Para se obter uma série de medidas, o sistema era preparado com a amostra, esperava-se até que ele atingisse a temperatura desejada, fazia-se então a "limpeza" da amostra e aguardava-se que esta entrasse em equilíbrio térmico com o sistema. A seguir

aplicava-se a tensão DC e logo após, um pulso de luz. O sinal era então registrado, a amostra aterrada e irradiada com luz branca . Após a limpeza aguardava-se novamente a amostra atingir o equilíbrio térmico. Aumentava-se a tensão de um valor ΔV e o procedimento era repetido. A máxima tensão aplicada correspondia a um campo de 15 KV/cm. Acima deste valor começavam a surgir ruídos em determinadas amostras que prejudicavam as medidas.

Para se testar a reprodutibilidade das medidas, o processo continuava sendo repetido, agora porém, em cada medida a tensão aplicada era menor que na anterior. Partindo-se da mais alta tensão aplicada, o processo se repetia para todos os valores já medidos, até chegarmos na medida realizada com a tensão mínima , correspondente a um campo de 0,25 KV/cm. Para campos menores que este valor, a corrente medida era prejudicada pelo ruído. Este procedimento confirmou a reprodutibilidade das medidas.

CAPÍTULO III

TEORIA

O transporte de elétrons e de buracos em enxofre vem sendo estudado exaustivamente há muitos anos. Na tentativa de explicar o mecanismo de transporte destes portadores de carga, muitos autores tem utilizado as técnicas de transiente de corrente limitada por carga espacial[8], transiente de corrente perturbada por carga espacial[9], transiente de corrente livre de carga espacial[10-14], corrente termo-estimulada[7 e 12] e fotocondutividade[15,16]. Vários modelos tem sido invocados para explicar a grande discrepância encontrada entre o valor da mobilidade dos buracos e a mobilidade dos elétrons. Adams e Spear[6] mostram que no enxofre os buracos se propagam através de uma banda, com uma mobilidade de rede da ordem de 10 cm^2/V seg. Gibbons e Spear[12] sugerem que os elétrons se deslocam por um processo de pulos intermoleculares com mobilidade cerca de 4 ordens de grandeza menor que a dos buracos.

3.1. Transporte de Buracos no enxofre

3.1.1. Mobilidade modulada

A mobilidade dos buracos no enxofre é explicada por Adams e Spear[6], como sendo uma mobilidade modulada por armadilhas rasas[18]. Os buracos gerados pela radiação, caminham pela banda de valência, interagindo com centros, de densidade N_t localizados energeticamente E_t acima desta banda. A mobilidade neste caso é dada por[17,18]:

$$\mu_h = \mu_L (1 + \frac{N_t}{N_v} e^{E_t/kT})^{-1} \qquad (3.1)$$

onde E_t é a energia de ativação das armadilhas, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, μ_L a mobilidade de rede, isto é, a mobilidade na ausência de armadilhas, N_t a densidade de armadilhas e N_v a densidade de estados na banda de valência, que no caso do enxofre é da ordem de $N_t = 10^{21} cm^{-3}$ [14].

Na região da baixa temperatura, o termo exponencial multiplicado pelo prefator N_t/N_v pode se tornar muito maior que 1 e a mobilidade pode ser aproximada por:

$$\mu_h = \mu_L \frac{N_v}{N_t} e^{-E_t/kT} \qquad (3.2)$$

Nesta região de temperatura, a mobilidade é ativada e à medida que a temperatura aumenta, diminui o tempo que o buraco permanece preso no centro. A partir de uma determinada temperatura para cima a interação dos buracos com os centros deixa de ser o fator predominante no transporte, isto é, o termo $N_t/N_v e^{E_t/kT}$ na equação (3.1) torna-se muito menor que 1 e a mobilidade medida passa a ser a mobilidade de rede ($\mu_h = \mu_L$). A interação dos buracos com a rede passa a ser então o fator controlador da mobilidade, determinando a dependência de μ_L com T.

3.1.2. Dependência da mobilidade de rede com a temperatura

No modelo convencional de transporte, o portador caminha por uma banda isotrópica e a sua mobilidade é dada por[19] :

$$\mu = \frac{e}{3kT} \langle v_i^2 \tau \rangle \qquad (3.3)$$

sendo v_i a velocidade térmica do portador na direção i, τ o tempo de vida do portador (que representa o tempo entre dois processos de espalhamento[19]) e o termo $\langle v_i^2 \tau \rangle$ significa uma média tomada sobre a distribuição de portadores. Normalmente τ é suposto independente da velocidade dos portadores e a expressão (3.3) se transforma em:

$$\mu = \frac{e\tau}{kT} \langle v_i^2 \rangle \tag{3.4}$$

Duas abordagens então são feitas, uma para o caso de bandas largas em que a largura de banda W é muito maior que kT, e outra para bandas estreitas em que W << kT.

No caso de materiais de banda larga, a energia cinética média dos portadores é dada por[20] :

$$E_{ci} = \frac{1}{2} m^* v_i^2 = \frac{1}{2} kT \tag{3.5}$$

onde v_i^2 é a velocidade média dos portadores na direção i e m* a massa efetiva do portador[19] . A mobilidade então passa a ser dada por:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \qquad (W >> kT) \tag{3.6}$$

No caso de materiais de banda estreita, Fröhlich e Sewell mostram que a expressão (3.5) não tem mais validade, e que neste caso a velocidade térmica média é dada por:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{W^2 a^2}{\hbar^2} \tag{3.7}$$

onde a é o parâmetro de rede e ħ a constante de Planck. A mobilidade então é dada por:

$$\mu = \frac{e}{kT} \frac{W^2 a^2}{\hbar^2} \quad (W << kT) \tag{3.8}$$

A diferença essencial entre o material de banda larga e o de banda estreita é observada, portanto, na dependência da velocidade dos portadores com a temperatura, dada pelas expressões (3.5) e (3.7). O parâmetro τ é calculado considerando-se os processos de espalhamento sofridos pelo portador, que podem ser colisões com[19]

a) vibrações da rede (fonons óticos ou acústicos)

b) impurezas ionizadas

c) impurezas neutras, deslocações e vacâncias.

Uma revisão da dependência da mobilidade com a temperatura, para diversos processos de espalhamento de portadores, sem levar em conta a dependência de W com T, foi apresentada por Schein[22], que reproduzimos a seguir:

a) espalhamento acústico:

um fonon	$\mu \sim T^{-3/2}$	- banda larga
	$\mu \sim T^{-2}$	- banda estreita
dois fônons	$\mu \sim T^{-3}$	- banda estreita

impureza ionizada:

$\mu \sim T^{3/2}$	- banda larga
$\mu \sim T^{-1}$	- banda estreita

impureza neutra:

$\mu \sim T^{0}$	- banda larga
$\mu \sim T^{-1}$	- banda estreita

deslocamento:

$\mu \sim T^{-1/2}$ - banda larga

$\mu \sim T^{-1}$ - banda estreita

b) espalhamento ótico:

um fônon - $\mu \sim T^{1/2}[\exp(\hbar\omega/kT-1)]$ - banda larga

$\mu \sim [\exp(\hbar\omega/kT-1)]$ - banda estreita

dois fônons - $\mu \sim [\exp(\hbar\omega/kT-1)]$ - banda estreita

O efeito da anisotropia na rede, foi incluido por Glarum[23] no cálculo da mobilidade, em um processo de transporte com espalhamento por fônons acústicos, levando à dependência $\mu \sim T^{-n/2}$, onde n é um fator de anisotropia da rede.

Trabalhos realizados com materiais moleculares[22,24,25] têm mostrado que experimentalmente a mobilidade de rede apresenta valores do tipo $\mu = CT^{-n}$, onde C é uma constante e $0 < n < 2,5$. Embora alguns modelos expliquem os resultados numa pequena faixa de temperatura existe, uma grande dificuldade em encontrar-se um modelo que explique o comportamento da mobilidade com a temperatura numa ampla faixa de temperaturas, sendo esta uma das grandes dificuldades no entendimento dos fenômenos de transporte em sólidos moleculares.

3.1.3. Resultados conhecidos no enxofre

Adams e Spear[6], trabalhando com amostras de enxofre ultra puro e de enxofre comercial, crescidas a partir de solução em dissulfeto de carbono (CS_2), mediram a mobilidade na direção [111] e observaram que ela depende fortemente da densidade de armadilhas presentes na amostra. Em algumas amostras, a mobilidade se comportou como um processo ativado, em toda a faixa de tempe-

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

ratura medida (180°K a 370°K). Em outras amostras encontraram , próximo à temperatura ambiente, uma passagem do processo de mobilidade modulada por armadilhas rasas, para um processo controlado pela rede. Em todos os casos, a energia de ativação encontrada foi E_t = 0,19 eV. Nas amostras em que observava-se a mobilidade de rede, o valor medido à temperatura ambiente era da ordem de 10 cm^2/Vs . Nas amostras em que o processo era ativado em toda a faixa de temperatura, eles encontraram mobilidade até 2 ordens de grandezas menores. Observaram também que a partir de uma mesma solução independentemente da origem do material, podiam obter amostras de um e do outro comportamento. Desta maneira eles excluiram a possibilidade das armadilhas serem devidas às impurezas do material inicial e sugeriram que estes centros poderiam ser devidos às imperfeições na rede surgida durante o crescimento, ou devido às moléculas de CS_2 que poderiam se incorporar de alguma maneira à rede do enxofre.

Gill et.al.[7] , trabalhando com amostras crescidas a partir de solução em CS_2 e amostras crescidas a partir de vapor, encontraram em todos os casos, amostras com mobilidade ativada em toda a faixa de temperatura (E_t = 0,22 eV), amostras com passagem de um processo para outro e amostras com mobilidade de rede em toda a faixa (200° a 370°K): Como a energia de ativação da mobilidade dos buracos era a mesma para as amostras crescidas de vapor e as de solução, os autores descartaram a possibilidade das armadilhas estarem relacionadas com o CS_2, pois as amostras crescidas a partir de vapor não entram em contato com este solvente. Sugeriram então que os centros de aprisionamento estavam relacionados com defeitos estruturais. Além disso, verificaram que nas amostras crescidas de vapor, a densidade de armadilhas era maior que nas crescidas de solução.

Many et.al.[13,14] realizaram medidas da mobilidade de

buracos, em uma série de amostras de enxofre, variando de amostras puras crescidas de vapor a amostras dopadas com selênio, fósforo ou iodo crescidas a partir de solução. Nas amostras puras, encontraram resultados semelhantes aos encontrados por Adams e Spear[6]. Nas amostras dopadas, com Se encontraram mobilidades moduladas, de acordo com a eq.(3.2). Estas amostras apresentaram energia de ativação E_t = 0,4 eV e para todas as amostras, o valor da densidade de armadilhas encontrado era igual à densidade de moléculas do material dopante, confirmando então um processo de mobilidade modulada por armadilhas rasas. Nas amostras dopadas com fósforo e iodo, encontraram mobilidades maiores que as encontradas em amostras puras. Os autores sugeriram então que tanto o fósforo como o iodo usados como dopantes podem neutralizar o efeito das armadilhas de buracos. No entanto a origem das armadilhas nas amostras puras permanece inexplicada pelos autores.

Nitzki e Stössel[26] estudaram a anisotropia da mobilidade dos buracos, selecionando amostras com baixa concentração de armadilhas, isto é, aquelas que apresentavam maiores valores para a mobilidade. Mediram a sua dependência com a temperatura nas direções [100], [010] e [001] para uma mesma amostra encontrando uma razoável anisotropia. À temperatura ambiente encontraram para a mobilidade os valores:

$\mu[100] = 7,0\ cm^2/V.s.$

$\mu[010] = 4,4\ cm^2/V.s.$

$\mu[001] = 2,2\ cm^2/V.s.$

Os autores observaram também que acima da temperatura ambiente, a dependência da mobilidade com a temperatura nas direções [100] e [001] era ajustada por uma expressão do tipo $\mu \sim T^{-3/2}$, de acordo com a teoria de transporte por banda com espalhamento por um fónon[22]. Na direção [010] a mobilidade foi

ajustada por uma expressão do tipo $\mu \sim T^{-1.0}$ e os autores sugeriram uma interpretação para esta dependência em termos do modelo de Glarum[23] para uma rede anisotrópica. Segundo os autores, a diferença entre os valores da mobilidade nas diferentes direções cristalográficas pode ocorrer devido tanto à anisotropia no processo de espalhamento dos portadores, como à anisotropia na massa efetiva dos buracos. Devido à falta de estudos detalhados sobre a anisotropia no enxofre, as questões continuam sem resposta.

3.2. Transporte de Elétrons no enxofre

Ao contrário dos buracos que apresentam no enxofre mobilidades variando numa faixa de 3 ordens de grandeza, dependendo do grau de pureza da amostra, numa clara demonstração de mobilidade modulada por armadilhas rasas, os elétrons apresentam uma mobilidade em torno de $5x10^{-4} cm^2/V$ seg., à temperatura ambiente, independente do tipo de amostra utilizada.

Adams et.al.[10] encontraram que a dependência de μ_e com a temperatura para 7 amostras crescidas a partir de solução, usando enxofre ultra puro e enxofre comercial, mostra um processo ativado em toda a faixa de temperatura, com os pontos experimentais das 7 amostras caindo sobre uma mesma curva do tipo $e^{-E/kT}$. O fato mais marcante é que as mesmas amostras apresentaram, à temperatura ambiente, mobilidades de buracos entre 0,3 e 10 cm^2/V seg. Devido à grande consistência entre os valores das mobilidades de elétrons de diferentes amostras, os autores excluiram a possibilidade de mobilidade modulada por armadilhas. Este fato e o valor extremamente baixo da mobilidade levaram os autores a concluir que o transporte dos elétrons no enxofre ocorre através de um mecanismo de pulos intermoleculares.

A seguir, será feito um breve resumo dos conceitos de transporte por pulos , para melhor compreensão da mobilidade dos elétrons no enxofre.

3.2.1. Limite de validade do modelo de banda

O mecanismo de transporte de portadores em um material depende do tipo de interação elétron-fonon e da energia de superposição entre locais adjacentes ("overlap"). Nos semicondutores convencionais as energias de superposição são grandes e os portadores se comportam como partículas quase livres sendo ocasionalmente espalhadas por fônons. A distância que o portador percorre entre duas colisões é o caminho livre médio ℓ, e o tempo decorrido entre duas colisões é o tempo de vida τ, que estão relacionados por $\ell = v\,\tau$, onde v é a velocidade térmica do portador. No modelo convencional de transporte, ℓ é muito grande comparado com o parâmetro de rede a do material. Nos materiais moleculares as ligações entre as moléculas são fracas e as energias de superposição são muito menores que nos semicondutores convencionais . As funções de onda são fortemente localizadas nos átomos. Neste tipo de material, o cálculo do caminho livre médio utilizando conceitos de teoria de bandas pode levar a valores menores que o parâmetro de rede a , como observado por Ioffé [25]. Neste caso o conceito de caminho livre médio deixa de ter sentido e não é possível explicar o transporte com a teoria convencional. O transporte passará a se realizar através de pulos intermoleculares , em que o portador salta uma distância a de um local da rede para outro. Existe portanto uma dicotomia entre os mecanismos de transporte, que podem ser por estados extendidos ou por estados localizados e é importante saber o limite entre um processo e outro[23,27].

Glarum[23] mostra que em um processo de transporte por bandas a mobilidade intrínseca deve ser sempre muito maior que 1 cm^2/Vs , para que este modelo seja válido e que no caso de transporte por pulos, a mobilidade intrínseca deve ser muito menor que 1 cm^2/Vs . No entanto, nem sempre a mobilidade medida em um experimento de tempo de vôo representa a mobilidade intrínseca (de rede). Portanto, valores pequenos da mobilidade observados experimentalmente, não significam necessariamente um transporte por pulos, podendo em certos casos representar uma mobilidade modulada por armadilhas rasas (seção 3.1.1). Neste caso, um estudo teórico detalhado das propriedades do material poderá indicar se o transporte ocorre por banda ou por pulos.

3.2.2. Conceito de polaron

Um elétron (ou buraco) em excesso, movendo-se lentamente em um cristal, polariza-o não só eletronicamente, mas também atomicamente distorcendo a rede em seu redor. A polarização atua sobre o elétron, diminuindo a sua energia. À medida que o elétron se move, ele carrega consigo a distorção da rede. A configuração de um portador e da polarização na rede por ele induzida , recebe o nome de polaron. Se a distorção induzida na rede se estende por distâncias maiores que o parâmetro de rede, ele recebe o nome de grande polaron e em caso contrário, pequeno polaron[28] . Nos cristais iônicos, o acoplamento elétron-fónon se deve à interação Coulombiana (de longo alcance) entre o elétron e os modos transversais de vibração e portanto o raio do polaron é grande. Nos cristais moleculares o acoplamento elétron-fónon é forte, mas de curto alcance e geralmente se deve à interação entre o elétron e modos intramoleculares de vibração[25] .

Energeticamente a distinção entre pequeno e grande pola

ron é feita comparando-se a energia de ligação do polaron E_b com a largura de banda $W = 2J$, onde J é a energia de superposição entre locais adjacentes (elétron-transferintegral[29]). E_b representa a diferença entre a energia do elétron na rede não distorcida e a energia do pequeno polaron na rede distorcida. O critério para a formação do pequeno polaron é dado por Holstein[30] :

$$E_b > 2J \quad , \tag{3.9}$$

e em caso contrário se $E_b < 2J$ temos a formação de um grande polaron.

A condução do grande polaron é descrita utilizando o modelo de banda e o cálculo da mobilidade é efetuado levando-se em conta o tipo de espalhamento, como por exemplo, espalhamento por fônos óticos, ou espalhamento por fônos acústicos. Uma revisão extensa do assunto é encontrada no trabalho de Appel[31].

No caso de formação do pequeno polaron ($E_b > 2J$), Holtein[30] mostra que existe uma temperatura de transição T_t, da ordem de $\frac{\Theta}{2}$ ($T_t \sim \frac{\Theta}{2}$, onde Θ é a temperatura de Debye[19]) e que para temperaturas menores que T_t a condução do pequeno polaron ocorre por uma banda enquanto que para temperaturas maiores que T_t a condução ocorre por um processo de pulos entre locais adjacentes.

3.2.3. Condução por banda do pequeno polaron

Segundo Holstein[30], após a formação do pequeno polaron, a largura da banda de condução (ou de valência no caso de buracos) é fortemente reduzida, devido ao acoplamento elétron-rede e é dada por:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$$W_p = 2\ J\ \exp(-S_T) \tag{3.10}$$

com $$S_T = \gamma \coth\left(\frac{1}{2}\ \frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) \tag{3.11}$$

onde W_p é a largura de banda do pequeno polaron; 2 J é a largura da banda para a rede rígida não polarizada; T a temperatura absoluta; $\hbar\omega_0$ é a energia dos fónons óticos, relacionada com a temperatura Θ dada por $\hbar\omega_0 = k\Theta$[19] e γ é o fator de acoplamento elétron-fonon, dado por:

$$\gamma = E_b/\hbar\omega_0 \tag{3.12}$$

lembrando que E_b é a energia de ligação do polaron. Convém salientar que na literatura, o termo fónon ótico é empregado em materiais moleculares, para vibrações intramoleculares[25].

A massa efetiva do pequeno polaron, é dada por:

$$m_p^* = m^*\ \exp(S_T) \tag{3.13}$$

onde m* é a massa efetiva do elétron

À medida que a temperatura aumenta, a partir de T = 0^oK, a largura da banda do pequeno polaron vai diminuindo até que para $T \sim T_t$, Holstein[30] mostra que o processo de transporte deixa de ser um processo usual de tunelamento, e passa a ser um processo de pulos, onde o portador salta termicamente de um local para outro, onde foi criada uma deformação na rede[32]. A energia necessária para produzir a deformação na rede é fornecida pelos fónos e o processo se chama transporte por pulos auxiliado por fónons.

Na região $T < T_t$ a mobilidade é dada por[31]

$$\mu_{band} = \frac{ea^2\omega_0}{kT}\left[\frac{\gamma}{\pi}\, csch\left(\frac{1}{4}\,\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)\right]^{1/2} \exp\left[-2\gamma\, csch\left(\frac{1}{2}\,\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)\right] \quad (3.14)$$

onde a é o parâmetro de rede.

3.2.4. Condução por pulos

Na região de temperaturas $T > T_t$, onde o processo de transporte do pequeno polaron ocorre por pulos, Holstein[30] mostra que existem dois regimes, delimitados pela relação entre J e $h\omega_0$:

- Se $J < \hbar\omega_0$ tem-se um processo de pulos não adiabáticos e;
- Se $J > \hbar\omega_0$ tem-se um processo de pulos adiabáticos.

Os processos adiabáticos e não adiabáticos são explicados em termos do conceito de evento coincidente introduzido por Holstein[30] . No estado do pequeno polaron, o portador ocupa um determinado estado localizado e a sua energia é função da posição instantânea dos átomos da região distorcida. À medida que os átomos da rede vibram, pode ocorrer de em um determinado instante a energia onde está o portador se igualar à energia do vizinho mais próximo. Este acontecimento é chamado evento coincidente.

Durante um evento coincidente pode ocorrer, ou não, a transição do portador para um local vizinho. Tem-se então a divisão do processo em regime adiabático e não adiabático[33,34].

- Regime adiabático, é aquele em que toda a vez que ocorre um evento coincidente, o portador faz várias transições entre os dois poços de potencial vizinhos.

- Regime não adiabático, é aquele no qual a probabilidade de transição quando ocorre um evento coincidente, é muito pequena.

A probabilidade de transferência do portador durante um evento coincidente depende da energia de superposição entre locais adjacentes J (overlap). Funções de onda centralizadas correspondem a J pequeno e a probabilidade de transferência é pequena. Por outro lado, quanto maior a superposição das funções de onda, maior será J e maior a probabilidade de transferência. No regime adiabático ($J > \hbar\omega_0$) a probabilidade de transferência durante o evento é igual a 1.

A probabilidade de pulo P, é dada pelo produto da probabilidade de que ocorra um evento coincidente, pela probabilidade de transferência durante o evento coincidente, e foi calculada por Yamashita e Kurosawa[35] e também por Holstein[30]. A mobilidade dos portadores, pode ser conhecida, usando a relação entre a probabilidade de pulo P e o coeficiente de difusão D[28]

$$D = a^2 P, \tag{3.15}$$

a é o parâmetro de rede.

Usando a relação de Einstein[36]

$$\mu = \frac{eD}{kT} \tag{3.16}$$

juntamente com a eq. (3.15) obtém-se:

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} P \tag{3.17}$$

Holstein[30] calculou a mobilidade do processo de pulos no regime não adiabático, encontrando:

$$\mu_P = \frac{ea^2J^2}{kT\hbar^2\omega_o}\left[\frac{\pi}{\gamma}\,\mathrm{sen}\left(\frac{1}{4}\,\frac{\hbar\omega_o}{kT}\right)\right]^{1/2} \exp\left[-2\gamma\,\mathrm{tg\,h}\left(\frac{1}{4}\,\frac{\hbar\omega_o}{kT}\right)\right] \tag{3.18}$$

(lembrando que $T > T_t$ e $J < \hbar\,\omega_0$).

A expressão de μ_p, pode ser aproximada no limite de alta temperatura, dado por:

$$kT \gg E_b/\gamma^2 \tag{3.19}$$

fornecendo:

$$\mu_p = \frac{ea^2}{kT}\left(\frac{\pi}{2kT\gamma\hbar\omega_0}\right)^{1/2} \frac{J^2}{h}\, e^{-(\frac{1}{2}\gamma\hbar\omega_0/kT)} \tag{3.20}$$

o termo $E_a = \frac{1}{2}\gamma\hbar\omega_0$, (3.21)

é chamado de energia de ativação ($E_a = E_b/2$) do processo de pulos intermoleculares.

No regime adiabático ($T > T_t$ e $J > \hbar\,\omega_0$) a mobilidade é dada por

$$\mu_{pa} = \frac{3}{4\pi}\,\frac{ea^2}{\hbar}\,\frac{\hbar\omega_0}{kT}\, e^{-Ea/kT} \tag{3.22}$$

Experimentalmente, a transição banda-pulo foi observado por Schein e McGhie[38] no naftaleno a 100°K, confirmando o modelo de Holstein[30] .

Resumindo os conceitos temos:

$E_b > 2\,J$ condição de formação do pequeno polaron. Satisfeita esta condição, observamos que se: $T < T_t$ temos um transporte por banda do pequeno polaron.

Se $T > T_t$ o transporte se processa por pulos intermoleculares. Neste caso, se $J < \hbar\,\omega_0$ o transporte é não adiabático e se $J > \hbar\omega_0$ o transporte é adiabático.

3.2.5. Resultados conhecidos da mobilidade de elétrons no enxofre.

Gibbons e Spear[12] mediram a mobilidade ao longo das principais direções cristalográficas na faixa de 193° a 386°K, para aproximadamente 30 amostras crescidas a partir de solução, usando enxofre de diferentes graus de pureza. Verificaram que dentro do erro experimental as mobilidades dos elétrons, medidas nas direções [100], [010], [001] e [111] cairam numa mesma curva experimental do tipo $e^{-E/kT}$. A grande coincidência entre os resultados obtidos para a mobilidade dos elétrons nas mesmas amostras que haviam apresentado mobilidades de buracos variando numa ampla faixa, levou os autores a concluirem que pelo fato da mobilidade ser ativada, mas não depender da amostra (isto é, da densidade de impurezas), o transporte não podia ser explicado em termos de condução por banda com armadilhas modulando a mobilidade, mas sim em termos de um processo de pulos intermoleculares, como descrito por Helstein[30]. O ajuste das curvas experimentais da mobilidade em função da temperatura, com a expressão da mobilidade para um transporte por pulos não adiabáticos[30,35], forneceu a energia de ligação do pequeno polaron, $E_b = 0,48$ eV. Do ajuste obteve-se também que para esta energia de ativação o fator de acoplamento γ e a energia dos modos vibracionais $\hbar\omega_0$ caem na faixa $17 < \gamma < 27$ e $0,018 < \hbar\omega_0 < 0,030$ eV respectivamente. Os autores sugerem que um elétron localizado interage fortemente com um ou mais modos vibracionais da molécula de S_8. Estes valores de $\hbar\omega_0$ estão em concordância com os dados obtidos por Chantry et.al.[39] no infra-vermelho, que mostram fortes picos vibracionais em 0,0235 eV e 0,0295 eV, correspondentes aos modos fundamentais dos anéis de S_8. O ajuste forneceu também o valor da energia de superposição $J = 0,05$ eV, o que corresponde a uma largura de banda $W = 2\,J = 0,1$ eV.

Os parâmetros encontrados pelos autores satisfazem a

condição de formação do pequeno polaron ($W < E_b$) e na faixa de temperatura de trabalho é satisfeita a condição de condução por pulos ($T > \frac{\hbar\omega_0}{2K}$). No entanto a condição de regime não adiabático ($J < \hbar\omega_0$) não é satisfeita. Desconhecemos, no entanto, os motivos que levaram os autores a utilizar nos ajustes a expressão da mobilidade no regime não adiabático.

Many et.al.[13,14] trabalharam com uma série de amostras de enxofre, desde amostras ultra puras crescidas a partir de vapor, a amostras dopadas crescidas de solução. As mesmas amostras, que apresentaram mobilidades de buracos variando numa ampla faixa de valores, à temperatura ambiente, apresentaram mobilidades de elétrons praticamente independentes do grau de impurezas, e do processo de crescimento das amostras. À temperatura ambiente os valores encontrados variaram numa estreita faixa de $5x10^{-4}$ a $10x10^{-4}$ cm²/V seg. com uma energia de ativação de 0,18 eV. Medidas realizadas nas diversas direções cristalográficas mostraram que a mobilidade dos elétrons é praticamente isotrópica. Os autores argumentam que, devido ao fato dos buracos se deslocarem numa banda, é de se esperar que os elètrons também o façam, pois estes ocupam estados mais "altos" em energia, o que significa superposição maior nas funções de ondas dos elètrons do que no caso dos buracos. Eles atribuem à mobilidade dos elètrons um comportamento de banda modulado por armadilhas que estariam presentes no material inicial e que nao são eliminadas por purificação. Neste caso as impurezas adicionadas por dopagem não afetariam o número alto de armadilhas já existente no material. No entanto, atualmente, o modelo de pulos é mais aceito para explicar o transporte dos elètrons, como veremos a seguir.

Gill et.al.[7] trabalharam com amostras crescidas a partir de solução, vapor e também com amostras naturais de enxofre de grau de pureza desconhecido. Todas as amostras apresentaram comportamento idêntico ao descrito anteriormente[12,13,14], para

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS DA USP
FÍSICA

temperaturas acima de 0^oC com uma energia de ativação de 0,18 eV. Para temperaturas abaixo de 0^oC encontraram em algumas amostras energias de ativação da ordem de 0,4 eV. Os autores explicaram o transporte em termos de um mecanismo de pulos com energia de ativação 0,2 eV e que às temperaturas abaixo de 0^oC passa a ser um processo de pulos, modulado por armadilhas de 0,4 eV de profundidade.

Outros autores trabalhando com enxofre encontraram resultados semelhantes aos obtidos por Gibbons e Spear[12] para a mobilidade dos elétrons. Gibbons e Papadakis[9] encontraram à temperatura ambiente o valor $6,1x10^{-4}cm^2/Vs$. Wild e Hogarth[40] encontraram valores entre $1x10^{-4}$ e $4x10^{-4}cm^2/Vs$. Watanabe et.al.[41] observaram à temperatura ambiente o valor $7,5x10^{-4}cm^2/Vs$. Mort e Scher[42] obtiveram $2,8x10^{-4}cm^2/Vs$. Kato et.al.[43] mediram $4, x10^{-4}cm^2/Vs$., valor idêntico ao encontrado por Dolezalek e Spear[44] e também por López-Cruz e Leal Ferreira[5]. Miller e Kershaw[45] encontraram $4,5x10^{-4}cm^2/Vs$.

Nitzki e Stössel[26] trabalhando com amostras de enxofre crescidas a partir de solução observaram uma anisotropia na mobilidade dos elétrons, que não havia sido observada por outros autores[12,13,14]. À temperatura ambiente os valores encontrados foram: $2,7x10^{-4}cm^2/Vs$. na direção [100], $6,0x10^{-4}cm^2/Vs$. na direção [010] e $5,1x10^{-4}cm^2/Vs$. na direção [001]. Observaram também uma anisotropia na energia de ativação da ordem 0,157, 0,153 e 0,166eV respectivamente nas direções [100], [010] e [001]. O transporte foi interpretado em termos da teoria de pulos não adiabáticos de Holstein[30] e para explicar a anisotropia da mobilidade dos autores admitiram a probabilidade de pulo como sendo anisotrópica e a mobilidade numa direção [h K ℓ] dada por

$$\mu_{[h\,k\,\ell]} = \frac{ea^2}{kT} P_{[h\,k\,\ell]} \qquad (3.23)$$

$a = 5{,}95\ \mathring{A}$ é a distância de pulo dos elétrons no enxofre, que é a distância média entre o centro de duas moléculas vizinhas de S_8. $P[h\,k\,\ell]$ é a probabilidade de pulo para cada direção cristalográfica. Como a Teoria de Holstein[30] é unidimensional, não havendo tratamento tridimensional para o problema, os autores utilizaram a expressão da mobilidade (eq.3.18) com J e γ dependendo da direção. Os valores da mobilidade em função da temperatura para cada direção são então ajustados com a eq.(3.18) fornecendo os correspondentes valores de J e γ. Os valores obtidos mostraram uma anisotropia na energia de superposição entre locais adjacentes J dada por $J[100]/J[001] = 0{,}63$ e $J[010]/J[001] = 0{,}91$ e o valor de J[001] da ordem de 0,03 eV que significa uma largura do nível de pulos $W = 2\,J = 0{,}06$ eV nesta direção. A maior energia de ligação do polaron foi encontrada na direção [001] e a menor na direção [010], com valores em torno de 0,4 eV e anisotropia da ordem de 2%. Os resultados experimentais foram ajustados teoricamente com o fator γ e a energia dos modos de vibração $\hbar\omega_0$ na faixa de $15 < \gamma < 21$ e $0{,}0291 < h\,\omega_0 < 0{,}0186$.

A energia de ligação ($E_b \sim 0{,}4$ eV) e a energia de superposição ($J \sim 0{,}03$ eV) satisfazem plenamente a condição de formação do pequeno polaron ($2\,J < E_b$). Na faixa de temperatura de trabalho (215°K a 355°K) a condição $T > \frac{\hbar\omega_0}{2k}$ é satisfeita, confirmando que o processo de transporte ocorre por pulos intermoleculares adiabáticos pois em todos os ajustes é satisfeita a condição $J > \hbar\,\omega_0$.

Resultados discrepantes de todos os aqui listados foram obtidos por Thornber e Mead[11] que encontraram à temperatura ambiente mobilidades de elétrons entre 0,4 e 4,8 cm^2/vs, para os chamados elétrons rápidos. Para campos maiores que 10 KV/cm foram observados além dos elétrons rápidos, elétrons lentos com mobilidades da ordem de $4\times10^{-4}\,cm^2/Vs$. Os autores relacionaram a mobili-

dade dos elétrons rápidos ao transporte na banda de condução e a mobilidade dos elétrons lentos ao transporte em um nível de impurezas localizado 2,8 eV acima da banda de valência[15]. Vários autores[7,12,14] tentaram detetar outra vez os elétrons rápidos, porém sem êxito. Many et.al.[14] consideram pouco provável a existência de elétrons rápidos e atribuem a sua observação a um equívoco experimental.

A ampla série de resultados encontrada na literatura mostra que realmente a mobilidade dos elétrons no enxofre independe das amostras utilizadas (com excessão da ref.11), sendo da ordem de $4x10^{-4}cm^2/vs$ à temperatura ambiente. Este comportamento é portanto uma forte evidência experimental de um transporte por pulos intermoleculares, de acordo com a Teoria de Holstein[30].

No entanto existe uma explicação alternativa de que durante o crescimento das amostras tanto a partir de solução como de vapor, um grande número de defeitos é criado na amostra, tornando desprezível a quantidade de defeitos presentes no material inicial. Many et.al.[8] usando a expressão da mobilidade modulada (eq. 3.1.), encontraram uma mobilidade de rede da ordem de $10^{-3}cm^2/Vs$ à temperatura ambiente e uma densidade de armadilhas $N_t = 10^{19}cm^{-3}$ (usando a densidade de estados na banda de condução $N_v = 10^{22}cm^{-3}$). De acordo com Glarum[23] em um processo de transporte por bandas, a mobilidade de rede é sempre muito maior que 1 cm^2/Vs, o que mostra que o valor da mobilidade de rede encontrado por Many et.al.[8] é incompatível com o processo de transporte por banda. Éste resultado reforça portanto as evidências de que o transporte de elétrons ocorre por um processo de pulos intermoleculares.

3.2.6. Esquema de níveis de energia no enxofre

Para compreender o motivo da diferença entre os mecanis

mos de condução de elétrons e de buracos no enxofre, é necessá - rio conhecer a largura da banda de valência e de condução e o fator de acoplamento portador-fonon (seções 3.2.2 e 3.2.4).

Kurrelmeyer [46] realizou as primeiras medidas de foto - condutividade no enxofre na faixa espectral de 1,9 a 3,0 eV. Seus resultados foram interpretados por Moss[47] que atribuiu ao intervalo de energia banda - banda no enxofre a largura de 2,5 eV. Posteriormente Mead[48] encontrou o valor de 3,8 eV para aquele in - tervalo e atribuiu a energia de 2,5 eV previamente reportada a estados de impurezas ou defeitos acima da banda de valência e que dependem fortemente do tratamento da superfície das amostras utilizadas.

Spear e Adams [49] estudaram a fotocondutividade em fun - ção da energia dos fótons incidentes e a absorção e reflexão da luz na faixa de 2,4 a 6,0 eV e observaram que os processos de transição direta intrínseca (transição banda-banda) começam numa energia de 4,2 eV. Os autores sugerem que fotons com energias menores que 3,6 eV podem causar transições de elétrons da banda de valência para estados discretos que ocorrem em densidade sufi - ciente somente perto da superfície. Mizobuchi et.al. [50,51] também observaram a existência de centros discretos localizados próximos à superfície, situados entre 2,2 eV e 3,6 eV acima da banda de valência a atribuiram a origem destes centros a defeitos estruturais, induzidos na superfície, pois a fotogeração de portadores nesta faixa de energia depende fortemente das condições da superfície.

A análise mais completa das propriedades óticas do enxofre foi empreendida por Cook e Spear[52], que estudaram a refletividade das faces naturais (111), na faixa de 2,5 a 14,0 eV e propuseram um diagrama de níveis de energia, que é reproduzido na figura 7.

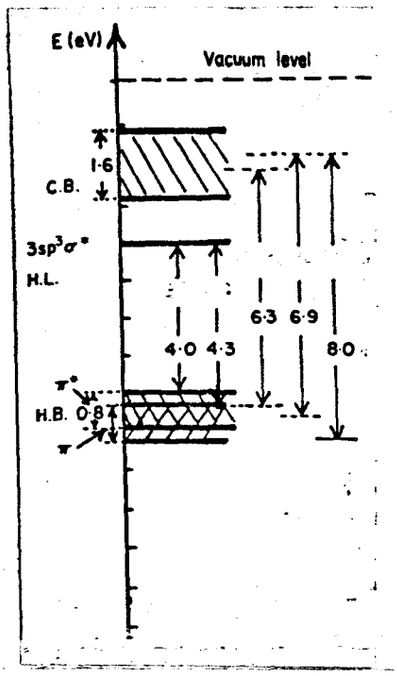


FIG 7 - (extraída da referência 52) Diagrama de níveis de energia no enxofre proposto por Cook e Spear. C.B. é a banda de condução, H.L. é o nível de pulos e H.B. a banda de valência. As linhas pontilhadas indicam regiões de alta densidade de estados.

De acordo com este diagrama, a aproximadamente 4,0 eV acima da banda de valência, existe uma banda muito estreita (chamada de nível de pulos) e acima desta, uma banda de condução situada entre 5,3 e 6,9 eV acima da banda de valência. As larguras da banda de valência e do nível de pulos, foram calculadas por Gibbons[54] como sendo 0,8 eV e $2x10^{-2}$ eV, respectivamente.

Um valor compatível com o calculado por Gibbons[54] para a largura do nível de pulos foi obtido experimentalmente por Nitzki e Stössell[26] (seção 3.2.5), que usando a expressão da mobilidade para um processo de transporte por pulos intermoleculares não adiabático encontram o valor W $\sim$ 0,06 eV.

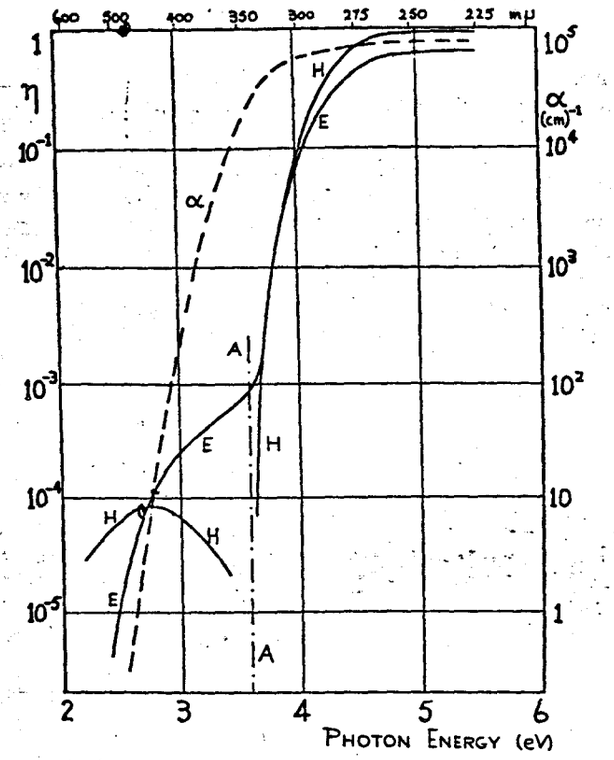
Por outro lado, Chen[55] calculou os níveis de energia do enxofre, encontrando uma banda de valência com largura de 2,0 eV e uma banda de condução com largura de 0,9 eV separadas por um in-

tervalo de aproximadamente 4,0 eV. O autor encontrou que a energia de ligação de polaron E_b do elétron em excesso na rede é aproximadamente 13 vezes maior que a energia de ligação de um buraco. Segundo o autor, o forte acoplamento do elétron causaria uma forte localização deste portador, justificando portanto o processo por pulos intermoleculares. O valor absoluto da energia de ligação não foi calculado por Chen[55], mas, no entanto, os valores encontrados experimentalmente[7,12,26] para a energia de ativação do mecanismo de pulos apontam sempre para uma energia de ligação $E_b \simeq 0,40$ eV. Neste caso, a largura de banda calculada por Chen[55] ($W \simeq 0,9$ eV) não satisfaz à condição de formação do pequeno polaron e portanto não justifica o transporte por pulos intermoleculares proposto pelo autor. Julgamos portanto mais aceitável o diagrama de energia proposto por Cook e Spear[52], (Fig. 7) salientando, no entanto, que nunca foi observado o transporte pela banda de condução (entre 5,3 e 6,9 eV), mas apenas pelo nível de pulos (4,0 eV acima da banda de valência), embora tentativas tenham sido feitas[51] no sentido de observar a condução de elétrons através daquela banda.

3.3. Fotogeração de Portadores

Nas medidas que utilizam a técnica de tempo de vôo é importante que os portadores sejam gerados numa camada muito estreita comparada com a espessura da amostra e próxima do eletrodo iluminado, por razões que serão esclarecidas na seção seguinte. Para que estas condições sejam satisfeitas é necessário que a luz utilizada para excitar os portadores possua apenas comprimentos de onda que sejam fortemente absorvidos na superfície e que a eficiência quântica, que é o número de elétrons e buracos gerados por fóton, seja suficiente para que tenhamos a geração de um

número razoável de portadores. As medidas de absorção da luz e eficiência quântica em função do comprimento de onda da luz incidente foram efetuadas por Spear e Adams[49] em cristais de enxofre ortorrombico e estão reproduzidas na figura 8.



Spectral dependence of the photogeneration of electrons (curve *E*) and holes (curve *H*). The efficiency of carrier generation η is the number of carriers generated per incident photon. The dotted line represents the absorption coefficient α (see right hand ordinate).

FIG 8 - (extraída da referência 49) Dependência espectral da fotogeração (η) de eletrons (E) e de buracos (H) e do coeficiente de absorção (α), medidos por Spear e Adams.

De acordo com a figura 8, valores consideráveis de fotogeração somente serão observados para comprimento de onda menores que 3400 Å, onde o coeficiente de absorção é maior que $10^4 cm^{-1}$ o que significa que os portadores serão gerados numa região menor que 1 μm. Os autores observaram que mesmo utilizando luz fracamente absorvida, os portadores são sempre gerados em estados próximos à superfície do material. A fotogeração para energias menores que 3,6 eV (luz visível) depende fortemente das condições da superfí -

cie, podendo até desaparecer completamente se a superfície iluminada não estiver oticamente polida. Acima de 3,6 eV. (ultra violeta) a fotogeração não depende das condições da superfície.

As condições experimentais descritas na seção 2.1.1 garantem que teremos a formação de uma camada de portadores numa região menor que 1 μm da superfície e mesmo nas amostras mais finas utilizadas a espessura da camada de portadores é cerca de 200 vezes menor que a espessura da amostra.

3.4. Modelos Fenomenológicos de Transporte

A partir de agora vamos descrever o problema do movimento dos portadores de carga no material sob a ação de um campo elétrico. O problema consiste em colocar a amostra em estudo em um campo elétrico uniforme entre eletrodos planos e paralelos, bloqueantes, isto é, que não permitem a entrada de portadores, e estudar o deslocamento de portadores gerados repentinamente por algum tipo de excitação como por exemplo um pulso de luz ou um feixe de elétrons. No nosso estudo utilizaremos como fonte de excitação dos portadores um pulso de luz. Como resultado do processo de excitação, pares elétron-buraco serão formados na região iluminada, formando uma camada de portadores de espessura d. Se o campo elétrico aplicado for suficiente para vencer as forças de atração e a tendência à recombinação entre eles, então elétrons e buracos serão separados e de acordo com o sentido do campo elétrico portadores de um sinal serão coletados pelo eletrodo frontal e portadores do outro sinal serão coletados pelo eletrodo traseiro. Se os pares forem gerados muito próximos ao eletrodo iluminado então conseguiremos observar apenas um tipo de portador se movendo e todos os fenômenos de captura relacionados com centros localizados no intervalo de energia poderão ser efetuados para este

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

tipo de portador. É importante que o tempo de duração do pulso de luz seja muito curto e a camada inicialmente criada seja bastante estreita, para que o processo de separação das cargas se complete num tempo muito menor que o tempo de trânsito observado. Neste caso a origem dos tempos é considerada como sendo o tempo imediatamente após a separação das cargas, portanto, em t = 0 temos uma camada muito estreita de portadores de um sinal (elétrons ou buracos) em x = 0 (eletrodo frontal).

Inicialmente mostraremos as equações gerais que regem transporte de corrente e a seguir as soluções existentes para diferentes modos de injeção de portadores.

3.4.1. Formulação geral do problema

O problema considerado é unidimensional com a direção x tomada ao longo da direção do campo elétrico E, que é suposto uniforme. Os efeitos de borda[45] são desprezados, utilizando eletrodos com área maior que a superfície da amostra e separação entre eles, pequena comparada com as suas outras dimensões. A origem x = 0 é escolhida no eletrodo iluminado e a camada de cargas se desloca para o eletrodo coletor em x = L sob a ação do campo externo E. A origem dos tempos t = 0 é tomada após a separação de cargas e antes da injeção o material está eletricamente neutro e a concentração de cargas livres ρ e de cargas presas em armadilhas ρ_t é nula.

O termo armadilha é utilizado para qualquer estado localizado que imobiliza um portador por um determinado tempo. Estes estados localizados estão suficientemente separados no material de tal forma que as transições entre elas são desprezíveis, isto é, condução por impurezas inexistentes. Por outro lado definimos como estados de transporte os estados que determinam a mobilida -

de microscópica μ. As armadilhas são caracterizadas por um tempo de captura τ, que é o tempo que um portador caminha livre até ser imobilizado; pelo tempo de emissão τ_e que é o tempo que o portador permanece preso na armadilha e pela sua energia de ativação E, que é a diferença entre a energia do fundo da banda (ou nível) pelo qual o portador se desloca e a energia da armadilha.

Após o tempo t = 0, teremos uma carga espacial dividida em duas partes; uma carga livre de densidade $\rho(x,t)$ e uma carga presa em armadilhas $\rho_t(x,t)$. As equações que regem o transporte dos portadores são :

I) equação de continuidade, que na ausência de geração ou recombinação é dada por

$$\frac{\partial J_c}{\partial x}(x,t) = -\frac{\partial \rho}{\partial t}(x,t) - \frac{\partial}{\partial t}\rho_t(x,t) \qquad (3.24)$$

J_c é a corrente de condução

II) equação da corrente de condução

$$J_c(x,t) = \mu\rho(x,t)E(x,t) - D\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \qquad (3.25)$$

μ é a mobilidade e D a constante de difusão dos portadores. E(x,t) é o campo elétrico que está relacionado com a carga espacial pela equação de Poisson.

III) equação de Poisson:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = [\rho(x,t) + \rho_t(x,t)]/\varepsilon \qquad (3.26)$$

ε é a constante dielétrica do material

IV) a corrente total que flui na amostra é a soma da corrente de condução e da corrente de deslocamento e que é só função do tempo:

$$J(t) = J_c(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}(x,t) \qquad (3.27)$$

Normalmente, a medida é feita em circuito fechado, e a fonte mantém a tensão constante igual a V_o. Neste caso a expressão da corrente é integrada para eliminar o termo $\partial E/\partial t$:

$$J(t) = \frac{1}{L} \int_o^L J_c(x,t)\,dx \qquad (3.28)$$

V) a equação que relaciona as concentrações de portadores livres e de portadores presos é dada pela cinética de captura dos portadores:

$$\frac{\partial \rho_t(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau - \rho_t(x,t)/\tau_e \qquad (3.29)$$

onde τ é o tempo de captura e τ_e o tempo de soltura das armadilhas.

Se tivermos um sistema de m níveis de armadilhas independentes distribuidas no intervalo de energia, caracterizados por tempos de captura τ_i, tempo de soltura τ_{ei} e energia de ativação E_i, então a cinética dos portadores será:

$$\frac{\partial \rho_{ti}(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau_i - \rho_{ti}(x,t)/\tau_{ei} \qquad (3.30)$$

para i = 1, 2, 3..... m.

Na equação de Poisson (3.26) substituimos então ρ_t por:

$$\rho_t = \sum_{i=1}^{m} \rho_{ti}$$

O tempo de captura τ_i é dado pela relação

$$\tau_i = \frac{1}{C_i(N_{ti} - n_{ti})} \tag{3.31}$$

onde C_i é a probabilidade de captura do portador em um determinado nível de armadilhas i, com densidade N_{ti}, e n_{ti} é a densidade de portadores presos nas armadilhas do nível i. Normalmente é possível fazer-se a modificação $N_{ti} >> n_{ti}$, isto é, supõe-se que a densidade de armadilhas vazias permanece praticamente inalterada, ou seja, variação desprezível e deste modo temos:

$$\tau_i = 1/C_i\, N_{ti} \tag{3.32}$$

O tempo de captura τ_i e o tempo de soltura τ_e estão relacionados com as grandezas microscópicas, de acordo com o processo de transporte, por banda ou por pulos. No caso de um transporte por banda, o tempo de captura é dado por

$$\tau_i = 1/N_{ti}.\sigma_i.\bar{v} \tag{3.33}$$

onde $\bar{v}$ é a velocidade térmica média do portador e σ_i é a seção transversal de captura das armadilhas do nível i.

O tempo de soltura é dado por:

$$\tau_{ei} = \nu_i^{-1} e^{(E_c - E_{ti})/kT} = \nu_i^{-1} e^{E_a/kT} \tag{3.34}$$

onde ν_i é a frequência de escape e $(E_c - E_{ti}) = E_a$ é a energia de

ativação, sendo E_c a energia do fundo da banda de condução e E_{ti} a energia das armadilhas, no caso de elétrons. No caso dos portadores serem buracos a energia de ativação será $(E_{ti} - E_v)$, onde E_v é a energia do topo da banda de valência. A frequência de escape é dada por: $\nu_i = (N_c \sigma_i \bar{v})$, N_c é a densidade de estados na banda de condução. No caso dos portadores serem buracos, $\nu_i = (N_v \sigma_i \bar{v})$.

Quando o transporte ocorre por pulos o tempo de captura é dado por : $\tau = N_m/(P.N_{ti})$ **(3.35)**

N_m é a densidade de moléculas, N_{ti} é a densidade de armadilhas e P é a probabilidade de pulo , que tem a forma geral $P = P_o \exp(-E_a/kT)$ (seção 3.2.4) onde $\frac{1}{P_o}$ é a frequência de pulo, que pode ser obtida através das equações (3.17 e 3.18) no regime não adiabático e das equações (3.17 e 3.18) no regime adiabático.

O tempo de soltura, de um portador preso em uma armadilha, no caso de transporte por pulos é dado por:

$$\tau_{ei} = \frac{1}{P_o} \exp(E_{ti}/kT) \qquad \textbf{(3.36)}$$

onde E_{ti} é a profundidade energética do nível de armadilhas.

A partir das equações de transporte, o interesse é calcular-se a corrente que flui no circuito externo, em função do tempo, para que possamos compará-la com a corrente medida experimentalmente. Várias condições são impostas de acordo com o modelo proposto e nos casos mais simples é possível obter uma expressão analítica para J(t), para tempos menores que o tempo de trânsito. Em outros casos, apenas a solução numérica do problema é possível. A seguir descreveremos os modelos propostos para os diversos modos de injeção de carga que são: **a)** SCF (space charge free) - corrente livre de carga espacial ou modo de sinal fraco. **b)** SCP (space char

ge perturbed) - corrente perturbada por carga espacial e SCLC (space charge limited current) - corrente limitada por carga espacial ou modo de sinal forte.

A primeira aproximação a ser feita nas equações gerais I a V é supor que o termo difusivo na equação II é desprezível. Kao e Hwang[25], mostram que a difusão é desprezível sempre que a tensão aplicada V_o for muito maior que kT/e (à temperatura ambiente $\frac{kT}{e} \sim 0{,}026$ V).

Como em nossas medidas usamos sempre tensões muito maiores que o limite acima então utilizamos sempre modelos que desprezam a difusão e julgamos ser esta uma boa aproximação.

3.4.2. Modelo de sinal fraco

Inicialmente abordaremos o modelo de transiente de corrente proposto por Blakney e Grunwald[56]. A principal condição imposta é que a carga injetada deve ser muito menor que a carga armazenada nos eletrodos, isto é, $q_o \ll CV$, sendo q a carga injetada, C a capacitância da amostra e V_o a tensão aplicada. Se esta condição é satisfeita então podemos supor que o campo elétrico no material não é significativamente alterado pelo campo das cargas em trânsito. Como a medida é feita no modo de circuito fechado, isto é, a fonte mantém uma tensão constante V_o, então podemos supor que $E(x,t) = E_o$, onde $E_o = V_o/L$. Podemos supor também que o pacote de carga em trânsito não se abre por repulsão, pois o campo destas cargas é desprezado.

Blakney e Grunwald[56] resolvem o problema para vários tipos de armadilhas. No caso mais simples o material possui apenas um nível de armadilhas caracterizadas pelos seus tempos de captura τ e tempo de soltura τ_e. Neste caso, com as simplificações propostas, as equações gerais se reduzem a:

$$J(t) = \frac{\mu}{L} \int_0^L \rho(x,t) E \, dx \tag{3.37}$$

$$\frac{\partial \rho t(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau - \rho_t(x,t)/\tau_e \tag{3.38}$$

No intervalo de tempo entre a injeção e a chegada do primeiro portador ao eletrodo coletor, tempo de trânsito, a carga total inicialmente injetada, Q_o se mantém constante, e então $\frac{dQ(t)}{dt} + \frac{dQt(t)}{dt} = 0$, onde $Q(t)$ é a carga total livre e $Q_t(t)$ é a carga total presa em armadilhas. Neste intervalo de tempo as equações acima são facilmente resolvidas e os autores mostram que:

$$I = I_o \{[1/(1+\phi)]\exp[-(1+\phi)/\tau]t+\phi/(1+\phi)\} \tag{3.39}$$

$\phi = \frac{\tau}{\tau_e}$ e I_o é a corrente inicial dada por:

$$I_o = \frac{Q_o}{T_o}$$

Q_o é a carga inicialmente injetada e T_o é o tempo de trânsito dos portadores dado por:

$$T_o = \frac{L^2}{\mu V_o} \tag{3.40}$$

L é a espessura da amostra e μ a mobilidade dos portadores.

As armadilhas podem ser divididas em armadilhas rasas e armadilhas profundas. Uma armadilha profunda é caracterizada quando $\tau + \tau_e >> T_o$, isto é durante o tempo de duração da medida, é pouco provável que um portador preso numa armadilha seja por ela emitido. Por outro lado, uma armadilha rasa poderá aprisionar e emitir portadores diversas vezes durante a duração da medida.

No caso de armadilhas profundas, temos $\phi = 0$ e a corrente total se reduz a:

$$I = I_o \exp(-t/\tau) \tag{3.41}$$

Aumentando a complexidade do problema, os autores sugerem um sistema com dois níveis de armadilhas caracterizados pelos tempos τ_1, τ_{e1} e τ_2, τ_{e2}.

Neste caso o problema é descrito pelas equações:

$$J(t) = \frac{\mu}{L} \int \rho\,(x,t)\ E\ dx \tag{3.42}$$

$$\frac{\partial \rho_{ti}(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau_1 - \rho_{t1}(x,t)/\tau_{e1} \tag{3.43}$$

$$\frac{\partial \rho_{t2}(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau_2 - \rho_{t2}(x,t)/\tau_{e2} \tag{3.44}$$

onde ρ_{t1} e ρ_{t2} são as densidades de cargas presas nos níveis de armadilhas 1 e 2 respectivamente. No intervalo de tempo $0 < t < T_o$ a a carga total no interior da amostra se mantem constante e igual à carga injetada Q_o.

Neste caso, a corrente para tempos menores que o tempo de trânsito encontrada pelos autores é:

$$I = A\,e^{-\alpha t} + B\,e^{-\beta t} + I_\infty \tag{3.45}$$

as constantes A, B, α, β e I_∞ estão relacionadas com as constantes τ_1, τ_{e1}, τ_2, τ_{e2} e I_o através das expressões:

$$\alpha + \beta = (1 + \phi_1)/\tau_1 + (1 + \phi_2)/\tau_2 \tag{3.46.a}$$

$$\alpha.\beta = [\phi_1 + \phi_2(1 + \phi_1)]/(\tau_1\tau_2) \tag{3.46.b}$$

$$\alpha.A + \beta.B = I_o/\tau_1 + I_o/\tau_2 \tag{3.46.c}$$

$$A + B + I_\infty = I_o \tag{3.46.d}$$

$$I_\infty = I_o\ \tau_1\ \tau_2/(\tau_1\tau_{e2} + \tau_2\tau_{e1} + \tau_1\ \tau_2) \tag{3.46.e}$$

I_∞ representa a corrente estacionária que flui após os portadores terem entrado em equilíbrio térmico $\phi_1 = \frac{\tau_1}{\tau_{e1}}$, $\phi_2 = \frac{\tau_2}{\tau_{e2}}$.

Se um dos níveis de armadilhas é raso (nível 1) e o outro é profundo (nível 2) então os parâmetros de captura e soltura que descrevem cada nível serão respectivamente τ_1 e τ_{e1} para o nível 1 e τ_2 para o nível 2, com $\frac{1}{\tau_{e2}} = 0$. Neste caso teremos $I_\infty=0$ e a corrente será dada por:

$$I = A\ e^{-\alpha t} + B\ e^{-\beta t} \tag{3.47}$$

Uma aproximação importante da expressão (3.47) é obtida quando temos a condição de armadilhas muito rasas, isto é, quando τ_1 e τ_{e1} são muito pequenos, de tal modo que após um curto espaço de tempo, o número de portadores que caem nas armadilhas é igual ao número de portadores soltos pelas armadilhas e então a quantidade de carga livre se mantém constante (condição de quase equilíbrio). Neste caso a expressão da corrente se reduz a:

$$I(t) = \frac{Q_o}{L^2}\ \mu V[(1-\Theta)e^{-t/(\tau_e\Theta)} + \Theta e^{-\Theta t/\tau_2}] \tag{3.47.a}$$

onde

$$\Theta = \tau_1/(\tau_1 + \tau_{e1}) \tag{3.48}$$

Como Θ é sempre menor que 1 e τ_{e1} é muito pequeno, então o primeiro termo da equação (3.47) decai rapidamente e muitas vezes nem é possível detectá-lo experimentalmente, devido às limitações do equipamento de medida. Neste caso observamos apenas o segundo termo:

$$\frac{Q_o}{L^2}\ \mu V\ \Theta\ e^{-t\Theta/\tau_2}\ ,$$

e não há condições de se distinguir o fator Θ. O tempo de captura que medimos então, é o tempo efetivo τ_2/Θ . O tempo de trânsito observado é o tempo efetivo:

$$T_m = T_o/\Theta\ , \tag{3.49}$$

que nos fornece a mobilidade efetiva

$$\mu = \mu_o\ \Theta = \mu_o(1 + \frac{\tau_{e1}}{\tau_1})^{-1} \tag{3.50}$$

Portanto o único modo de determinarmos os parâmetros "livres" em um material com armadilhas muito rasas, é medir experimentalmente o primeiro termo da equação (3.47.a).

Se o material possuir mais níveis de armadilhas, Blakney e Grunwald[56] sugerem que conseguiremos apenas distinguir dois grupos de armadilhas, um grupo raso, que emite portadores aprisionados em tempos menores que T_o e um grupo profundo no qual a excitação térmica de portadores aprisionados é improvável durante o tempo de trânsito. Segundo os autores, a constante τ_1 definida por:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$$\frac{1}{\tau_1} = \sum_s (1/\tau_s) \qquad (3.51)$$

representa o tempo de captura efetivo do grupo de armadilhas rasas. τ_s é o tempo de captura de cada um dos níveis rasos s, caracterizados também por um tempo de emissão τ_{es}. Neste caso eles definem o tempo médio de soltura τ_{el} do grupo raso por:

$$\rho_{tl} / \tau_{el} = \sum_s (\rho_{ts} / \tau_{es}) \qquad (3.52)$$

ρ_{ts} é a densidade de carga num determinado nível raso S e ρ_{tl} a densidade total de carga nas armadilhas rasas.

A constante τ_2 será o tempo efetivo de captura dos níveis profundos:

$$1/\tau_2 = \sum_d (1/\tau_d) \quad , \qquad (3.53)$$

τ_d é o tempo de captura de cada um dos níveis profundos d.

Uma solução completa para o problema de corrente livre de carga espacial, tanto para tempos menores como para tempos maiores que o tempo de trânsito, em um material com vários níveis de armadilhas, com captura e soltura, foi desenvolvida por Schmidlin[57], que comentaremos na seção 3.4.4.

3.4.3. Corrente perturbada por carga espacial

A situação oposta à de sinal fraco, aparece quando a carga total separada após a iluminação é comparável à carga armazenada nos eletrodos, isto é, $Q_o \sim CV_o$. Neste caso, temos que considerar que o campo no interior da amostra é perturbado pelo campo das cargas em trânsito e o pacote de carga se abre à medida que se desloca devido à repulsão Coulombiana. Embora a solução exata do problema só possa ser obtida numericamente, no entanto, algumas sim-

plificações podem ser feitas, de modo a se obter uma solução analítica do problema desde o instante da injeção dos portadores, até a chegada da frente de carga no eletrodo traseiro. Para tempos posteriores apenas uma solução numérica é possível.

Papadakis[58] atacou o problema de um material com um nível de armadilhas profundas, com tempo de captura τ, dando uma solução aproximada para I(t). Armadilhas suficientemente rasas podem ser levadas em conta, usando a mobilidade modulada no lugar da mobilidade microscópica, isto é, se existirem armadilhas rasas o autor supõe que os portadores estão em equilíbrio térmico com estas armadilhas. Uma excitação produz uma camada de portadores próxima à superfície e admite-se que em t = 0 a camada é muito fina e a densidade de portadores é uniforme. À medida que a camada se desloca sua densidade se mantém uniforme, no entanto, ela diminui com o tempo devido ao alargamento e à perda de portadores capturados por armadilhas. Neste caso, como nos outros já mencionados é desprezada a difusão dos portadores.

À medida que os portadores se deslocam, a carga livre dentro do pacote diminui devido à captura e é dada por:

$$Q = Q_o \, e^{-t/\tau} \tag{3.54}$$

onde Q_o é carga inicialmente separada.

O campo elétrico na frente do pacote (E_1) e o campo na parte trazeira do pacote (E_2) estão relacionados com Q pela lei de Gauss.

$$E_1 - E_2 = Q_T/\varepsilon A \tag{3.55}$$

A é a área da amostra e Q_T a carga total dentro do pacote. Papadakis[58] supôs que a carga total do pacote é igual à carga livre

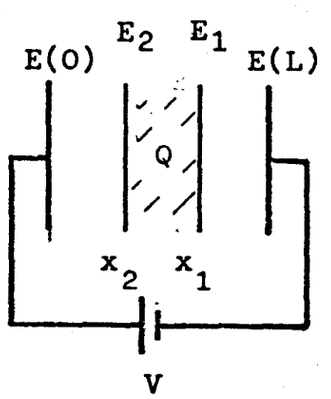
e então, a expressão acima fica sendo:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = Q_o\, e^{-t/\tau} \quad , \qquad (3.56)$$

A carga total dentro do pacote é um pouco maior, pois portadores eventualmente capturados, vão contribuir com ΔE até que a parte trazeira do pacote passe por estes portadores e deste modo o campo E_2 calculado,

$$E_2 = E_1 - Q_o\, e^{-t/\tau} \quad , \qquad (3.57)$$

é maior que o campo verdadeiro. Posteriormente, voltaremos a tratar desta aproximação.



A velocidade dos portadores à frente do pacote é dada por: $v_1 = \mu E_1$ (3.58)

e a velocidade na parte trazeira:

$v_2 = \mu E_2$, e usando a eq.(3.57) tem-se :

$$v_2 = \mu E_1 - \mu Q_o\, e^{-t/\tau}/\varepsilon A \qquad (3.59)$$

O campo E_1 pode ser relacionado com o campo $E_o (E_o = V_o/L)$, lembrando que inicialmente o cristal estava neutro e após o pulso de luz a carga Q_o foi arrastada para o volume e a carga $- Q_o$ foi coletada de volta pelo eletrodo iluminado. Após um tempo t, a carga que circulou externamente é:

$$Q_e = \int_o^t I(t')dt' \quad , \qquad (3.60)$$

O campo E_1 é igual ao campo E_c no eletrodo coletor:

$$E_c = E_1 = E_o + Q_c/\varepsilon A \tag{3.61}$$

Substituindo o valor de E_1 nas eq. (3.58 e 3.59) notamos que o pacote de portadores se abre pelo fato de v_1 ser maior que v_2 e além disso sua parte frontal atinge o eletrodo coletor em um tempo menor que o tempo gasto no caso do sinal fraco, onde a velocidade do pacote é $v_o = \mu E_o$. O outro efeito da carga espacial, é que à medida que a corrente circula, aumentam a carga Q_c, o campo E_1, v_1 e v_2. Consequentemente a corrente aumenta com o tempo, até a chegada da frente ao eletrodo coletor.

A expressão da corrente total pode ser obtida, tomando-se a eq. 3.28, usando-se a equação de Poisson (eq.3.26) e desprezando-se as cargas nas armadilhas dentro do pacote:

$$I(t) = \frac{\mu A}{L}\,\frac{\varepsilon}{2}\,[E_1^2 - E_2^2] = \frac{\mu}{2L}\,(E_1 + E_2)\,Q_o\,e^{-t/\tau} \tag{3.62}$$

(lembrando que fora do pacote $\rho(x,t) = 0$).

A expressão (3.62) com o auxílio das eq.(3.56) e (3.61) e usando que $I(t) = \frac{dQc}{dt}$, dá:

$$I(t) = \frac{\mu Q_o}{L}\left(\frac{V_o}{L} + \frac{Q_c}{\varepsilon LA} - \frac{Q_o}{2\varepsilon A}\,e^{-t/\tau}\right)e^{-t/\tau} \tag{3.63}$$

Integrando a eq.(3.63) obtém-se a carga Q_c. A derivada dQ_c/dt nos fornece a corrente para tempos menores que o tempo de trânsito:

$$I(t) = \frac{\mu Q_o e^{-t/\tau}}{2L}\left\{\left(\frac{2V_o}{L} - \frac{Q_o}{\varepsilon A} + \frac{L}{\mu\tau}\right)e^{\left(\frac{\mu Q_o \tau}{\varepsilon AL}(1-e^{-t/\tau})\right)} - \frac{L}{\mu\tau}\right\} \tag{3.64}$$

É interessante notar que para $t = 0$ a eq.(3.64) se reduz a:

$$I(0) = \frac{\mu Q_o V_o}{L^2} [1 - \frac{Q_o L}{2A\varepsilon V_o}]$$

ou (3.65)

$$I(0) = \frac{Q_o}{T_o} [1 - \frac{1}{2\beta}]$$

$\beta = \frac{V_o A\varepsilon}{Q_o L}$ representa a relação entre a carga injetada Q_o e a carga inicial nas placas $\frac{A\varepsilon}{L} V_o$.

Dois casos limites são analisados,

1) Se o sinal é fraco então a carga injetada é muito pequena, $Q_o << CV_o$ e $\beta >> 1$. A corrente inicial, será então:

$$I(0) = \frac{Q_o}{T_o} = \frac{Q_o \mu V_o}{L^2} \quad (3.66)$$

e a expressão de I(t) se reduz ao valor encontrado por Blakney e Grunwald[56] no caso de um nível de armadilhas profundas (eq.3.4.1).

2) Se a excitação é tão forte que a carga separada iguala a carga inicial das placas, $Q_o = CV_o$, então temos $\beta = 1$ e a corrente inicial será :

$$I(0) = \frac{1}{2} \frac{Q_o}{T_o} \quad (3.67)$$

Neste caso, o efeito da carga injetada é reduzir a zero o campo no eletrodo iluminado, no instante da injeção. Este caso particular foi estudado por Schwartz e Hornig[60] e Weiz et.al.[61] e recebe o nome de transiente de corrente limitada por carga espacial (SCLC). Um outro caso, em que o campo no eletrodo frontal é mantido todo o tempo igual a zero através de um contato ohmico(por ex., iluminação constante com luz fortemente absorvida na superfície) foi estudado por Many e Rakavy[62] e é o caso de corrente com

pletamente limitada por carga espacial (injeção permanente).

Dos modelos acima citados, o mais geral é o resolvido por Papadakis[58], pois fornece a solução analítica (para tempos menores que o tempo de trânsito) do transiente de fotocorrente para uma intensidade de luz arbitrária num material com armadilhas profundas.

No caso do material possuir armadilhas rasas caracterizadas por um tempo de captura τ e um tempo de emissão τ_e, o problema foi abordado por Batra e Seki[59] impondo no entanto a condição de captura fraca, que será descrita a seguir.

O problema é tratado usando a equação da corrente (eq. 3.28), que pode ser reescrita como:

$$J(t)=\frac{1}{L}\int_0^L \mu(\rho(x,t)+\rho_t(x,t))E(x,t)\,dx-\frac{1}{L}\int_0^L \mu\,\rho_t(x,t)E(x,t)\,dx \qquad (3.68)$$

Substituindo a equação de Poisson (eq.3.26) na e.(3.68) e resolvendo a 1ª integral, temos:

$$J(t) = \frac{\mu\varepsilon}{2L}\left[E^2(L,t) - E^2(0,t)\right] - \frac{1}{L}\int_0^L \mu\rho_t(x,t)E(x,t)\,dx \qquad (3.69)$$

A condição de captura fraca proposta por Batra e Seki[59], consiste em supor que em qualquer ponto a densidade de carga presa é muito menor que à densidade de carga livre e neste caso, o termo contendo ρ_t é desprezado em determinadas etapas da resolução. O autor mostra que esta condição é razoável sempre que $\tau > 8\,T_o$, e usando esta aproximação encontra a expressão da dependência temporal da corrente, para tempos menores que o tempo de trânsito:

$$I(t) = \frac{Q_o}{T_o} \times \frac{\left(\frac{Q_o}{CV} + \frac{T_o}{\tau_e}\right)\left(1 - \frac{Q_o}{2CV}\right)}{\frac{Q_o}{CV} + \left(\frac{1}{\tau_c} - \frac{1}{\tau_e}\right)T_o} \times$$

$$x[\exp(\frac{Q_o t}{CVT_o}) - \exp(-(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_e})t)] + \tag{3.70}$$

$$+ \frac{Q_o}{T_o}(1 - \frac{Q_o}{2CV})\exp(-(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_e})t)$$

Onde C, V , Q_o, τ, τ_e, T já foram definidos anteriormente .

3.4.4. Condição de regime de carga espacial

Experimentalmente, é importante saber se uma medida está sendo realizada num regime de corrente livre de carga espacial, ou num regime de corrente perturbada por carga espacial. As evidências do tipo de regime de trabalho podem ser obtidas, através do gráfico de I(0)x V. A eq.(3.69) para t=0 nos fornece o valor de I(0):

$$I(0) = \frac{\mu\varepsilon A}{2L}[E^2(L,0) - E^2(0,0)] \quad , \tag{3.71}$$

lembrando que em t = 0 $\rho_t(x,0) = 0$.

No regime de pulso forte de luz, a carga máxima injetada é $Q_o = CV$ e neste caso no instante da injeção temos E(0,0) = 0 e $E(L,0) = E_o$ e então:

$$I(0) = \frac{\mu\varepsilon A}{2L}\cdot(\frac{V}{L})^2 = \frac{1}{2}\ Q_o/T_o \tag{3.72}$$

A dependência quadrática de I(0) com V_o é portanto uma evidência de um regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC). Outra evidência deste regime é que Q_o nunca é maior que CV e portanto, na condição de carga espacial ($\beta = 1$), I_o não depende da intensidade da luz.

No regime de pulso fraco de luz a carga injetada é muito

pequena e é dada por:

$$Q_o = \varepsilon A[E(L,0) - E(0,0)] \tag{3.73}$$

A equação (3.71) é reescrita como

$$I(0) = \frac{\mu\varepsilon A}{2L}[(E(L,0) + E(0,0))(E(L,0) - E(0,0)] \tag{3.74}$$

usando $E(L,0) + E(0,0) \cong 2E_o$ temos

$$I_o = \frac{\mu}{L} \cdot Q_o \frac{V}{L} = \frac{Q_o}{T_o} \tag{3.75}$$

Neste caso, como o sinal é fraco, a quantidade de portadores separados pelo campo elétrico no instante inicial é próximo ao valor da carga gerada pela luz e o seu número não deve depender da tensão, mas deve depender da intensidade da luz. A corrente então deve depender linearmente de V e da intensidade da luz. De acordo com Many et.al. [63] se a carga injetada for menor que 0,1 CV_o então a condição de sinal fraco será satisfeita. Nas seções 4.1, 5.2 e 5.4 será estudado o comportamento de I(0)xV e Q_o x V.

3.4.5. Transporte dispersivo

Em um trabalho realizado com antraceno, Webb et.al.[64] sugeriram que o comportamento observado nos transientes de corrente, poderia ser explicado por um modelo de transporte dispersivo, desenvolvido originalmente para materiais amorfos. Como o antraceno é um cristal molecular como o enxofre, tentaremos no capítulo VI aplicar os resultados desta teoria a efeitos anômalos observados em nossas medidas de transientes de corrente.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

A teoria de transporte dispersivo desenvolvida originalmente por Scher e Montroll[65] (Teoria do passeio ao acaso contínuo no tempo) se aplica ao transporte por pulos em um material amorfo. Neste tipo de material, existe uma dispersão nas distâncias entre os locais de salto e uma dispersão nas barreiras de potencial entre estes locais. Estas dispersões afetam consideravelmente a distribuição de tempos de pulo $\psi(t)$ (probabilidade por unidade de tempo do portador pular no tempo t, se chegou em t = 0) do portador. Em materiais ordenados, $\psi(t)$ é exponencial, do tipo $\psi(t) \sim e^{-wt}$ (onde W é a probabilidade de transição do portador de um local para outro adjacente), caracterizando um processo Markowiano. Em materiais amorfos $\psi(t)$ não é exponencial, modificando consideravelmente o movimento dos portadores.

A teoria supõe que um pulso de luz fraco produz uma camada estreita de cargas, muito menor que a carga acumulada nos eletrodos. A abertura do pacote, tipicamente gaussiana nos materiais ordenados, se torna anômala, provocando uma ampla dispersão no tempo de trânsito dos portadores. O transiente de corrente é caracterizado então por um platô, um cotovelo que caracteriza o tempo de trânsito $t = T_r$ e uma longa cauda na região de exaustão dos portadores. Para explicar este comportamento os autores trataram o material como uma rede cúbica e calcularam uma função $\psi(t)$ que representa a probabilidade média de pulo calculada sobre toda a distribuição de tempos de pulos. A função encontrada é válida para qualquer local da rede, para tempos longos (da ordem do tempo de trânsito) e é dada por:

$$\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)} \qquad 0 < \alpha < 1 \qquad (3.76)$$

onde α é um parâmetro característico do meio dispersivo.

A corrente em função do tempo foi então calculada utilizando a expressão de $\psi(t)$ e os valores assintóticos encontra -

dos para I(t) foram:

$$I \sim t^{-(1-\alpha)} \qquad t < T_r$$
$$I \sim t^{-(1+\alpha)} \qquad t > T_r \tag{3.77}$$

Uma característica marcante do transporte dispersivo é a universalidade, que pode ser observada lançando-se em escala log-log a corrente normalizada $I(t)/I(T_r)$ em função do tempo normalizado t/T_r . Quando um material apresenta o comportamento dispersivo, todas as curvas correspondentes a uma ampla faixa de tempos de trânsito colapsam em uma só curva universal. A soma da inclinação da corrente na região anterior ao tempo de trânsito com a inclinação da corrente na região posterior ao tempo de trânsito é sempre igual a -2.

Outra característica importante do transporte dispersivo, que é prevista pela teoria de Scher e Montroll é a dependência da mobilidade (definida como $\mu E\, T_r = L$) em função da espessura e do campo elétrico:

$$\mu \sim \left(\frac{E}{L}\right)^{1/(\alpha - 1)} \tag{3.78}$$

O modelo de Scher e Montroll explica perfeitamente os resultados obtidos com o AS_2Se_3 [65] amorfo no qual a universalidade é observada para uma ampla série de transientes obtidos para diferentes tensões, espessuras e temperaturas.

No caso de materiais em que o parâmetro α depende da temperatura, Scher e Montroll sugerem que podem ser calculadas funções distribuições de tempos de pulo apropriadas que expliquem este comportamento.

Em outros materiais como por exemplo o selênio amorfo

observou-se o comportamento dispersivo em uma determinada faixa de temperaturas e acima disto, observou-se um comportamento não dispersivo[66]. Estes resultados foram explicados usando-se um modelo de múltiplas capturas.

3.4.6. Modelo de múltiplas capturas

Muitos autores, têm atacado o problema da dispersão anômala do tempo de trânsito propondo que o transporte dos portadores se processa por bandas e que no intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução existem armadilhas com diferentes tempos de captura e soltura, com o portador sofrendo vários eventos de captura e soltura durante o tempo de trânsito. Entre estes trabalhos, podemos citar, Noolandi[66], Tiedje e Rose[67], Schmidlin[57] e Rudenko[68].

Schmidlin[57] resolve o problema de múltiplas capturas na condição de sinal fraco, (campo constante) para tres casos distintos: **a)** um nível discreto de armadilhas com tempo de captura τ e tempo de soltura τ_e. **b)** Vários níveis de armadilhas com diferentes tempos de soltura τ_{ei} e **c)** uma distribuição contínua de armadilhas em que o tempo de captura e o tempo de soltura estão relacionados por uma função $\tau(\tau_e)$. A solução analítica completa do problema, é obtida na forma de convoluções de funções modificadas de Bessel, no entanto, no caso de uma distribuição continua de armadilhas satisfazendo a relação $\tau = \tau_e^{\alpha}$, a solução se reduz a uma simples forma algébrica idêntica à obtida por Scher e Montroll[65], eq.(3.77 e 3.78). Vários autores[57,69,70], mostraram que o modelo de passeio ao acaso contínuo no tempo e o de múltiplas capturas, apesar de fisicamente diferentes são formalmente equivalentes.

Marshall[71], Silver e Cohen[72], Marshall et.al.[73]

calcularam através de simulação de Monte Carlo, o efeito sobre a forma da corrente, de armadilhas distribuidas entre a banda de valência e a banda de condução, mostrando que determinadas distribuições de armadilhas, podem explicar perfeitamente o processo dispersivo observado experimentalmente em diversos materiais amorfos.

Portanto independente do processo microscópico, (passeio ao acaso contínuo no tempo ou múltiplas capturas), as propriedades dos materiais dispersivos são representadas pelas equações (3.77) e (3.78).

Uma revisão ampla dos modelos de transporte dispersivo, pode ser encontrada no trabalho de Pfister e Scher[74]. A inclusão de efeitos de carga espacial foi feita por Carrano de Almeida[70].

3.4.7. Abertura do pacote de portadores

Nesta seção comentaremos os efeitos que produzem a abertura do pacote de portadores em trânsito no material.

Em um experimento de tempo de vôo, supõe-se que um pulso de luz gera um pacote de portadores muito próximo à superfície e considera-se desprezível a sua espessura(o pacote é descrito nestes casos, por uma função delta $\delta(x)$). Em um material que não possui armadilhas rasas, se desprezarmos a repulsão entre os portadores (condição de sinal fraco, na qual o campo é suposto constante no interior da amostra) e também desprezarmos o efeito da difusão, então o pacote não se abrirá durante o trânsito e no tempo $t = T_o$ a corrente cairá abruptamente caracterizando o tempo de trânsito dos portadores. Estes efeitos (armadilhas, difusão e carga espacial) acarretam uma abertura no pacote em trânsito, que causará um arredondamento da corrente em $t = T_o$. O tempo de trânsito então será definido pela chegada do centróide do pacote de

portadores ao eletrodo coletor. A abertura do pacote pode ser calculada isoladamente para cada um dos efeitos citados.

A abertura temporal do pacote no tempo de trânsito devido à difusão dos portadores é dada por[57] :

$$t_D^2 = \frac{2DT_o}{(\mu E)^2} = \frac{2kTL}{\mu^2 E^3 e} \qquad (3.79)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, L a espessura da amostra, E o campo elétrico, T_o o tempo de trânsito, D é o coeficiente de difusão, μ a mobilidade e e a carga eletrônica.

Se o material possui um nível discreto de armadilhas rasas, então o tempo de trânsito T_t é igual ao tempo de trânsito livre mais o tempo que o portador fica preso nas armadilhas[57]. Se a mobilidade de rede é μ_o, então o tempo de trânsito livre será $T_o = L^2/\mu_o V$. O tempo total que o portador permanece preso é igual ao tempo de soltura τ_e multiplicado pelo número (M) de vezes que ele é capturado:

$$T_t = T_o + M\,\tau_e \,, \qquad (3.80)$$

onde o número de vezes que o portador é capturado, chamado número de eventos M, é o tempo de trânsito livre dividido pelo tempo de captura τ,

$$M = T_o/\tau \qquad (3.81)$$

Schmidlin[57] mostra que se o número de vezes que o portador é capturado é grande (M > 10) então o pacote se abre na forma Gaussiana. A dispersão no tempo de trânsito neste caso é dada por:

$$\Delta t^2 = 2\,M\tau_e^2 = \frac{2T_o}{\tau}\,\tau_e^2 = \frac{2L^2}{\mu_o V}\,\frac{\tau_e^2}{\tau} \qquad (3.82)$$

As eq.(3.79) e (3.82) mostram que o efeito da difusão produz uma abertura temporal no pacote proporcional a $V^{-3/2}$ enquanto que o efeito de captura e soltura produz uma abertura proporcional a $V^{-1/2}$. Então a dependência da abertura do pacote com a tensão aplicada pode ser um critério indicador do efeito predominante na abertura do pacote.

A abertura do pacote devido à repulsão Coulombiana pode ser facilmente calculada para um material com armadilhas profundas, caracterizadas por um tempo de captura τ. Papadakis [58] mostra que a largura temporal do pacote é dada por:

$$\Delta t = \frac{Q_o \tau L}{\varepsilon \varepsilon_o A V} (1 - e^{-t/\tau}) + \Delta t_i \qquad (3.83)$$

onde Q_o é a carga inicialmente injetada, $\varepsilon\varepsilon_o$ a constante dielétrica do material, A a área da amostra e Δt_i a abertura inicial do pacote.

Normalmente todos estes efeitos ocorrem simultaneamente.

3.5. Determinação do Tempo de Trânsito

Para determinarmos o tempo de trânsito dos portadores nas medidas de sinal fraco, convencionamos chamar de T_1 o tempo de chegada dos primeiros portadores ao eletrodo coletor, responsáveis pelo começo do cotovelo na curva de corrente, e chamar de T_t (tempo de trânsito) a chegada do centróide do pacote. Assuminos em todas as medidas de sinal fraco que T_t é o tempo no qual a corrente é igual à metade do valor da corrente em $t = T_1$. Em muitos casos foi possível medir a derivada da corrente e estas curvas apresentam um pico em $t = T_t$ que coincide exatamente com a chegada do centróide de portadores. Notamos também que a largura média do pico da derivada de corrente corresponde na curva de corrente ao intervalo de tempo entre os pontos onde a corrente é igual a 75% de

$I(T_1)$ e 25% de $I(T_1)$. Utilizamos portanto estes dois métodos para determinar o tempo de trânsito T_t e a largura média do pacote ΔT_t

3.6. Métodos Numéricos

Nos modelos aqui descritos de corrente livre de carga espacial e corrente perturbada por carga espacial são obtidas expressões analíticas da corrente para tempos menores que o tempo de trânsito, impondo condições que simplificam as equações gerais de transporte. A corrente para tempos maiores que o tempo de trânsito é sempre obtida numericamente.

A validade de um determinado modelo teórico aplicado aos nossos resultados experimentais de transiente de corrente é testada ajustando a expressão analítica da corrente à curva de corrente obtida experimentalmente. O ajuste é efetuado utilizando um programa de ajuste[75] de curvas pelo método dos mínimos quadrados[76]. Este programa ajusta uma função $y = f(x)$ a uma série de pontos (x,y). Como as expressões analíticas da corrente em função do tempo disponíveis são válidas no intervalo de tempo $0<t<T_o$ então selecionamos aproximadamente 30 pontos experimentais dentro desta faixa de tempo e procedemos ao ajuste das curvas. Fornecemos ao programa de ajuste, parâmetros previamente determinados, como a mobilidade, que é obtida através da expressão $T_t = L^2/\mu V_o$ nas medidas de sinal fraco e a carga inicialmente injetada, que é obtida através da expressão da corrente inicial (eq.3.66). O programa fornece através do melhor ajuste, os parâmetros característicos do modelo proposto, tais como, tempo de captura, tempo de soltura etc.

Para verificarmos se o modelo proposto ajusta a curva também além do tempo de trânsito, utilizamos então um programa que resolve numericamente as equações gerais de transporte. São utili

zados dois programas de resolução numérica das equações[77], um pelo método das diferenças finitas e outro pelo método das características. As duas soluções assim obtidas são comparadas aos resultados obtidos com a expressão analítica do modelo em questão, verificando assim a coincidência dos três métodos, o que nos garante que os métodos numéricos em uso dão resultados excelentes.

A solução de um problema obtida pelo método das diferenças finitas apresenta um ligeiro arredondamento na curva de corrente em torno do tempo de trânsito enquanto o método das características apresenta o comportamento real da corrente nesta região. Por outro lado, em termos de tempo de computação, o método de diferenças finitas é muito mais rápido que o das características, o que justifica o seu uso. No entanto, na seção 7.3 veremos que para o modelo proposto naquela seção apenas a solução obtida com o método das características é confiável.

Após a obtenção dos parâmetros característicos de um determinado modelo pelo método de ajuste por mínimos quadrados e da resolução numérica pelos métodos citados acima, os resultados são apresentados graficamente junto com os pontos experimentais e então a qualidade do ajuste é verificada.

Deste modo, um modelo proposto cuja expressão analítica se ajusta à curva experimental para tempos menores que o tempo de trânsito, pode ser descartado, pelo fato de sua solução completa obtida numericamente não ajustar a parte final da curva.

Quando trabalhamos com um modelo no qual é suposta a condição de sinal fraco, por exemplo, os modelos da seção 3.4.2, o efeito de carga espacial é desprezado no cálculo da solução analítica do problema, no entanto a resolução numérica do problema inclui este efeito, por menor que ele seja. Deste modo, quando ajustamos uma curva, com a solução numérica e com a analítica, os parâmetros obtidos pelos dois métodos são ligeiramente diferentes,

como veremos nos cap. VI e VII.

A seguir procederemos à obtenção dos parâmetros característicos das amostras utilizadas.

CAPÍTULO IV

MEDIDAS DE TRANSPORTE DE BURACOS

Nosso objetivo inicial era caracterizar as amostras de enxofre. Estávamos interessados em determinar a mobilidade dos buracos e a sua dependência com a temperatura para compará-las com os resultados encontrados na literatura[6,7,13,26]. Deste modo poderíamos saber se nossa amostra apresentava um grau alto ou baixo de armadilhas. Conforme foi comentado anteriormente (seção 3.1), amostras crescidas de uma mesma fornada podem apresentar valores discrepantes entre si para vários parâmetros. Para evitar equívocos na interpretação dos resultados, procuramos realizar toda a série de medidas com uma amostra e a seguir repetí-la para outras amostras. Os valores médios dos parâmetros foram obtidos sempre através da média de uma série de medidas para uma mesma amostra. Os valores médios assim obtidos foram então comparados para diversas amostras.

Na seção 3.4.2 pudemos notar que a solução do problema de transporte do pacote de portadores é bastante simplificado se utilizarmos a condição de sinal fraco, que é obtida sempre que a carga injetada é menor que 10% da carga acumulada nas placas[63].

Utilizamos inicialmente uma amostra de área $A = 1,1\ cm^2$ e espessura $L = 2,22$ mm. A capacitância calculada da amostra é $C = 1,75$ pF, lembrando que a constante dielétrica do enxofre é $\varepsilon = 4,0\ \varepsilon_0$ [78].

Vários cuidados foram tomados referentes à espessura da amostra, que deveria ser o mais uniforme possível e quanto ao espectro de radiação da nanolâmpada, que deveria conter apenas radiação fortemente absorvida na superfície. Estes cuidados serão descritos no capítulo referente ao transporte de elétrons (cap.V).

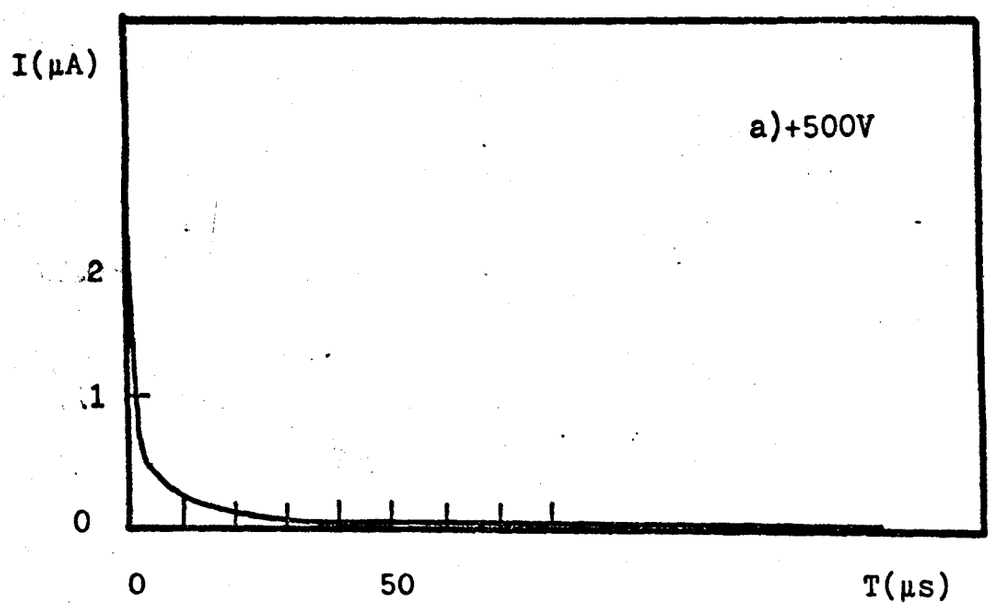
4.1. Transientes para Diferentes Tensões

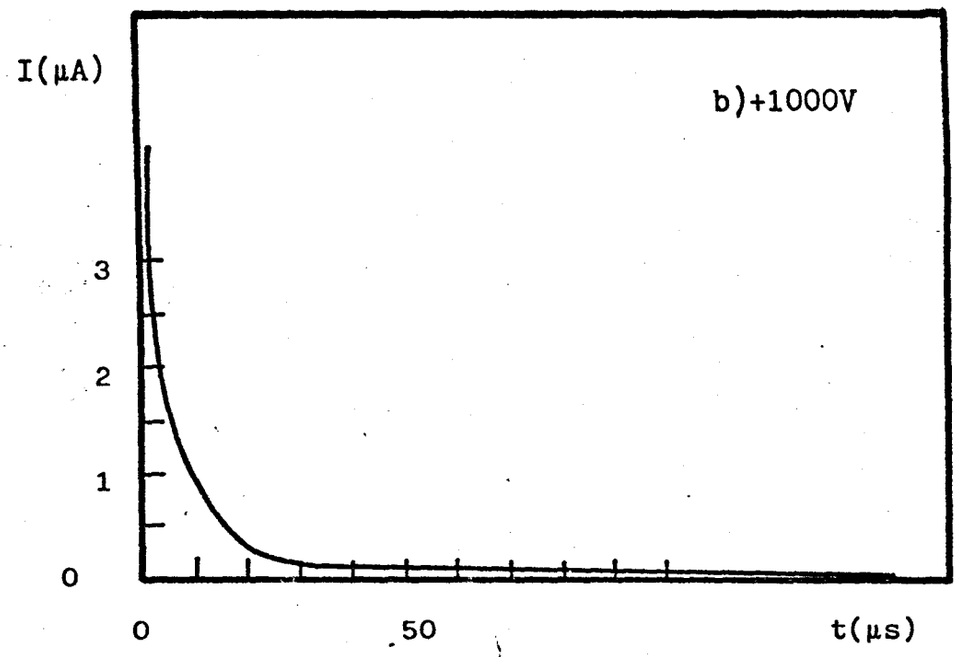
Inicialmente mantivemos a temperatura constante a 29°C e procuramos a faixa ideal de tensões a ser utilizada. Verificamos que o limite superior desta faixa está em torno de + 2500V (E ∿ 13kV/cm), quando então começam a ocorrer ruídos que comprometem a medida. Estes ruídos foram observados anteriormente por Spear e Adams[49] e Thornber e Mead[11] e sua origem ainda não foi explicada.

O limite inferior de tensão é determinado pela sensibilidade do equipamento de medidas e observamos que era possível registrar transientes de até + 300V(E ∿ 1,5 kV/cm). Observamos também que a sensibilidade do equipamento permitia que a luz da nanolâmpada fosse atenuada até 10 vezes sem comprometer significativamente o registro dos transientes de corrente. Se a luz fosse atenuada mais que 10 vezes, então o registro dos transientes se tornava excessivamente ruidoso. Efetuamos então todas as medidas com filtro 1,0 (atenuação de 10 vezes) e posteriormente será mostrado que esta precaução é suficiente para se obter a condição de sinal fraco.

Começamos a série de medidas de transientes com a tensão de + 300V e fomos aumentando-a em passos de + 100V até chegar a + 2500V. Todos os cuidados citados na seção 2.3 foram tomados para garantir que as medidas fossem perfeitamente reprodutíveis. Alguns destes transientes são apresentados na Fig. 9.

A fim de sabermos se os experimentos estão sendo realizados na condição de sinal fraco, devemos calcular o valor da carga injetada, através da expressão (3.66) e compará-la com o valor de CV_o. No entanto todos os transientes apresentaram um salto em t=0 que comprometia seriamente o registro da parte inicial do transiente. Julgamos que este salto era causado pelo disparo da nano-





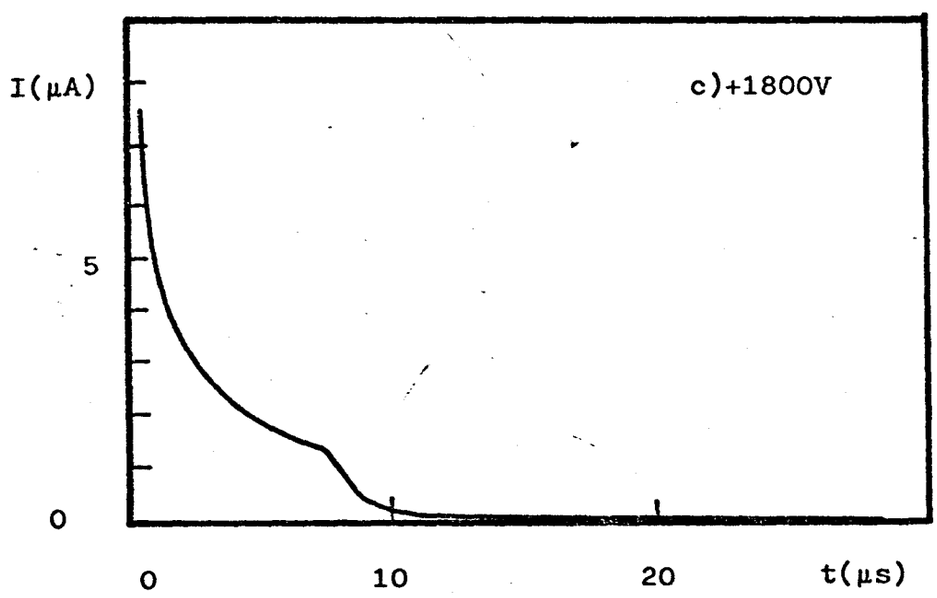


FIG 9 - Transientes de fotocorrente para tensões positivas, T=29°C , filtro 1,0. a)+500 V,b)+1000 V e c)+1800 V

lâmpada, pois mesmo sem tensão aplicada na amostra e com um anteparo frente à nanolâmpada, estes saltos continuavam a ser registrados com a mesma intensidade. Deste modo não foi possível observar um provável decaimento rápido da corrente, devido à captura de portadores por armadilhas rasas. Se existem armadilhas rasas no material, então só foi possível observar a região quase estacionária, em que os portadores já entraram em equilíbrio com as armadilhas. Para obtermos um valor aproximado da carga inicialmente injetada, extrapolamos a corrente para t=0 obtendo assim I(0). Deste modo foi possível calcular o valor aproximado da carga inicialmente injetada, Q_o.

No intuito de verificar o tipo de decaimento da corrente com o tempo, construimos gráficos $\ell nI(t)$ em função do tempo (Fig. 10), para tempos menores que o tempo de trânsito T_o. As curvas obtidas com tensões inferiores a +700V não apresentaram o "cotovelo" característico da chegada do pacote de carga, devido ao forte decaimento da corrente. Esta ausência do "cotovelo" indica que a grande maioria dos portadores foi aprisionada em armadilhas, durante o tempo de trânsito.

Da Fig. 10, podemos ver que todas as curvas foram perfeitamente linearizadas na escala logarítmica indicando um decaimento exponencial da corrente com o tempo, com uma constante de decaimento da ordem de 10 μs, que era independente da tensão aplicada. A extrapolação da corrente para t = 0 permitiu-nos obter o valor de I(0). O valor aproximado de Q_o foi obtido então da eq. (3.66) usando os valores de T_o medidos.

Na tabela I, apresentamos os valores de I(0), Q_o T_o e de Q_o/CV_o.

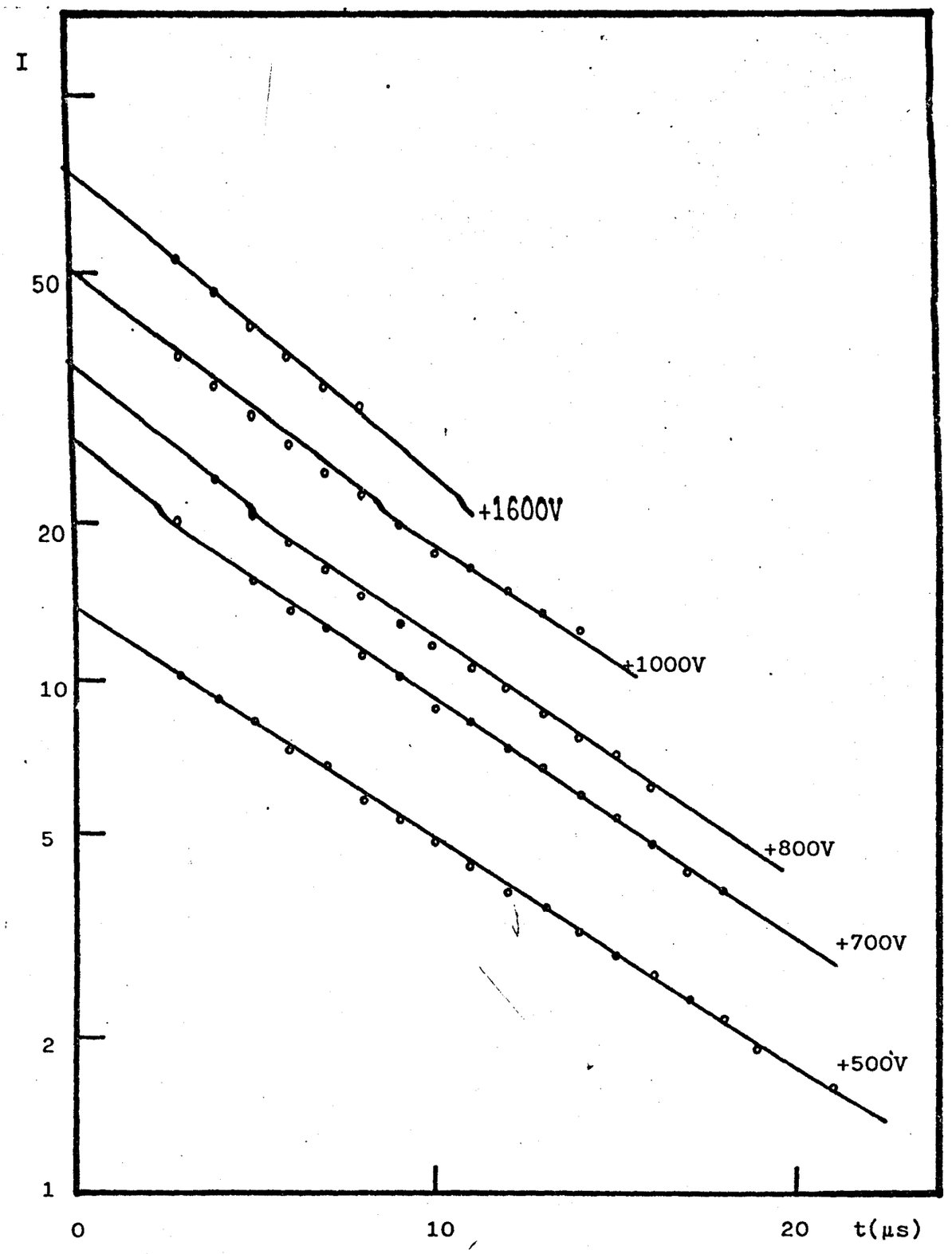


FIG 10 - lnI x t para várias tensões positivas (escala de corrente em unidade arbitrária)

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

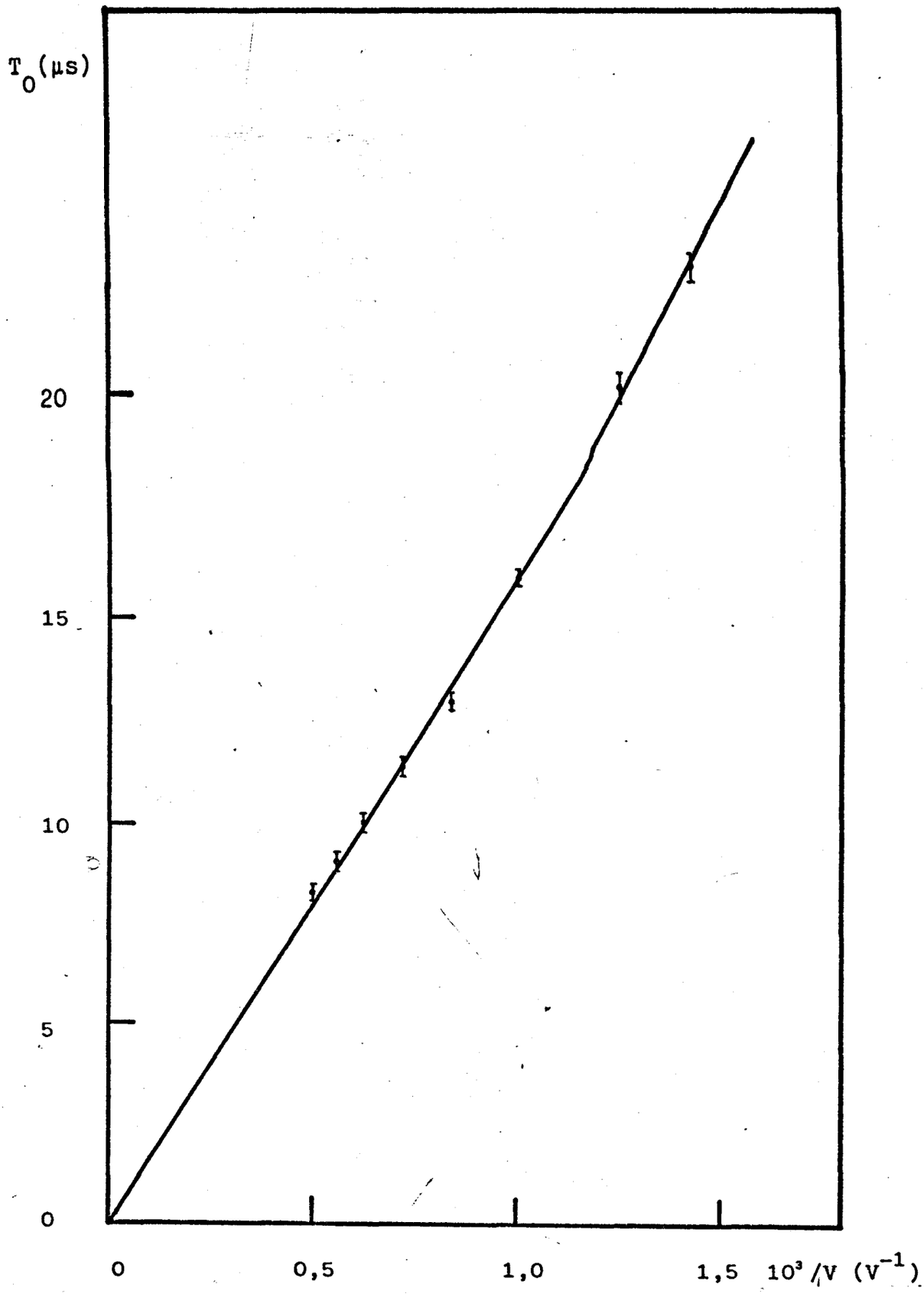


FIG 11 - Tempo de trânsito dos buracos em função da tensão aplicada

TABELA I

Parâmetros obtidos dos transientes com tensão positiva

$T = 29^oC$

V	$I(0)(10^{-6}A)$	$T_o(\mu s)$	$Q_o(10^{-11}C)$	Q_o/CV_o
+ 700	1,4	22,7	3,2	0,026
+ 800	1,8	20,7	3,7	0,026
+1000	2,6	16,0	4,2	0,024
+1200	2,8	13,0	3,6	0,017
+1400	3,1	11,4	3,6	0,015
+1600	3,8	10,0	3,8	0,014
+1800	3,9	9,1	3,6	0,011

Da tabela acima, podemos verificar que a condição de sinal fraco foi plenamente satisfeita, pois a carga injetada foi sempre da ordem de 2% da carga nas placas. Nota-se também que a carga separada praticamente independe da tensão aplicada, o que indica que toda a carga gerada foi separada, mesmo para campos mais baixos. As curvas acima de 1800 V não foram analisadas, pois estavam fortemente prejudicadas pelo ruido, que atribuimos ao disparo da nanolâmpada.

4.2. Mobilidade dos Buracos

Garantida a condição de sinal fraco lançamos o tempo de trânsito em função de V^{-1} na Fig. 11 , observando um comportamento perfeitamente linear, o que indica através da expressão $T_o = L^2/\mu V_o$ que a mobilidade dos buracos é constante. O valor encontrado para μ, para uma amostra de espessura L = 2,0 mm foi:

$$\mu = (3,07 \pm 0,05)\,cm^2/V.seg$$

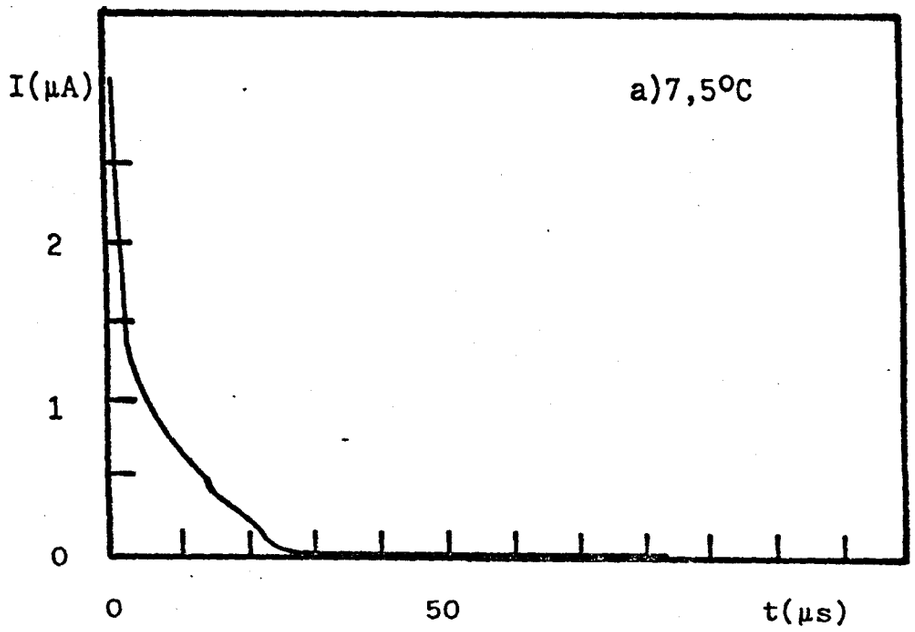


FIG 12.a - Transiente de corrente para +1000V ,T=7,5°C

4.3. Transientes de Corrente Para Diversas Temperaturas

Nosso próximo passo foi verificar o comportamento da mobilidade com a temperatura. Para isso repetimos o procedimento da seção anterior com a mesma amostra para diversas temperaturas. À medida que abaixávamos a temperatura da amostra notávamos que diminuia o valor da corrente dos transientes, dificultando a sua deteção pelo amplificador. Deste modo, a menor temperatura que conseguimos as medidas foi 8°C. Aumentamos a temperatura em passos de 5°C, efetuando uma série de medidas para cada temperatura até aproximadamente 80°C. Na Fig. 12 , apresentamos uma série de medidas obtidas com a tensão de + 1000 V, para diversas temperaturas.

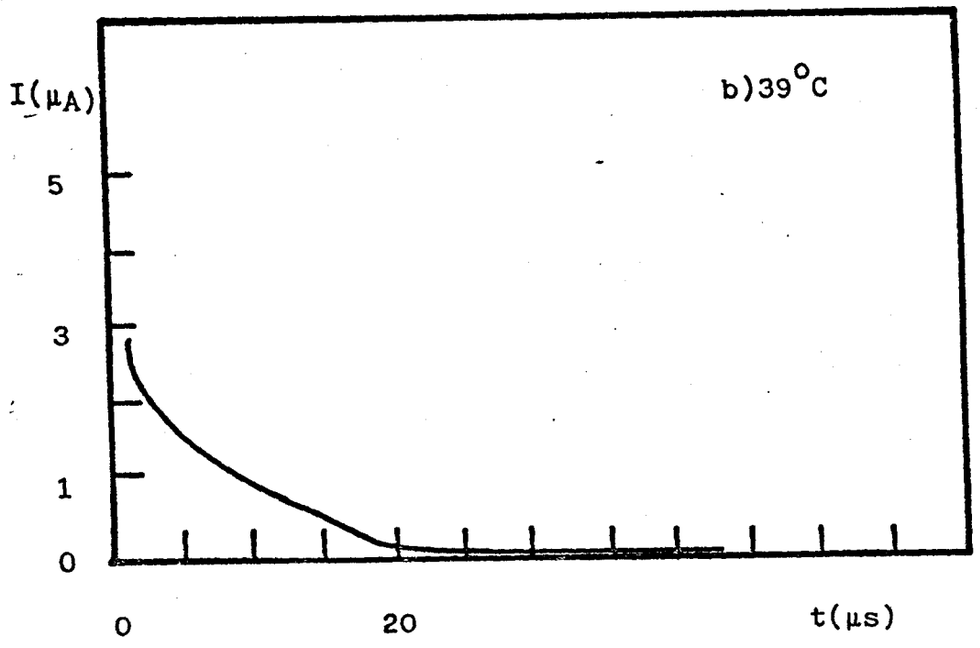


FIG 12.b - Transiente de corrente para +1000V,T=39°C

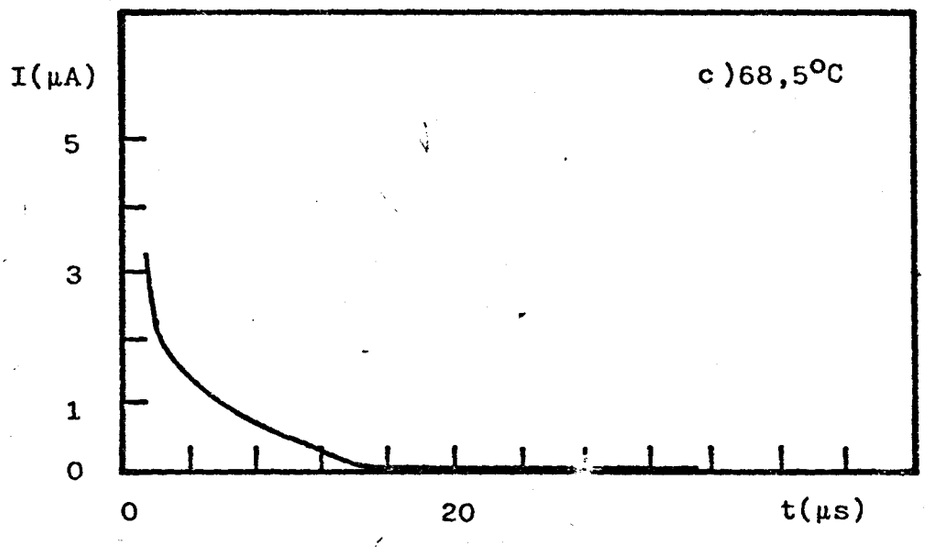


FIG 12.c - Transiente de corrente para +1000V, T=68,5°C

Foi calculada a carga inicialmente separada Q_o, e pudemos verificar que ela praticamente independe da temperatura . Na Tabela II, são mostrados os valores aproximados de Q_o e a relação Q_o/CV_o. Na mesma tabela é apresentado o tempo de trânsito calculado para a tensão de + 1000 V.

TABELA II

Valores da carga inicialmente separada Q_o, da relação Q_o/CV_o e do tempo de trânsito T_o para a tensão de + 1000 V.

T(°C)	$Q_o(10^{-11}C)$	Q_o/CV_o	$T_o(\mu s)$
7,5	4,0	0,023	22,3
15,0	3,9	0,023	20,7
22,0	3,5	0,020	17,6
27,0	4,1	0,023	16,0
39,0	3,8	0,022	14,0
48,5	4,3	0,025	13,4
62,5	3,6	0,021	12,8
68,5	3,8	0,022	12,6

Notamos que quando realizávamos uma série de medidas nas mesmas condições de temperatura, tensão aplicada e iluminação, o valor da carga inicial nem sempre se repetia. Medimos então a intensidade relativa da luz de uma série de pulsos da nanolâmpada , como auxílio de um fotodiodo e verificamos que a intensidade do pico de iluminação variava de um disparo do nanopulsador para outro. Observamos que havia um desvio de aproximadamente 10% em torno do valor médio da intensidade e que não existiam condições de eliminar a diferença de intensidade entre os pulos. Portanto, flutuações de até 10% no valor de I(0) e Q_o são atribuidos à não

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

constância da nanolâmpada. Este efeito foi mostrado na tabela II, onde os valores apresentados não são médios. Posteriormente nas análises de resultados, passaremos a trabalhar com valores médios dos parâmetros.

4.4. Dependência da Mobilidade com a Temperatura

No intuito de determinar a dependência da mobilidade dos buracos com a temperatura, utilizamos os valores dos tempos de trânsito obtidos em cada série de transientes. Construimos os gráficos $T_o x V^{-1}$ e obtivemos o valor da mobilidade para cada temperatura. A seguir construímos o gráfico $\ell n\mu \; x \frac{1}{kT}$ que é mostrado na Fig. 13.

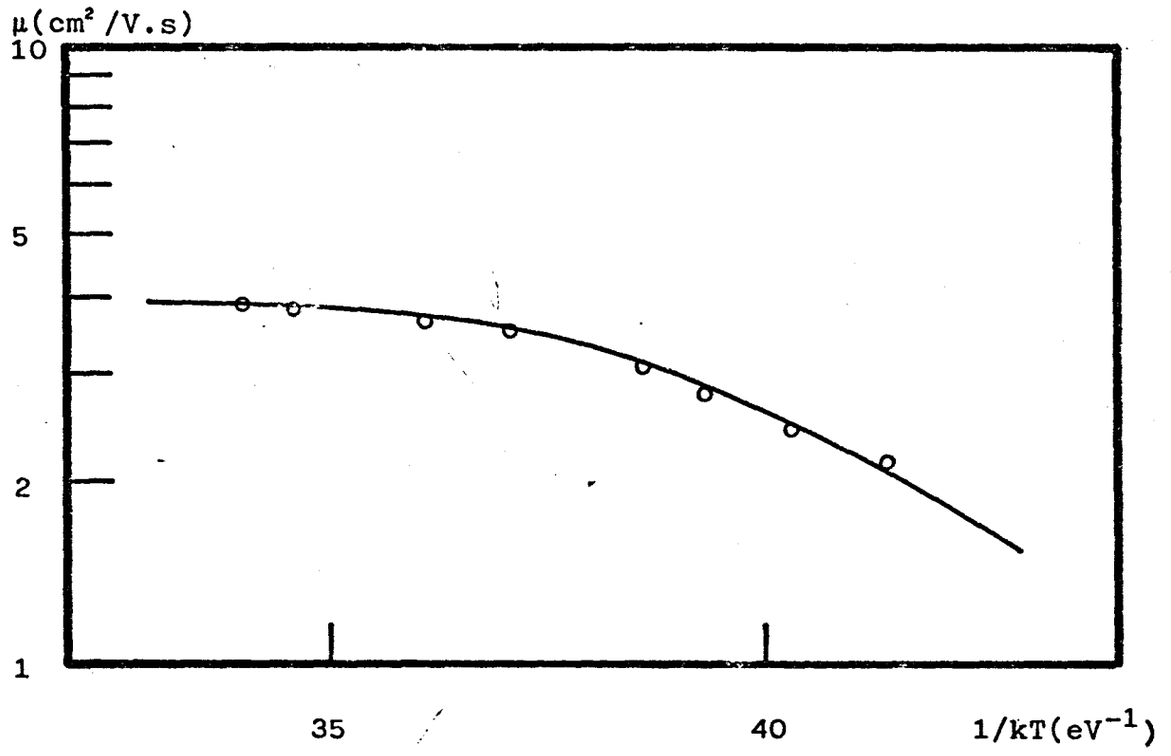


FIG 13 - Mobilidade dos buracos em função da temperatura

Deste gráfico pode se ver claramente que estamos medindo a mobilidade na região de transição de mobilidade modulada por armadilhas para mobilidade de rede. Este comportamento é identico

ao observado por outros autores[6,7,26] para amostras com baixa concentração de impurezas. Se quiséssemos observar apenas a região de mobilidade de rede e a correspondente dependência de μ com T deveríamos continuar aumentando a temperatura da amostra. No entanto isto não é possível pois, temperaturas maiores que aquelas que trabalhamos, provocariam a transição de fase do enxofre , de ortorrômbico para monoclínico. A energia de ativação das armadilhas também não foi possível de se obter pois, deveríamos medir em temperaturas baixas, abaixo de $0^{o}C$. No entanto, nesta região de temperatura, não é possível determinar-se o tempo de trânsito das medidas, pois a forte captura dos buracos devido ao aumento do tempo de trânsito e consequente diminuição de portadores por captura, faz com que o cotovelo da curva, que representa a chegada de frente de portadores se torne imperceptível, do mesmo modo como já foi observado na Fig. 9.a.

A fraca dependência da mobilidade com a temperatura observada na faixa de temperatura dos experimentos (Fig. 13) não permitiu que fosse feito um ajuste confiável entre a eq.(3.1) e os pontos experimentais, para se determinar o comportamento de rede (nas temperaturas altas) e o comportamento ativado (predominante nas temperaturas baixas).

Estudos realizados com outras amostras mostraram o mesmo comportamento da mobilidade com a temperatura. Valores obtidos à temperatura de $29^{o}C$ para uma série de amostras levaram ao valor:

$$\mu = (3,5 \pm 0,5)\,cm^2/V.S.$$

4.5. Decaimento da Corrente

Na seção anterior mostramos os transientes de corrente para uma série de tensões desde +500 até +2500 V para diferentes tem

peraturas. Estes transientes foram lançados em gráfico ℓnI x t e analisados. Pudemos confirmar que o tempo de decaimento não depende da tensão aplicada, como já tínhamos verificado na seção 4.1.1, através da Fig. 10 . No entanto verificamos que existe uma variação do tempo de decaimento da corrente com a temperatura . Na Fig.14 são mostrados os transientes obtidos com a tensão de 1000 V para 5 diferentes temperaturas.

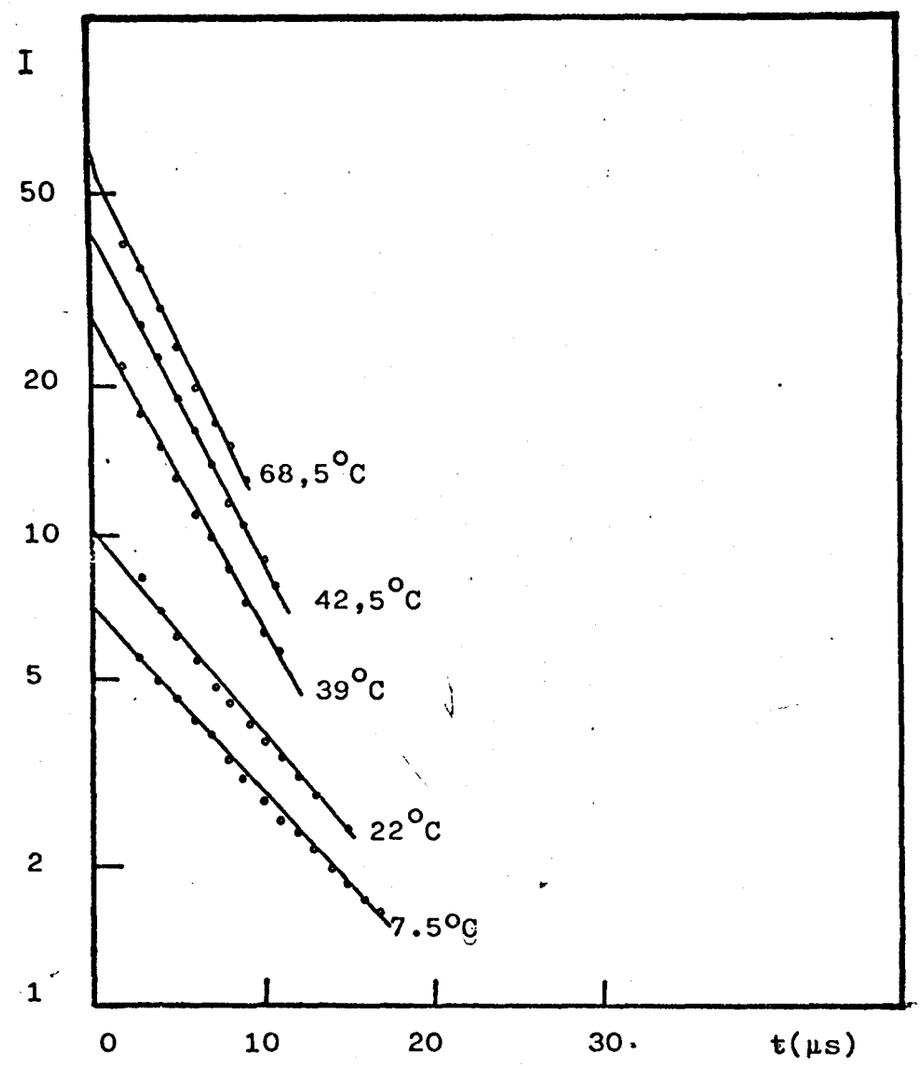


FIG 14 - Ln I x t , para diferentes temperaturas (escala de corrente em unidade arbitrária)

A partir destes gráficos foram obtidas as constantes de decaimento da corrente para diversas temperaturas e que são apresentados na Tabela III.

TABELA III

Constante de decaimento da corrente de buracos para diversas temperaturas.

T^oC	τ_d (μs)
7,5	12,1 ± 0,8
15,0	11 ± 1
22,0	11,7 ± 0,7
27,0	10,0 ± 0,5
39,0	7,8 ± 0,7
48,5	6,8 ± 0,6
62,5	6,5 ± 0,6
68,5	6,5 ± 0,7

Os resultados obtidos mostram que a constante de decaimento aumenta à medida que diminui a temperatura, no entanto sua variação com a temperatura é mais forte do que a prevista para o tempo de captura que é dado pela expressão (3.33) $\tau_j = 1/N_t \sigma v$. Se usamos $v \sim \sqrt{kT}$ então a variação na constante de decaimento entre os dois extremos de temperatura deve ser pequena, isto é, $\tau_d(T = 7,5)/\tau_d(T = 68,5) \cong 0,9$.

Construimos um gráfico $\ln 1/\tau_d$ x $1/kT$ (Fig. 15) onde pode ser visto que o comportamento de $1/\tau_d$ é idêntico ao observado na mobilidade em função de $1/kT$. Este gráfico nos leva a crer que $1/\tau_d$ é modulado pelo mesmo fator que modula a mobilidade, isto é, $\theta = (1 + \frac{Nt}{Nv} e^{E/kT})$, como prevê a eq. (3.47.a) para um material com um nível muito raso e um profundo de armadilhas.

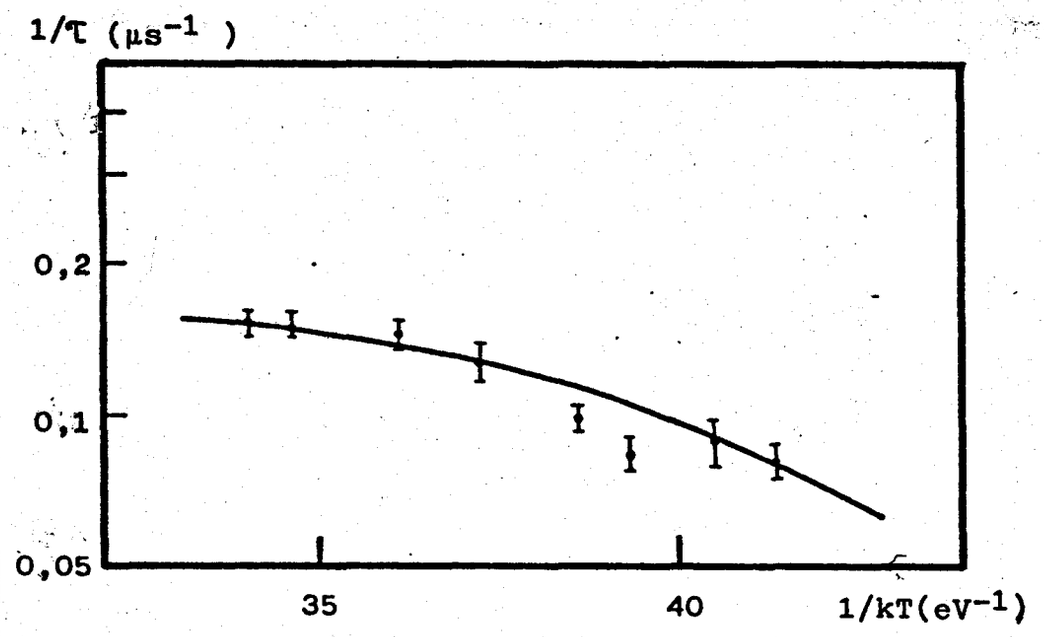


FIG 15 - Tempo de captura dos buracos em função da temperatura.

Repetimos o procedimento para outras amostras e verificamos que ao trabalharmos com amostras mais finas o efeito da captura era menos acentuado que nas amostras grossas, como pode ser visto na Fig. 16.

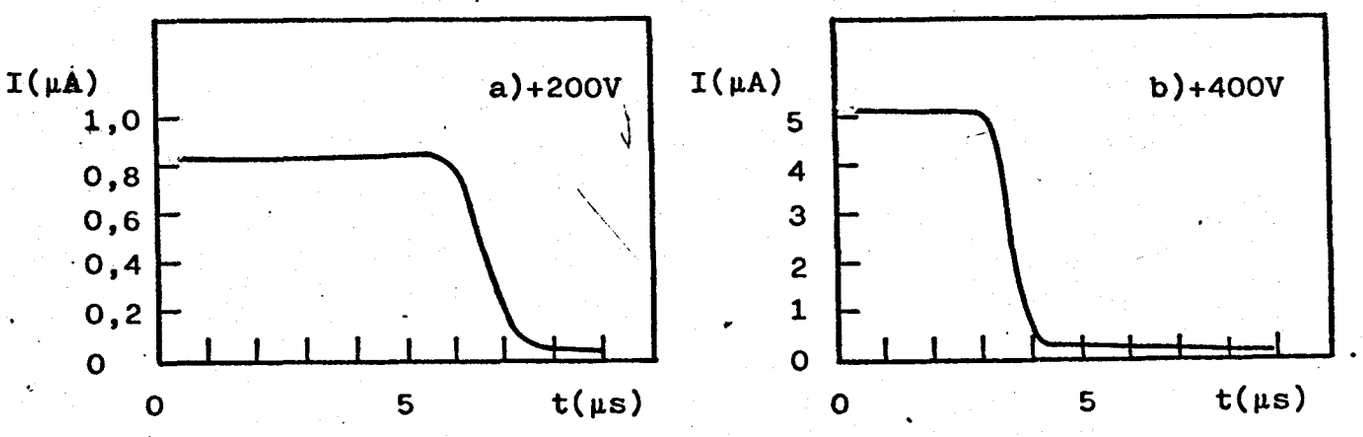


FIG 16 - Transientes de fotocorrente de buracos com amostra fina a)+200V b)+400V

Em uma amostra de espessura 0,6 mm trabalhando com campos de aproximadamente 1,5 kV/cm até 15 kV/cm, os tempos de trânsito variaram de 1 a 9 μs à temperatura de 29°C. Deste modo, os tempos

de trânsito eram sempre menores que o tempo de captura. Nas tensões mais altas, como mostra a Fig. 16 , o efeito de captura era imperceptível, portanto o estudo dos decaimentos nestas amostras se mostrava impreciso. Julgamos preferível restringir a análise então apenas às amostras mais grossas (L $\sim$ 2,0 mm).

4.6. Abertura do Pacote de Portadores

Continuando a análise de comportamento de um pacote de buracos em trânsito no enxofre, estudamos a dependência com a temperatura e com a tensão aplicada, da largura média do pacote (ΔT_o) no instante de sua chegada ao eletrodo coletor. O valor de ΔT_o foi obtido pelo critério descrito na seção (3.5). Inicialmente fixamos a temperatura da amostra em 29°C e medimos ΔT_o para várias tensões. Os transientes obtidos com as tensões mais baixas não apresentaram o cotovelo característico da chegada da frente de portadores, o que não permitiu a determinação do tempo de trânsito T_o e também da largura ΔT_o.

Conforme foi visto na seção anterior, nas medidas realizadas com amostras finas, o efeito de captura de portadores por armadilhas profundas era pouco perceptível. Estas medidas, mostravam portanto mais claramente o tempo de trânsito, isto é, o tempo de chegada do centróide de portadores. Deste modo, as medidas que permitiram a determinação da largura do pacote numa faixa mais ampla de tensões, foram aquelas obtidas com amostra de espessura da ordem de 0,6 mm. Utilizamos também amostras de até 0,2 mm de espessura, no entanto, neste caso a determinação da largura do pacote ficou comprometida pela capacidade de resolução do equipamento de medida.

Construimos um gráfico em escala log-log com os valores de ΔT_o em função de V para a temperatura de 29°C com uma amostra

de espessura L = 0,7 mm (Fig. 17).

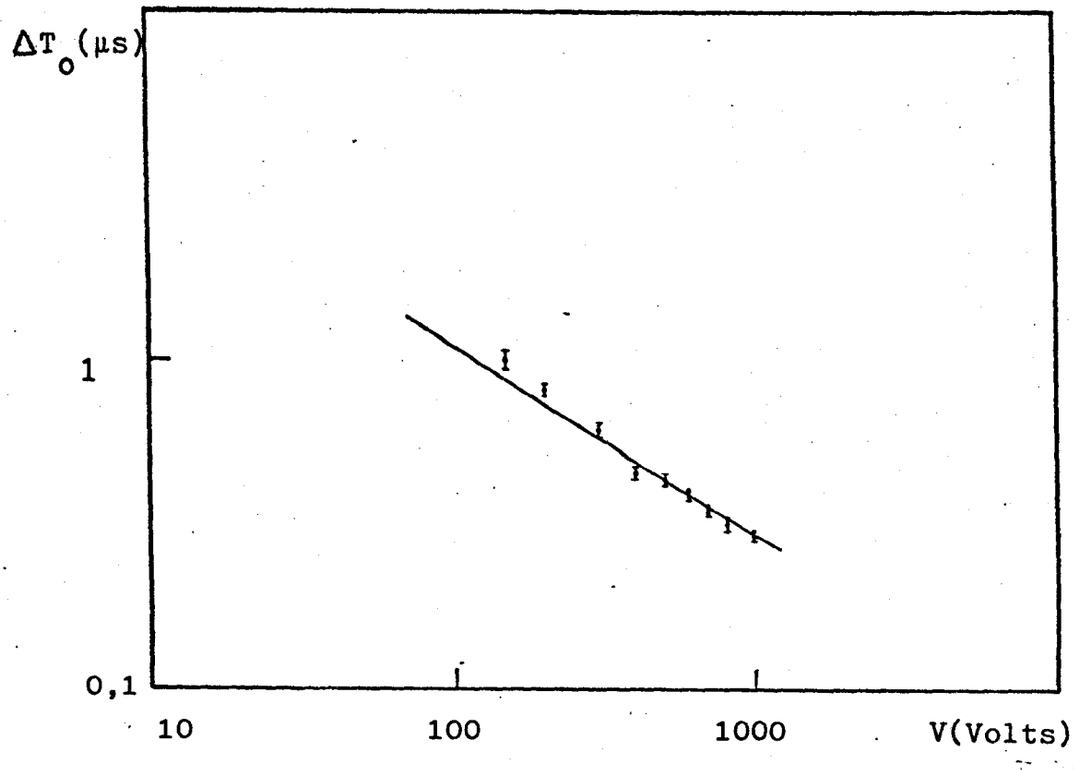


FIG 17 - Abertura do pacote de buracos com a tensão

Neste gráfico podemos verificar que a largura média temporal do pacote ao chegar ao eletrodo coletor depende da tensão aplicada, e obedece à relação:

$$\Delta T_o \sim V^{-1/2} \quad ,$$

Como foi visto na seção (3.46), podemos distinguir efeitos de difusão dos efeitos de armadilhas na abertura do pacote, através das expressões (3.79) e (3.82). De acordo com o critério citado podemos concluir que abertura do pacote em nossas medidas ocorre devido à captura e soltura de portadores por armadilhas rasas e que é dada pela (eq.3.82):

$$\Delta T_o = L\tau_e \sqrt{\frac{2}{\mu V_o \tau}}$$

onde τ e o tempo de captura e τ_e o tempo de soltura das armadilhas rasas e μ a mobilidade de rede.

As medidas realizadas não nos permitiram obter o valor da mobilidade de rede μ_0, no entanto, podemos utilizar o valor encontrado por Adams e Spear[6], $\mu = 7,6$ cm²/Vs a 29°C para obtermos uma estimativa dos valores de τ e τ_e. Substituindo este valor de μ, juntamente com a mobilidade efetiva medida a 29°C, $\mu = 3,5$ cm²/Vs na eq.(3.50) obtém-se: $\tau_e = \tau \times 1,17$. Este valor substituido na eq.(3.82) fornece para os dados da Fig. 17, os parâmetros:

$$\tau_e \sim 6,8\times10^{-8} \text{ s}$$

$$\tau \sim 5,8\times10^{-8} \text{ s}$$

Tem-se portanto uma estimativa dos parâmetros característicos das armadilhas rasas que modulam a mobilidade.

Medimos a dependência de ΔT_o com a temperatura para determinadas tensões e pudemos observar que seu valor diminui com o aumento da temperatura. Na Fig. 18 apresentamos um gráfico $\ln\Delta T_o \times 1/kT$ para a tensão de + 1000V onde pode-se ver que ΔT_o é ativado, com uma energia de ativação de 0,17 eV.

A energia de ativação observada provavelmente representa a dependência do tempo de soltura τ_e das armadilhas rasas. No entanto a mobilidade e o tempo de captura microscópicos devem depender da temperatura, com expressões do tipo T^{-n} ($n \sim 1,5$) e como não tivemos acesso aos valores destas duas grandezas, devido à impossibilidade de medir a corrente inicial do transiente, então esta questão permaneceu não resolvida.

Estas medidas preliminares mostram que nossas amostras confirmam os resultados encontrados na literatura[6,26], de que o

transporte de buracos no enxofre se processa por uma banda, em contato com um nível raso de armadilhas. Confirmamos também que na faixa de temperatura entre 0° e $70^{o}C$ a mobilidade apresenta uma transição de mobilidade modulada para mobilidade de rede, como observado previamente[6,26], com um valor à temperatura de $29^{o}C$, em torno de 3,5 cm^2/Vs.

Confirmamos também a existência de um nível profundo de armadilhas com tempo de captura que é modulado pelas armadilhas rasas e que possui o valor $\tau = 10\ \mu s$ à temperatura de $27^{o}C$, idêntico ao valor que foi encontrado por Mizobuchi et.al.[51] utilizando a fórmula de Hecht (seção 6.7).

Os valores obtidos para a mobilidade em uma série de amostras mostraram que estas se enquadram na classe de amostras de baixa concentração de armadilhas estudadas na literatura[6,13,14,26].

Como nossa atenção neste trabalho está totalmente voltada para o estudo do transporte de elétrons, as medidas realizadas neste capítulo serviram para comparação com os resultados já conhecidos de transporte de buracos. A seguir, iniciaremos o estudo detalhado dos transientes de corrente de elétrons.

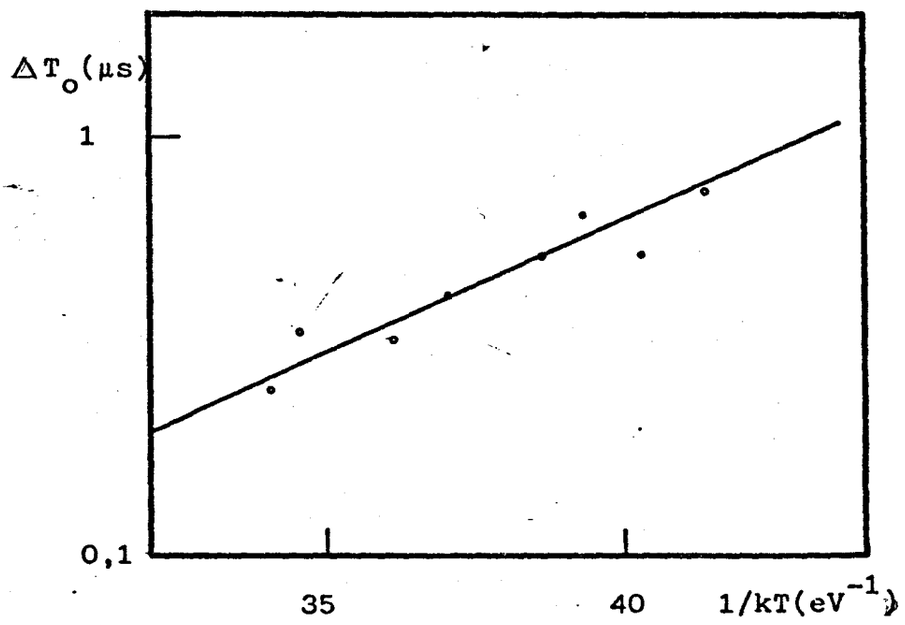


FIG 18 - Abertura do pacote de buracos com a temperatura .

CAPÍTULO V

MEDIDAS DE TRANSPORTE DE ELÉTRONS

Nosso principal objetivo neste trabalho tornou-se o de explicar fatores que determinam os decaimentos nos transientes de corrente de elétrons. A minúcia com que analisamos as condições experimentais para o transporte eletrônico derivam deste fim. Para tanto faremos um estudo sistemático da dependência da corrente com a tensão aplicada, a temperatura, a espessura da amostra e a quantidade de carga injetada.

5.1. Caracterização das Medidas

5.1.1. Efeitos de filtros neutros nas medidas.

Inicialmente escolhemos uma amostra de dimensões L = 2,200 mm e A = 1,1cm², da qual já eram conhecidos os parâmetros característicos do transporte de buracos.

Primeiramente procuramos estudar o efeito de intensidade do pulso de luz, vale dizer da carga espacial, nos transientes, à temperatura de 29°C. Utilizamos a luz da nanolâmpada sem filtros e começamos a medir os transientes para tensões a partir de -50V. Fomos variando a tensão em passos de -20V na faixa de -60V a -200V e em passos de -100V, de -200V a -2500V. Alguns destes transientes são apresentados na Fig. 19

A seguir atenuamos a intensidade da luz da nanolâmpada com um filtro 0,5 (transmissão 31,6%) e repetimos as medidas na faixa de -60V a -2500V (Fig. 20). Continuamos repetindo o processo para filtro 1,0 (10% de transmissão), filtro 1,5 (9,1%) e filtro 2,0 (1% de transmissão da luz) e os resultados são apresentados nas Figs. 21, 22 e 23 respectivamente.

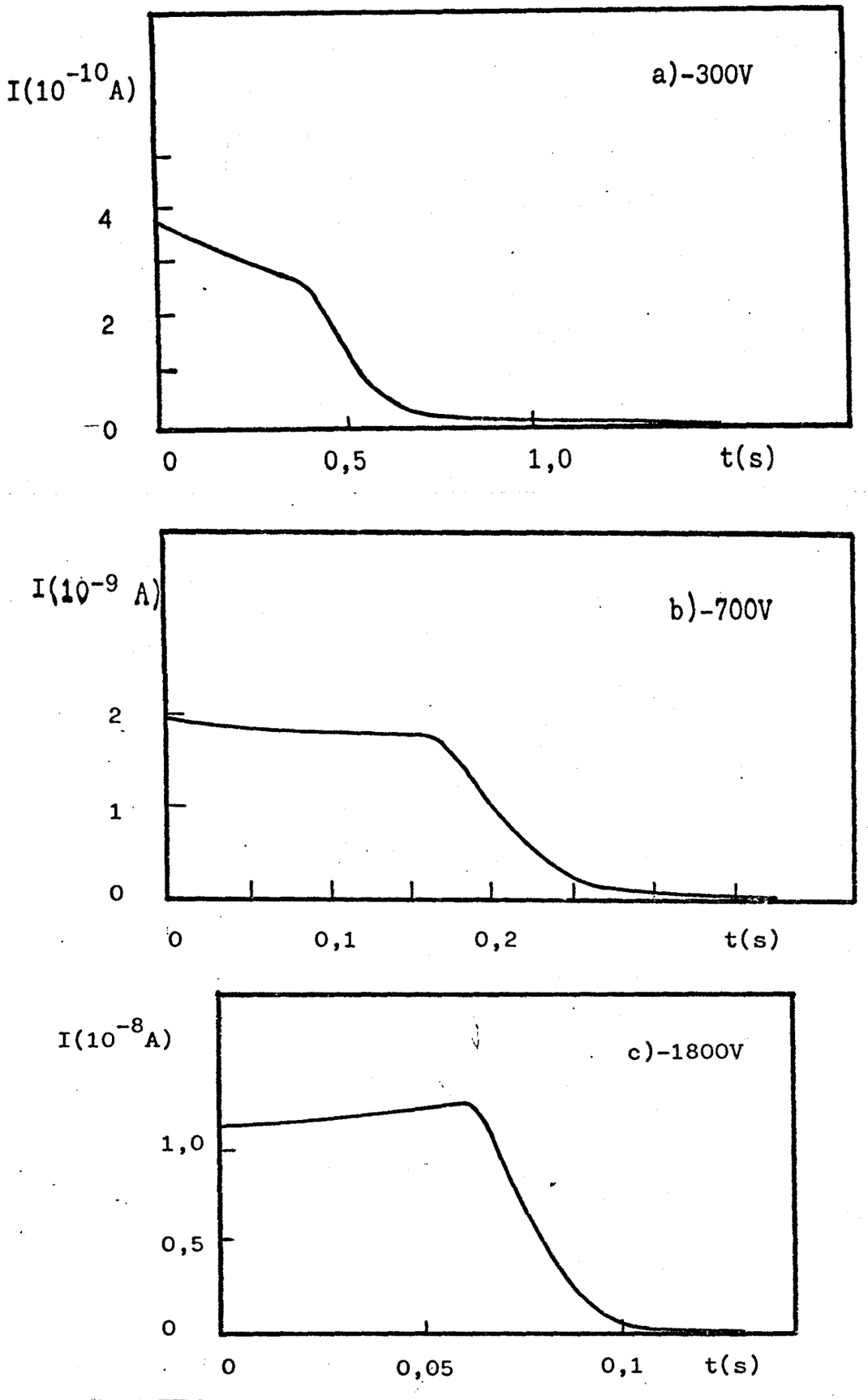


FIG 19 - Transientes de eletrons, na condição de máxima iluminação a)-300V b)-700V c)-1800V.

Nas Figs. 24 e 25 apresentamos uma série de resultados obtidos com diferentes filtros para as tensões de -50V e -2500V respectivamente.

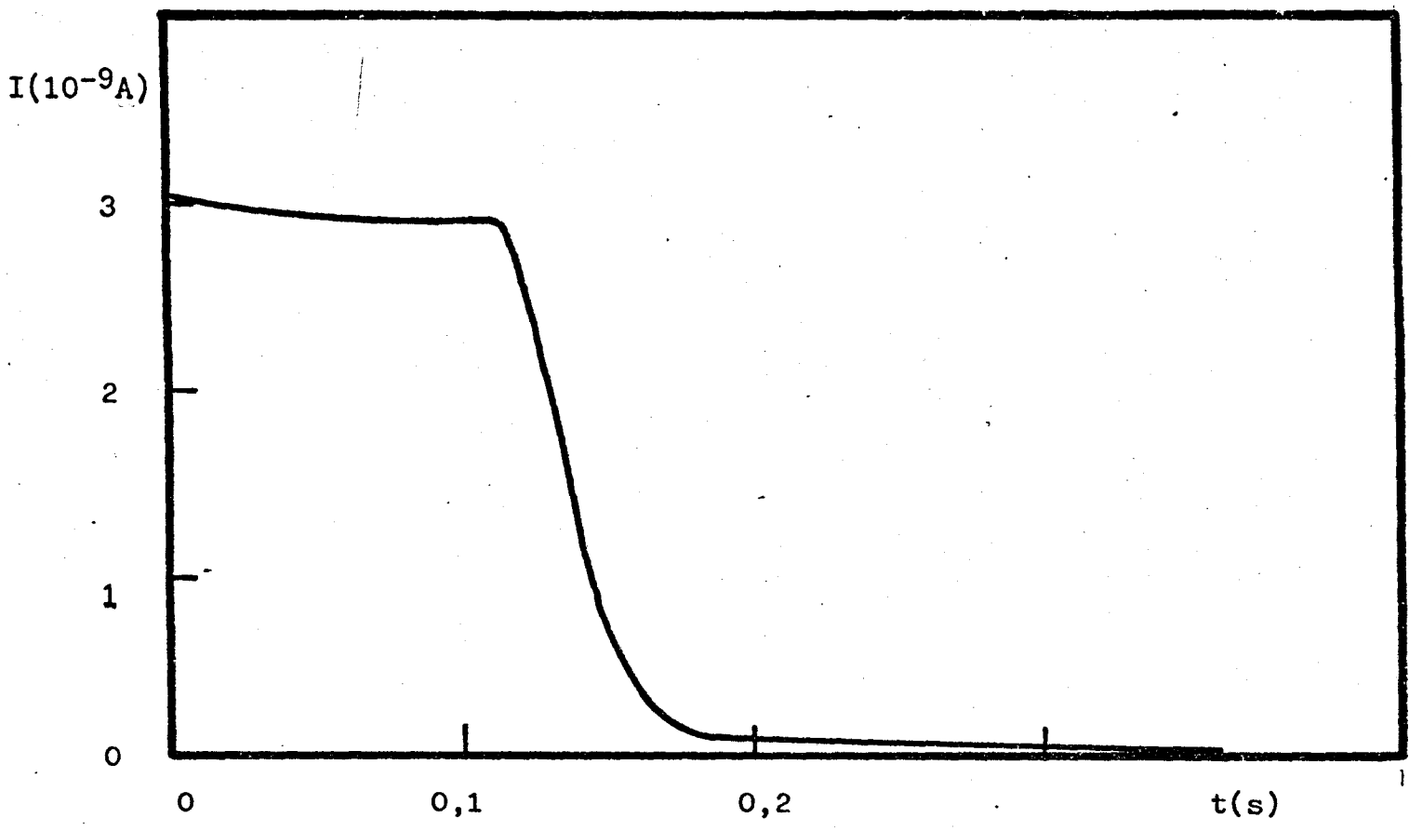


FIG 20 - Transiente de eletrons,filtro 0,5 (-1000V)

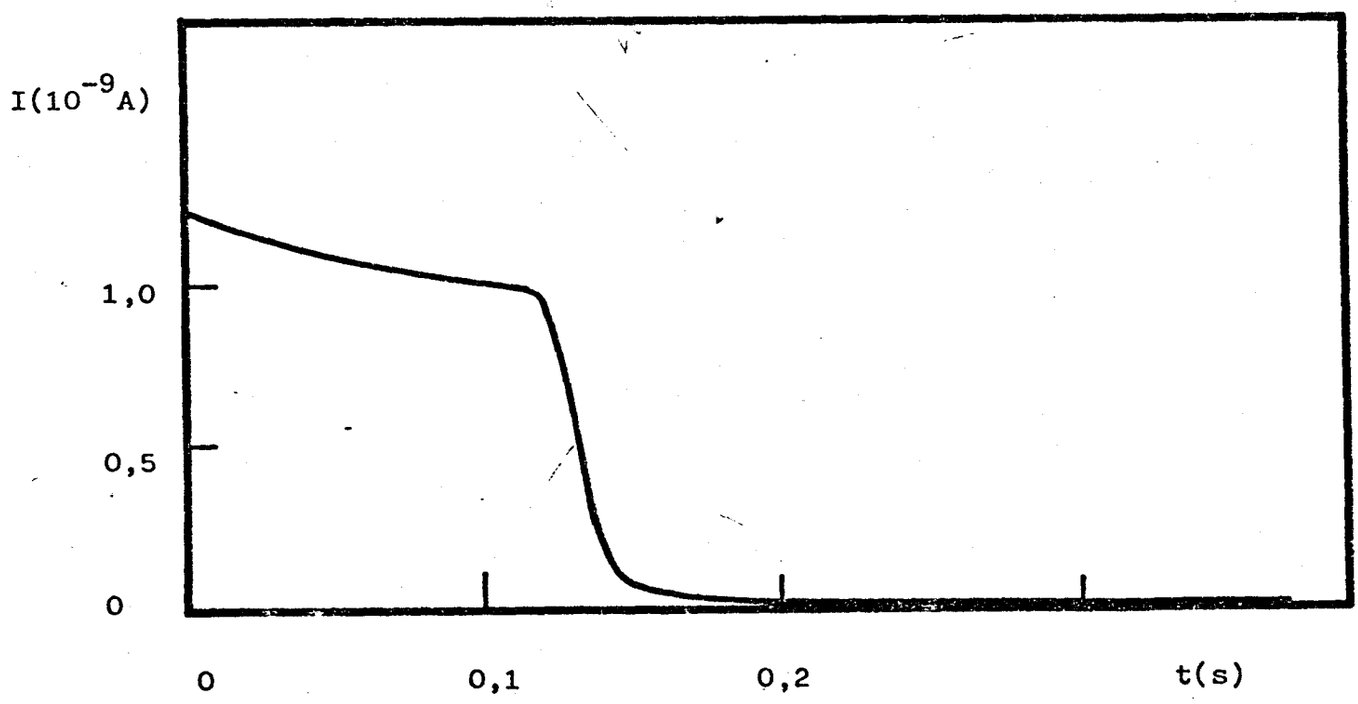


FIG 21 - Transiente de elétrons,filtro 1,0 (-1000V)

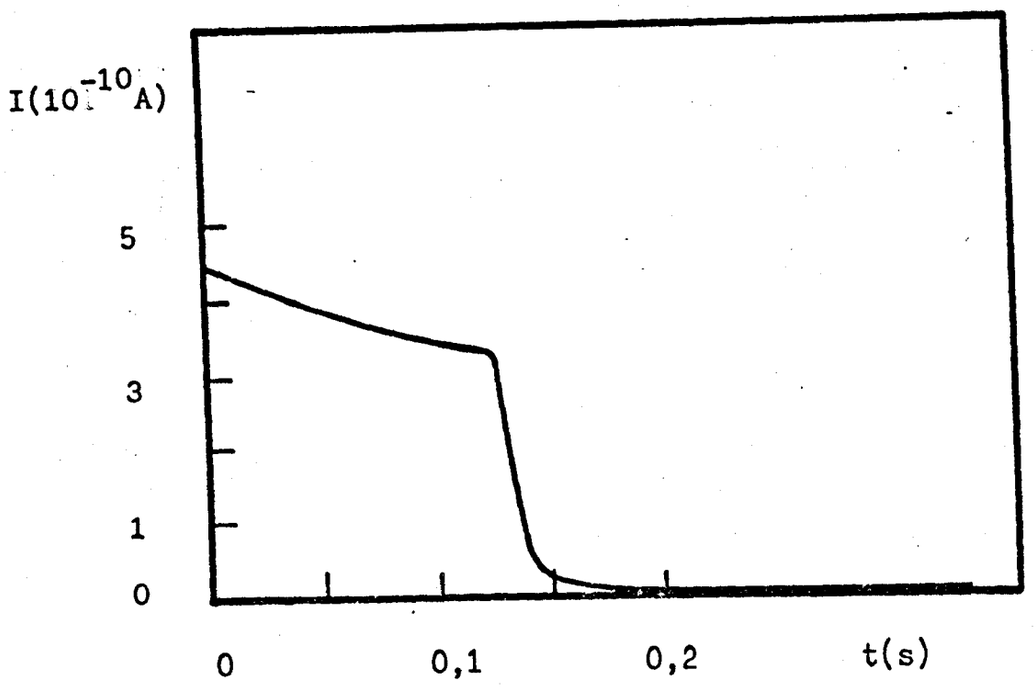


FIG 22 - Transiente de elétrons, filtro 1,5 (-1000V)

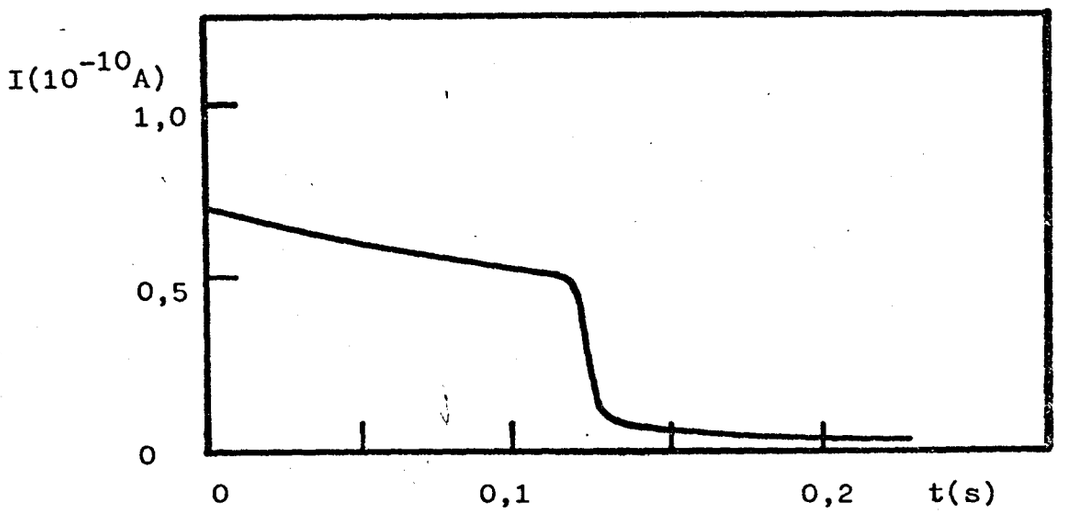


FIG 23 - Transiente de elétrons, filtro 2,0 (-1000V)

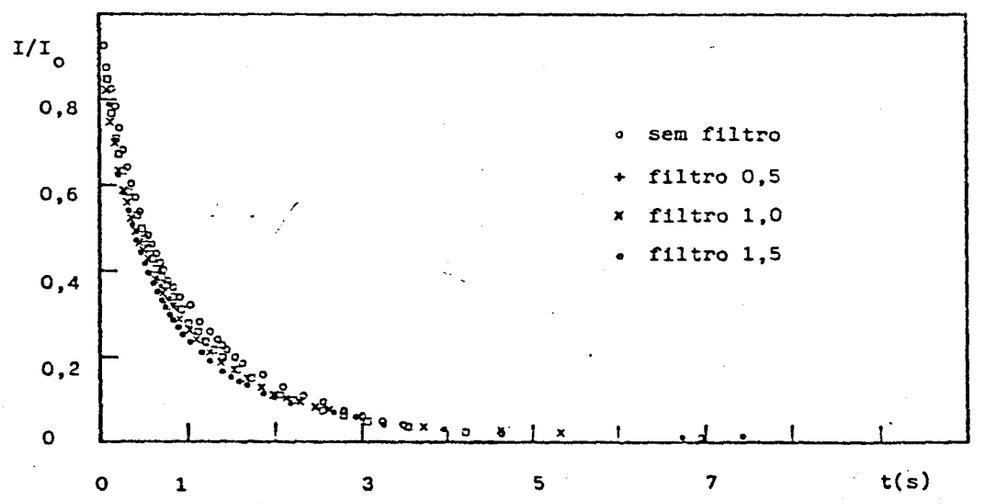


FIG 24 - Transientes obtidos com -50V, para diferentes intensidades de luz.

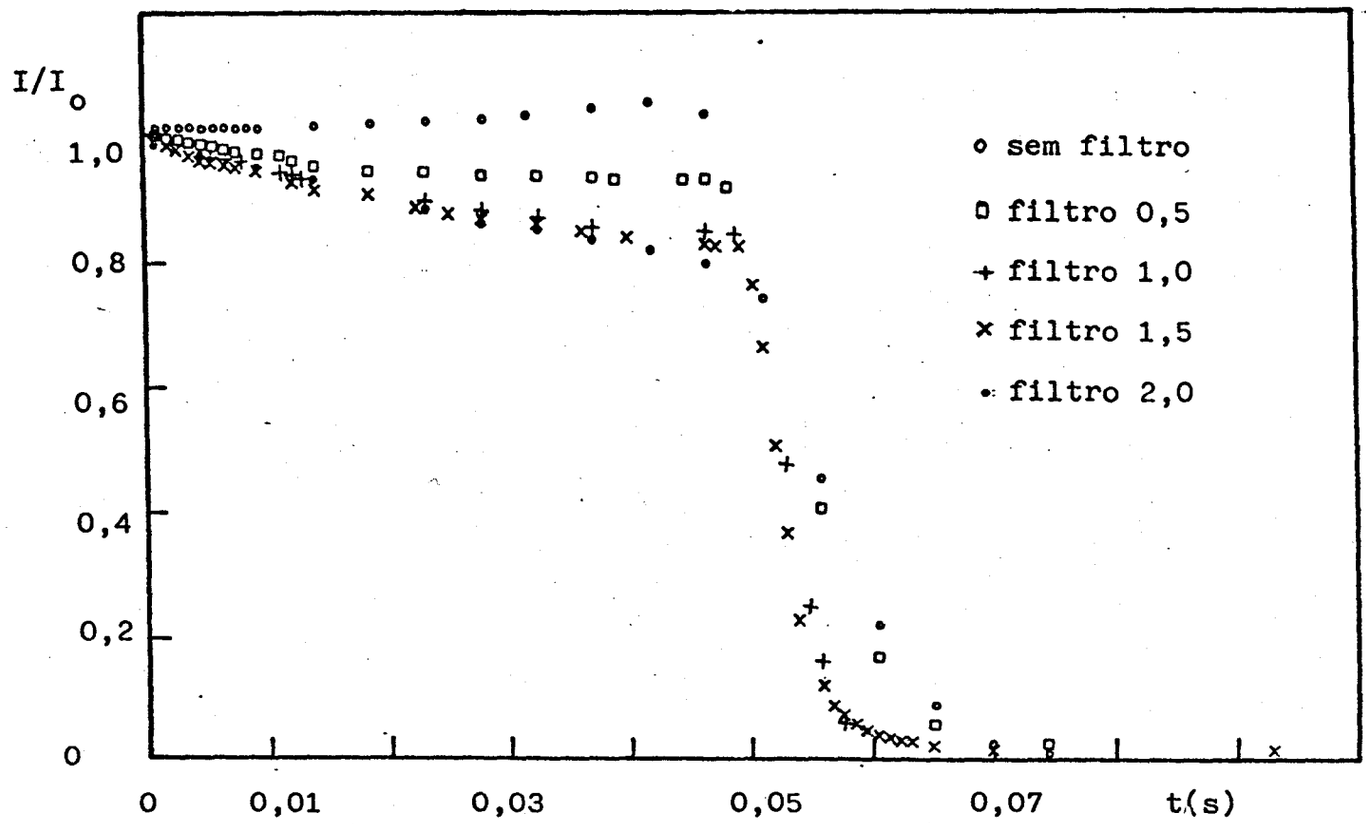


FIG 25 - Transientes obtidos com -2500 V ,para diferentes intensidades de luz (as curvas estão normalizadas e representadas por pontos ,para maior clareza).

Através desta série de medidas é possível ver claramente que à medida que aumentamos a intensidade da luz, aumenta a carga gerada e portanto aumentam os efeitos de carga espacial. Os efeitos de carga espacial são facilmente notados pela diminuição no tempo de chegada da frente de portadores e por uma tendência ascendente da corrente seguida de um longo decaimento que representa a chegada da parte traseira do pacote, que se abre devido à repulsão Coulombiana entre os portadores (seção 3.4.3). Se os efeitos de captura são desprezíveis ou pouco pronunciados, então podemos perceber claramente esta subida da corrente, como mostra a Fig. 25 . Nesta figura a tensão é alta, o tempo de trânsito pequeno e a subida da corrente é perceptível no caso de iluminação sem filtro. Na Fig. 24 , em que a tensão é muito pequena e o tempo de trânsito muito longo, a corrente não apresenta a subida carac-

terística no caso de iluminação mais forte, pois longos tempos de trânsito permitem que a grande maioria dos portadores seja capturada durante o percurso, diminuindo consideravelmente a carga livre em trânsito e consequentemente diminuindo os efeitos de carga espacial. Por este motivo nas curvas de tensões baixas o tempo de trânsito é imperceptível. Na Fig. 24 podemos ver ainda que à medida que aumentamos a intensidade da luz, diminui o decaimento da corrente. Portanto neste caso o efeito da carga espacial (que se manifesta por uma tendência ascendente da corrente) pode ser interpretado erroneamente como uma diminuição no tempo de captura.

Das figuras acima podemos concluir que é extremamente importante conhecer a relação entre a carga separada e a carga nos eletrodos para que possamos calcular seguramente grandezas como mobilidade e tempo de captura.

5.1.2. Efeito do filtro UV sobre as medidas

A luz da nanolâmpada utilizada possui um espectro (Fig. 2) de radiação com máxima intensidade em 3000 Å (ultra violeta), que corresponde à energia de 4,1 eV. De acordo com Spear e Adams [49] o coeficiente de absorção para este comprimento de onda é maior que $10^4 cm^{-1}$, e portanto a luz com comprimento de onda igual a 3000Å é absorvida em uma região menor que 10^{-4}cm, enquanto que a espessura da amostra é da ordem de 10^{-1} cm. Este fato nos garante que o pacote é gerado muito próximo à superfície da amostra. No entanto o espectro de radiação da lâmpada é relativamente largo e a meia largura se extende desde 2500 Å (5,0 eV) até 5000 Å(2,5 eV) no visível. A parte espectral que se extende pelo ultravioleta não nos preocupa pois, o coeficiente de absorção nesta região é maior que $10^4 cm^{-1}$, no entanto em 5000 Å, o coeficiente de absorção é aproximadamente igual a 1 cm^{-1}, o que significa que essa luz atravessa

quase uniformemente a amostra de 2,0 mm.

A nossa expectativa era de que a luz visível praticamente não contribuiria para a formação do pacote pois, de acordo com Spear e Adams[49] a eficiência quântica no visível, tanto para elétrons como para buracos é aproximadamente 10^3 vezes menor que no ultra violeta. Além deste fato, os autores mostram que a luz visível somente gera portadores junto à superfície, provavelmente devido à transição de elétrons da banda de valência para estados de superfície.

Para verificar o efeito da utilização do espectro completo de radiação da nanolâmpada, efetuamos uma série de medidas utilizando um filtro que permitia apenas a passagem de radiação ultravioleta, na faixa de 2600 Å a 3600 Å, onde o coeficiente de absorção é maior que $10^4 cm^{-1}$. Realizamos uma série de medidas para diferentes tensões utilizando este filtro e observamos que ele atenuava a luz em aproximadamente 90%. Efetuamos então pulsos com o espectro total da lâmpada e pulsos com o filtro de banda passante ultravioleta. Tomamos o cuidado de combinar filtros neutros (isto é, filtros com absorção constante em todo o espectro de radiação) de modo que tanto nas medidas com espectro amplo, como nas medidas com espectro reduzido, a corrente inicial fosse igual, e dentro da condição de sinal fraco. Deste modo pudemos verificar que os transientes eram idênticos em toda a sua extensão indicando, portanto, que a parte visível da radiação da nanolâmpada não tinha influência na geração do pacote de portadores.

5.1.3. Medidas da corrente inicial

Nas medidas realizadas com tensões positivas o início da curva ficava prejudicado pelo ruído causado pelo disparo do nano

pulsador. Nas medidas com tensões negativas este problema não aconteceu pois enquanto a duração do ruido é menor que 10^{-7}seg. , as medidas dos transientes de corrente são efetuadas em tempos de 10^{-2} a 1 seg. A resolução do equipamento de medida é da ordem de 10^{-5} seg. e portanto qualquer ruido de duração menor que 10^{-5}seg. não aparece no registro do sinal. Deste modo a corrente tem um valor bem definido no início da medida, e I(0) é determinado com precisão.

Observamos nas primeiras medidas com uma amostra recentemente polida, que na condição de sinal forte (sem filtros aparecia um pico em t = 0, com duração de aproximadamente 1ms. Este pico não era observado nas medidas com sinal fraco (filtro 1,5), mesmo examinando esta região da corrente com a melhor resolução do equipamento, que neste tipo de medida era de 10^{-5} seg . Confirmamos que este pico era devido exclusivamente à iluminação pois colocando um anteparo de papel entre a lâmpada e a amostra, o pico inicial desaparecia, restando apenas o ruido característico da medida (que é observável na menor escala de tempo), descartando portanto a hipótese improvável deste pico ser devido a ruídos induzidos pela descarga do nanopulsador.

Este pico no início da curva foi observado por Adams et. al. [10] no enxofre e atribuido ao movimento de volta dos buracos separados pela luz, em direção ao eletrodo iluminado. Gill et. al. [7] observaram-no no enxofre e Stret e Gill [79] em As_4S_4, atribuindo-o à injeção de buracos pelo eletrodo coletor. Verificaram também que este pico não aparecia em amostras armazenadas durante alguns meses.

Nossas medidas mostraram que é improvável a injeção de buracos através do eletrodo coletor por dois motivos:

1) Colocamos uma lâmina de teflon de 6 μm de espessura entre a

amostra e o eletrodo coletor impedindo qualquer injeção dos eletrodos para o interior da amostra.

2) Utilizamos um filtro de banda passante 2600 a 3600 Å, que impede a passagem de luz visível . A luz que atinge a amostra é fortemente absorvida na superfície, numa camada inferior a 1μm e portanto não é possível a geração de portadores no eletrodo oposto, ou mesmo no volume do material.

Com as duas precauções acima, reproduzimos os resultados obtidos anteriormente, o que descarta a possibilidade do pico inicial ser devido a buracos injetados no eletrodo coletor.

A afirmação de Adams et.al.[10] de que o pico inicial se deve à volta ao eletrodo de buracos gerados pela luz também é improvável pois se supomos uma região de penetração da luz da ordem de $d = 10^{-3}$cm, o que já é excessivo, então o tempo de volta dos buracos mais afastados será $t = d/\mu E$. Para uma mobilidade dos buracos $\mu \simeq 3$ cm^2/Vs. e um campo da ordem de 10.000 V/cm, temos que o tempo de volta é da ordem de 10^{-8}seg. Portanto a volta dos buracos não pode ser detectada pelo equipamento cuja resolução é da ordem de 10^{-5}seg.

Schein et.al.[80] observaram este pico inicial no Antraceno em medidas na condição de corrente perturbada por carga espacial e que sua altura depende da intensidade do pulso de luz, desaparecendo completamente para baixas intensidades de luz. Este fato permaneceu inexplicado para os autores. No nosso caso , também verificamos que na condição de sinal fraco, este pico desaparecia completamente.

Verificamos que após trabalhar com uma amostra por algumas semanas, as medidas realizadas na condição de sinal forte não apresentaram mais o pico inicial característico destas medidas. Ao mesmo tempo, as medidas realizadas na condição de sinal fraco, com estas amostras passaram a apresentar um arredontamen-

to em t = 0, como pode ser visto na Fig. 26.

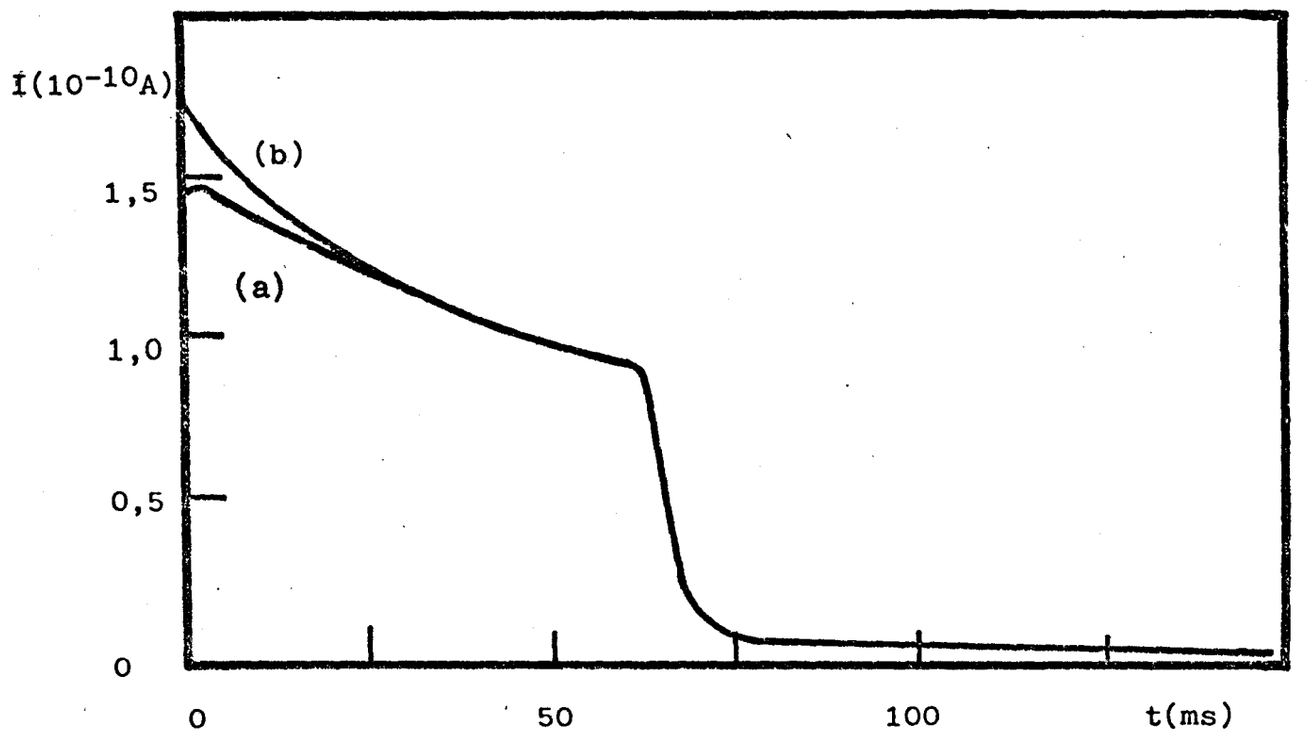


FIG 26 - Comparação entre medidas de uma amostra antes (a) e após polimento (b). (Curva b normalizada com a curva a, com $I_b(0)/I_a(0) \simeq 1,5$)

No intuito de melhor entender a causa do "envelhecimento" das amostras, certamente atribuível a mudanças na superfície da amostra com o uso desta, alguns ensaios foram realizados. A amostra após ter sido preparada, isto é, polida até a espessura desejada, foi montada no sistema e não foi retirada durante todo o tempo em que realizamos as medidas, até notarmos o envelhecimento. Isto descarta a possibilidade da superfície da amostra ter sido danificada por manuseio. Estes fatos levaram-nos supor que a superfície se alterou por absorção de moléculas de água, oxigênio ou outros tipos de moléculas, ou ainda por oxidação da superfície.

Na tentativa de retirar moléculas eventualmente agregadas à superfície, aumentamos a temperatura da amostra para 70°C e realizamos vácuo da ordem de 10^{-4}atm. no sistema durante 10 horas. Temperaturas mais altas, ou pressões mais altas que estes valores, permitem a evaporação da amostra.

Após este tempo a amostra foi levada de volta às condições normais e efetuadas as medidas. O tratamento não alterou a forma obtida na Fig. 26.a.

Wild e Hogarth [81] trabalhando com enxofre (em amostras com espessura da ordem de 0,1 mm) verificaram que a mobilidade varia com o passar das semanas sugerindo portanto um "envelhecimento" da amostra, que ocorre no volume , e não na superfície. No entanto em nossas medidas não detectamos alterações na mobilidade dos elétrons, com o passar do tempo.

Nosso próximo passo foi efetuarmos um polimento suave na superfície da amostra com benzeno e limpá-la com tetraclorето de carbono. O polimento foi tão fraco que não detectamos variação na espessura da amostra (precisão 0,005 mm em uma amostra de 2,200 mm).

A amostra foi montada no sistema e repetimos as medidas nas condições normais. A Fig. 26.b mostra uma medida com sinal fraco onde se pode perceber que o arredondamento inicial da corrente desapareceu. Esta curva reproduz aquelas obtidas inicialmente , quando a amostra foi montada no sistema pela primeira vez.

Observamos também que as medidas com sinal forte voltaram a apresentar o pico no início da curva.

Não direcionando nossa atenção à explicação deste comportamento, decidimos então trabalhar sempre na condição de amostra "nova" isto é recém polida.

5.1.4. Homogeneidade na espessura da amostra

Para determinar a mobilidade dos elétrons nas nossas amostras é importante trabalharmos na condição de sinal fraco pois assim obtém-se a mobilidade μ a partir da expressão (3.40), $T_o=L^2/\mu V$. É importante também assegurar-se se não existem variações na espessura da amostra que levariam a dispersões no tempo de trânsito.

Para verificar a homogeneidade na espessura da amostra utilizamos um anteparo com uma janela de área $5mm^2$, que permitia que se iluminasse aproximadamente 5% da superfície da amostra. Efetuamos uma série de medidas de tempo de trânsito na condição de sinal fraco (filtro 1,5), variando em cada medida a posição da janela . Deste modo era possível determinar o tempo de trânsito em muitos pontos da amostra. Caso existissem variações locais na espessura da amostra, elas seriam detectadas através de variações no tempo de trânsito.

Para melhorar a precisão das medidas, registramos a derivada de cada transiente, lembrando que o pico da derivada corresponde ao tempo de trânsito dos elétrons (Fig. 27)

Utilizamos o método para diversas amostras, algumas preparadas cuidadosamente no que diz respeito à regularidade da espessura e outras sem os mesmos cuidados. Verificamos que amostras nas quais não havia um perfeito paralelismo (isto é, amostras nas quais haviam variações da ordem de 3% na espessura medida em pontos diferentes) os sinais obtidos com a janela em diferentes pontos da superfície, apresentavam variações no tempo de trânsito e os decaimentos de correntes apresentavam uma queda mais acentuada do que numa medida realizada sem janela. Variamos as dimensões da janela e notamos que estes dois efeitos somente eram perceptíveis para janelas com áreas pequenas, menores que 5% da superfície da amostra.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

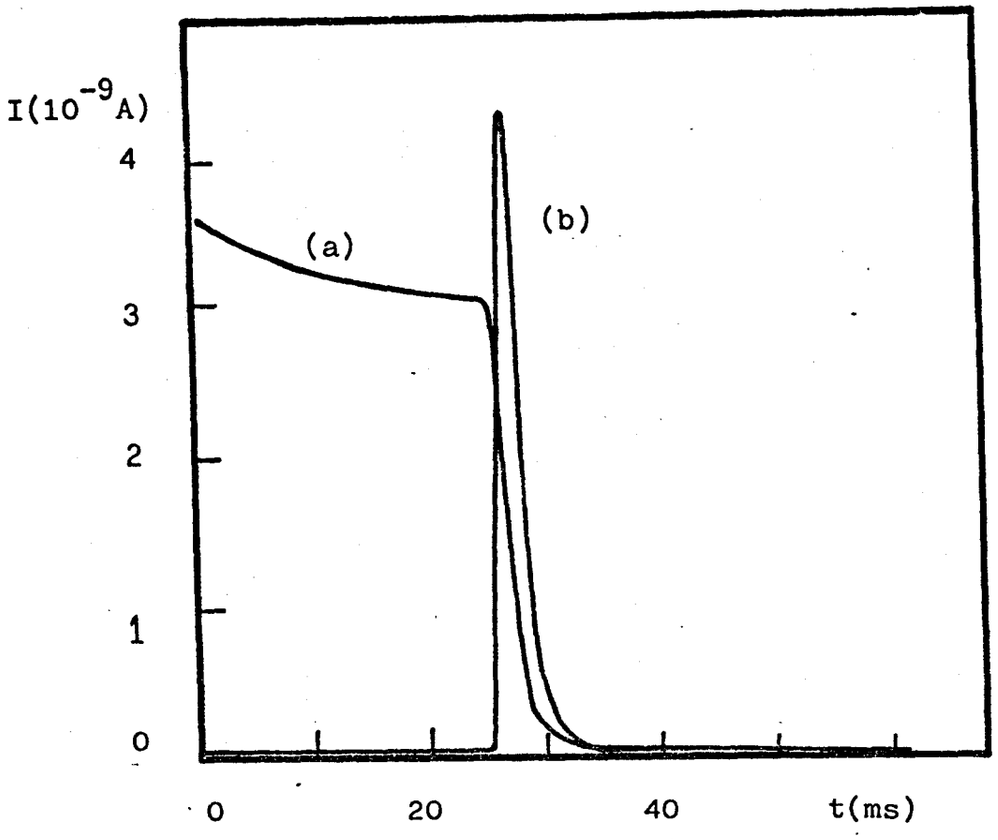


FIG 27 - Transiente de fotocorrente com uma janela no eletrodo frontal (a)normal e (b)derivada

Usando janelas com área maior que 10% da superfície da amostra os efeitos eram imperceptíveis.

A variação do tempo de trânsito (T_o=d/μE) em função da posição da janela é facilmente explicável, pois elétrons gerados em diferentes pontos da amostra, percorrerão, devido ao não paralelismo das faces, diferentes distâncias d até serem coletados na superfície oposta. No entanto não conseguimos encontrar uma explicação para o fato do decaimento de corrente ser mais acentuado nas medidas com janelas pequenas.

Quando utilizamos amostras perfeitamente paralelas, as medidas de tempo de trânsito efetuadas em diferentes pontos da amostra apresentaram sempre o mesmo resultado. As curvas de tran-

sientes de corrente obtidas com janela e sem janela foram normalizadas com a corrente inicial, e se mostraram coincidentes, indicando portanto um perfeito paralelismo das faces da amostra. As irregularidades das superfícies foram verificadas com um comparador com precisão de 0,001 mm e notamos que irregularidades da ordem de 0,2% no valor da espessura podiam ser perfeitamente aceitas sem ser experimentalmente detectadas nos transientes com e sem janela.

Pelos motivos acima, utilizamos em todo o trabalho apenas amostras que foram colocadas dentro daqueles padrões de paralelismo.

5.2. Dependência da Corrente Inicial com a Tensão

Na seção 5.1.1 apresentamos várias curvas de uma série de transientes obtidos para uma série de tensões (-60V a -2500V) para diferentes intensidades de luz. Para cada curva obtida, anotamos o valor inicial da corrente I(0) e construimos gráficos em escala log-log de I(0) em função da tensão aplicada, para as diferentes intensidades de luz, no intuito de analisar as condições de carga espacial (seção 3.4.4). Nas medidas de transiente de corrente obtidas na condição de sinal forte, sem filtro, observamos que existe um pico de corrente em t = 0 (seção 5.1.3). Nestes casos para obtermos o valor de I(0), desprezamos o pico inicial de corrente e extrapolamos o traço de corrente até t=0. Em toda a série de medidas a duração do pico inicial de corrente é pequena comparada com a escala de tempo da medida, de tal modo que nos transientes obtidos com tensões baixas, inferiores a -1000V, o pico inicial se torna praticamente imperceptível e I(0) é medido diretamente.

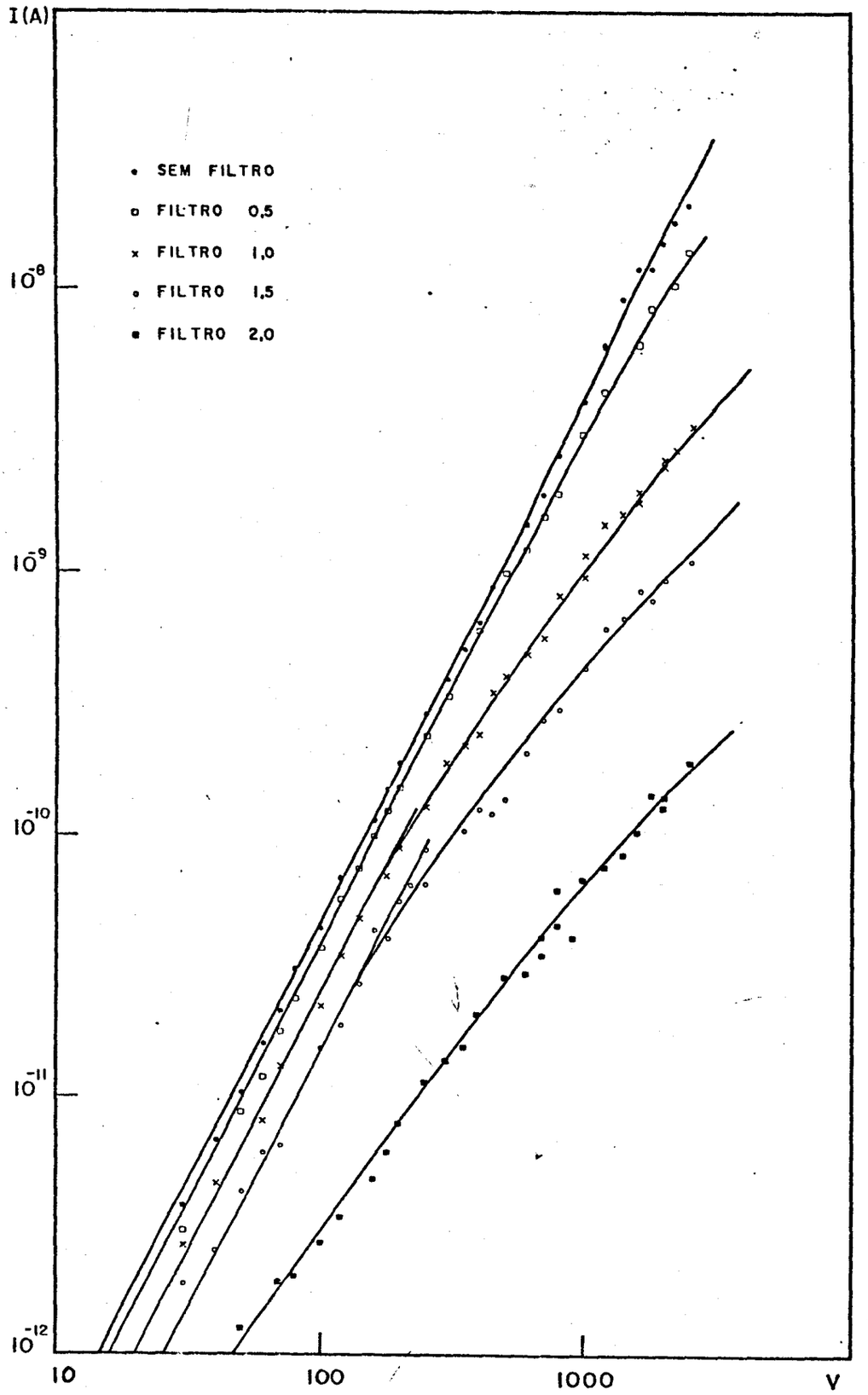


FIG 28 - Ln I(0) x Ln V para diferentes intensidades de luz

Na Fig. 28 apresentamos as curvas $\ell nI(0) x \ell nV$ para diferentes intensidade de luz.

Observa-se na figura que a dependência da corrente inicial com a tensão aplicada é do tipo $I(0) \alpha V^n$, com $1 < n < 2$. De acordo com a eq. 3.72, a dependência quadrática da corrente inicial indica um regime de corrente limitada por carga espacial, enquanto que uma dependência linear indica um regime de corrente livre de carga espacial, enquanto que casos intermediários caracterizam o regime de corrente perturbada por carga espacial. Na figura 28 observa-se que nos casos de iluminação com filtro 1,5 e filtro 2,0, para tensões altas, a dependência da corrente é linear com a tensão, indicando portanto que naquelas condições o regime de corrente é livre de carga espacial. Nos outros casos a dependência da corrente com V indica a condição de corrente perturbada por carga espacial. Portanto ao trabalharmos com uma determinada teoria recorremos ao gráfico $\ell nI(0) x \ell nV$ para determinarmos o modo de injeção de corrente (SCF, SCP ou SCLC).

5.3. Determinação da mobilidade dos elétrons

No intuito de determinarmos a mobilidade dos elétrons nas nossas amostras, trabalhamos no modo de sinal fraco e assim obtivemos o valor de μ a partir da eq. (3.40) ($T_o = L^2/\mu V$). Utilizando uma série de transientes obtidos com filtro 2,0, para uma amostra de espessura L = 2,200 mm, medimos o tempo de trânsito para tensões dentro da região de sinal fraco (seção 5.3) e construimos o gráfico T_o x 1/V (Fig. 29). Deste gráfico confirmamos a dependência de T_o com o inverso da tensão aplicada. É importante verificar que em toda a faixa de tensões medidas a mobilidade permanece constante e o seu valor é dado por:

$\mu = (3,63 \pm 0,05) x 10^{-4} cm^2/Vs$. , à temperatura de 29^oC.

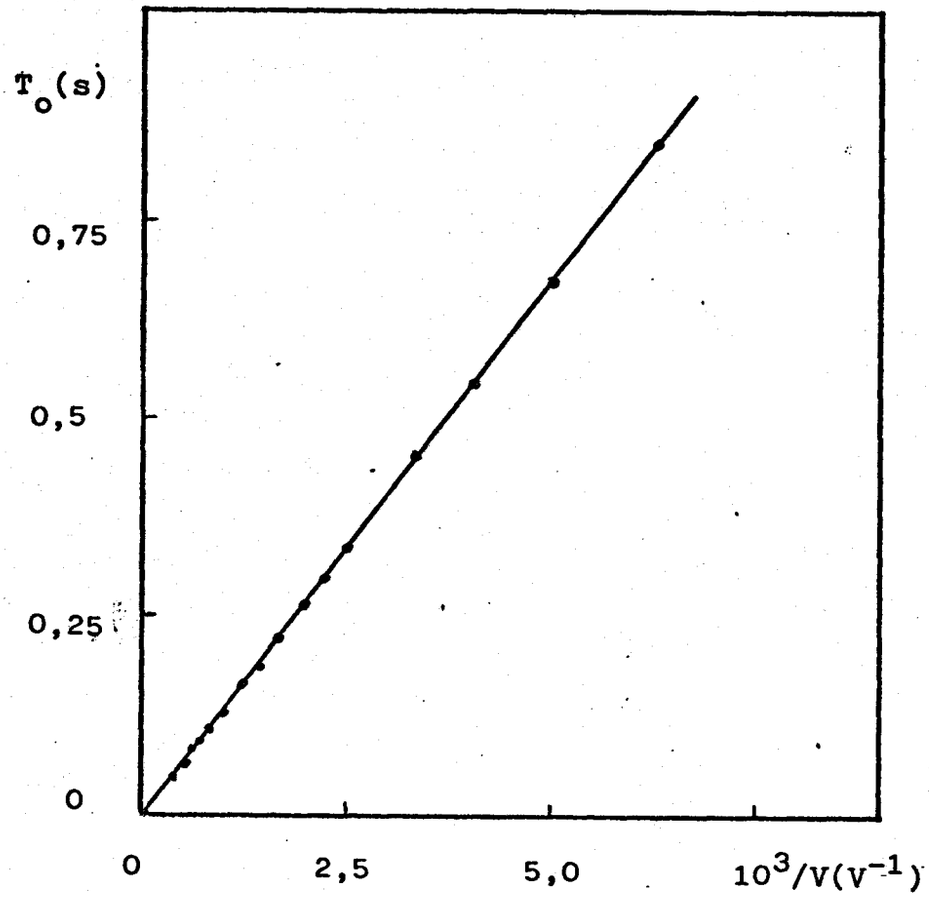


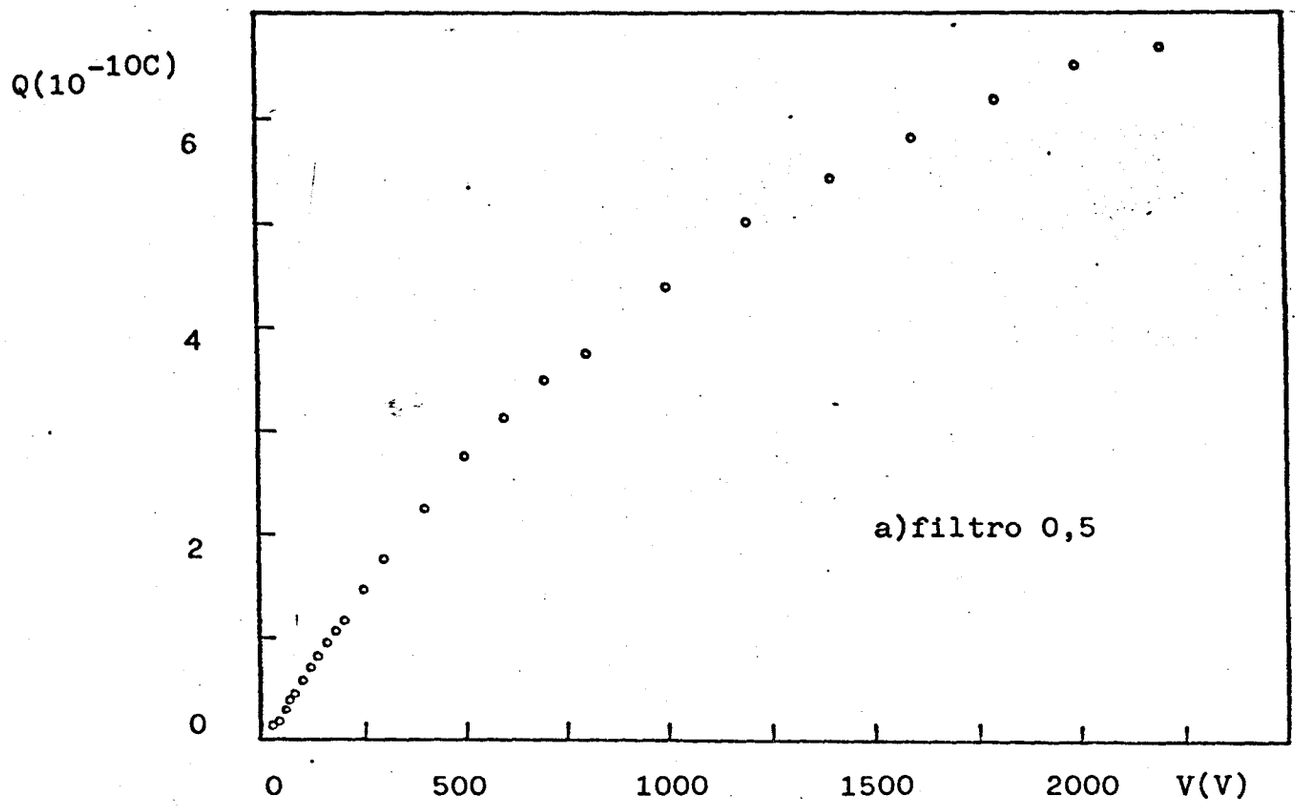
FIG 29 - Tempo de trânsito dos elétrons em função da tensão (T=29° C)

Repetimos o procedimento para uma série de amostras diferentes e encontramos neste caso que à temperatura de 29°C a mobilidade dos elétrons para 10 amostras era:

$$\mu = (3,6 \pm 0,2) \times 10^{-4} cm^2/Vs$$

Atribuimos o erro médio de $0,2 \times 10^{-4} cm^2/Vs$ observado no valor da mobilidade à imprecisão na medida do tempo de trânsito , que varia de 1% nas medidas de tempos de trânsitos longos, a 5% nas medidas de tempos de trânsito da ordem de alguns milisegundos.

Estes resultados obtidos para a mobilidade dos elétrons confirmam aqueles obtidos anteriormente[12] onde a mobilidade dos elétrons praticamente independe das amostras.



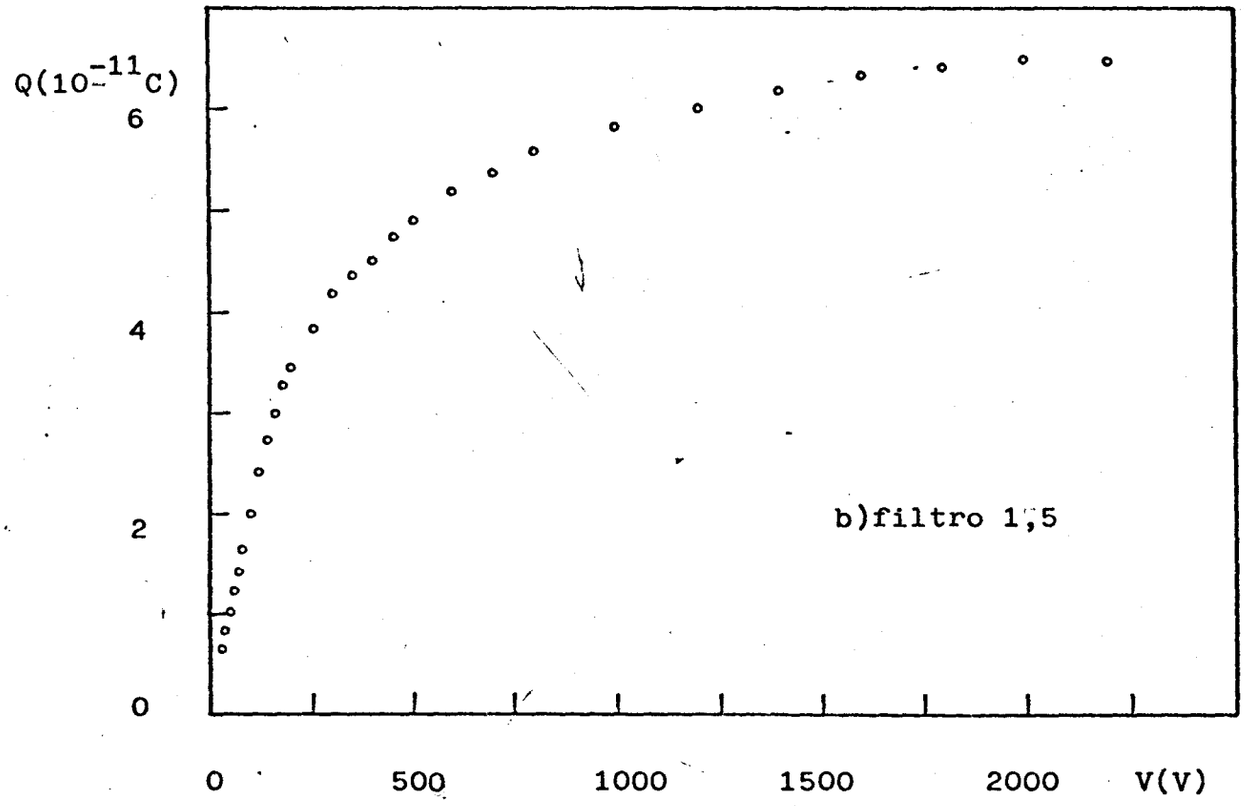


FIG 30 - Dependência da carga separada pela luz , com a tensão aplicada . a)filtro 0,5 b)filtro 1,5

5.4. Carga Separada em Função da Tensão

Conhecido o valor da mobilidade dos elétrons passamos a calcular o valor da carga separada pelo campo elétrico após um pulso de luz. Utilizamos as curvas de corrente inicial em função da tensão e a expressão (3.65)

$$I(0) = \frac{\mu Q_o V_o}{L^2} \left[1 - \frac{Q_o L}{2A\varepsilon\varepsilon_o V_o}\right], \qquad (3.65)$$

para obter as curvas de Q_o em função de V_o.

Note-se que a eq.(3.65) não depende dos parâmetros das armadilhas, que operam no volume da amostra.

Para confirmarmos os resultados, as medidas foram sempre repetidas e verificada a reprodutibilidade dos resultados, lembrando que sempre entre duas medidas, a amostra era iluminada em curto com luz branca. A partir dos valores médios de I(0) obtidos para cada tensão calculamos a carga inicial Q_o .

Os valores obtidos para Q_o foram lançados em gráfico em função da tensão aplicada para diferentes intensidades de iluminação, figura 30 .

Desta figura podemos verificar que para intensidades baixas de iluminação, ocorre uma saturação na carga separada, a partir de uma certa voltagem e isto se deve ao fato que a quantidade de portadores gerados é baixa e à medida que aumentamos o campo elétrico, chegamos a uma situação onde não existem mais cargas disponíveis para serem separadas. Por outro lado, para intensidades maiores (filtro 0,5 e sem filtro) a carga separada não apresenta uma saturação dentro da faixa de tensões medidas, pois quando aumentamos a tensão dentro desta faixa, sempre existem mais pares elétron-buraco para serem separados. Infelizmentem devido à

dificuldade em realizar medidas com tensões mais altas, não foi possível determinar o valor de saturação da carga separada. Posteriormente, no capítulo VII mostraremos que o cálculo da carga injetada requer algumas modificações, o que no entanto, não invalida os resultados aqui apresentados.

5.5. Análise Gráfica dos Resultados

Na seção 5.1.1. realizamos uma série de medidas de transientes de corrente para uma ampla faixa de tensões e vários níveis de intensidade de luz. Nosso interesse atual é comparar os diversos comportamentos dos decaimentos de corrente obtidos, em função do tempo. Iniciaremos então com gráficos da corrente em função do tempo, em escalas mono-log. Os modelos mais simples são aqueles propostos por Blakney e Grunwald [56] e que se aplicam ao transporte de portadores sob a condição de sinal fraco fornecendo soluções do tipo de uma ou duas exponenciais (seção 3.4.2.). Escolhemos então todas as curvas que se enquadravam na condição de sinal fraco ($Q_o < 0{,}1\ CV_o$) e construimos os gráficos $\ell nI(t)$ x t para tempos menores que o tempo de trânsito, para uma série de transientes com as seguintes condições: Temperatura 29^oc. área da amostra $A = 1{,}1\ cm^2$, espessura $L = 2{,}200$ mm e filtro 1,5.

Os resultados são vistos na Fig. 31 , onde podemos observar o seguinte comportamento: todas as curvas se decompõem em duas retas na escala mono-log. A primeira reta possui inclinação que depende do campo elétrico e a segunda tem inclinação praticamente constante.

O fato da primeira parte do decaimento se mostrar dependente do campo elétrico contrariou as nossas expectativas baseadas nas teorias apresentadas no capítulo III, que têm os parâmetros como essencialmente constantes a cada temperatura.

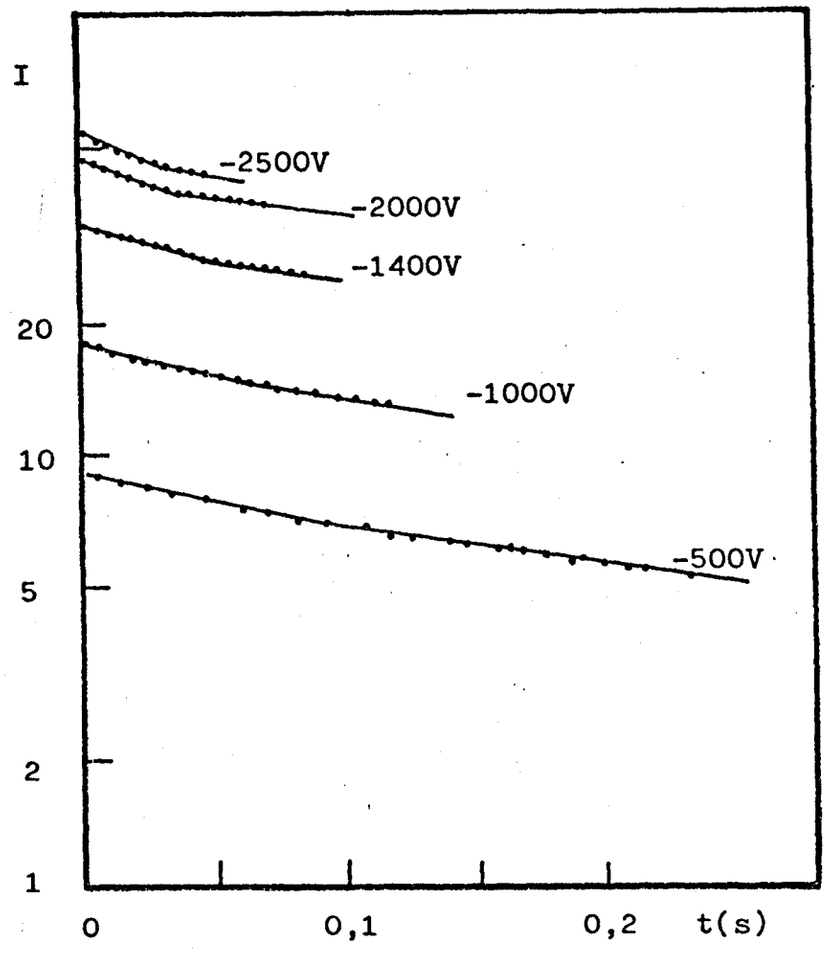


FIG 31 - Ln I x t para diversas tensões negativas (T=29° C) -escala de corrente em unidade arbitrária.

Novas medidas foram então realizadas buscando-se maior resolução no início do processo. Escolhemos uma escala de tempo fixa do gravador de transiente, de modo a registrar apenas a região da curva até aproximadamente o tempo de trânsito das curvas de tensão mais alta. Deste modo, nesta escala de tempo, as curvas para tensões mais baixas (e consequentemente tempos de trânsito maiores) tinham registrada, apenas a parte inicial do transiente. Todas as medidas na série de -60V a -2500V foram feitas nesta escala do aparelho. Construimos um gráfico para diferentes tensões com a corrente normalizada I/I(0) em função de t (fig, 32), o que é fácil de realizar-se, devido à ausência de pico inicial, mencionado na seção 5.1.3. A fim de distinguir os diferentes transientes, apresentamos ao invés das curvas contí-

nuas, curvas representadas por diferentes símbolos.

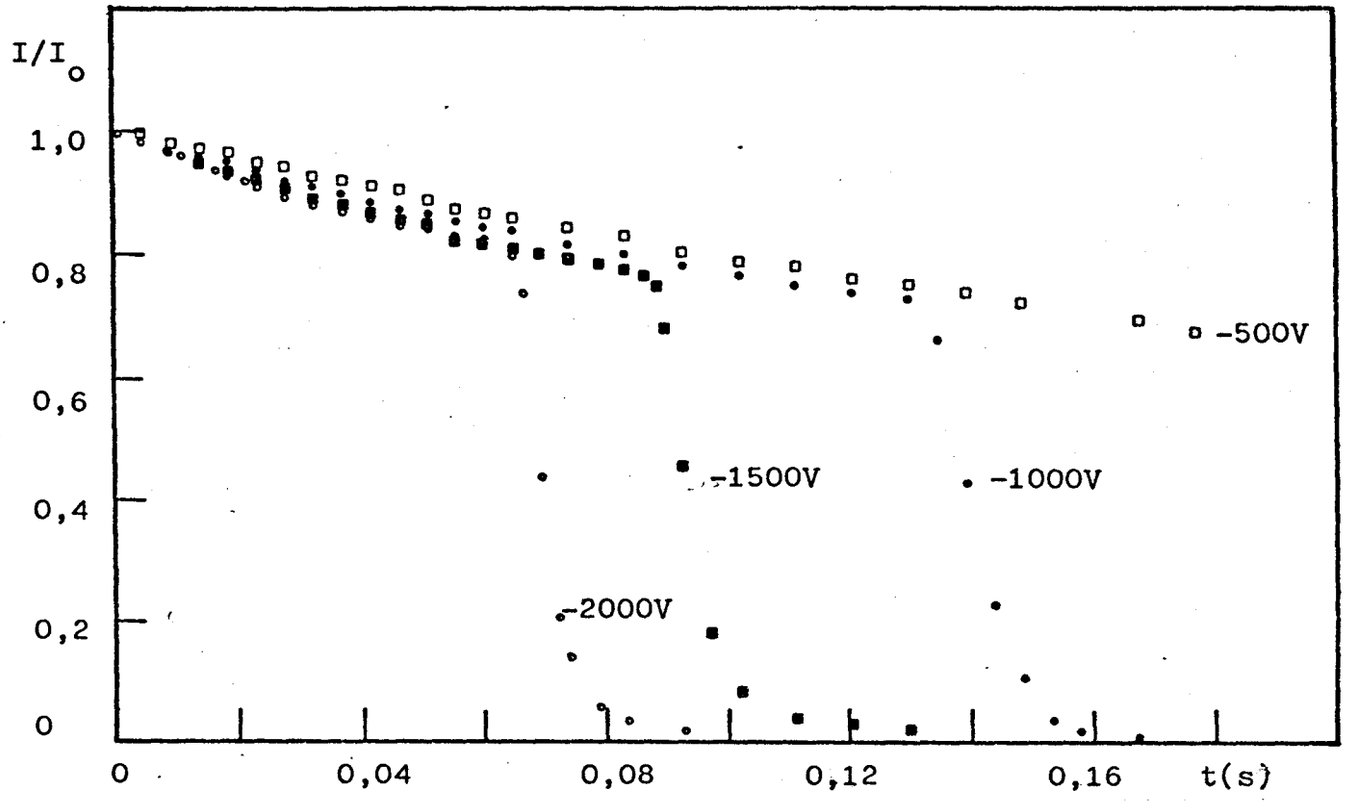


FIG 32 - Transientes de fotocorrente para diferentes tensões normalizadas com a corrente inicial (T=29° C)

Da Fig. 32 pode-se ver que quanto maior a tensão, mais acentuada é a queda da corrente, indicando aparentemente um processo de captura mais acentuado à medida que se aumenta a tensão. Lançamos as mesmas curvas em escala mono-log (Fig. 33), onde podemos ver que a parte inicial da corrente é caracterizada por uma constante de decaimento que depende do campo elétrico, e que confirma os resultados anteriormente obtidos (Fig. 31). No capítulo VI faremos a análise destes resultados utilizando um programa de ajuste por mínimos quadrados que nos fornecerá os parâmetros de decaimento com uma boa precisão.

Finalmente, no intuito de verificar se os transientes de corrente apresentavam o comportamento dispersivo (segundo a suges

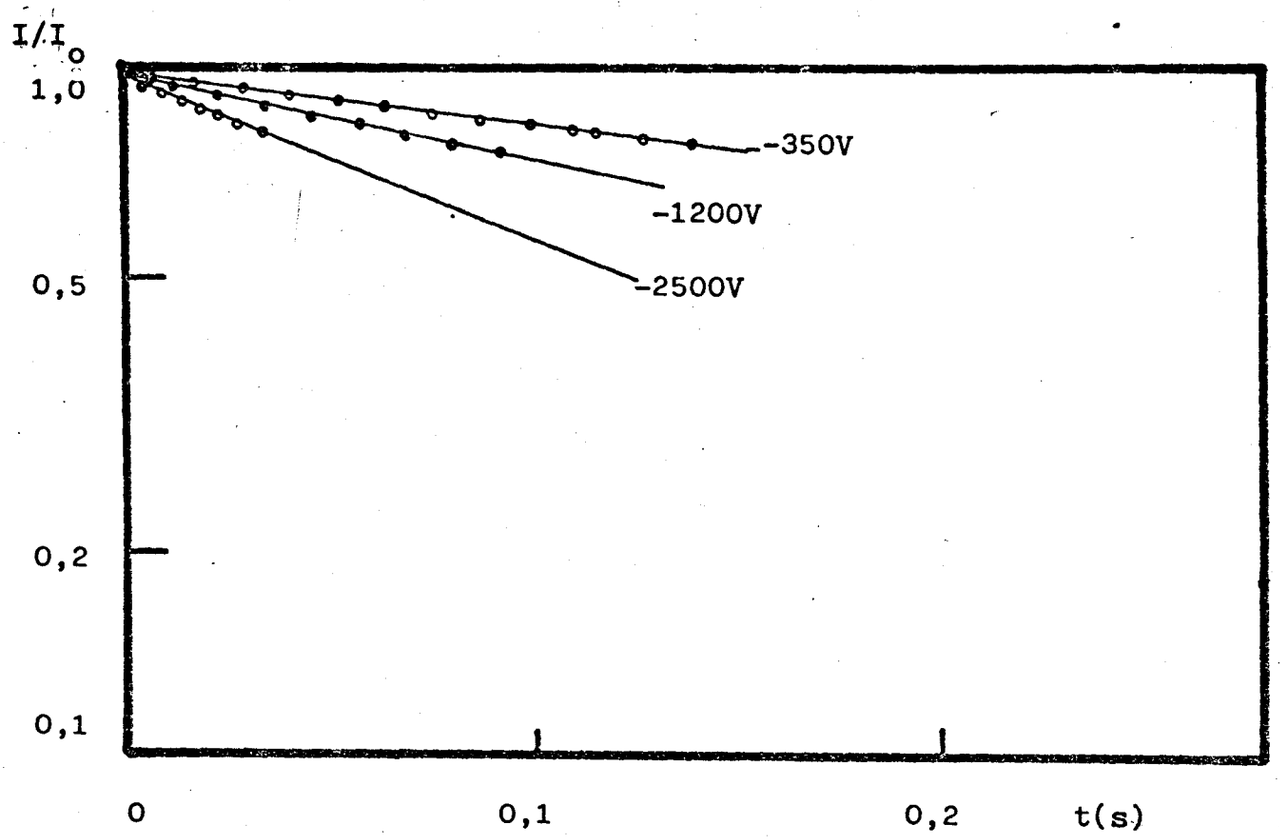


FIG 33b- Ln I x t para diferentes tensões negativas (parte inicial apenas)

tão de Webb et.al.[64] comentada na seção 3.4.4), construimos um gráfico em escala log-log da corrente normalizada $I/I(T_r)$ em função do tempo normalizado t/T_r.

De acordo com a teoria de transporte dispersivo todas as curvas deveriam colapsar numa curva universal, com as inclinações antes e depois do tempo de trânsito T_r dadas pela eq. (3.77). A fig.34 mostra claramente que nossos transientes não apresentam o comportamento dispersivo.

O fato dos decaimentos de corrente dependerem do campo aplicado nos intrigou e em busca de maiores subsídios para analisar o problema, passamos a estudar a dependência dos transientes com a espessura e com a temperatura.

5.6. Transientes Para Diferentes Espessuras

Nosso interesse agora é examinar a dependência dos tran-

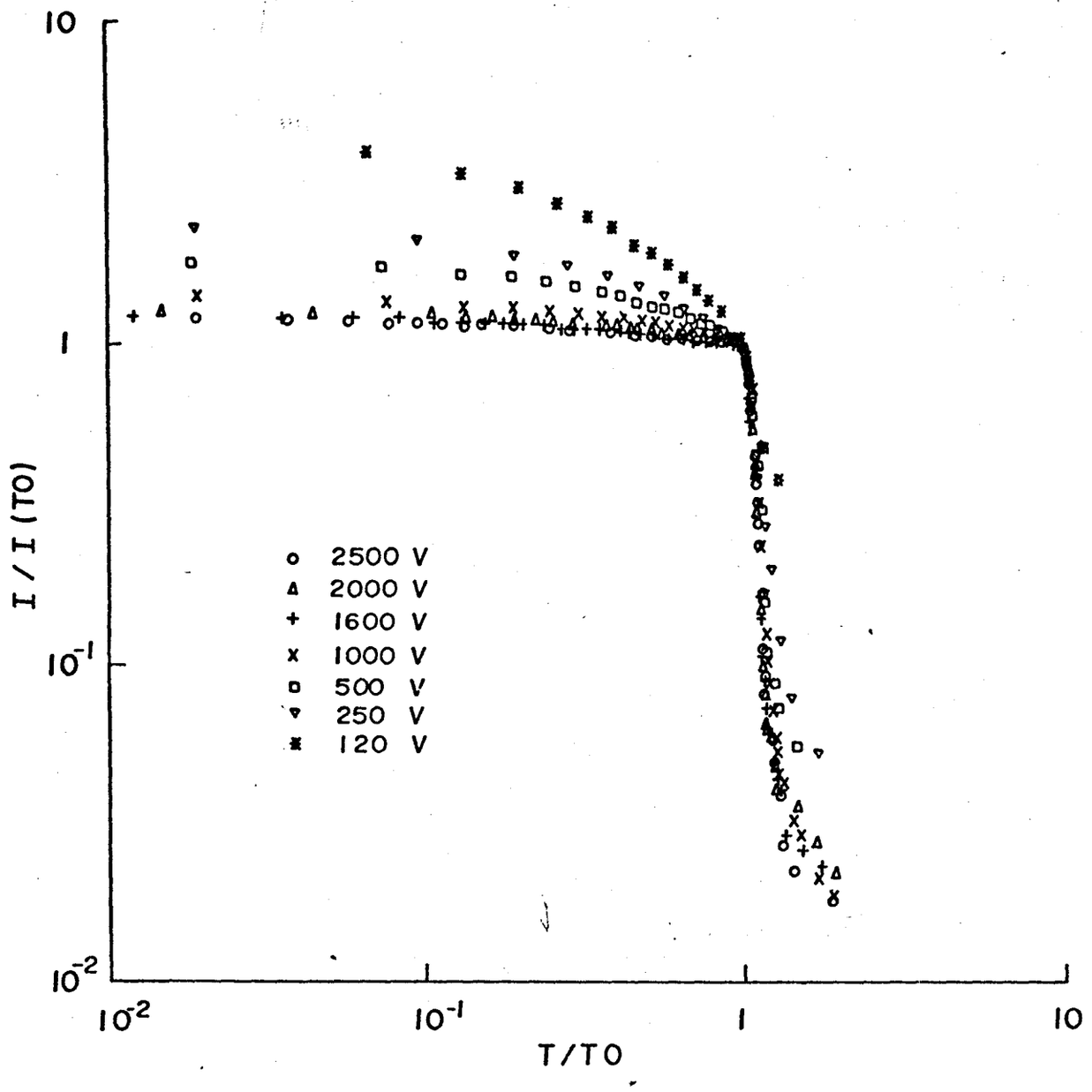


FIG 34 - Transientes normalizados com a corrente inicial e com o tempo de trânsito (T=29° C)

sientes de tensão em função da espessura de amostra e para tanto escolhemos algumas amostras grossas com espessura da ordem de 3mm que seriam seguidamente afinadas.

Inicialmente estudamos qual o efeito do lixamento e do polimento na forma de transiente de corrente. Escolhemos uma amostra com faces perfeitamente polidas, aplicamos um campo de 10 kV/cm e medimos o transiente. A seguir passamos uma face da amostra em uma lixa fina de modo a torná-la opaca. Medimos então um transiente nas mesmas condições que o anterior, com face opaca junto ao eletrodo iluminado. Posteriormente invertemos a posição da amostra colocando a face opaca em contato com o eletrodo coletor e repetimos o procedimento. Os três transientes normalizados para a respectiva corrente inicial foram idênticos, indicando que ao tornarmos uma das superfícies opaca não se altera a forma do transiente de corrente embora, na medida com a superfície opaca voltada para o eletrodo iluminado, a corrente tenha sido aproximadamente 50% menor que nos outros dois casos, provavelmente devido à diminuição por captura, do número de portadores separados. Por este motivo adotaremos o procedimento de lixar e polir sempre a mesma superfície e mantê-la junto ao eletrodo não iluminado.

Começamos as medidas registrando os transientes para diversas tensões com uma amostra de espessura L = 2,400 mm. Mantivemos a temperatura a 29°C e utilizamos a condição de sinal fraco. A condição de sinal fraco era verificada sempre medindo a relação Q_o/CV_o, que em todas estas medidas esteve abaixo de 0,1.

A amostra foi sendo afinada sucessivamente e para cada espessura media-se uma série de transientes. A menor espessura que conseguimos atingir foi a de L = 0,18 mm.

Medimos os tempos de trânsito T_o para todas as curvas e então construimos um gráfico T_o em função de L para campo constante. A figura 35 apresenta os pontos T_o x L para o campo $E = 10^4$ V/cm

O gráfico abaixo mostra a dependência linear de T_o com L de acordo com a expressão $T_o = L/\mu E$ e indica portanto que a mobilidade não depende da espessura da amostra.

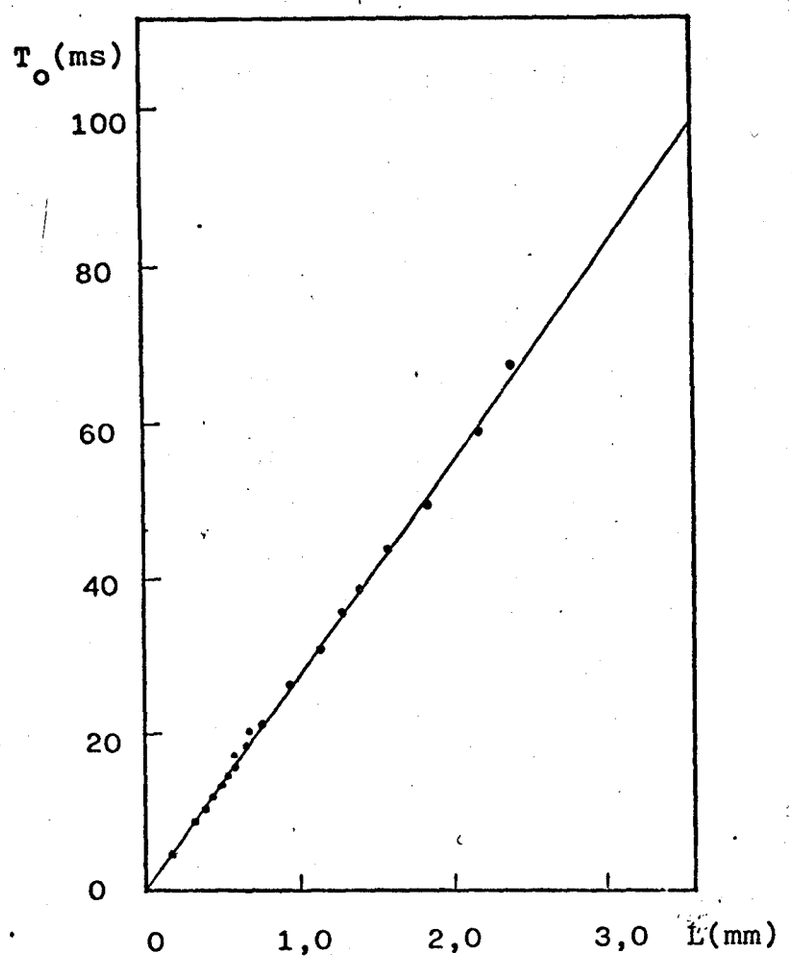


FIG 35 - Dependência do tempo de trânsito com a espessura da amostra. (E=10 KV/cm)

O fato da mobilidade obtida pela expressão 3.40 (T_o=L/μE) não depender da espessura, assim como não depende do campo elétrico, como foi visto na seção 5.3, reforça a observação da figura 34 , descartando totalmente a possibilidade de que ocorram os fenômenos dispersivos previstos por Scher e Montroll[65] ou os modelos de múltiplas capturas previstos por Noolandi[66] e por Schmidlin[57] que levam a uma dependência não linear de T_o com L e E , ou se analisamos a mobilidade, uma aparente dependência de μ com L e E.

Repetimos o procedimento para outras amostras e observamos que os resultados obtidos confirmaram a dependência linear de T_o com L e além disso ao lançarmos os valores de T_o x L para várias amostras e mesmo campo, todos os pontos cairam sobre uma re-

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

ta determinando uma mobilidade de:

$$\mu = (3,58 \pm 0,09) \times 10^{-4} \ cm^2/Vs$$

No intuito de verificar se o decaimento de corrente para um determinado campo elétrico dependia da espessura da amostra , construimos um gráfico I/I(0) x t para diferentes espessuras.

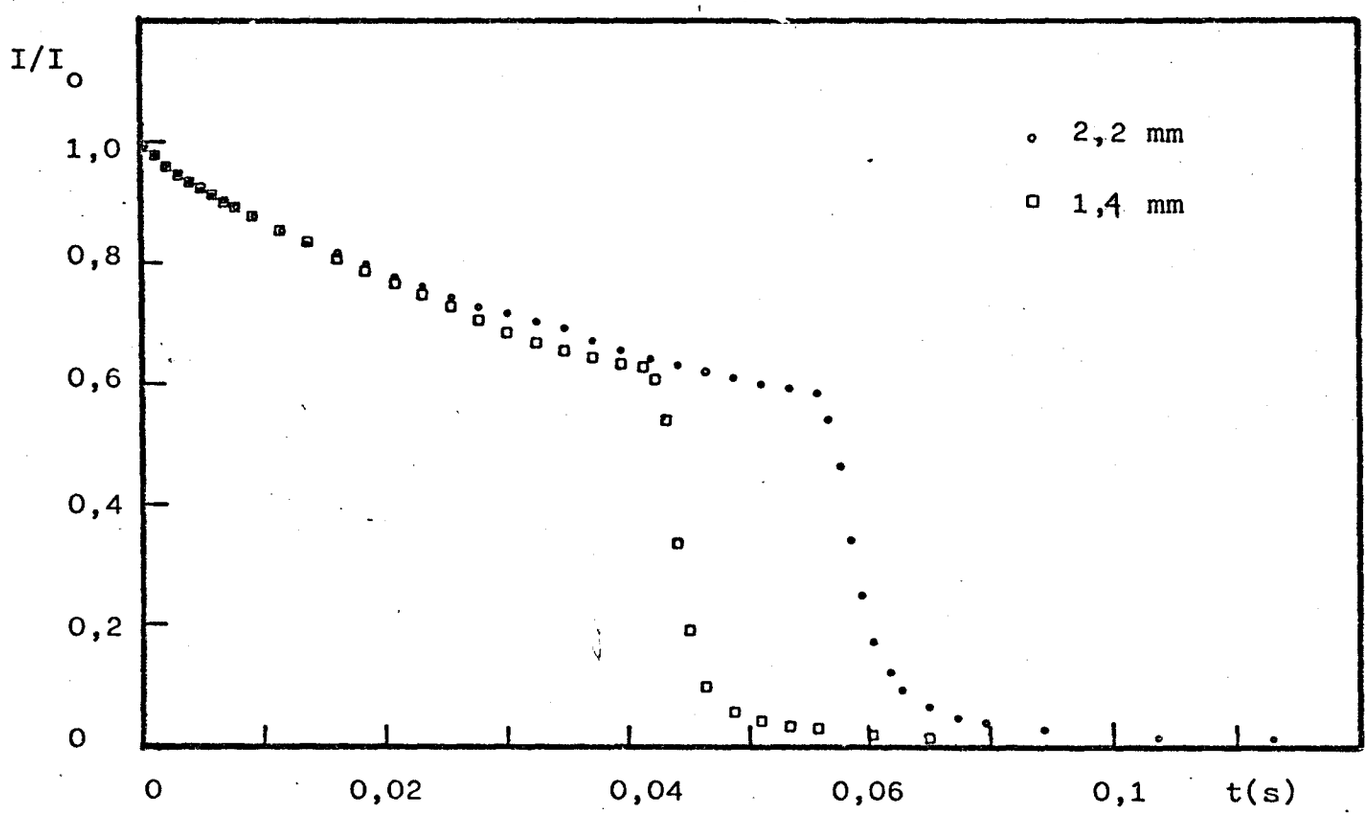


FIG. 36 - Transientes de fotocorrente para duas espessuras, normalizadas com a corrente inicial. (E=10 KV/cm)

Na Fig. 36 observamos uma série de transientes com campo E = 10 kV/cm para várias espessuras. Os resultados mostram que a corrente decai com uma constante diferente para cada espessura.

Para verificar se o processo de decaimento da corrente também depende da temperatura, efetuaremos medidas para diferentes temperaturas.

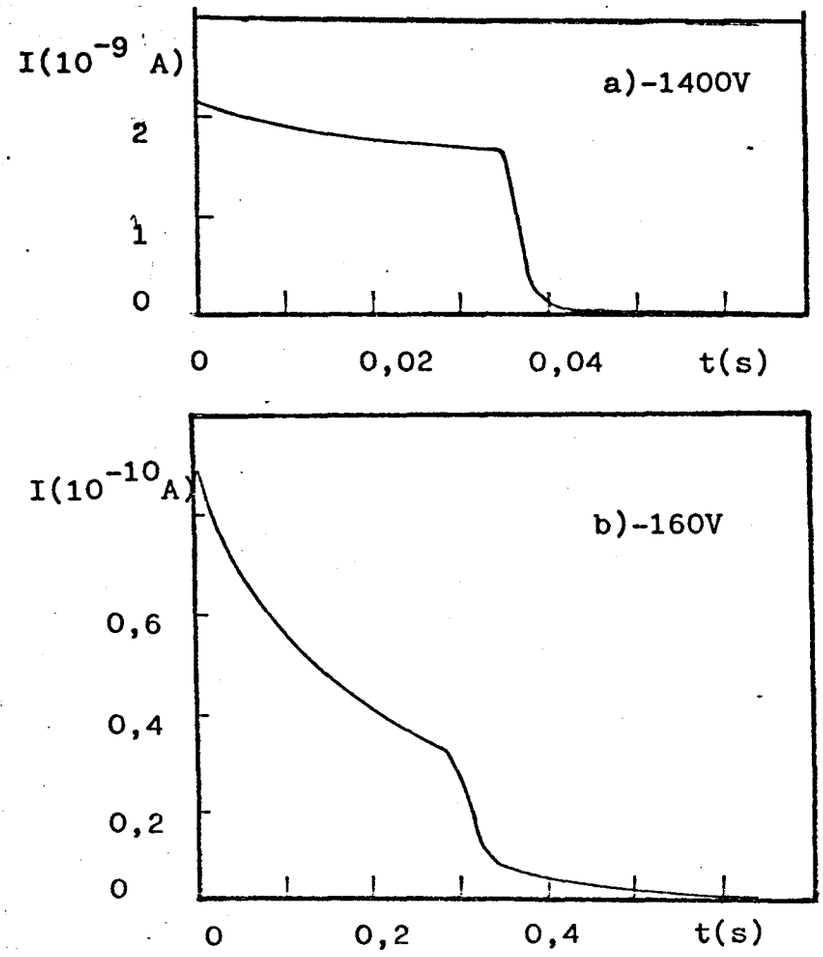


FIG 37 - Transientes para T = 8° C

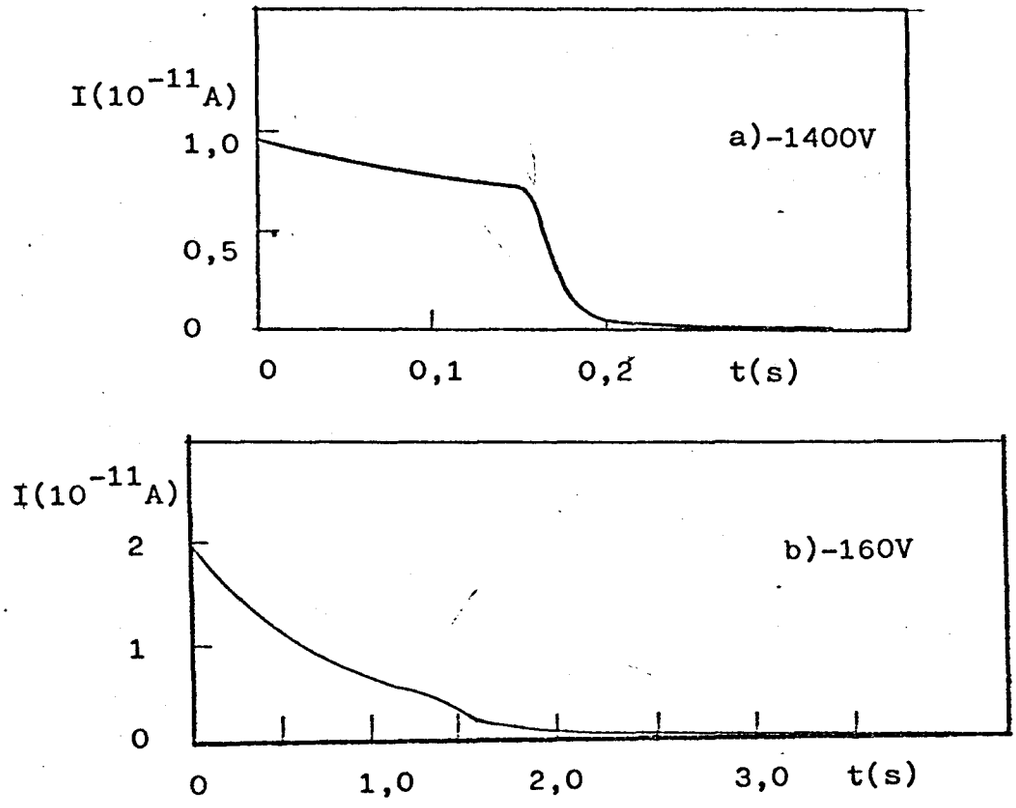


FIG 38 - Transientes para T = 78° C

5.7. Transientes Para Diferentes Temperaturas

Para estudar a dependência do decaimento de corrente em função da temperatura, realizamos medidas para uma ampla faixa de tensões (-50V a -2500V) para diferentes temperaturas. Trabalhamos na condição de sinal fraco, para simplificar posteriores análises teóricas. Foi utilizada uma amostra com área de 1 cm^2 e espessura L = 2,200 mm. As medidas foram efetuadas na faixa de 8,5 a 78°C pelos motivos já mencionados no estudo de transporte de buracos.

Na figura 37 mostraremos transientes obtidos à temperatura de 8,5°C e na fig. 38 , à temperatura de 78°C.

Os transientes para diferentes temperaturas podem ser melhor comparados construindo um gráfico I/I(0) x t para uma determinada tensão.

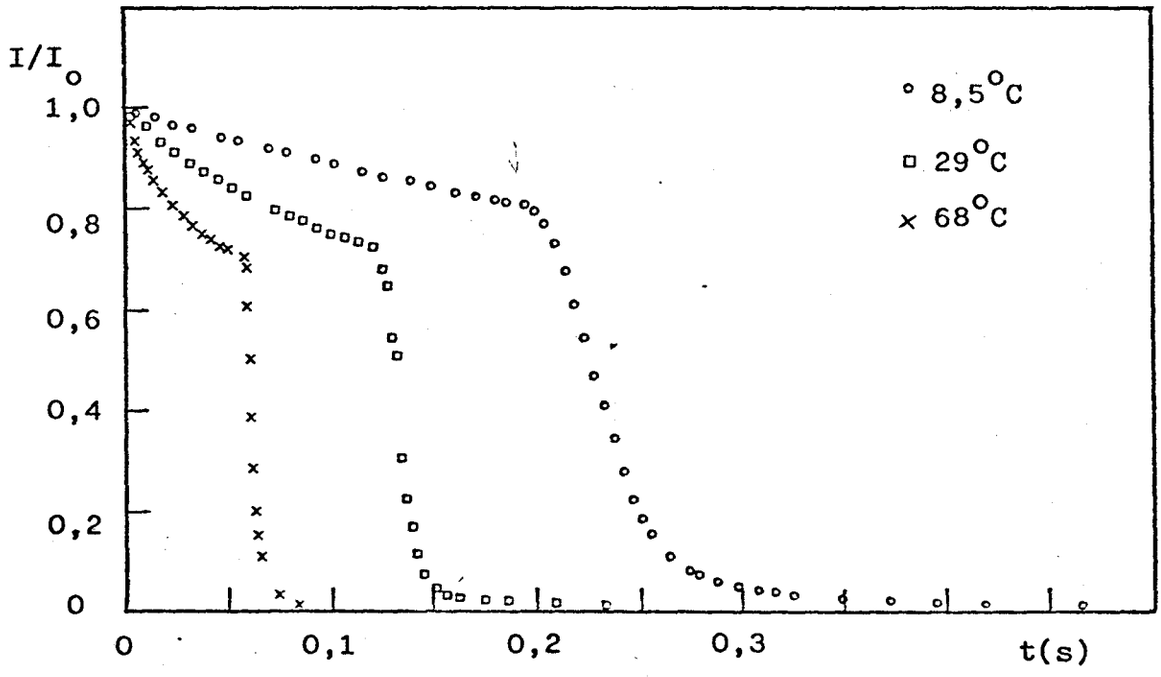
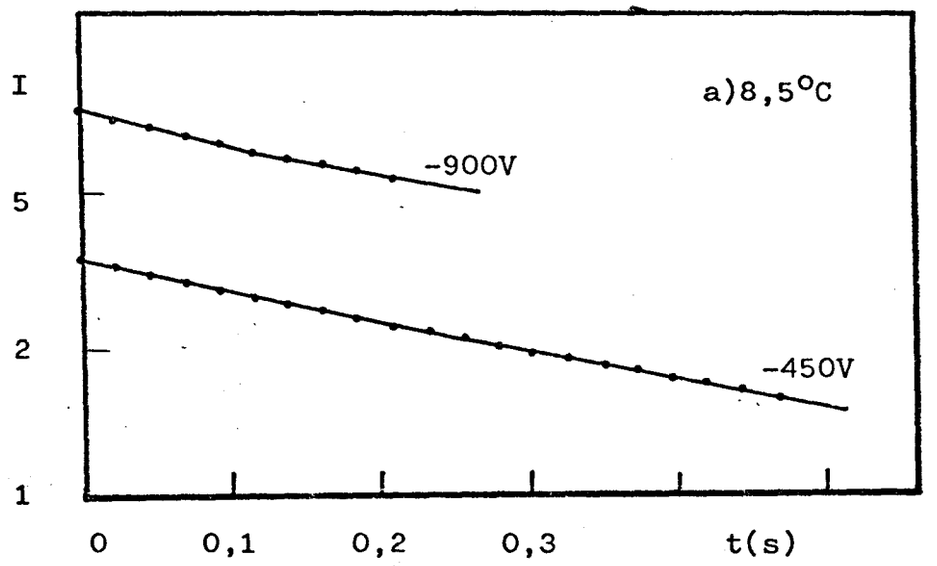


FIG 39 - Corrente normalizada com o valor inicial, para diferentes temperaturas(2000 V).

A figura 39 mostra transientes obtidos com tensão de

+ 2000V para as temperaturas de 8,5° ,29° e 68°C onde se vê que quanto maior a temperatura, mais acentuado é o decaimento, o que pode ser interpretado como um tempo de captura que diminui à medida que aumenta a temperatura, ou seja, dependente da mobilidade.

As séries de medidas para cada temperatura foram lançadas em gráfico ℓn I x t para tempos menores que o tempo de trânsito. A figura 40.a mostra algumas destas curvas para a temperatura de 8,5°C e a fig. 40.b mostra curvas para a temperatura de 78°C.



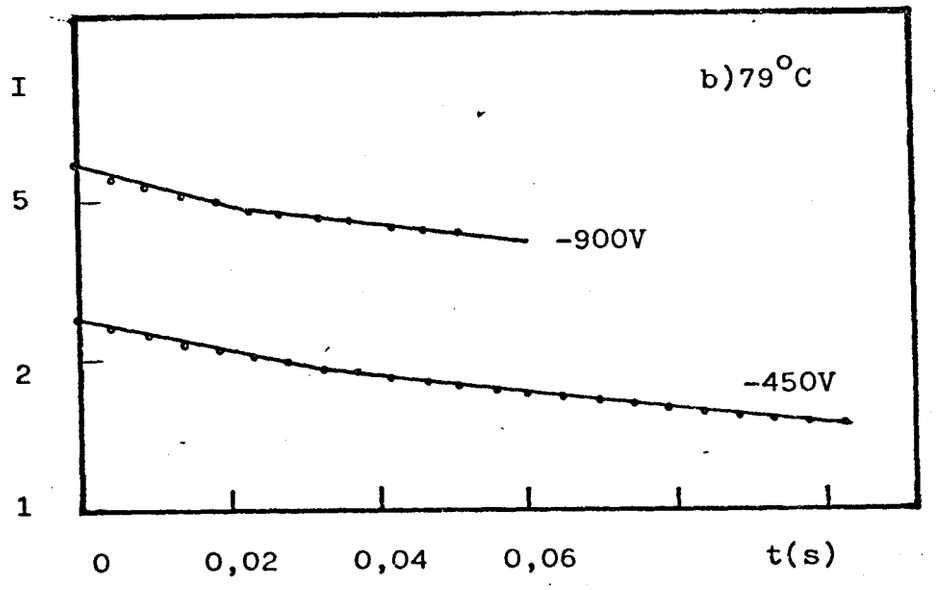


FIG 40 - Ln I x t para diferentes temperaturas.
a) 8,5° C e b) 79° C
(Escala de corrente em unidade arbitrária)

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP

Observamos destas figuras que as curvas podem ser divididas em 2 partes como já havia sido observado nas medidas a 29°C. As inclinações das curvas mostram novamente que a 1ª parte da corrente decai com o tempo dependendo do campo elétrico enquanto a 2ª parte da curva decai independente do campo elétrico. Portanto estamos na presença de um processo de transporte em que podemos dividir os transientes em duas partes: uma primeira parte que depende da temperatura e do campo elétrico e uma segunda parte, que domina a partir de um determinado tempo e que depende apenas da temperatura.

A análise sistemática e rigorosa deste comportamento será efetuada a partir do capítulo VI.

5.8. Dependência da Mobilidade com a Temperatura

Utilizando as medidas de tempo de trânsito para várias tensões em diferentes temperaturas, calculamos a mobilidade em cada caso. Verificamos que para uma determinada temperatura, a mobilidade era constante, como já foi observado para a temperatura de 29°C. Verificamos que a mobilidade depende da temperatura e construímos um gráfico $\ln\mu$ x $1/kT$.

A figura 41 mostra que a mobilidade é do tipo ativada, $\mu = \mu_0 e^{-E/kT}$, com energia de ativação E = 0,195 eV.

Este valor da energia de ativação, assim como o valor da mobilidade à temperatura ambiente são bastante coincidentes com aqueles encontrados na literatura[7,12,14,21], concordando com a tendência estabelecida[12] da mobilidade dos elétrons não depender das amostras utilizadas. Devido à restrição na faixa de temperaturas utilizadas não foi possível verificar a dependência do

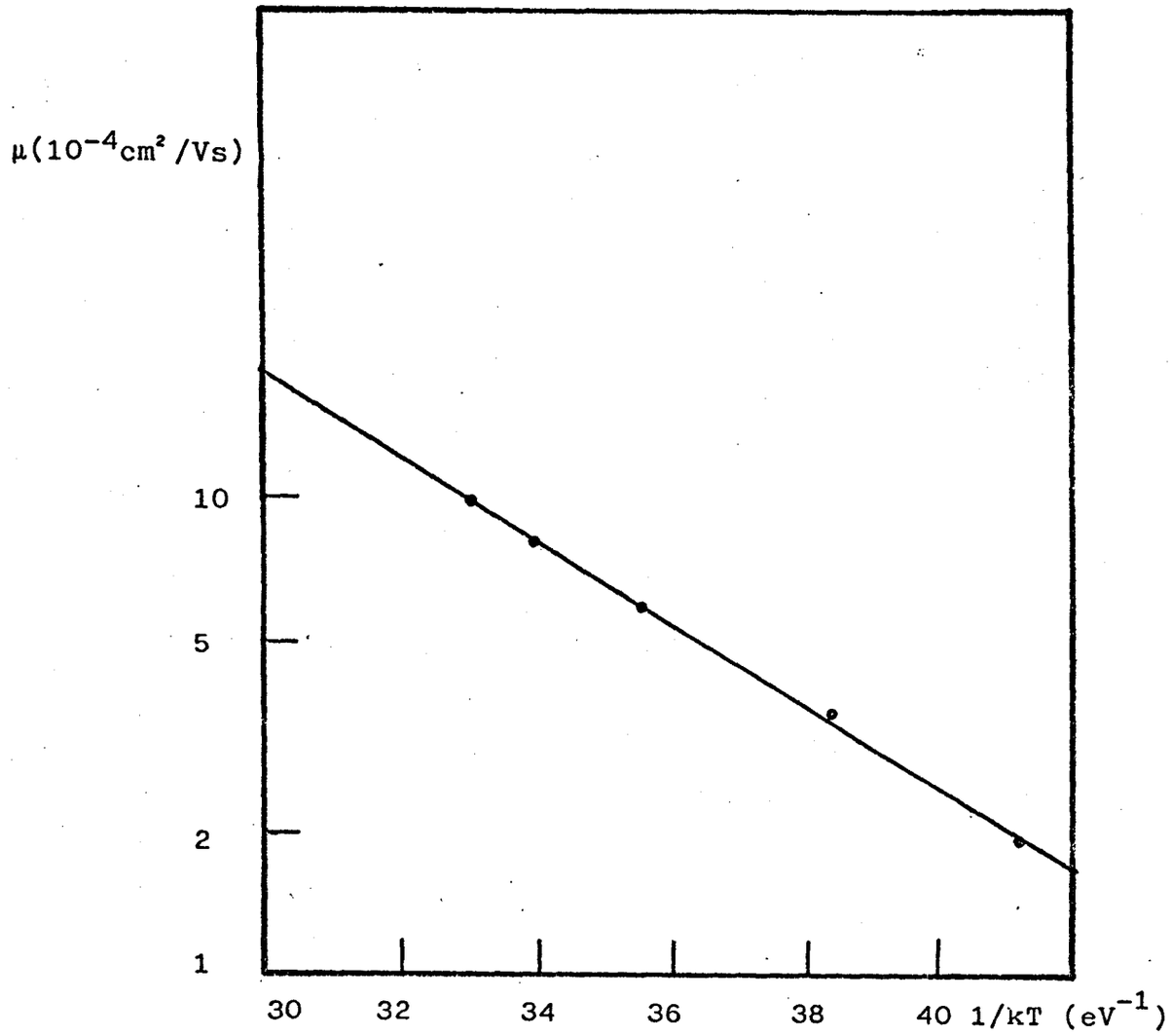


FIG 41 - Mobilidade dos elétrons em função da temperatura .

prefator μ_o da mobilidade com a temperatura, prevista pela teoria de Holstein[30] para um processo de transporte por pulos intermoleculares.

De todos os resultados obtidos neste capítulo, constata-se que os processos de captura de portadores que ocorrem durante o trânsito do pacote, e que ainda não foram estudados detalhadamente no enxofre, apresentam um comportamento anômalo. Este comportamento anômalo que se expressa na dependência dos decaimentos de corrente com o campo elétrico, pode à primeira análise ser interpretado como um tempo de captura que depende do campo elétrico.

Para tentar entender melhor o que acontece com a corrente durante o tempo de trânsito iniciaremos a seguir a análise dos resultados utilizando modelos teóricos já conhecidos, e também propondo novos modelos.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo iniciaremos a análise teórica dos resultados obtidos nas séries de transientes de corrente de elétrons. Tentaremos ajustar as curvas experimentais, utilizando as expressões teóricas obtidas na solução de diversos modelos, como aqueles propostos por Papadakis[58], Blakney e Grunwald[56] e Batra e Seki[59]

A análise gráfica das curvas experimentais da corrente para tempos menores que o tempo de trânsito mostrou-nos que elas sempre se comportam como um termo exponencial, mais um segundo termo. Devido à imprecisão da análise gráfica, fica difícil dizer se este segundo termo é uma exponencial ou alguma expressão que para tempos menores que o tempo de trânsito possa parecer linearizada em gráfico mono-log. Por este motivo analisaremos cuidadosamente com o auxílio do computador cada curva experimental, utilizando modelos desde o mais simples possível e à medida que verificarmos que tais modelos não explicam as curvas experimentais, estaremos lançando mão de modelos cada vez mais complexos.

6.1. Material com um Nível de Armadilhas Profundas

Em um monocristal, como é o caso de nossas amostras, as armadilhas são geralmente distribuidas em níveis discretos de energia. Por esse motivo o modelo mais simples e que comumente é proposto para o enxofre[7,12] é que ele possui um único nível de armadilhas com tempo de captura τ. Supõe-se que durante o tempo de trânsito não ocorre soltura dos portadores capturados, isto é, as armadilhas são profundas. A densidade de armadilhas é considerada uniforme de tal modo que o tempo de captura τ deve ser constante para uma determinada temperatura.

Se levarmos em consideração os efeitos de abertura do pacote devido à carga espacial, mesmo na condição de sinal fraco, então a expressão apropriada para a dependência temporal da corrente em tempos menores que o tempo de trânsito, é aquela calculada por Papadakis[58], eq.(3.64).

Na análise dos transientes de corrente em gráfico $\ell nI \times t$ pudemos observar que a corrente sempre apresentava duas regiões lineares antes do tempo de trânsito. Por este motivo descartamos a análise com a corrente do tipo $I = I_o e^{-t/\tau}$, que corresponde a condição de campo constante em um material com um nível de armadilhas profundas. Como a expressão obtida por Papadakis[58] para este tipo de material levando em conta o efeito do campo elétrico das cargas em movimento apresenta uma expressão mais complexa que uma exponencial, julgamos razoável iniciar os ajustes com este modelo.

6.1.1. Ajuste com o modelo de Papadakis

Utilizando um programa de ajuste por mínimos quadrados é feito o ajuste entre a curva experimental e a curva teórica. A curva experimental é dividida em aproximadamente 40 pontos entre $t = 0$ e o tempo de chegada da frente de portadores. Estes pontos são fornecidos ao programa, juntamente com os parâmetros que chamamos de parâmetros fixos, que são a espessura, área, mobilidade, constante dielétrica e tensão. Os demais parâmetros da expressão teórica são chamados de parâmetros livres, que neste caso são tempo de captura τ e carga separada Q_o e serão ajustados pelo programa.

Inicialmente submetemos ao ajuste uma série de curvas obtidas com diferentes tensões, na condição de sinal fraco (filtro 1,5), utilizando a expressão (3.64) obtida por Papadakis[58].

Na tabela IV apresentamos os valores ajustados da carga separada Q_o e do tempo de captura τ juntamente com a relação Q_o/CV para uma amostra de espessura L = 2,200 mm, área A = 1,1 cm^2 e mobilidade dos elétrons $\mu = 3,63 \times 10^{-4} cm^2/Vs$, à temperatura de 29^oC.

TABELA IV

Parâmetros ajustados com a eq.3.64 para as curvas de sinal fraco a 29^oC.

V	$Q_o(10^{-11}C)$	τ(seg.)	Q_o/CV
- 2000	6,62	0,25	0,019
- 1800	5,79	0,27	0,018
- 1600	7,48	0,29	0,024
- 1400	6,66	0,32	0,027
- 1200	7,18	0,32	0,034
- 1000	6,05	0,35	0,035
- 800	5,35	0,38	0,038
- 700	8,06	0,34	0,066
- 600	4,85	0,39	0,046
- 500	3,75	0,40	0,043
- 400	4,28	0,45	0,061
- 300	3,59	0,47	0,068
- 250	5,16	0,51	0,12

A seguir repetimos o procedimento para a mesma amostra, usando no entanto a condição de sinal forte (sem filtro).

Na tabela V apresentamos os valores de Q_o e τ ajustados com a expressão (3.64).

TABELA V

Parâmetros ajustados com a eq. 3.64 para as curvas de sinal forte

V	$Q_o(10^{-11}C)$	τ(seg)	Q_o/CV
-2500	129	0,20	0,29
-2000	124	0,23	0,35
-1800	103	0,30	0,33
-1600	128	0,30	0,46
-1400	119	0,38	0,49
-1200	97	0,50	0,46
-1000	69	0,36	0,39
- 800	57	0,42	0,47
- 700	45	0,41	0,37
- 600	43	0,44	0,41
- 500	33	0,44	0,38
- 400	27	0,52	0,39
- 300	21	0,57	0,40
- 250	20	0,57	0,46
- 200	16	0,60	0,46
- 160	12	0,69	0,43
- 120	9,0	0,68	0,43
- 100	6,7	0,74	0,38
- 80	5,2	0,74	0,37
- 70	4,8	0,80	0,39
- 60	3,7	0,76	0,35
- 50	3,1	0,81	0,35

Os ajustes efetuados para toda a série de tensões nos dois casos acima, sinal fraco e sinal forte, foram graficados e verificamos que a coincidência entre as curvas experimentais e

as teóricas não eram satisfatórias indicando que o modelo proposto não era apropriado para descrever os processos que ocorrem durante o trânsito dos portadores. Na Fig. 42 podemos observar um destes ajustes para tempos menores que o tempo de trânsito onde nota-se claramente a não coincidência entre a curva teórica e a experimental.

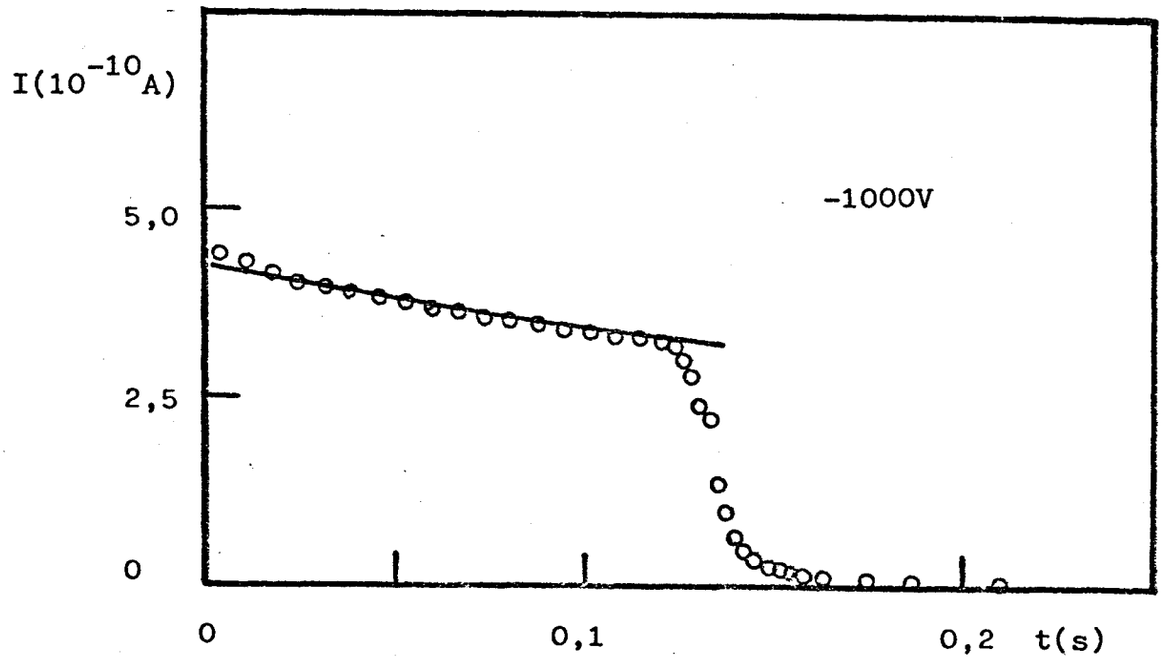


FIG 42 - Ajuste de transiente com a teoria de Papadakis
(V= - 1000 V , T= 29° C , filtro 1,5)
Os pontos representam valores experimentais

Julgamos que a falha do modelo teórico em ajustar as curvas experimentais pudesse ser devido à simplificação proposta por Papadakis[58] , em seu trabalho, onde ele despresa o efeito de captura dentro do pacote que se move. Introduzimos uma correção no problema de modo a tornar a sua solução, o mais próximo da solução exata, que discutiremos detalhadamente a seguir.

6.1.2. Forma modificada do modelo de Papadakis

Nesta seção deduziremos uma expressão modificada daquela encontrada por Papadakis[58] para o transporte de portadores em um material com um nível de armadilhas profundas, com tempo de captura τ.

Dividamos o pacote de carga Q_o em partes infinitesimais $Q_o d\alpha$. O começo do pulso tem coordenada $\alpha = 0$ e a frente $\alpha = 1$. O movimento de cada fração $Q_o d\alpha$ leva a uma contribuição d i à corrente total. Esta contribuição é:

$$di = \frac{Q_o d\alpha}{L} e^{-pt} \mu E(\alpha) \tag{6.1}$$

onde $P = \frac{1}{\tau}$ é a probabilidade de captura na unidade de tempo e $E(\alpha)$ o campo elétrico em α. A expressão de d i é obtida baseada no seguinte raciocínio; sabe-se que se a carga q se move a distância x, a carga que circula externamente q_o (em potencial constante) é $q_e = q \frac{x}{\ell}$ e a corrente é $i = \frac{q}{L} \frac{dx}{dt}$. No nosso caso a carga que se move é $Q_o d\alpha\, e^{-pt}$ (o termo e^{-pt} aparece devido à captura) e lembrando que $\frac{dx}{dt} = \mu E(\alpha)$ chega-se à expressão de d i.

O problema é calcular $E(\alpha)$. Devido ao fato de haver circulação de carga, os campos elétricos em 1 e 2 junto aos eletródios, E_1 e E_2, (como em todos os pontos) não se mantêm constante. Se I(t) é a corrente então a variação de carga nas placas é $\int_o^t I(t)dt$. O campo em 1 (Fig. 43) será:

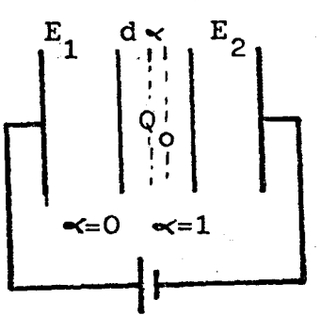


FIG 43 - Esquema de campo elétrico na amostra

$$E_1 = \frac{V_o}{L} - \frac{Q_o}{A\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon A}\int_0^t I(t)dt \quad , \tag{6.2}$$

e em 2, $$E_2 = \frac{V_o}{L} + \frac{1}{\varepsilon A}\int_0^t I(t)dt \tag{6.3}$$

Temos agora de calcular o campo na fração $Qd\alpha$ situada em α. Reiser[82] tratando do problema em circuito aberto, despreza o campo das cargas que no início estavam à frente de α mas que devido à captura, ficam atrás. Para ele, o campo em α é:

$$E_R(\alpha) = E_1 + \frac{\alpha Q_o}{A\varepsilon} \tag{6.4}$$

Note-se que o campo de Reiser[82] é menor do que o verdadeiro.

Por outro lado Papadakis[58] em seu artigo sobre o problema aqui tratado raciocina da seguinte maneira;

$$E_p(\alpha) = E_2 - \frac{Q_o}{A\varepsilon}(1 - \alpha)e^{-Pt} \quad , \tag{6.5}$$

ou em palavras, o campo em α é igual ao campo em 2 (na frente) menos a carga ainda livre no tempo t (ou seja $Q_o(1 - \alpha)e^{-Pt}$) dividido por ε. Como nem todas estas cargas se encontram atrás de $Q_o d\alpha$ (há algumas capturadas à frente), o campo de Papadakis[58] é maior que o verdadeiro e daí propor-se uma nova aproximação em que se tira a média aritmética de $E_R(\alpha)$ e $E_p(\alpha)$ ou seja:

$$E(\alpha) = \frac{V_o}{L} + \frac{1}{\varepsilon A}\int_0^t I(t)dt - \frac{Q_o}{2\varepsilon A} + \frac{\alpha Q_o}{2\varepsilon A} - \frac{(1-\alpha)}{2\varepsilon A} Q_o e^{-Pt} \tag{6.6.}$$

tem-se então:

$$d\,i = \frac{Q_o e^{-Pt}}{2L}\, d\alpha\mu\{2\,\frac{V_o}{L} + \frac{2}{\varepsilon A}\int_o^t I(t)dt - \frac{Q_o}{\varepsilon A}(1-\alpha)(1+e^{-Pt})\} \quad (6.7)$$

a corrente I será obtida, integrando-se em α, de 0 a 1

$$I = \frac{Q_o e^{-Pt}}{2L}\,\mu\,\{\frac{2V_o}{L} + \frac{2}{\varepsilon A}\int_o^1 I(t)dt - \frac{Q_o}{2\varepsilon A}\,(1 + e^{-Pt})\} \quad (6.8)$$

Chamando $I = \frac{dQ_e}{dt}$, sendo Q_e a integral da corrente externa, pode-se integrar a equação diferencial em Q_e, gerada por substituição na equação anterior (6.8)

$$\frac{dQ_e}{dt} = \frac{Q_o\, e^{-Pt}}{2L}\,\mu\,\{\frac{2V_o}{L} + \frac{2Q_e}{\varepsilon A} - \frac{Q_o}{2\varepsilon A}\,(1 + e^{-Pt})\} \quad (6.9)$$

Chegando a solução:

$$Q_e(t) = \frac{\varepsilon}{2}\,\{(\frac{2V_o}{L} - \frac{Q_o}{\varepsilon A} + \frac{PL}{2\mu})e^{\frac{\mu Q_o}{LP\varepsilon A}(1 - e^{-Pt})} -$$

$$-(\frac{2V_o}{L} - \frac{Q_o}{2\varepsilon A}) + \frac{PL}{2\mu}\,(\frac{\mu Q_o}{L\varepsilon PA}[e^{-Pt} - 1])\} \quad (6.10)$$

a corrente pode ser obtida da derivada $I = dQ_e/dt$:

$$I = \frac{\mu Q_o e^{-Pt}}{2LA}\,\{(\frac{2V_o}{L} - \frac{Q_o}{\varepsilon A} + \frac{PL}{2\mu})\, e^{\frac{\mu Q_o}{LP\varepsilon A}(1 - e^{-Pt})} - \frac{PL}{2\mu}\} \quad (6.11)$$

As soluções obtidas são válidas para $t < t_r$.

Se quisermos determinar o tempo de trânsito t_r, isto é o tempo de chegada da frente de portadores, devemos achar o movimento da frente do pacote. O movimento de uma parcela genérica $Q_o d\alpha$ é dado por $\frac{dx\alpha}{dt} = \mu E(\alpha)$. Usando a expressão de $E(\alpha)$, temos

$$\frac{dx\alpha}{dt} = \mu\,\{\frac{V_o}{L} + \frac{Q_e}{\varepsilon A} - \frac{Q_o}{2\varepsilon A}\,(1 - \alpha)(1 + e^{-Pt})\} \quad (6.12)$$

substituindo o valor de Q_e (eq. 6.10) e integrando chega-se à solução

$$x_2 = \frac{\mu}{2}\left\{\left(\frac{2V_o}{L} - \frac{Q_o}{\varepsilon} + \frac{PL}{2\mu}\right)e^{\frac{\mu Q_o}{\varepsilon LP}}\left[E_1\left(\frac{\mu Q_o e^{-Pt}}{\varepsilon LP}\right) - E_1\left(\frac{\mu Q_o}{\varepsilon LP}\right)\right] - \right.$$

$$\left. - \frac{PLt}{2\mu} - \frac{Q_o}{2\varepsilon P}\left(1 - e^{-Pt}\right) + \frac{\alpha Q_o}{\varepsilon}\left(t + \frac{(1 - e^{-Pt})}{P}\right)\right\} \qquad (6.13)$$

O valor de E_1 na expressão acima é dado pela expressão (6.2). O movimento da frente caracteriza-se por $\alpha = 1$ e o tempo de trânsito é obtido fazendo-se $x = L$ e $\alpha = 1$ na expressão (6.13).

Se quisermos calcular a largura do pacote em $t = t_r$, chamamos $\Delta x = x_1(t_r) - x_o(t_r)$, onde x_1 é x_α para $\alpha = 1$ e x_o é x_α para $\alpha = 0$.

O valor encontrado para Δx é:

$$\Delta x = \frac{\mu Q_o}{2\varepsilon A}\left(t_r + \frac{(1 - e^{-Pt_r})}{P}\right) \qquad (6.14)$$

6.1.3. Ajuste das curvas experimentais

De posse da expressão da corrente para tempos menores que t_r repetimos os ajustes para as mesmas séries de transientes obtidos na condição de sinal fraco. Efetuados os ajustes percebemos que não havia diferença, dentro do grau de precisão da medida, entre os parâmetros ajustados com a expressão 3.64 e os parâmetros ajustados com a expressão 6.13. As curvas teóricas obtidas com a expressão (6.11) e (3.64) mostraram-se idênticas indicando que na condição de sinal fraco, a aproximação usada por Papadakis[58] (seção 3.4.1) não compromete a solução do problema. No entanto, o mesmo

não acontece na condição de sinal forte, como veremos adiante.

Efetuamos os ajustes com a mesma série de transientes obtidos na condição de sinal forte, agora utilizando a expressão (6.11). Verificamos que, como era de se esperar, a carga inicial Q_o ajustada pela expressão 6.13 era idêntica ao valor de Q_o obtido com a expressão (3.64). No entanto, o valor ajustado para o tempo de captura τ, com o uso da expressão (6.11), diferiu daquele obtido com a expressão (3.64), como podemos observar na tabela VI

TABELA VI

Tempo de captura ajustado com a eq. (6.11) sinal forte 29°C.

V(volts)	τ(seg.)
-2500	0,21
-2000	0,25
-1800	0,37
-1600	0,37
-1400	0,45
-1200	0,64
-1000	0,42
- 800	0,50
- 700	0,49
- 600	0,52
- 500	0,51
- 400	0,61
- 300	0,66
- 250	0,67
- 200	0,64
- 160	0,73
- 120	0,77
- 100	0,78
- 80	0,80
- 70	0,89
- 60	0,83
- 50	0,89

Comparando os resultados da Tabela VI com os da tabela V, verificamos para cada tensão que o ajuste com a Teoria de Papadakis forneceu para τ, valores menores que os correponden tes valores obtidos com a expressão modificada apresentada nesta seção, (eq.6.11). Procedemos então à verificação gráfica entre as curvas experimentais e as curvas teóricas e notamos que praticamente não houve melhora em relação aos ajustes obtidos na seção 6.11. Consideramos insatisfatórios os ajustes obtidos, mesmo utilizando a expressão mais correta para a corrente.

Estes resultados nos levaram a concluir que o modelo proposto com um nível de armadilhas não se adequava aos resultados e portanto deveríamos modificar o modelo do transporte.

6.2. Material com um Nível de Armadilhas Rasas

Como a expressão da corrente para um modelo com um único nível de armadilhas profundas não ajustou as curvas de transiente de corrente, o próximo passo foi supor que os portadores capturados podem ser soltos durante o tempo de trânsito. Propusemos então que o material possuisse um nível de armadilhas uniformemente distribuidas no volume, com tempo de captura τ e tempo de soltura τ_e.

6.2.1. Sinal fraco

Na seção 3.4.2, apresentamos a solução para o problema de um material com um nível de armadilhas rasas obtida por Blakney e Grunwald[56] na condição de sinal fraco. A expressão da corrente obtida é válida para tempos menores que o tempo de trânsito, e a condição de sinal fraco é satisfeita sempre que a carga separada, Q_o é bem menor que a carga acumulada nos

eletrodos CV, isto é, $Q_o < 0,1$ CV. A solução do problema é dada pela expressão (3.39):

$$I(t) = \frac{Q_o}{T_o} \left[\frac{\tau}{\tau + \tau_e} + \frac{\tau_e}{\tau + \tau_e} e^{-(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_e})t} \right] , \qquad (3.39)$$

com $T_o = L^2/\mu V$

Como a expressão acima somente é válida na condição de sinal fraco, realizamos então os ajustes utilizando a série de transientes obtidos com filtro 1,5. Além disso, observando a Tabela IV, notamos que a série de -300V a -2500V satisfaz à condição $Q_o<0,1$CV. Portanto ajustes para tensões abaixo de -300V não serão realizados.

Na tabela VII apresentamos os valores ajustados do tempo de captura τ, do tempo de soltura τ_e e da carga separada Q_o utilizando a eq. (3.39) na condição de sinal fraco.

TABELA VII

V(volts)	τ(seg.)	τ_e(seg.)	$Q_o(10^{-11}C)$
-2500	0,14	0,036	6,10
-2000	0,18	0,062	6,64
-1800	0,16	0,054	5,87
-1600	0,16	0,048	7,60
-1400	0,21	0,087	6,70
-1200	0,22	0,10	7,20
-1000	0,26	0,15	6,07
-800	0,30	0,27	5,29
-700	0,33	0,33	7,90
-600	0,35	0,418	4,80
-500	0,37	0,45	3,77
-400	0,40	0,88	4,23
-300	0,42	1,1	3,55

Passando à comparação gráfica entre as curvas teóricas e experimentais vimos que, outra vez, o ajuste não foi satisfatório, como também a dependência que resultou do tempo de captura e do tempo de soltura dependerem com o campo elétrico.

Note-se que os ajustes foram efetuados apenas com as curvas que se enquadram no condição de sinal fraco (isto é, que satisfazem a relação $Q_o/CV < 0,1$), que foi observado através da tabela IV.

A fim de tentar o ajuste das curvas que não satisfaziam a condição de sinal fraco, utilizamos no programa de ajuste a expressão encontrada por Batra e Seki[59], como veremos a seguir.

6.2.2. Sinal forte

O modelo proposto por Batra e Seki[59], foi resolvido levando em consideração o efeito de carga espacial, obtendo a solução que é dada pela expressão (3.70). Este problema, como já foi visto na seção (3.4.3), é resolvido na condição de captura fraca, isto é, o número de portadores capturados durante o trânsito do pacote é pequeno comparado ao número de portadores livres. Acreditamos que esta condição não é boa para o nosso problema, pois podemos notar claramente em nossas medidas o forte efeito da captura que nas curvas de tensões mais baixas chega a comprometer a observação do cotovelo característico do tempo de trânsito.

Submetemos ao programa de ajustes, adaptado à expressão (3.70), as séries de transientes obtidas na condição de sinal fraco, e posteriormente as curvas na condição de sinal forte. A expressão utilizada mostrou-se inapropriada para as séries de transientes, não sendo possível o ajuste das curvas.

Este fato mostrou-nos que deveríamos procurar um modelo mais complexo já que o efeito da carga espacial , não era, definitivamente, o responsável pela dependência dos parâmetros com o campo elétrico.

6.3. Material com dois Níveis de Armadilhas

Nosso próximo passo foi a utilização do modelo de dois níveis de armadilhas desenvolvido por Blakney e Grunwald[56] . O material é caracterizado por um nível discreto de armadilhas rasas com tempo de captura τ, tempo de soltura τ_e, e um nível discreto de armadilhas profundas com tempo de captura τ_2. As densidades de armadilhas são uniformes . De acordo com os autores, se existirem vários níveis de armadilhas, então estes níveis possivelmente poderão ser divididos em duas classes, uma classe de armadilhas rasas e uma classe de armadilhas profundas (seção 3.4.2) e o problema é resolvido como se existissem apenas dois níveis de armadilhas. Ainda segundo os autores, as constantes τ_1 e τ_e representariam os tempos efetivos de captura e soltura da classe de armadilhas rasas e τ_2 o tempo efetivo de captura da classe de armadilhas profundas.

6.3.1. Ajuste das curvas experimentais

Utilizaremos para o ajuste das curvas experimentais a expressão calculada por Blakney e Grunwald[56] para a corrente, válida para tempos menores que o tempo de trânsito, que é do tipo:

$$I(t) = A\, e^{-\alpha t} + B\, e^{-\beta t} \qquad (3.47)$$

A expressão da corrente (eq. 3.47) é obtida na condição de sinal fraco e portanto limitaremos nossos ajustes às curvas que obedecem a condição $Q_o < 0,1$ CV, sendo que o valor de Q_o é calculado sempre pela expressão (3.65) .

Verificamos que para uma amostra de área $1,1cm^2$ e espessura 2,200 mm e temperatura de 29^oC a série de curvas obtidas para tensões entre -400V e -2500V satisfazia plenamente a condição de sinal fraco, enquanto que a série entre -50V e -300V apresentava valores para a relação Q_o/CV maiores que 0,1. Tentamos obter curvas nesta faixa de tensão que satisfizessem a condição de sinal fraco, reduzindo a intensidade da luz, mas as medidas obtidas apresentavam muito ruido, dificultando a sua análise.

Inicialmente efetuamos os ajustes das curvas com a expressão:

$$I(t) = I_o(A\, e^{-\alpha t} + B\, e^{-\beta t}), \qquad (6.15)$$

Foi fornecido o valor de I_o, medido na curva experimental para t= 0 e o programa forneceu os 4 parâmetros ajustados.

Na tabela VIII mostramos os valores obtidos para esta série de ajustes.

TABELA VIII

V	A	$\alpha(seg^{-1})$	B	$\beta(seg^{-1})$
-2500	0,91	2,00	0,09	92
-2000	0,92	2,00	0,08	63
-1800	0,91	2,00	0,09	56
-1600	0,90	1,90	0,10	64
-1400	0,91	1,90	0,09	66
-1200	0,91	1,99	0,09	51
-1000	0,92	2,00	0,08	42
- 800	0,92	1,99	0,08	24
- 700	0,93	1,98	0,07	30
- 600	0,95	2,08	0,05	29
- 500	0,93	2,09	0,07	23

A comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas para tempos menores que o tempo de trânsito mostrou que a expressão (6.15) ajusta perfeitamente toda a série de medidas entre -500 e -2500V. Na Fig. 44 observamos o ajuste de uma destas curvas.

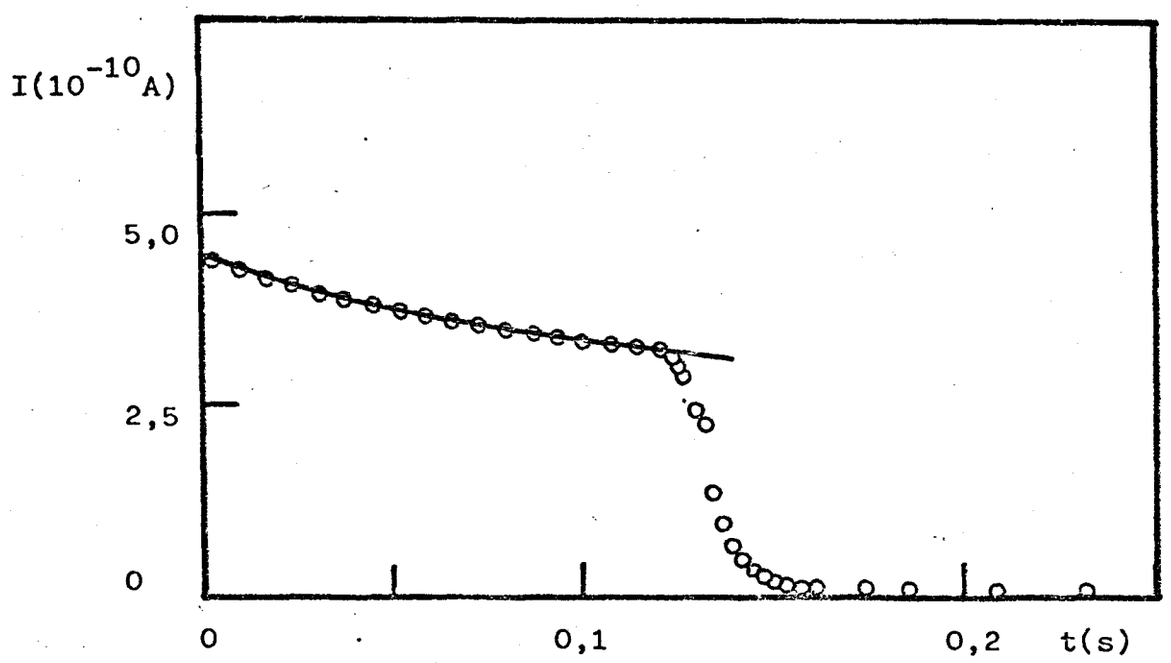


FIG 44 - Ajuste da curva experimental , com duas exponenciais (- 1000 V , T=29° C)
(Os pontos representam valores experimentais)

Os valores ajustados mostram que A, B e α são constantes enquanto que β depende do campo elétrico.

Os valores dos tempos de captura e de soltura foram obtidos com o uso das relações entre A, α ,B,β,τ_1, τ_2,τ_e (eq. 3.46) e encontramos para o tempo de captura das armadilhas profundas o valor: τ_2=(0,46 $\pm$ 0,02)seg . Os valores de τ_1 e τ_e se mostraram dependentes do campo elétrico e são mostrados na tabela IX.a

TABELA IX.a

V	τ_1(seg)	τ_e(10^{-2}seg)	τ_2(seg)
-2500	0,12	1,2	0,45
-2000	0,22	1,7	0,44
-1800	0,19	1,9	0,45
-1600	0,17	1,8	0,48
-1400	0,20	1,8	0,44
-1000	0,33	2,9	0,46
- 800	0,62	3,6	0,48
- 600	0,82	3,6	0,46
- 500	1,7	4,5	0,47

Verificamos nos ajustes para várias séries de medidas que τ_2 sempre se mantinha independente da tensão aplicada e então passamos a utilizar τ_2 como um parâmetro fixo do problema a fim de que o programa de ajustes trabalhasse com um número menor de parâmetros livres. Para cada série de medidas, procedíamos inicialmente ao ajuste das curvas com a expressão (6.15). Após verificarmos a independência de α com a tensão, calculávamos o valor médio de τ_2 e este valor era fixado no programa de ajustes. Novos ajustes eram efetuados, obtendo-se assim os valores de τ_1 e τ_e.

Os ajustes foram realizados para várias séries de medidas para diferentes temperaturas e o mesmo comportamento de τ_2 independente e τ_1 e τ_e dependentes da tensão manteve-se. Foi verificado também que os três parâmetros dependem da temperatura.

Apresentamos a seguir nas tabelas IX.b a IX.f os valores dos parâmetros ajustados.

TABELA IX.b

Temperatura: 8,5°C , τ_2 = (0,70 ± 0,07) seg.

V(v)	τ_1(seg.)	τ_e(seg.)
-2200	0,4	0,05
-1400	0,5	0,07
-1200	0,6	0,08
-1000	1,0	0,09
- 900	1,1	0,11
- 800	1,2	0,12
- 700	2,4	0,12

TABELA IX.c

Temperatura: 29,0°C , τ_2 = (0,46 ± 0,02)

V(v)	τ_1(seg.)	τ_e(10^{-2}seg.)
-2500	0,14	1,6
-2000	0,20	1,7
-1800	0,19	1,9
-1600	0,20	2,0
-1400	0,23	2,1
-1200	0,30	2,6
-1000	0,33	2,9
- 800	0,60	4,5
- 700	0,70	3,6

TABELA IX.d

Temperatura 53,0°C $\tau_2 = (0,42 \pm 0,05)$seg.

V(v)	τ_1(seg.)	τ_e(10^{-2}seg.)
-2200	0,12	0,9
-2000	0,13	1,0
-1800	0,15	1,5
-1400	0,26	1,6
-1200	0,21	2,0
- 900	0,37	3,0
- 700	0,36	4,3
- 500	0,80	1,3

TABELA IX.e

Temperatura 68,0°C $\tau_2 = (0,24 \pm 0,03)$seg.

V(v)	τ_1(seg.)	τ_e(10^{-2}seg.)
-2200V	0,048	0,83
-2000V	0,054	0,93
-1600V	0,058	1,0
-1400	0,069	1,1
-1200	0,077	1,2
-1000	0,086	1,4
- 800	0,11	1,7
- 600	0,14	2,2
- 500	0,18	2,7

TABELA IX.f

Temperatura 79°C $\tau_2 = (0,22 \pm 0,03)$seg.

V(v)	τ_1 (10^{-2}seg.)	τ_e = (10^{-2} seg.)
-2200	2,0	0,48
-1800	4,0	0,80
-1400	5,3	0,94
-1000	9,4	0,98
- 900	10,0	1,5
700	12,0	1,0
500	17,0	1,6

Apesar de todas as curvas das muitas séries de transientes terem sido perfeitamente ajustadas pela expressão da corrente com duas exponenciais (eq. 6.15), consideramos insatisfatório o modelo sobre o qual a interpretação foi feita. O tempo de captura τ_1 e o tempo de soltura τ_e dependentes do campo elétrico são incompatíveis com o modelo inicialmente proposto de dois níveis discretos de armadilhas uniformemente distribuidas no material. Vamos portanto analisar cuidadosamente cada um dos parâmetros ajustados.

6.4. Análise dos Parâmetros Ajustados

O transporte de elétrons no enxofre é atualmente interpretado por meio de um processo de pulos intermoleculares e neste caso, como vimos na seção (3.4.1) o tempo de captura é dado por:

$$\tau = \frac{N_m}{N_t P} \qquad (3.35)$$

N_m é a densidade de moléculas , N_t a densidade de armadilhas e P a probabilidade de pulo.

A probabilidade de pulo P, como mostram as eqs. (3.17 a 3.19) não depende, a princípio, do campo E, e N_t normalmente é tomada como constante.

Num transporte por banda a expressão para o tempo de captura é:

$$\tau = \frac{1}{N_t v \sigma} \quad , \tag{3.33}$$

esta forma alternativa de transporte não explica a dependência de τ_1 com o campo elétrico, pois tanto a velocidade térmica $\underline{v}$ como a seção transversal de captura independem de E (a menos que, como veremos daqui há pouco, o transporte seja unidimensional requerendo-se uma alta anisotropia de mobilidade, o que não é o caso do enxofre).

Um fato que pode causar anomalias no transiente de corrente são portadores presos em armadilhas antes do início da medida. Neste caso o campo não é constante no interior da amostra e a solução encontrada por Blakney e Grunwald[56] perde a validade. Esta hipótese está afastada, pois antes de cada medida, a amostra foi iluminada durante um certo tempo com luz branca, tornando-a perfeitamente "limpa".

O tempo de soltura τ_e analisado pela expressão (3.34) mostra-se também independente do campo elétrico, no entanto existem casos em que o tempo de soltura depende do campo elétrico, como por exemplo no efeito Poole-Frenkel, que veremos a seguir.

6.4.1. Efeito Poole-Frenkel

Se uma armadilha é olhada como um centro carregado positivamente, onde um elétron pode ser capturado, então um campo elétrico externo pode modificar a altura da barreira que o elé -

tron deve vencer para ser solto[83]. A probabilidade do elétron saltar no sentido do campo, onde a altura da barreira é abaixada e no sentido contrário, dependem portanto do campo elétrico é este efeito é chamado de Poole-Frenkel.

Murgatroyd[84] mostra que devido ao efeito do campo elétrico a barreira é abaixada no sentido do campo elétrico, de uma quantidade:

$$\Delta U = \left(\frac{e^3 E}{\pi \varepsilon \varepsilon_0}\right)^{1/2} \qquad (6.16)$$

onde E é o valor do campo elétrico, $\varepsilon\varepsilon_0$ a constante dielétrica e e a carga eletrônica.

O tempo de soltura é diminuido devido ao rebaixamento da barreira e é dada por:

$$\tau_{Pf} = \tau_e \exp(-\Delta U/kT) \qquad (6.17)$$

onde τ_e é o tempo de soltura na ausência do campo elétrico e τ_{PF} o tempo de soltura modificado pelo efeito Poole Frenkel.

Se $\varepsilon = 4$ e $T = 300$ K então a relação $\frac{\Delta U}{kT}$ é da ordem da unidade, para campos da ordem de 5 kV/cm.

O efeito Poole Frenkel não afeta o tempo de captura, pois a probabilidade de captura não depende da profundidade da armadilha.

O efeito, Poole Frenkel somente é válido, quando a armadilha tem carga não nula quando vazia e é neutra quando cheia. Armadilhas deste tipo são produzidas por impurezas doadoras ou impurezas aceitadoras. Se a armadilha é neutra quando vazia e carregada quando cheia, então o efeito Poole-Frenkel não se manifestará devido à falta de interação Coulombiana. Neste caso, o portador com carga e, a uma distância r do centro, que tem pola-

rizabilidade α, produzirá uma força atrativa no portador. De acordo com Kao e Hwang[25] a dependência do tempo de soltura com o campo elétrico externo é bem menor que no caso de uma armadilha carregada. Para um potencial de interação do tipo a r^{-n}, a barreira é abaixada de uma quantidade[85].

$$\Delta U = \left[\frac{a\ e^n E^n}{r^n}\right]^{1/(n+1)} \cdot (n+1) \qquad (6.16.a)$$

O efeito Poole-Frenkel em materiais com armadilhas rasas carregadas, produz uma dependência com o campo na mobilidade modulada dado por[77].

$$\mu_{ef} = \mu_t\Theta \exp\ (\Delta U/kT) \qquad (6.18)$$

onde $\mu_L\Theta$ é a mobilidade efetiva sem o efeito do campo elétrico.

Hartke mostra que o cálculo da redução da altura da barreira da armadilha é superestimada quando se leva em conta a redução somente no sentido do campo elétrico. Hartke calcula a redução efetiva da barreira tomando a média da probabilidade de soltura em função da direção de soltura e encontra que a mobilidade efetiva é dada por:

$$\mu_{ef} = \mu_L\Theta\left[\frac{1}{L} + \frac{1}{\beta^2 E}\ \{1 + (\beta E^{1/2} - 1)\exp(\beta E^{1/2})\}\right] \qquad (6.19)$$

onde $\beta = \frac{1}{kT}\ (\frac{e^3}{\varepsilon\varepsilon_o})^{1/2}$.

O efeito do campo elétrico calculado pela eq. (6.19) se mostra consideravelmente menor que o efeito calculado pela eq. (6.18). Por exemplo para T = 300°K e E = 10 kV/cm a relação $\frac{\mu_{ef}}{\mu_L\Theta}$, calculada pela eq. (6.18) vale $\frac{\mu_{ef}}{\mu_L\Theta} = 4{,}3$ enquanto que pela eq. (6.19) temos $\frac{\mu_{ef}}{\mu_L\Theta} = 1{,}9$.

Quando o transporte de portadores ocorre por um processo de pulos intermoleculares , então a mobilidade pode ter uma dependência em E dada aproximadamente por[87] :

$$\mu(E) = \mu \exp (e E a/2 kT) \qquad (6.20)$$

onde μ é a mobilidade para campos baixos e a o parâmetro de rede. Para o enxofre a = 5,95 Å e então para T = 300°K, o termo eEa/2kT será da ordem da unidade para campos em torno de $8,8 \times 10^5$ V/cm. Como em nossas medidas o campo aplicado foi sempre menor que 10^4 V/cm, o efeito de E sobre a mobilidade, no nosso caso, é desprezível.

No caso do enxofre, Gill et.al.[7] concluem que o transporte ocorre por pulos, e que o material possui armadilhas que se devem a defeitos estruturais (armadilhas neutras portanto). Espera-se portanto que o efeito do campo elétrico seja menor que no caso do Poole Frenkel.

6.4.2. Comparação entre o efeito Poole Frenkel e os resultados obtidos.

Analisamos uma ampla série de transientes para diversas amostras, com campos variando desde 300V/cm até 13.000V/cm constatamos que não existe dependência da mobilidade com o campo elétrico. De acordo com a expressão da mobilidade efetiva para o modelo de pulos intermoleculares, dependentes do campo (eq.6.20), a variação no valor da mobilidade, levando-se em conta o efeito de um campo elétrico da ordem de 10kV/cm, é $\frac{\mu(E)}{\mu} \sim 1,01$. Uma tal variação na mobilidade é praticamente impossível de ser detectado experimentalmente. Por outro lado, a variação de τ_e com o campo elétrico pareceu exagerada pois, utilizando a expressão de Murgatroyd (eq.6.17), que superestima o efeito do campo elétrico, a rela -

ção entre o tempo de soltura para -500V, que é a menor tensão para a qual realizamos ajustes e o tempo de sultura para 2500V, a 29°C, para uma amostra de 2,0mm de espessura deve ser $\tau_e(500)/\tau_e(2500) \sim 1,5$. Os valores experimentais mostraram que $\tau_e(500)/\tau_e(2500) \sim 3,5$. Portanto os parâmetros τ_e ajustados provavelmente não representam tempos de soltura de processos reais.

6.4.3. Dependência do tempo de captura com o campo elétrico

Como já foi visto na seção 3.4.1, o tempo de captura τ é uma constante para uma determinada temperatura. No entanto existe uma classe especial de materiais chamados unidimensionais (1-D) onde o tempo de captura é função do campo elétrico[88]. Haarer e Mö hwald[89] observaram que no fenantreno-PMDA, a partir de um campo elétrico $E \sim 2$ kV/cm o tempo de captura varia linearmente com E.

Os materiais unidimensionais são constituidos de moléculas alinhadas ao longo de uma direção, formando cadeias paralelas, bastante afastadas entre si. Os planos das moléculas também são paralelos entre si. Ao longo das cadeias a superposição das funções de onda é muito forte. No entanto nas direções perpendiculares às cadeias a superposição entre as funções de onda é muito fraca. Uma característica dos materiais unidimensionais é a forte anisotropia na mobilidade, que pode ao longo da cadeia ser de até 10^3 vezes maior que em outras direções. Donovam e Wilson[90] mostram que existe um campo crítico E_c, e que abaixo deste campo crítico o tempo de captura é determinado pela difusão e é dado por $\frac{1}{\tau_d} = 2DN_{1t}^2$, onde D é a constante de difusão e N_{1t} a densidade de armadilhas no material unidimensional. Acima do campo crítico, o tempo de captura é determinado pelo arrastamento do portador e é dado por $\frac{1}{\tau_a} = N_{1t}\mu E$ (o tempo de captura passa então a depender do

campo E). Em torno do campo crítico o tempo de captura é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = N_{1t}\ \mu E + 2D\ N_{1t}^2 \qquad (6.21)$$

O campo crítico é calculado pela condição $\tau_d = \tau_a$ e então[91]

$$E_c = \frac{2kT}{e}\ N_{1t} \qquad (6.22)$$

O campo crítico pode ser da ordem de 1V/cm para materiais unidimencionais[91]. No entanto para materiais bi e tridimensionais Haarer e Möhwald[89] mostram que o campo crítico é da ordem de 10^5 a 10^6V/cm. Esta discrepância foi explicada por Scher et.al.[88] admitindo que embora com uma probabilidade bem menor que na direção de transporte, os portadores podem mudar de cadeia.

O enxofre é um material que seguramente não se enquadra nas características 1-D citadas no início desta seção. Além disso, a anisotropia na mobilidade, observada por Nitzki e Stössel[26] é muito pequena, (seção 3.2.5). Deste modo não se justifica a aplicação da teoria de transporte de materiais unidimensionais ao enxofre. Isto nos leva a crer que o parâmetro τ_1 encontrado nos ajustes não representa um tempo de captura dependente do campo elétrico. Além disso não se justifica o fato de encontrarmos um tempo de captura τ_1 dependente do campo e outro (τ_2) independente, isto é, não tem sentido o material se comportar como unidimensional para um conjunto de armadilhas e tridimensional para outro conjunto.

Devido a esta inconsistência entre os parâmetros das armadilhas, chegamos à conclusão que o modelo, de dois níveis discretos de armadilhas, apesar de ajustar a parte pré-trânsito da corrente, não correspondia à realidade e para comprovar este fato passamos a utilizar um programa que resolvia numericamente as equações de

transporte para todos os tempos. Desta forma poderíamos observar a corrente na parte pós-trânsito.

6.5. Resolução Numérica do Problema com Dois Níveis de Armadilhas.

Com o uso de um programa desenvolvido por Figueiredo e Moreno[77] passamos à resolução numérica pelo método das diferenças finitas, do sistema de equações que regem o transporte de portadores em um material com um nível de armadilhas rasas, com tempo de captura τ_1 e tempo de soltura τ_e e um nível de armadilhas profundas com tempo de captura τ_2. Neste caso as equações (3.36 a 3.29) são escritas como

$$\frac{\partial E}{\partial x} = (\rho + \rho_1 + \rho_2)/\varepsilon \tag{3.26}$$

onde ρ é a densidade de carga livre, ρ_1 a densidade de carga nas armadilhas rasas e ρ_2 a densidade de carga nas armadilhas profundas

$$J(t) = \frac{1}{L}\int_0^L \mu\, \rho\, E\, dx \tag{3.28}$$

$$\frac{\partial \rho 1}{\partial t} = \rho/\tau_1 - \rho_1/\tau_e$$

$$\frac{\partial \rho 2}{\partial t} = \rho/\tau_2 \tag{3.29}$$

Supõe-se que uma densidade inicial de carga ρ_o é criada muito próxima à superfície, sem restrições quanto à relação Q_o / CV. Fornece-se então ao programa os parâmetros $Q_o, \mu, \tau_1, \tau_2, \tau_e$ e obtem-se a solução numérica exata do problema para todos os tempos. Na Fig. 45 é mostrada a curva experimental obtida na condi

ção de sinal fraco (filtro 1,5) à temperatura de 29°C com a tensão aplicada de -2500V, juntamente com a curva teórica obtida numericamente, pelo método das diferenças finitas, utilizando os parâmetros da tabela IX.c

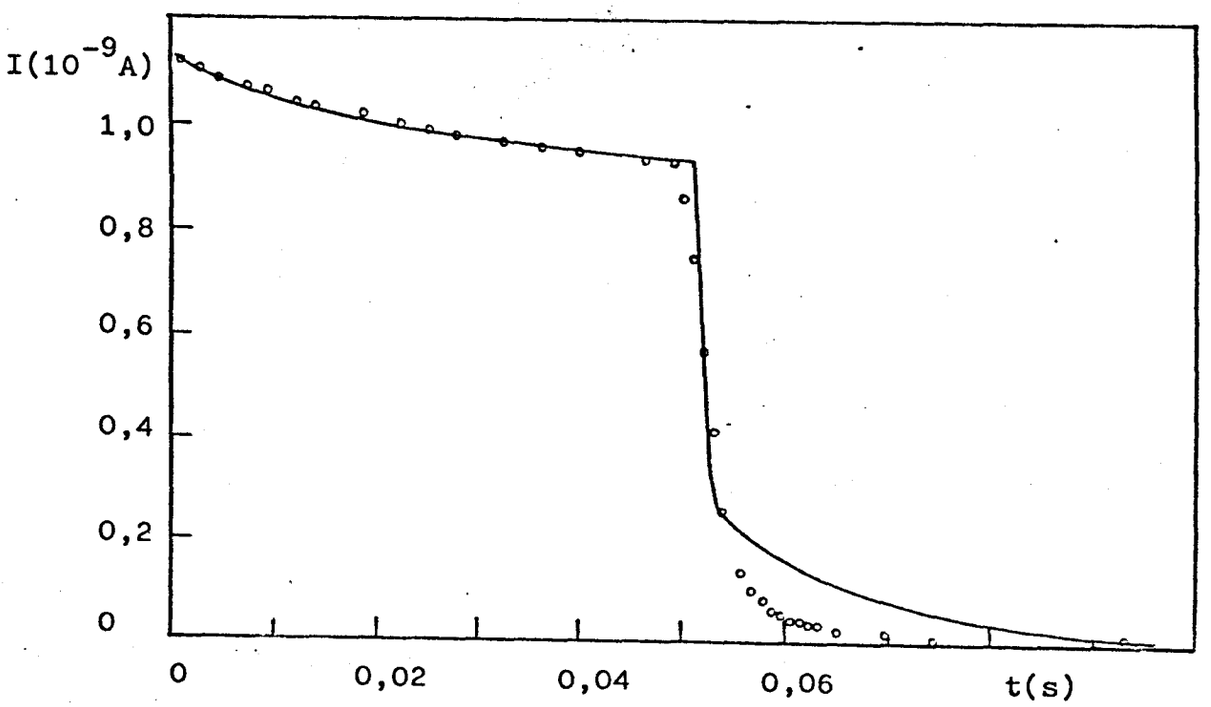


FIG 45 - Ajuste da curva experimental , com a solução numérica do problema com dois níveis de armadilhas (-2500 V , T=29° C)
(Os pontos representam valores experimentais)

Na figura 45 podemos observar que a curva teórica coincide com a curva experimental somente para tempos menores que o tempo de trânsito. Na parte final, a discrepância entre as duas curvas era muito grande e o tempo de soltura τ_e era o responsável pelo longo decaimento observado na curva teórica. Modificamos os parâmetros τ_1, τ_2, τ_e e no entanto verificamos que era impossível conseguir o ajuste da curva experimental em toda a sua extensão. Concluimos portanto que o modelo de dois níveis de armadilhas não era apropriado para descrever o comportamento das curvas experimentais e que os parâmetros encontrados nos ajustes, apesar de ajustarem a parte pré-trânsito da corrente, não tinham o significado físico proposto.

O modelo de dois níveis de armadilhas, um raso e um profundo foi descartado e passamos a analisar outros modelos conhecidos.

6.6. Outros Modelos Testados

Antes de abandonarmos o modelo de um material com dois níveis de armadilhas, testamos o problema do material com dois níveis de armadilhas rasas. Este modelo se caracteriza pelos tempos de captura τ_1 e τ_2 e pelos tempos de soltura τ_{e1} e τ_{e2} e a solução do problema é dada pela (eq. 3.45), reescrita aqui como:

$$I = (A\, e^{-\alpha t} + B\, e^{-\beta t}) I_o + I_\infty \qquad (6.23)$$

A diferença entre a solução do problema aqui tratado e o problema anterior (eq. 6.15) está unicamente no termo I_∞, que representa a componente estacionária da corrente.

As curvas de corrente obtidas em todas as séries de temperaturas não apresentaram, em nenhuma das tensões medidas, indícios de uma componente constante na corrente pre-trânsito, indicando-nos que a utilização de um segundo tempo de soltura provavelmente não resolveria os problemas dos ajustes das curvas experimentais.

O ajuste das curvas experimentais com a expressão (6.23) foi efetuado com os transientes obtidos a 29°C, na condição de sinal fraco, e notamos que os parâmetros τ_1, τ_2, τ_e praticamente não diferem daqueles mostrados na tabela IX. O valor do termo constante I_∞ encontrado nos ajustes foi sempre menor que a precisão da medida, confirmando os resultados do modelo anterior.

Os modelos de múltiplas capturas e os dispersivos descritos nas seções 3.4.4 e 3.4.5 são facilmente testados, analisando o

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

comportamento da mobilidade dos portadores. A mobilidade obtida a partir da expressão $T_o = L/\mu E$, deve, em qualquer dos dois casos, se comportar como uma função do campo aplicado e da espessura da amostra. Webb et.al.[64] , em um trabalho com antraceno, sugeriram que em cristais moleculares pode ocorrer transporte dispersivo e recomendam a análise do comportamento do tempo de trânsito em busca de indícios deste tipo de transporte. Na Fig. 29 , apresentada no capítulo V, o gráfico $T_o \times E^{-1}$ mostrou que a mobilidade é constante na faixa de campos medidos, entre 0,25 kV/cm e 13 kV/cm. O gráfico $T_o \times L$, da Fig. , confirmou a independência de μ com a espessura, na faixa onde foram possíveis as medidas, isto é, entre 2,200 mm e 0,180 mm, permitiu-nos portanto excluir qualquer tipo de transporte anômalo.

O fato da mobilidade se manter perfeitamente constante para uma determinada temperatura permitiu-nos portanto excluir qualquer tipo de transporte anômalo.

6.7. Fórmula de Hecht

Em toda as séries de medidas realizadas na condição de sinal fraco, verificamos que as curvas de transiente de corrente, analisadas em escala mono-log, apresentavam na parte pré-trânsito duas componentes; a inclinação da primeira parte dependia fortemente do campo elétrico, enquanto que a inclinação da segunda parte era constante. Em todos os modelos, até aqui propostos, esta segunda parte sempre correpondia a um tempo de captura da ordem de 0,46 seg. à temperatura de 29°C. Estes resultados sugeriram-nos que ocorriam dois fenômenos durante o transporte de elétrons no enxofre; um fenômeno consistia na captura dos portadores por armadilhas profundas com tempo de captura de aproximada-

mente 0,46 seg e que controlava a segunda parte da corrente, anterior ao tempo de trânsito e um segundo fenômeno, a ser determinado, que controlava a parte inicial da corrente.

No intuito de confirmar a existência de um nível de armadilhas profundas e calcular o seu tempo de captura, adotamos o procedimento utilizado por Mizobuchi et.al.[51] para calcular o tempo de captura de portadores em enxofre. O tempo de captura τ das armadilhas profundas é calculado utilizando a fórmula de Hecht[92] (válida na condição de sinal fraco):

$$q_T = q \frac{\tau}{T_o} (1 - e^{-T_o/\tau}) \quad , \tag{6.24}$$

onde T_o é o tempo de trânsito dos portadores, q a carga separada (a carga injetada em t = 0) e q_T é a carga que circulou no circuito externo.

A fórmula de Hecht pode ser obtida para um material com mais de um nível de armadilhas, chegando-se à mesma expressão obtida para um material com um nível de armadilhas profundas, como veremos a seguir.

Vamos supor que um material possui armadilhas profundas caracterizadas por um tempo de captura τ_p e armadilhas rasas caracterizadas pelo tempo de captura τ e pelo tempo de soltura $\tau_e = r^{-1}$.

Chamando de ρ a densidade de carga livre, ρ_t a densidade de carga presa em armadilhas rasas e ρ_{tp} a densidade de carga presa em armadilhas profundas, a equação de continuidade é escrita como:

$$\mu E \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{tp}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_t}{\partial t} = 0 \tag{6.25}$$

As equações de cinética de captura e soltura são dadas

por:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{tp} = \rho/\tau_p \tag{6.26}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_t = \rho/\tau - r\rho_t \tag{6.27}$$

A carga total que circulou é dada pela integral da corrente total:

$$q_t = \int_0^\infty I(t)dt \tag{6.28}$$

e usando a expressão da corrente total (eq.3.28) temos:

$$q_t = \frac{A}{L}\int_0^\infty dt\int_0^L \mu\rho(x,t)E(x,t)dx \tag{6.29}$$

que na condição de sinal fraco (E ≐ constante) fornece:

$$q_t = \frac{\mu EA}{L}\int_0^\infty dt\int_0^L \rho(x,t)dx \tag{6.30}$$

onde A é a área da amostra e L a espessura .

Invertendo a ordem de integração da eq. (6.30) e usando a eq.(6.26) obtemos:

$$q_t = \frac{\mu EA}{L}\tau_p\int_0^L dx\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t}\rho_{tp}(x,t)dt \tag{6.31}$$

Como em t = 0 não existem portadores presos em armadilhas, então $\rho_{tp}(x,0) = 0$ e assim:

$$q_t = \frac{\mu EA}{L}\tau_p\int_0^L \rho_{tp}(x,\infty)dx \tag{6.32}$$

Para obtermos a expressão da distribuição de portadores nas armadilhas no final da medida passamos à resolução da eq. de continuidade (6.25). Esta equação pode ser resolvida calculando a sua transformada de Laplace:

$$\mu E \frac{\partial \rho^*}{\partial x} + S\rho^* - \sigma\delta(x) + S\rho^*_{tp} + S\rho^*_t = 0 \qquad (6.33)$$

onde $$\rho^* = \rho^*(x,s) = \int_0^\infty e^{-st}\rho(x,t)dt = \mathcal{L}\{\rho(x,t)\} \qquad (6.34)$$

e lembrando que:

$$\mathcal{L}\{\frac{\partial\rho}{\partial t}\} = \mathcal{L}\{\rho'(x,t) = S\rho^* - \rho(x,0) \qquad (6.35)$$

Na eq. 6.33 utilizamos as condições iniciais:

$\rho(x,0) = \frac{q}{A}\delta(x) = \sigma\delta(x)$ (condição de luz fortemente absorvida na superfície), $\rho_t(x,0) = 0$ e $\rho_{tp}(x,0) = 0$.

As transformadas de Laplace das equações (6.26) e (6.27) são respectivamente:

$$S\,\rho^*_{tp} = \rho^*/\tau_p \qquad (6.36)$$

e $$S\,\rho^*_t = \rho^*/\tau - r\rho^*_t \qquad (6.37)$$

que nos fornecem:

$$\rho^* = S\tau_p\,\rho^*_{tp} \quad , \qquad (6.38)$$

e

$$\rho^*_t = \frac{\rho^*}{\tau(S + r)} \qquad (6.39)$$

Substituindo as eq. (6.38) e (6.39) na (6.33) obtemos a equação:

$$S\,\mu E\tau_p \frac{\partial}{\partial x}\rho^*_{tp} + S^2\,\tau_p\rho^*_{tp} + S\,\rho^*_{tp} + \frac{S^2\tau_p}{\tau(S+r)}\,\rho^*_{tp} - \sigma\delta(x) = 0 \qquad (6.40)$$

Usando a propriedade: $\lim_{s\to 0} S\mathcal{L}\{f(t)\} = f(t \to \infty)$, tem-se que $\rho_{tp}(x,\infty) = \lim_{S\to 0} S\,\rho^*_{tp}$ e então a eq. (6.40) nos fornece:

$$\frac{\partial}{\partial x}\rho_{tp} + \frac{\overset{\rho_{tp}}{\rho_{tp}}}{\mu E\tau_p} = \frac{\sigma\delta(x)}{\mu E\tau_p}\,, \qquad (6.41)$$

A solução da eq. (6.41) é dada por:

$$\rho_{tp}\, e^{\frac{x}{\mu E\tau_p}} = \int \frac{\sigma\delta(x)}{\mu E\tau_p}\, e^{\frac{x}{\mu E\tau_p}}\, dx \qquad (6.42)$$

e finalmente tem-se que:

$$\rho_{tp} = \frac{\sigma}{\mu E\tau_p}\, e^{-x/\mu E\tau_p} \qquad (6.43)$$

A eq. (6.43) pode ser substituida na eq. (6.32) e assim chega-se à expressão da carga total que circulou:

$$q_t = \frac{\mu EA\tau_p}{L}\int_0^L \frac{q}{A\mu E\tau_p}\, e^{-x/\mu E\tau_p}\, dx \qquad (6.44)$$

$$q_t = q\,\frac{\mu E}{L}\,\tau_p(1 - e^{-L/\mu E\tau_p}) \qquad (6.45)$$

ou usando a expressão do tempo de trânsito $T_o = L/\mu E$ tem-se:

$$q_t = q\,\frac{\tau_p}{T_o}\,(1 - e^{-T_o/\tau_p}) \qquad (6.46)$$

que é idêntica à eq. (6.24) e que mostra portanto que a fórmula de Hecht depende apenas das armadilhas profundas do material.

Calculamos então a relação q_t/q e o tempo de trânsito T_o para uma série de transientes obtidos na condição de sinal fraco (filtro 1,5), à temperatura de 29°C com a amostra de espessura L = 2,200 mm, onde q foi calculado com a eq. 3.64 e q_t foi medido pela área total sob a curva de corrente. Construimos então um gráfico q_t/q em função de T_o, excluindo as medidas obtidas com tensões inferiores a 400V, por não satisfazerem a condição de $q < 0,1$ CV. Submetemos a seguir os dados ao programa de ajuste de curvas com a eq. (6.46) sem, no entanto, conseguir um parâmetro que ajustasse a curva teórica à curva experimental. A falha na tentativa de ajuste dos pontos experimentais com a fórmula de Hecht confirma as evidências de que não estamos na presença de um processo de transporte com armadilhas rasas e armadilhas profundas, ou apenas armadilhas profundas.

Na seção (6.3) observamos que todas as curvas podiam ser decompostas, na escala mono-log, em duas componentes, uma com inclinação constante e outra com inclinação dependente do campo elétrico. Supondo que a componente com inclinação constante é controlada por um conjunto de armadilhas profundas, então esta componente não deve contribuir para a corrente na região posterior ao tempo de trânsito. Calculamos então a carga total compreendida por esta componente da corrente entre t = 0 e $T = T_o$ e construimos um gráfico $Q_T/Q \times T_o$, onde Q é a carga calculada a partir do valor inicial desta componente da corrente. Utilizando a fórmula de Hecht (6.46) conseguimos um ajuste perfeito entre a expressão teórica e a curva experimental, obtendo para o tempo de captura o valor $\tau = 0,49$ seg. A Fig. 46 mostra que o ajuste da curva experimental foi perfeito, indicando portanto a validade do método utilizado.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

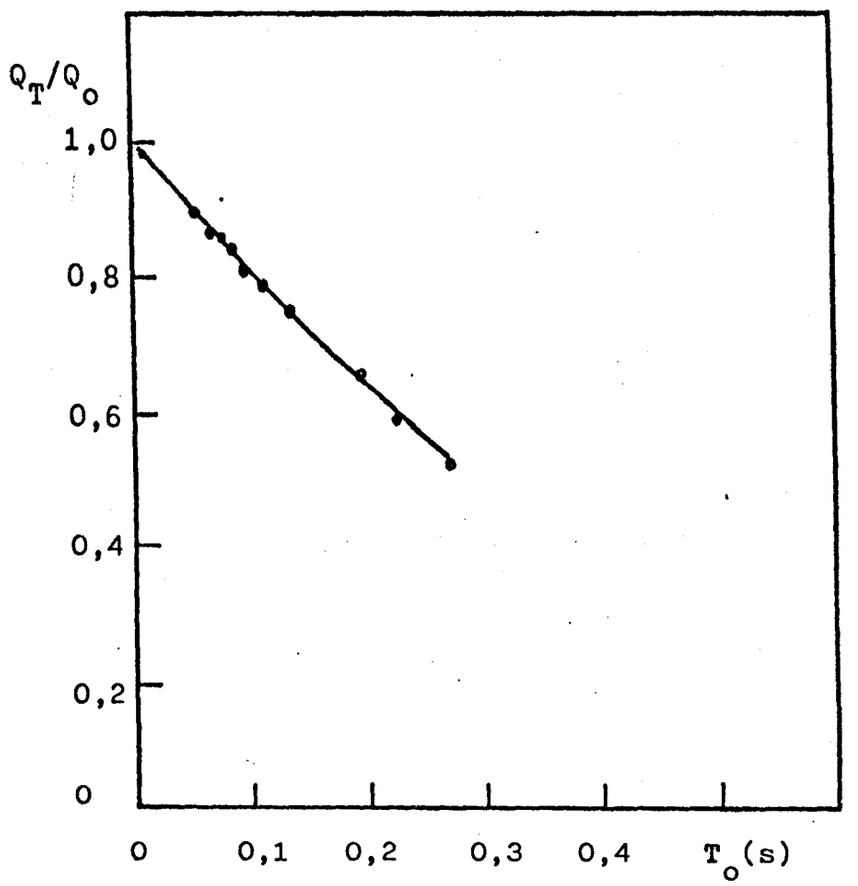


FIG 46 - Ajuste da curva Q_T/Q_o x T_o , com a fórmula de Hecht
(Os pontos representam valores experimentais)

O valor encontrado para τ representa uma boa concordância com a inclinação da segunda componente da corrente na região pré - trânsito observada na seção (6.3), que é dada por $\alpha^{-1} \simeq 0,5$ seg. Este fato reforça portanto a nossa hipótese da concorrência de dois fenômenos de transporte no enxofre, sendo que um deles é um processo de captura por armadilhas com τ da ordem de 0,5 seg a 29°C.

Testados os modelos conhecidos de captura e soltura, e como estes não explicaram convenientemente as curvas experimentais , passaremos então a propor novos modelos teóricos, supondo o nível de armadilhas profundas acima observado como parte integrante de cada modelo.

CAPÍTULO VII

MODELOS PROPOSTOS

Neste capítulo estaremos propondo vários modelos teóricos visando explicar o comportamento anômalo observado nos transientes de corrente. Nossa preocupação se concentra em encontrar um mecanismo que explique a dependência com o tempo da parte inicial da corrente.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que analisassem a forma do traço de corrente em função do tempo, no enxofre, tanto para elétrons como para buracos. No entanto um trabalho realizado por Gibbons e Spear[12] com transporte de elétrons em enxofre mostrou-nos um resultado muito interessante. Neste trabalho foi utilizada uma técnica de pulsos interrompidos, que consistem em interromper o campo elétrico (isto é, colocar a amostra em curto) em um instante t ($t < T_o$) durante um intervalo de tempo ti. Se a carga em trânsito for muito pequena comparada com CV, o pacote ficará paralizado a uma distância x do eletrodo. A distância x é calculada por $x = \mu Et$. A análise do valor da corrente no instante de interrupção do campo e no instante da reaplicação do campo fornece o valor do tempo de captura em função da distância ao eletrodo frontal. Gibbons e Spear[12], observaram que o tempo de captura para elétrons era descrito por uma constante para distâncias maiores que 38 μm. Para distâncias menores que 38μm, o tempo de captura dependia da distância e do tempo de interrupção do campo elétrico. Os autores sugeriram que a variação no tempo de captura para pequenos valores de x poderia presumivelmente ser associada a centros presentes na região da superfície do material.

Este resultado levou-nos a supor que a corrente observa-

da possuia uma componente devido a efeitos de volume, que descreveria a parte da corrente com decaimento constante, e uma componente controlada por efeitos de superfície que explicaria a parte com decaimento dependente do campo elétrico. Utilizando este conceito proporemos a seguir diversos modelos de transporte no intuito de explicar os transientes de correntes observados experimentalmente.

7.1. Distribuição Espacial de Armadilhas

Quando se trabalha com a técnica de transiente de fotocorrente normalmente se supõe que as armadilhas são uniformemente distribuidas no espaço e consequentemente o tempo de captura destas armadilhas é constante. No entanto, trabalhos realizados com o fim de determinar as características I - V (corrente em função da tensão com injeção contínua de portadores) têm levado em conta a não homogeneidade das distribuições de armadilhas[93,94,95]. Nestes trabalhos a concentração de armadilhas é praticamente constante no volume, aumentando próximo às superfícies.

Utilizando distribuição de armadilhas não homogêneas, resolveremos então o problema do transiente de corrente e ajustaremos as expressões obtidas às curvas experimentais.

7.1.1 Distribuição de armadilhas com densidade máxima próxima ao eletrodo Frontal.

Vamos supor inicialmente que o material possui um nível discreto de armadilhas (isto é, todas têm a mesma profundidade energética), homogêneo com densidade N_t, que denominaremos armadilhas de volume e um segundo nível próximo à superfície onde a densidade de armadilhas varia exponencialmente com a distân -

cia, como o modelo proposto por Pope e Burgos[96]. Chamaremos este segundo nível de armadilhas de superfície. A densidade de armadilhas no material é descrita por:

$$N_t(x) = N_t(1 + B\ e^{-x/x_o}) \tag{7.1}$$

onde B e x_o são parâmetros característicos da distribuição de armadilhas.

Vamos supor que inicialmente é aplicado um campo E na amostra e um pacote de carga q_o é gerado muito próximo à superfície do material pelo pulso de luz.

Considerando apenas a condição de sinal fraco, então a carga separada é muito menor que a carga nos eletrodos e podemos supor que o campo elétrico se mantém constante no interior da amostra (estamos portanto desprezando os efeitos de carga espacial).

Vamos supor também que o campo aplicado é suficientemente alto e assim podemos desprezar o efeito de difusão[25].

Chamaremos de ρ a densidade de carga livre, ρ_1 a densidade de carga capturada pelas armadilhas de densidade constante e ρ_2 a densidade de carga capturada nas armadilhas superficiais.

A expressão da corrente em função do tempo é dada pela eq. (3.28)

$$J(t) = \frac{\mu}{L} \int_0^L \rho(x,t)E(x,t)dx \tag{3.28}$$

Como estamos supondo a condição de sinal fraco, então $E(x,t) = E = \frac{V}{L}$ e a densidade de corrente é dada por:

$$J(t) = \frac{\mu E}{L} \int_0^L \rho(x,t)dx \tag{7.2}$$

lembrando que a carga livre total é $q(t) = A \int_0^L \rho(x,t)dx$, onde A é

a área da amostra, então a corrente total será, para tempos menores que o tempo de trânsito:

$$I(t) = \frac{\mu E}{L} \; q(t) \tag{7.3}$$

O problema consiste então em calcular o valor da carga livre q(t). Antes da chegada do pacote ao eletrodo coletor, a carga total na amostra se mantém constante e é dada por:

$$q_o = q + q_1 + q_2 \tag{7.4}$$

onde $$q_1(t) = A \int_o^L \rho_1(x,t)dx \tag{7.5}$$

e $$q_2(t) = A \int_o^L \rho_2(x,t)dx \tag{7.6}$$

derivando a eq. (7.2) em relação a t, temos:

$$\frac{dq}{dt} + \frac{dq_1}{dt} + \frac{dq_2}{dt} = 0 \tag{7.7}$$

Para encontrar a relação entre q_1, q_2 e q, usamos as equações de cinética de captura (eq. 3.29). Supomos que existe um tempo de captura τ, associado às armadilhas de volume, caracterizadas por uma densidade N_t, e um tempo de captura τ_s associado às armadilhas de superfície, caracterizadas, por uma densidade $N_{ts} = N_t B\, e^{-x/x_o}$. Como já foi visto na seção 3.4.1. o tempo de captura é inversamente proporcional à densidade de armadilhas tanto no transporte por banda (eq. 3.33) como no transporte por pulos intermoleculares (eq.3.35). Em ambos os casos, temos que o tempo de captura é inversamente proporcional à densidade de armadilhas, e então, para as armadilhas de volume temos:

$$\frac{1}{\tau} = C\,N_t \tag{7.8.a}$$

e para as armadilhas de superfície:

$$\frac{1}{\tau_s} = C\,N_{ts} = C\,N_t\,B\,e^{-x/x_o} \tag{7.8.b}$$

onde C é uma constante de captura. Substituindo a 7.8a na 7.8b temos:

$$\tau_s = \frac{\tau}{B\,e^{-x/x_o}} \tag{7.9}$$

Seguindo as conclusões da seção 6.5, vamos supor que as armadilhas são profundas, tanto as de volume, quanto as de superfície e então a cinética de captura fornece:

$$\frac{\partial \rho_1(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau \tag{7.10}$$

$$\frac{\partial \rho_2(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau_s \tag{7.11}$$

a equação (7.11) com o emprego da eq. (7.9) nos fornece:

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \rho(x,t)\,\frac{B\,e^{-x/x_o}}{\tau} \tag{7.12}$$

As equações (7.10) e (7.12), podem ser integradas de 0 a L com o resultado:

$$\frac{d}{dt}\,q_1(t) = A\int_0^L \rho\frac{(x,t)}{\tau}\,dx \tag{7.13}$$

$$\frac{dq_2(t)}{dt} = A\int_0^L B\rho\frac{(x,t)}{\tau}\,e^{-x/x_o}\,dx \tag{7.14}$$

O termo $\rho(x,t)$ pode ser facilmente encontrado usando a condição de sinal fraco e a condição de luz fortemente absorvida na superfície. Nestas condições a camada de portadores criada é muito estreita e não se abre com o tempo, podendo ser descrita em uma posição x' da amostra por:

$$\rho(x,t) = \frac{q(t)}{A}\,\delta(x-x') \tag{7.15}$$

A posição do pacote x', pode ser escrita em função do campo aplicado e da mobilidade μ: $x' = \mu Et$ **(7.16)**
e então temos, por substituição das eqs. (7.15) e (7.16) na eq. (7.14):

$$\frac{dq_2(t)}{dt} = \int_0^L \frac{Bq(t)}{\tau}\,\delta(x-\mu Et)\,e^{-\frac{x}{x_o}}\,dx \tag{7.17}$$

integrando as eqs. (7.13) e (7.17) temos:

$$\frac{dq_1(t)}{dt} = q(t)/\tau \tag{7.18}$$

$$\frac{dq_2(t)}{dt} = \frac{Bq(t)}{\tau}\cdot e^{-\frac{\mu Et}{x_o}} \tag{7.19}$$

que substituidas na eq. (7.7) fornece:

$$\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau}\left(1 + B\,e^{-\frac{\mu Et}{x_o}}\right) = 0 \tag{7.20}$$

A eq. 7.20, mostra-nos que é indiferente usar dois tempos de captura, um para cada conjunto de armadilhas ou um único tempo de captura

$$\tau_{ef} = \tau(1 + B\,e^{-x/x_o})^{-1} \tag{7.21.a}$$

ou $$\tau_{ef} = \tau . N_t / N_t(x) \qquad (7.21.b)$$

Chamando de $\rho_t = \rho_1 + \rho_2$, a densidade de carga nas armadilhas, então as eqs. (7.10) e (7.11) são substituidas pela expressão:

$$\frac{\partial \rho_t(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t) \frac{1}{\tau} (1 + B\, e^{-x/x_o}) \qquad (7.22)$$

que integrada de 0 a L e substituida na eq. (7.7) fornece a eq. (7.20).

A eq.(7.20) é facilmente integrada, dando :

$$\ln \frac{q}{q_o} = - \{\frac{t}{\tau} + \frac{Bx_o}{\mu E \tau}[1 - \exp(- \frac{\mu E t}{x_o})]\} \qquad (7.23)$$

A corrente total então pode ser obtida, substituindo a carga livre obtida da eq.(7.23) na (7.3):

$$I(t) = \frac{q_o \mu E}{L} \exp -\{\frac{t}{\tau} + (1 - e^{-\frac{\mu E t}{x_o}}) \frac{Bx_o}{\mu E \tau}\} \qquad (7.24)$$

Tem-se então a expressão da corrente em função do tempo, válida na condição de sinal fraco, e para tempos menores que o tempo de trânsito. Como desprezamos os efeitos de abertura do pacote por difusão e por repulsão, então em $t = T_o$, toda a carga livre será coletada pelo eletrodo trazeiro, e a corrente cairá imediatamente a zero.

7.1.2. Ajuste das curvas experimentais

No intuito de obter os parâmetros característicos do conjunto de armadilhas proposto na seção anterior, utilizamos a eq.

(7.24) no programa de ajuste por mínimos quadrados. Utilizamos as medidas obtidas na condição de sinal fraco (filtro 1,5) à temperatura de 29°C.

Efetuamos a primeira série de ajustes com os transientes obtidos com as tensões entre -500V e -2500V. Fornecemos ao programa de ajuste os parâmetros conhecidos, que são a mobilidade e a corrente inicial $I_o = \frac{q_o \mu E}{L}$. A corrente inicial foi tirada das curvas experimentais e para a mobilidade foi utilizado o valor já conhecido $\mu = 3{,}63 \times 10^{-4} cm^2/Vs$. Os parâmetros livres a serem ajustados eram portanto, B, x_o e τ.

Verificamos através dos ajustes que o tempo de captura das armadilhas de volume era independente do campo elétrico e seu valor médio era aproximadamente 0,5 seg. enquanto os parâmetros x_o e B dependiam do campo elétrico. Repetimos então os ajustes, mantendo fixo o parâmetro τ = 0,5 seg. e ajustando B e x_o. Os valores obtidos para B e x_o, são apresentados na tabela X.

TABELA X

Temperatura 29°C τ = 0,5 seg.

V	B	$x_o (10^{-2} cm)$
-2500	3,6	6,5
-2000	3,4	7,7
-1800	2,9	9,1
-1600	3,1	4,5
-1400	2,5	4,4
-1200	2,0	4,9
-1000	1,4	6,3
- 800	1,1	6,3
- 700	0,74	7,4
- 600	0,5	5,3
- 500	0,4	5,3

Os resultados encontrados são inconsistentes com o modelo proposto pois encontramos que B depende do campo elétrico. No entanto o termo BN_t representa a densidade de armadilhas em $x = 0$ e que obviamente não depende do campo elétrico. Portanto podemos dizer que este modelo também não explica os resultados experimentais obtidos.

Como o modelo de transporte com uma distribuição espacial de armadilhas com máximo no eletrodo iluminado não explicou os nossos resultados, achamos conveniente supor que a distribuição de armadilhas deveria ser modificada, de modo que ela fosse simétrica isto é, com máximo de densidade nos dois eletrodos, embora esta providência não fosse previsivelmente suficiente para explicar as curvas experimentais.

7.1.3. Distribuição de armadilhas com densidade máxima próxima aos dois eletrodos

Hwang e Kao[95] sugerem uma distribuição de armadilhas do tipo:

$$N_t(x) = N_t\{1+B[e^{-x/x_o} + e^{-(L-x)/x_o}]\} \qquad (7.25)$$

onde L é a espessura da amostra B', N_t e x_o são constantes.

A resolução do problema de transiente de fotocorrente para esta distribuição de armadilhas é semelhante à descrita na seção 7.1.1. Vamos supor as mesmas condições impostas no modelo daquela seção, isto é, sinal fraco, luz fortemente absorvida na superfície e campo suficientemente alto que permita desprezar o efeito da difusão.

O tempo de captura τ_{ef} da distribuição de armadilhas pode ser obtido da mesma maneira usada para obtenção da eq. (7.21.a) obtendo-se:

$$\tau_{ef} = \tau(1 + B(e^{-x/x_o} + e^{-(L-x)/x_o))^{-1} \qquad (7.26)$$

onde τ é o tempo de captura definido pela eq. (7.8a).

Neste caso, segundo o procedimento da seção 7.1.1. obtemos a expressão da corrente em função do tempo:

$$I(t) = I_o \exp -\{\frac{t}{\tau} + \frac{x_o B}{\mu E \tau}[(1-e^{-\mu Et/x_o}) + e^{-L/x_o}(e^{\mu Et/x_o} - 1)]\} \qquad (7.27)$$

onde $I_o = \frac{Q_o}{T_o}$

7.1.4. Ajuste das curvas experimentais

Utilizando a expressão (7.27) procedemos ao ajuste das curvas de corrente obtidas na condição de sinal fraco à temperatura de 29°C. Foi fornecido ao programa de ajuste os parâmetros fixos, que são a mobilidade μ e I_o, que é a corrente inicial medida nas curvas experimentais. Os parâmetros livres a serem ajustados são B, x_o e τ.

Realizada a primeira etapa de ajustes verificamos que τ era aproximadamente constante e igual a 0,5 seg. Fixamos então no programa o valor τ = 0,5 seg. e repetimos os ajustes, deixando livres os parâmetros x_o e B.

A tabela XI apresenta os valores ajustados de B e x_o, para a mesma amostra da seção (7.12) na condição de sinal fraco(filtro 1,5) e temperatura 29°C.

TABELA XI

V(v)	$x_o(10^{-2}cm)$	B
-2500	7,2	3,2
-2000	7,0	3,0
-1800	6,8	2,9
-1600	5,5	2,8
-1400	5,3	2,7
-1200	5,9	2,1
-1000	5,4	1,5
- 800	6,3	1,3
- 700	7,1	0,94

Os parâmetros ajustados mostram claramente uma dependência de B com o campo elétrico, inconsistente com o modelo proposto, pois N_tB representa a densidade de armadilhas em x=0, que é uma característica do material e seguramente não depende do campo aplicado. Este fato indica que o modelo proposto não é apropriado para explicar nossos resultados experimentais.

7.1.5. Distribuição de armadilhas decaindo hiperbolicamente

Outras formas de distribuição de armadilhas, além daquelas estudadas nas seções 7.1.1 e 7.1.3. podem ser sugeridas, como aquelas propostas por Nicolet [93]. Estudaremos nesta seção uma distribuição de armadilhas que decai hiperbolicamente a partir da superfície, tornando-se constante no volume do material. Esta distribuição é do tipo:

$$N(x) = N_t\left[1 + \frac{a}{1+bx}\right] \qquad (7.28)$$

com a e b constantes e N_t a densidade de armadilhas no volume do material.

Segundo o procedimento e as condições estabelecidas na seção (7.1.1) verificamos que a eq. (7.21b) nos dá o tempo de captura da distribuição de armadilhas:

$$\tau_{ef} = \tau \left(1 + \frac{a}{1+bx}\right) \tag{7.29}$$

que nos leva à relação:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t}(x,t) = \rho \frac{(x,t)}{\tau} \left[1 + \frac{a}{1+bx}\right] \tag{7.30}$$

onde τ é o tempo de captura das armadilhas distribuidas uniformemente no volume.

Usando a densidade de carga livre dada pela eq. (7.15) e integrando a eq. (7.30) obtemos:

$$\frac{dq_t(t)}{dt} = \int_0^L \frac{q(t)}{\tau} \cdot \delta(x-\mu Et)\left(1 + \frac{a}{1+bx}\right)dx \tag{7.31}$$

$$\frac{dq_t(t)}{dt} = \frac{q}{\tau}\left(1 + \frac{a}{1+b\mu Et}\right) \tag{7.32}$$

Da eq. (7.7), que aqui é reescrita como:

$$\frac{dq}{dt} + \frac{dq_t}{dt} = 0 \tag{7.7.a}$$

e da eq. (7.32) resulta

$$\frac{dq(t)}{dt} = -\frac{q}{\tau}\left[1 + \frac{a}{1+b\mu Et}\right]$$

Após a integração da eq. (7.33) chegamos finalmente à quantidade de carga livre para tempos menores que o tempo de trânsito:

$$\ln \frac{q(t)}{q_o} = -\frac{1}{\tau}\left[t + \frac{a}{b\mu E} \ln(1 + b\mu Et)\right] \tag{7.34}$$

da eq. (7.34) obtém-se a expressão de q(t)

$$q(t) = q_o\, e^{-t/\tau} \cdot \frac{1}{(1+b\mu Et)^{a/(b\mu E)}} \tag{7.35}$$

A eq. (7.35) substituida na eq. (7.3) nos dá o valor da corrente em função do tempo para tempos menores que o tempo de trânsito

$$I = I_o \frac{e^{-t/\tau}}{(1+b\mu Et)^{a/(b\mu E)}} \tag{7.36}$$

7.1.6. Ajuste das curvas experimentais

Procedemos a seguir ao ajuste das curvas experimentais obtidas à temperatura de 29°C, na condição de sinal fraco, para uma série de tensões aplicadas. Fornecemos ao programa de ajustes a mobilidade $\mu = 3{,}63 \times 10^{-4}\, cm^2/Vs$ e mantivemos os parâmetros livres a, b e τ. Do mesmo modo que na seção 7.1.4, procedemos à primeira série de ajustes, que nos permitiu verificar que o parâmetro τ era praticamente constante e aproximadamente igual a 0,5 seg. Repetimos então os ajustes mantendo a e b livres. Os valores obtidos são vistos na tabela XII.

TABELA XII

V(v)	a	b(x10cm^{-1})
-2500	9,4	4,8
-2000	8,8	6,1
-1800	6,9	4,6
-1600	7,0	6,7
-1400	6,2	6,1
-1200	5,8	6,3
-1000	4,6	6,7
- 800	3,3	5,9
- 700	2,1	6,1

Os valores obtidos nos ajustes mostram, como nos dois últimos modelos anteriores, que um dos parâmetros característicos da distribuição de armadilhas depende do campo elétrico. Como a distribuição de armadilhas é característica do material, a dependência do parâmetro a com o campo elétrico nos mostra que o modelo proposto não é apropriado para explicar o comportamento experimental observado, devendo portanto ser descartado.

Outros modelos usando diferentes distribuições de armadilhas poderiam ser tentados e talvez não seja impossível encontrar uma distribuição de armadilhas qué ajuste os resultados experimentais, no entanto, preferimos partir para outra linha de modelos teóricos que expliquem os resultados obtidos.

7.2. Armadilhas de superfície

Em um trabalho com antraceno, Samóc e Zboiński[97] mostraram que, tornando áspera a superfície do material, são introduzidos níveis de armadilhas profundas para elétrons e níveis de ar

madilhas rasas para buracos. As armadilhas introduzidas são de origem estrutural e se estendem por uma profundidade maior que 0,1 mm de superfície. Verificaram também que as armadilhas de buracos, por serem rasas, modulam a mobilidade dos portadores na região deformada. Deste modo o material é tratado como se tivesse duas regiões, uma deformada onde a mobilidade é modulada e outra onde a mobilidade é não modulada. Por esse motivo os portadores, que são gerados na superfície, atravessam a região deformada com velocidade menor que na região normal, causando um atraso no tempo do trânsito. Samóc e Zboiński [97] mediram a variação no tempo de trânsito na amostra deformada em relação à amostra não deformada e através deste valor determinaram a espessura da região deformada e a densidade de armadilhas introduzidas. No caso de transporte de elétrons, como as armadilhas introduzidas eram profundas, não houve alteração na forma do decaimento das curvas de corrente. Em ambos os casos, os efeitos de superfície somente desapareceram após retirar com solvente, cerca de 0,1 mm da superfície da amostra.

No caso do enxofre, constatamos que os transientes obtidos com uma amostra, antes e depois de danificar a superfície com um abrasivo (seção 5.6) eram idênticos, não havendo variação no tempo de trânsito e na forma do decaimento de corrente, nem mesmo variações na parte inicial do transiente, que poderia indicar uma forte captura por armadilhas de superfície.

No entanto não podemos descartar a hipótese de que outros efeitos, como por exemplo difusão de gases, difusão do solvente usado no polimento final, fotooxidação e outros, possam introduzir estados superficiais nas amostras.

Sem entrar na questão da origem dos estados superficiais, continuaremos procurando a explicação dos resultados experi

mentais, propondo um modelo que leva em consideração os efeitos inerentes a estes estados.

7.2.1. Armadilhas rasas na superfície

Na seção 7.1., mostramos que armadilhas profundas na superfície, não explicam os decaimentos de corrente observados . Testamos então o modelo proposto por Samóc e Zboiński[97] .

A amostra é dividida em duas regiões; uma com espessura λ, próxima à superfície com uma densidade de armadilhas rasas N_t, com energia de ativação E_t. Uma segunda região de espessura $L - \lambda$, representa a região de volume da amostra. O tempo de trânsito nesta amostra é dado pela expressão[97].

$$T_m = \frac{L}{\mu E} + \frac{\lambda}{\mu E} \frac{N_t}{N_p} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \qquad (7.37)$$

μ é a mobilidade no volume (região não deformada), E o campo elétrico (suposto constante), N_p a densidade de estados de condução, que no transporte de elétrons no enxofre é a densidade de locais de pulo, T a temperatura e L a espessura da amostra.

Neste caso o gráfico $T_m \times L$, para campo constante, deve ser uma reta do tipo $T_m = a+bL$, a e b definidos pela eq. (7.37). Na seção 5.6, analisamos o comportamento do tempo de trânsito dos elétrons, variando a espessura da amostra. Como foi explicado naquela seção, a amostra foi sendo desgastada sempre na mesma face e essa face era montada sempre em contato com o eletrodo traseiro, Deste modo procuramos minimizar as perturbações na superfície frontal, à qual se atribuiu uma espessura λ, mantida intacta durante a série de medidas.

Na Fig. 35 vê-se que o tempo de trânsito obedece perfeitamente à expressão $T_m = \frac{L}{\mu E}$, não havendo portanto indícios ,

de modulação da mobilidade dos elétrons próximos à superfície . Este fato descarta portanto o modelo de armadilhas rasas próximas à superfície do enxofre.

Devido ao fato de tanto as armadilhas profundas como as armadilhas rasas, de superfície, não explicarem o comportamento das curvas experimentais, foi proposto um modelo com armadilhas de superfície que capturam os portadores uma vez, soltando - os a seguir sem que portanto ocorra a modulação da mobilidade, como explicaremos a seguir.

7.2.2. Injeção parcial retardada através de armadilhas de superfície*.

Vamos supor que o material em estudo possui uma determinada concentração de armadilhas, localizada próxima à sua superfície. No início do experimento, imediatamente após o pulso de luz, uma quantidade de carga (q_1+q_o) é separada pelo campo elétrico. No tempo t = 0 (após o final do pulso de luz) admitimos que a carga q_1 fica presa nas armadilhas de superfície e portanto o problema é visto inicialmente como se apenas a carga q_o tivesse sido separada e começasse a ser arrastada pelo campo elétrico para o volume. O motivo de termos considerado que no início da medida a carga q_1 está presa em armadilhas estaria justificado pelas medidas de Adams e Spear[49] e Mizobuchi et.al.[50] que indicariam que com a aplicação de um pulso de luz, pode-se retirar elétrons da banda de valência e jogar alguns em estados de condução e outros em estados localizados existentes próximos à superfície.

Poderíamos propor outra justificativa, supondo que a

---

*Este problema foi-nos proposto pelo Prof. Z. Zboiński, ao qual agradecemos a sugestão.

carga $q_o + q_1$ é levada da banda de valência para estados de condução e imediatamente a carga q_1 é capturada pelas armadilhas de superfície, restando portanto somente a carga q_o livre.

Se no início ocorre o primeiro ou o segundo processo , não é importante para nós, pois vamos supor que em t = 0 os portadores começam a ser soltos pela superfície.

Hwang e Kao[95] , admitem que em um material cristalino, as armadilhas de volume são distribuidas uniformente em níveis discretos de energia e que armadilhas de superfície, estão distribuidas de forma diferente daquelas de volume. As armadilhas de superfície devem estar distribuidas portanto de acordo com determinadas funções distribuição[98] .

Deveríamos portanto, ao estudarmos os processos de soltura destas armadilhas, levar em consideração que o tempo de soltura de cada armadilha é função da sua profundidade energética . Devido à dificuldade em conhecer a distribuição das armadilhas em função da energia, vamos então supor que a região da superfície solta os portadores presos, com uma frequência de soltura média f (como se houvesse um único nível de energia).

Supondo que após o tempo t = 0 não ocorre mais captura na superfície, pois as cargas livres abandonam a região, mas apenas soltura, então a variação de carga presa nas armadilhas é dada por:

$$\frac{dq_p}{dt} = - f\, q_p \tag{7.38}$$

Integrando a eq. (7.38) temos:

$$\int_o^{q_p(t)} \frac{dq_p}{q_p} = - \int_o^t f\, dt \tag{7.39}$$

que nos fornece a quantidade de carga presa nas armadilhas no tem

po t:

$$q_p(t) = q_1 \, e^{-ft} \tag{7.40}$$

Neste modelo, as armadilhas de superfície começam a soltar portadores a partir de t = 0, os quais serão arrastados para o volume da amostra pelo campo elétrico. O problema pode ser tratado então como se ocorresse injeção de carga pelo eletrodo após o pulso de luz

Chamamos de $q_i(t)$ a carga total injetada no volume após o tempo t, que é a carga inicialmente presa nas armadilhas superficiais, menos a carga presa nas armadilhas superficiais no tempo t

$$q_i(t) = q_1 - q_p(t) \tag{7.41}$$

usando a eq. (7.40) para $q_p(t)$ temos:

$$q_i(t) = q_1(1 - e^{-ft}) \tag{7.42}$$

Para obtermos a solução analítica do problema, faremos aqui as hipóteses habituais, quais sejam : i) a carga injetada é pequena, de modo que o campo possa ser considerado constante (condição de sinal fraco) ii) a tensão aplicada na amostra é suficientemente alta, de modo que a difusão pode ser desprezada e iii) a densidade de carga livre é muito pequena comparada à densidade de armadilhas, podendo-se considerar a densidade de armadilhas vazias e consequentemente o tempo de captura se mantém constante.

O pacote de portadores é dividido em duas partes, uma com carga total q_o que é injetada instantaneamente seguindo os processos normais de captura e soltura por armadilhas. A segunda

parte do pacote, com carga total q_1 fica presa instantaneamente na superfície, liberando os portadores, que são arrastados para o volume. A taxa com a qual os portadores são injetados no volume pode ser interpretada como uma corrente de injeção i, que é a variação da carga total injetada $q_i(t)$, por unidade de tempo:

$$i = \frac{d}{dt} q_i(t) = - \frac{d}{dt} q_p(t) \tag{7.43}$$

que pode ser escrita com o auxílio da eq. (7.42) como:

$$i(t) = \frac{d}{dt} q_2(t) = q_1 f \, e^{-ft} \tag{7.44}$$

Os portadores que vão sendo emitidos da superfície para o volume, são submetidos aos mesmos processos de captura e soltura por armadilhas, experimentados pelos portadores inicialmente injetados no volume. O problema é resolvido então separadamente, para o pacote de portadores q_o e para as cargas injetadas continuamente no volume. A solução do problema será a soma das soluções de cada processo isolado.

No intuito de obter a solução mais geral para o problema, vamos supor que no volume do material existe um nível de armadilhas rasas com tempo de captura τ, e tempo de emissão τ_e e um nível de armadilhas profundas com tempo de captura τ_2.

A contribuição para a corrente total devido ao deslocamento do pacote de portadores com carga q_o, é idêntica à solução do problema resolvido por Blakney e Grunwald [56] dada pela equação (3.47).

A solução analítica do problema de portadores sendo injetados da superfície para o volume pode ser obtida para um tempo menor que o tempo de chegada da frente de portadores ao ele-

trodo coletor, que é o tempo de trânsito T_o. Neste intervalo de tempo a carga total injetada no volume, $q_i(t)$ é igual à soma da carga livre (q), da carga presa nas armadilhas rasas (q_{ti}) e das cargas presas nas armadilhas profundas (q_{t2}), lembrando que q , q_{t1} e q_{t2} são apenas as cargas provenientes do pacote inicialmente preso na superfície:

$$q_i(t) = q(t) + q_{t1}(t) + q_{t2}(t) \tag{7.45}$$

Nosso objetivo é determinar a carga livre q. Para isso, derivando em relação ao tempo a expressão (7.45) temos:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{dq}{dt} + \frac{dq_{t1}}{dt} + \frac{dq_{t2}}{dt} \tag{7.46}$$

A cinética de captura e soltura fornece:

$$\frac{dq_{t1}}{dt} = q/\tau_1 - q_{t1}/\tau_e \tag{7.47}$$

$$\frac{dq_{t2}}{dt} = q/\tau_2 \tag{7.48}$$

Substituindo as eqs. (7.47) e (7.48) na eq. (7.46) obtemos:

$$\frac{dq_i}{dt} = \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right) q + \frac{dq}{dt} - \frac{q_{t1}}{\tau_e} \tag{7.49}$$

Derivando a expressão (7.49) em relação a t obtém-se:

$$\frac{d^2q_i}{dt^2} = \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)\frac{dq}{dt} + \frac{d^2q}{dt^2} - \frac{dq_{t1}}{\tau_e dt} \quad , \tag{7.50}$$

que com o uso da eq. (7.49) e da (7.47) obtém-se finalmente

$$\frac{d^2}{dt^2}q + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right)\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau_2\tau_e} = \frac{d^2}{dt^2}q_i + \frac{1}{\tau_e}\frac{dq_i}{dt} \qquad (7.51)$$

A solução do problema será a soma da solução da equação homogênea com a solução particular da inhomogênea. Inicialmente encontraremos a solução da equação homogênea:

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right)\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau_2\tau_e} = 0 \qquad (7.52)$$

a equação (7.52) é resolvida facilmente, chegando-se à solução:

$$q_g = A_1 e^{-\alpha t} + A_2 e^{-\beta t} \qquad (7.53)$$

onde $$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right) + \left(\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right)^2 - \frac{1}{\tau_2\tau_e}\right)^{1/2} \qquad (7.53.a)$$

e $$\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right) - \left(\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right)^2 - \frac{1}{\tau_2\tau_e}\right)^{1/2} \qquad (7.53.b)$$

e A_1 e A_2 a serem determinados.

Para resolver a equação inhomogênea (7.51), utilizamos para $q_i(t)$ a expressão (7.42)

$$q_i(t) = q_1(1 - e^{-ft}) \qquad (7.42)$$

e deste modo a equação (7.51) passa a ser escrita como:

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right)\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau_e\tau_2} = -q_1 f^2 e^{-ft} + \frac{q_1}{\tau_e} f e^{-ft} \qquad (7.54)$$

Supondo que a solução particular da eq. (7.54) é do ti-

po:

$$q = C\, e^{-ft} \tag{7.55}$$

a substituição de (7.55) em (7.54) nos fornece o valor de C:

$$C = q_1\left(\frac{f}{\tau_e} - f^2\right).\left[f^2 - \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}\right)f + \frac{1}{\tau_2\tau_e}\right]^{-1} \tag{7.56}$$

A solução geral da eq. (7.51) será então a soma das soluções obtidas da homogênea e do inhomogênea

$$q(t) = A_1\, e^{-\alpha t} + A_2\, e^{-\beta t} + C\, e^{-ft} \tag{7.57}$$

A_1 e A_2 são determinados pelas condições de contorno do problema. Lembrando que no instante inicial a superfície ainda não soltou portadores, então $q(0) = 0$. A segunda condição de contorno é obtida, lembrando que em $t = 0$, as armadilhas do material ainda não estão ocupadas por portadores provenientes da superfície do material e então as equações (7.47) e(7.48) se reduzem a :

$$\frac{dq_{t1}}{dt} = 0 \quad e \quad \frac{dq_{t2}}{dt} = 0 \qquad \text{para } t = 0.$$

Portanto a segunda condição de contorno é obtida da eq. 7.46:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_i}{dt} = -f_{q1} \qquad \text{para} \quad t = 0 \tag{7.58}$$

A condição de contorno $q(0) = 0$ na equação(7.57) nos fornece:

$$A_1 + A_2 + C = 0 \tag{7.59}$$

A equação (7.57) é derivada em relação a t, obtendo-se:

$$\frac{dq}{dt} = -A_1\alpha\, e^{-\alpha t} - A_2\beta\, e^{-\beta t} - f\, C\, e^{-ft} \tag{7.60}$$

que, com a eq.(7.58) dá: $-fq_1 = A_1\alpha - A_2\beta - f\ C$ (7.61)

As eqs. (7.59) e (7.61) nos fornecem as constantes A_1 e A_2

$$A_1 = \frac{C\beta - (C+q_1)f}{\alpha - \beta} \tag{7.62}$$

$$A_2 = \frac{C\alpha - (C+q_1)f}{\beta - \alpha} \tag{7.63}$$

Ficam determinados portanto as constantes da eq. (7.57).

A contribuição para a corrente total, devido aos portadores emitidos da superfície é obtida através da eq. (7.3) que com o auxílio da eq. (7.57) nos fornece:

$$I_s(t) = \frac{\mu E}{L}\left[A_1\, e^{-\alpha t} + A_2\, e^{-\beta t} + C\, e^{-ft}\right] \tag{7.64}$$

A solução geral do problema proposto será então a soma da corrente devido aos portadores injetados pela superfície com a corrente dos portadores separados inicialmente (eq. 6.15). A expressão geral da corrente é escrita após alguns arranjos, como:

$$I(t) = \frac{q_o}{T_o}\left(A\, e^{-\alpha t} + B\, e^{-\beta t}\right) + \frac{q_1}{T_o}\left\{\left[\frac{C\beta - (C+1)f}{\alpha - \beta}\right]e^{-\alpha t} - \right.$$

$$\left. - \frac{\left[C\alpha - (C+1)f\right]}{\alpha - \beta}c^{-\beta t} + C\, e^{-ft}\right\} \tag{7.65}$$

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

com as constantes dadas por:

$$C = (-f + \frac{1}{\tau_e}).\left[f - D + \frac{1}{f\tau_2\tau_e}\right]^{-1} \qquad (7.66.a)$$

$$\alpha = \frac{D}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(D^2 - \frac{4}{\tau_e\tau_2})} \qquad (7.66.b)$$

$$\beta = \frac{D}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(D^2 - \frac{4}{\tau_e\tau_2})} \qquad (7.66.c)$$

$$A = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_e}}{\sqrt{(D^2 - \frac{4}{\tau_e\tau_2})}}\right] \qquad (7.66.d)$$

$$B = 1 - A \qquad (7.66.e)$$

$$D = (\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_e}) \qquad (7.66.f)$$

$$T_o = L^2/\mu V$$

A equação (7.65) foi obtida para um material com dois níveis de armadilhas no volume. Se o material em estudo possuir apenas um nível de armadilhas profundas, então impõe-se que $\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_e} = 0$ nas eqs. (7.66a - 7.66 f) e chamando $\tau_1 = \tau$, a corrente total pode ser escrita como:

$$I(t) = \frac{q_o}{T_o} e^{-t/\tau} + \frac{q_1}{T_o}(\frac{f}{f-1/\tau}).(e^{-t/\tau} - e^{-ft}) \qquad (7.67)$$

7.2.3. Ajuste das curvas experimentais

O modelo proposto na seção interior (7.2.2) foi testado, efetuando o ajuste das curvas experimentais com as expressões teóricas (7.65 e 7.67). Foram utilizadas as curvas experimentais obtidas na condição de sinal fraco (filtro 1,5), com a amostra da

espessura L = 2,200 mm.

Inicialmente testamos o modelo de um nível de armadilhas profundas de volume, utilizando a expressão (7.67) no programa de ajustes. O programa foi testado para a série de medidas com tensões entre -500V a -2500V à temperatura de 29°C, no entanto o ajuste não foi conseguido em nenhuma das curvas. Utilizando as curvas experimentais obtidas às temperaturas de 8,5°,53°, 68° e 79°C também não houve ajuste, isto é, o programa não consegue encontrar os parâmetros que ajustam a curva teórica à curva experimental. Este fato indica que o modelo proposto de portadores emitidos por armadilhas de superfície, com razão temporal proporcional à concentração, em um material com um nível profundo de armadilhas de volume, não é apropriado para descrever os resultados experimentais.

Passamos então a verificar o ajuste das curvas experimentais com a expressão da corrente de portadores emitidos pelas armadilhas de superfície em um material com dois níveis de armadilhas de volume (eq.7.65). Submetemos ao programa de ajustes as curvas experimentais obtidas a 29°C, para tensões entre -500 e -2500V.

Fornecemos ao programa, como parâmetros conhecidos, o tempo de trânsito T_o e a carga livre inicial q_o, obtida através da corrente inicial I, com o uso da eq. (3.65). Foram ajustados então os parâmetros livres τ_1 , τ_2 , τ_e , f e q_1. Verificamos que a expressão (7.65) ajustava perfeitamente as curvas experimentais desde t = 0 até próximo ao tempo de trânsito. Os parâmetros τ_1 e τ_2 encontrados não apresentaram dependência com o campo elétrico, no entanto, devido ao grande número de parâmetros livres e à complexidade da expressão analítica da corrente, observávamos durante a fase de ajustes, oscilações nos valores encontrados para o conjunto de parâmetros livres. Isto é, ajustando várias vezes a

mesma curva experimental, encontrávamos um desvio em cada parâmetro livre. Por este motivo adotamos o procedimento de após efetuarmos uma série de ajustes, tomávamos o valor médio de τ_1 e de τ_2 que eram os parâmetros que se mostravam independentes do campo elétrico. A seguir esses valores médios eram utilizados como parâmetros fixos, numa nova série de ajustes com as mesmas curvas experimentais. Nesta nova série de ajustes a flutuação nos parâmetros τ_e, f e q_1 era desprezível. Os valores encontrados para os tempos de captura τ_1 e τ_2 na primeira série de ajustes foram:

$$\tau_1 = (0,19 \pm 0,04) \text{ seg.}$$

$$\tau_2 = (0,47 \pm 0,06) \text{seg}$$

Utilizando então $\tau_1 = 0,19$s e $\tau_2 = 0,47$s foram encontrados f, q_1 e τ_e, que são apresentados na Tabela XIII, juntamente com q_o, que foi medido diretamente da curva experimental.

TABELA XIII

Ajustes com a expressão (7.67) com as curvas obtidas a 29°C na condição de sinal fraco (filtro 1,5), usando $\tau_1 = 0,19$s e $\tau_2 = 0,47$s.

V(v)	$\tau_e(10^{-2}s)$	q_1/q_o	$f^{-1}(10^{-2}s)$	$q_o(10^{-11}C)$
-2500	2,3	0,19	1,7	6,6
-1600	2,7	0,21	3,2	7,5
-1200	2,8	0,46	2,3	7,2
-1000	3,5	0,56	3,0	6,0
- 800	4,5	0,75	3,7	5,4
- 700	5,5	0,92	4,5	8,0
- 600	6,1	0,95	4,7	4,8
- 500	7,6	0,78	4,8	3,8

Os parâmetros obtidos não nos pareceram satisfatórios pois novamente encontramos valores para o tempo de soltura fortemente dependentes do campo elétrico e esta dependência não se explica através dos modelos conhecidos, como já foi discutido na seção (6.4.2). Os parâmetros q_1 e f, também apresentaram dependência com o campo elétrico, contrariando portanto as nossas expectativas, pois, por se tratar de um processo de soltura de portadores de armadilhas a dependência com o campo nos parâmetros q_1 e f deveria ser pequena na faixa de tensões utilizadas, como já foi discutida na seção 6.4.2.

Como teste adicional do modelo proposto fizemos também a integração numérica que mostramos a seguir.

7.2.4. Resolução numérica do problema de transporte com injeção parcial retardada.

Mantendo o procedimento descrito na seção 6.5 passamos à resolução numérica do sistema de equações que governam o transporte de portadores em um material com dois níveis de armadilhas de volume, com injeção de portadores da superfície proposto na seção (7.2.3).

O sistema de equações a ser resolvido é composto das seguintes equações:

Equação da corrente total, desprezando a difusão:

$$I(t) = \frac{\mu A}{L} \int_0^L E(x,t)\ \rho(x,t)\,dx \qquad (3.29)$$

Equação de Poisson:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \left[\rho(x,t) + \rho_{t1}(x,t) + \rho_{t2}(x,t)\right]/\varepsilon \qquad (3.26)$$

Equações de cinética de captura:

$$\frac{\partial \rho_{t1}(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau_1 - \rho_{t1}(x,t)/\tau_e \qquad (3.43)$$

$$\frac{\partial \rho_{t2}(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau_2 \qquad (3.44)$$

A densidade de carga livre $\rho(x,t)$ é escrita como:

$$\rho(x,t) = \rho_o(x,t) + \rho_1(x,t) \qquad (7.68)$$

onde $\rho_o(x,t)$ é a densidade de carga livre do pacote de portadores injetado em $t = 0$ e $\rho_1(x,t)$ a densidade de carga livre injetada pela superfície no tempo $t > 0$.

Além das equações acima é necessária a equação da corrente de injeção da superfície para o volume:

$$i = \frac{dq_i}{dt} = q_1 f\, e^{-ft} \qquad (7.44)$$

Com o uso de um programa desenvolvido por Figueiredo e Moreno [77] o sistema de equações acima é resolvido sem restrições quanto à quantidade de carga injetada, fornecendo os valores da corrente em função do tempo, desde $t = 0$ até um tempo t qualquer. Utilizamos os parâmetros obtidos na tabela XIII juntamente com o valor da mobilidade a 29°C, $\mu=3,63\times10^{-4}\,cm^2/vs$, para obter a curva teórica para uma determinada tensão V. As curvas experimentais obtidas na série a 29°C, na condição de sinal fraco, foram então comparadas com as respectivas curvas teóricas e graficadas. Na figura 47 , podemos ver a curva experimental obtida à tensão de -1000V e a curva teórica correspondente, onde se nota que houve ajuste apenas na primeira parte do transiente, anterior ao tempo de trânsito enquanto que na parte posterior ao tempo de trânsito a corrente calculada é maior que a corrente experimental.

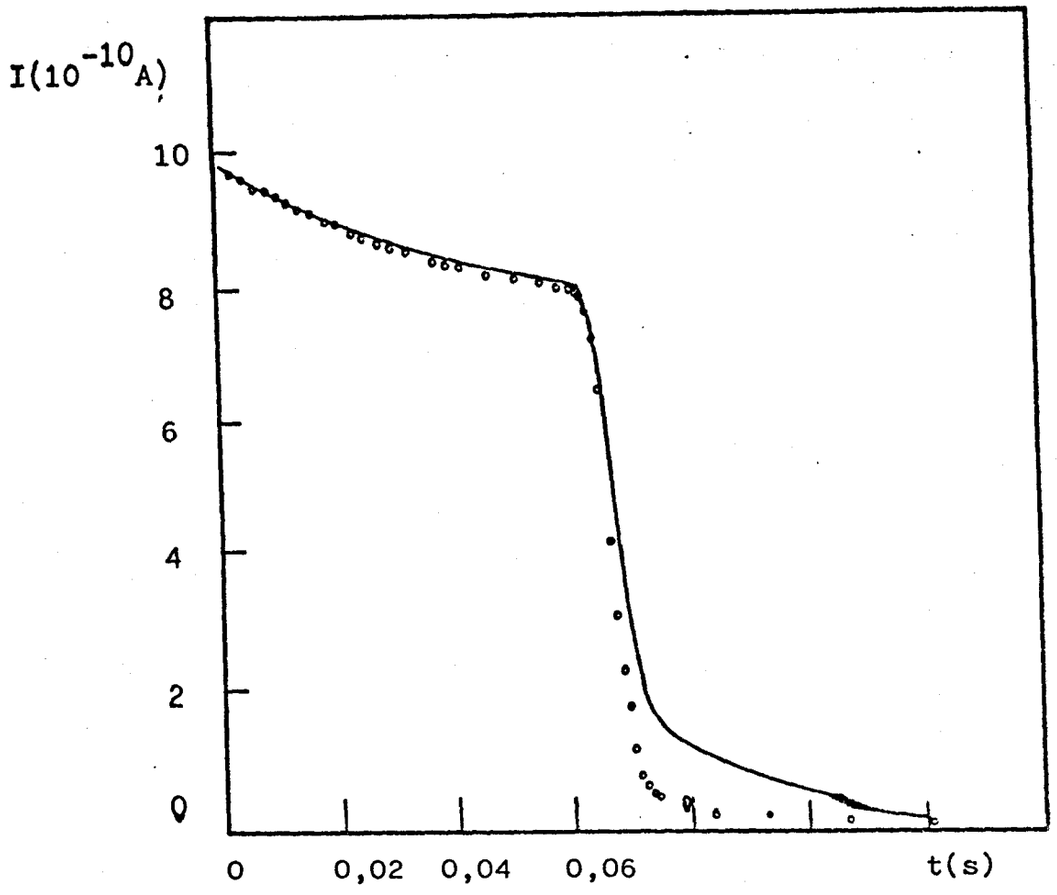


FIG 47 - Ajuste da curva experimental com a solução numérica do problema com injeção parcial retardada (-2000 V)
(Os pontos representam valores experimentais)

Todo o procedimento foi repetido para uma ampla série de transientes obtidos à temperatura de 29°C, com tensões aplicadas desde -120V a -2500V e posteriormente para as séries obtidas com diferentes temperaturas. Em todos os transientes o mesmo fato se repetiu: a parte inicial da corrente era ajustada pela curva teórica enquanto que a parte final da corrente teórica era sempre maior que da experimental. Verificamos na seção 6.5 que o tempo de soltura τ_e era responsável pela falha no ajuste da parte final da curva. No modelo presente verificamos que a falha, no ajuste era agravada pela emissão da superfície, pois após a chegada da frente de portadores ao eletrodo traseiro, o modelo teórico prevê a existência de uma considerável corrente posterior ao tempo de trânsito. Esta corrente é devida a portadores atrasados que permaneceram presos em armadilhas, e foram posteriormente soltos, e também devida aos portadores que foram sendo emitidos continuamente pela superfície.

Os resultados encontrados, mostram portanto que o modelo proposto também não é apropriado para explicar as curvas experimentais.

Procuramos obter o ajuste das curvas experimentais propondo outras formas para a corrente de injeção i, como por exemplo uma injeção linearmente dependente do tempo:

$$i = i_o - at$$

onde i_o e a são constantes. No entanto não conseguimos encontrar uma corrente de injeção que explicasse as correntes medidas, pois um dos parâmetros responsáveis pela falha no ajuste era o tempo de soltura das armadilhas rasas de volume.

7.2.5. Análise crítica do modelo de injeção parcial retardada através de armadilhas de superfície

Na seção 7.2.3 verificamos que a expressão da corrente em função do tempo, para um material com um nível de armadilhas profundas de volume e injeção de superfície, não ajustava a região pré-trânsito do transiente de corrente. Passamos então a estudar se poderia deduzir dos traços de corrente, a corrente retardada como função do tempo.

Na seção 6.3. vimos que a parte inicial dos transientes de fotocondutividade era perfeitamente ajustada por uma expressão do tipo:

$$I = I_o(A\, e^{-\alpha t} + B\, e^{-\beta t}) \qquad (6.15)$$

Vamos obter então uma expressão que permita calcular o valor da corrente de injeção de superfície, a partir da eq. (6.15) e procurar o significado físico dos parâmetros A, B, α , e β.

Supondo que o material possui um nível discreto de arma

dilhas profundas, com tempo de captura τ , então, a corrente total em função do tempo pode ser escrita na condição de sinal fraco como:

$$I = q\frac{\mu E}{L} + q_i \frac{\mu E}{L} \tag{7.70}$$

onde q é a carga livre pertencente ao pacote inicialmente injetado e q_i a carga livre injetada pela superfície. Devido à captura, a carga livre que em t = 0 era q_o diminui com o tempo sendo dada por:

$$q = q_o e^{-t/\tau} \tag{7.71}$$

A carga injetada pela superfície em um intervalo de tempo dt' é dada por:

$$dq' = i(t')dt' \tag{7.72}$$

onde i(t') é a corrente de injeção a ser calculada. Após o intervalo de tempo (t - t') a quantidade de carga livre decaiu devido à captura para o valor

$$dq_i = dq' e^{-(t-t')/\tau} \tag{7.73}$$

e portanto a carga total livre no tempo t, proveniente da superfície é dada por:

$$q_i = \int_o^t i(t')e^{-(t-t')/\tau}dt' \tag{7.74}$$

a expressão da corrente total (7.70), com o auxílio da eq.(7.74) passa a ser escrita então como:

$$I(t) = \frac{\mu E}{L}\left[q_o\, e^{-t/\tau} + e^{-t/\tau}\int_o^t i(t')e^{+t'/\tau}dt'\right] \qquad (7.75)$$

Rearranjando a expressão (7.75) e derivando-a em relação a t, temos:

$$\frac{d}{dt}\left[I(t).e^{t/\tau}\right] = e^{t/\tau} i(t)\ \frac{\mu E}{L} \qquad (7.76)$$

e a corrente de injeção pode ser escrita como:

$$i(t) = e^{-t/\tau}.\ \frac{L}{\mu E}\ \frac{d}{dt}\left[I(t)e^{t/\tau}\right] \qquad (7.77)$$

Conhecendo-se então a expressão geral da corrente I(t) que ajusta a curva experimental, podemos encontrar a corrente que sai da superfície e é injetada no volume, i(t). Substituindo a eq.(6.15) (que é a expressão indicada pelos gráficos mono-log) , na eq. (7.77) obtém-se

$$i(t) = \frac{L}{\mu E}\ I_o\left[A(-\alpha + \frac{1}{\tau})e^{-\alpha t} + B(-\beta + \frac{1}{\tau})e^{-\beta t}\right] \qquad (7.78)$$

Admitindo que o parâmetro α^{-1} representa o tempo de captura das armadilhas profundas ($\alpha = 1/\tau$) como foi visto na seção 6.7, então a eq. (7.78) se reduz a:

$$i(t) = \frac{L}{\mu E}\ I_o\ .\ B(\alpha - \beta)e^{-\beta t} \qquad (7.79)$$

Como β é sempre maior que α (como mostra a tabela VIII, seção 6.3.1) e dependente do campo elétrico então,a corrente de injeção será negativa para $t < \frac{1}{\beta}\ \ell n\beta/2$, tornando-se positiva para tempos maiores que este valor.

Fisicamente, não vemos argumentos para justificar uma corrente de injeção de superfície negativa, e portanto concluimos que

não é possível descrever as curvas experimentais em termos de um modelo com um nível de armadilhas de volume e uma corrente de injeção a partir da superfície.

Como o mesmo modelo de injeção de superfície no material com dois níveis de armadilhas de volume também não explicou os resultados experimentais então descartamos a hipótese de armadilhas de superfície capturando instantaneamente uma quantidade de portadores separados, e libertando-os posteriormente.

Passamos a seguir a propor um novo modelo de transporte para o enxofre.

7.3. Hipótese Exploratória de Condução por Dois "Canais", um de Volume e o Outro Superficial

Nas seções anteriores desenvolvemos diversos modelos, nos quais a superfície do material possui estados onde um portador pode ser capturado por um longo tempo (seção 7.1) ou capturado e solto posteriormente (seção 7.2).

Nesta seção vamos supor que o material possui dois processos de condução ocorrendo simultaneamente, no primeiro processo um pacote de portadores caminha com mobilidade constante, interagindo com um nível de armadilhas profundas; no segundo processo, um segundo pacote de portadores se desloca por estados de superfície, com uma mobilidade que decai exponencialmente com a distância x, e que também interage com armadilhas profundas. Não entraremos na questão da natureza destes estados de condução superficiais.

7.3.1. Proposição do Modelo

Ao contrário de Samoć e Ziboiński[97], que dividem a amostra em duas regiões distintas, superfície e volume, vamos supor que os estados de condução da superfície se estendem pelo

volume do material, com sua concentração diminuindo a partir da superfície.

Deste modo temos dois processos de condução distintos que se superpõe. No processo que chamaremos de condução normal, portadores são jogados pela luz da banda de valência para o nível de pulos, suposto o mesmo para todo o volume do material . Neste processo de condução normal, uma carga q se desloca por pulos intermoleculares com mobilidade μ constante, atravessando a amostra sob a ação do campo elétrico E. Os portadores podem eventualmente ser capturados por armadilhas profundas de volume, produzindo um decaimento na corrente observada.

No segundo processo de transporte, que chamaremos de condução anômala uma quantidade q_o de portadores gerados pela luz se desloca por estados de superfície (isto é, que estão próximos à superfície), sendo arrastada para o volume do material pelo campo elétrico. Supondo que os portadores não tem energia suficiente para saltar para o nível de pulos intermoleculares , então à medida que se afastam da superfície encontram cada vez menos estados de condução. À medida que estes estados escasseiam, a mobilidade diminui, até que todo o pacote ficaria imobilizado, se não sofresse antes captura. Vamos propor então que a mobilidade anômala é dada por:

$$\mu_s = \mu_o e^{-\alpha x} \tag{7.80}$$

onde μ_o e α são constantes características do processo. Vamos admitir também que os portadores se deslocando através dos estados de superfície são ocasionalmente capturados por armadilhas profundas com um tempo de captura τ_o.

Supondo a condição de sinal fraco e desprezando o efeito de difusão, a densidade de corrente anômala é escrita como:

$$j(t) = \frac{1}{L}\int_0^L E\mu_s\rho\, dx \tag{7.81}$$

e usando a expressão (7.80) temos:

$$j(t) = \frac{\mu_o E}{L}\int_0^L e^{-\alpha x}\rho(x,t)\, dx \tag{7.82}$$

Para facilitar a integração da eq. (7.82), supomos que a carga q_o é separada muito próximo à superfície, produzindo um pacote muito estreito de portadores (condição de luz fortemente absorvida na superfície). Neste caso o pacote é descrito por uma delta e a densidade de carga no tempo t é dada por:

$$\rho(x,t) = \frac{q_o}{A}\, e^{-t/\tau_o}\delta(x - x_o(t)) \tag{7.83}$$

onde A é a área da amostra e x(t) a posição do pacote no tempo t. Substituindo a eq. (7.83) na (7.82) obtém-se:

$$j(t) = \frac{\mu_o E}{LA}\int_0^L e^{-\alpha x}\, q_o\, e^{-t/\tau_o}\, \delta(x - x_o(t))dx \tag{7.84}$$

A dependência de x(t) com o tempo pode ser encontrada lembrando que a velocidade pode ser escrita como:

$$v = \frac{dx}{dt} = \mu(x)E\ .$$

Usando a eq. (7.80) obtém-se:

$$dx' = \mu_o\, e^{-\alpha x'}\, E\, dt \tag{7.85}$$

A integração da eq. 7.85 fornece:

$$\int_0^{x_o(t)} e^{\alpha x'} dx' = \int_0^t \mu_o E\, dt \tag{7.86}$$

como E é constante tem-se:

$$e^{\alpha x.(t)} = 1 + \mu_o \alpha E\, t \tag{7.87}$$

A eq. (7.87) é substituida na eq. (7.84) obtendo-se a expressão da densidade de corrente:

$$j(t) = \frac{\mu_o E q_o}{LA} \int_o^L \frac{e^{-t/\tau_o}}{1+\mu_o \alpha E t}\, \delta(x - x_o(t))dx \tag{7.88}$$

Integrando-se a eq. (7.88) e multiplicando-a pela área da amostra, obtém-se a corrente anômala em função do tempo:

$$I_a(t) = \frac{\mu_o E q_o}{L} \frac{e^{-t/\tau_o}}{1+\mu_o \alpha E t} \tag{7.89}$$

A corrente total observada será a soma da corrente normal com a corrente anômala. A corrente normal para um nível de armadilhas profundas, é dada pela eq. (3.41)

$$I_n = q \frac{\mu E}{L} e^{-t/\tau} \tag{3.41}$$

e portanto a corrente total é dada por:

$$I(t) = \frac{\mu E}{L} q\, e^{-t/\tau} + \frac{\mu_o E q_o}{L} \frac{e^{-t/\tau_o}}{1+\alpha \mu_o E t} \tag{7.90}$$

A fim de escrever a corrente total de uma forma mais simples para ser usada nos ajustes a serem efetuados na seção (7.3.2), calculamos inicialmente o valor de I para t = 0:

$$I_o = \frac{\mu q E}{L} + \mu_o q_o \frac{E}{L}, \tag{7.91}$$

que nos fornece:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$$\frac{E}{L} = I_o/(\mu q + \mu_o q_o) \tag{7.92}$$

Substituindo a eq. (7.92) na (7.90) obtém-se:

$$I(t)=I_o\left[\frac{\mu q\ e^{-t/\tau}}{\mu_o q_o+\mu q} + \frac{\mu_o q_o}{\mu_o q_o+\mu q} \times \frac{e^{-t/\tau_o}}{(1+\mu_o \alpha E t)}\right] \tag{7.93}$$

ou então:

$$I(t) = I_o\left[(1-A)e^{-t/\tau} + A\ \frac{e^{-t/\tau_o}}{(1+\mu_o \alpha\ Et)}\right] \tag{7.94}$$

com $$A = \frac{\mu_o q_o}{\mu_o q_o+\mu q} \tag{7.95}$$

e

$$(1 - A) = \frac{\mu q}{\mu_o q_o + \mu q} \tag{7.95.a}$$

7.3.2. Ajuste das curvas experimentais

No modelo proposto na seção anterior, temos os seguintes parâmetros desconhecidos: τ, τ_o, μ_o, α, q e q_o. As eqs. (7.94) e (7.95) no entanto mostram que nem todos os parâmetros podem ser obtidos do ajuste da expressão teórica com a experimental. O ajuste nos fornece os tempos de captura τ e τ_o, o parâmetro A e o produto $\mu_o\alpha$.

Combinando-se a eq. (7.95a) com a (7.91) obtemos a carga q (componente normal):

$$q = \frac{I_o(1-A)}{\mu}\ \frac{L}{E} \tag{7.96}$$

A carga q_o não é determinada isoladamente, mas apenas o produto $\mu_o q_o$, que é obtido por substituição da eq. (7.92) na (7.95a):

$$\mu_o q_o = \frac{AI_o L}{E} \tag{7.97}$$

O ajuste das curvas experimentais com a expressão (7.94) foi então efetuado, para $t < T_o$, usando inicialmente a série de transientes obtida a 29°C na condição de sinal fraco. Foram fornecidos ao programa de ajustes, os valores de I_o e E, sendo então ajustados os parâmetros A, τ, τ_o e $\mu_o\alpha$. Verificamos que os quatro parâmetros ajustados eram independentes do campo elétrico, e além disto, τ era praticamente igual a τ_o. Neste tipo de ajuste, observamos sempre que quanto maior o número de parâmetros livres, maior é a dispersão nos valores ajustados para cada parâmetro. Para melhorar os ajustes tivemos que utilizar na eq. (7.94) τ igual a τ_o. O valor médio de $\mu_o\alpha$ obtido na primeira série de ajustes, $\mu_o\alpha = 5{,}3\times10^{-3}$ cm/Vs, com uma precisão de 10%, foi usado como parâmetro fixo para uma nova série de ajustes com a mesma série de transientes. Os resultados obtidos são apresentados na tabela XIV.

TABELA XIV

V	A	τ (seg.)
-2500	0,13	0,51
-2000	0,13	0,53
-1800	0,12	0,56
-1600	0,14	0,50
-1400	0,15	0,50
-1200	0,14	0,60
-1000	0,15	0,56
- 800	0,15	0,55
- 700	0,13	0,52
- 600	0,14	0,56
- 500	0,13	0,50

É importante notar que a eq. (7.94) é válida apenas até o tempo de chegada do pacote normal ao eletrodo coletor (tempo de trânsito). No entanto, após o tempo $t = T_o$ o pacote de portadores anômalo continua se deslocando, produzindo uma corrente dada pelo segundo termo da eq. (7.94), ou seja:

$$I = I_o A\, e^{-t/\tau}/(1 + \mu_o \alpha E t) \qquad (7.94.a)$$

Verificamos que a eq. (7.94a) com os parâmetros obtidos na Tabela XV ajustava perfeitamente a parte final ($t > T_o$) das curvas experimentais, reforçando portanto o modelo proposto.

Os ajustes foram repetidos para outras séries de medidas obtidas com a mesma amostra na condição de sinal fraco para diferentes temperaturas. Na tabela XV são apresentados os valores ajustados de A e τ, para a temperatura de 79°C. O valor médio de $\mu_o\alpha$ obtido nos ajustes e posteriormente utilizado como parâmetro fixo, foi $\mu_o\alpha = 2{,}1 \times 10^{-2}$ cm/Vs.

TABELA XV

V(Volts)	A	τ(seg.)
-2500	0,19	0,25
-2000	0,15	0,23
-1800	0,19	0,26
-1600	0,15	0,23
-1400	0,17	0,23
-1200	0,19	0,27
-1000	0,15	0,23
- 800	0,18	0,24
- 700	0,17	0,25
- 600	0,19	0,28
- 500	0,16	0,27

Em todos os ajustes efetuados observamos que os parâmetros obtidos eram independentes do campo elétrico. Os ajustes das curvas obtidas em diferentes temperaturas nos forneceram os parâmetros apresentados na tabela XVI. Na mesma tabela são apresentados os valores da mobilidade normal obtidos na seção 5.2.

TABELA XVI

$T(^oC)$	$\mu_0\alpha$(cm/vs)	A	τ(s)	$\mu(10^{-4}cm^2/Vs)$
8,5	$4,0x10^{-3}$	$(0,11\pm0,01)$	$(0,74\pm0,03)$	1,96
29,0	$5,3x10^{-3}$	$(0,14\pm0,01)$	$(0,54\pm0,03)$	3,63
53,0	$1,1x10^{-2}$	$(0,11\pm0,02)$	$(0,42\pm0,03)$	6,00
68,0	$1,5x10^{-2}$	$(0,19\pm0,02)$	$(0,32\pm0,04)$	8,16
79,0	$2,1x10^{-2}$	$(0,17\pm0,02)$	$(0,25\pm0,04)$	9,94

7.3.3. Resolução numérica do problema

O ajuste de uma curva completa de transiente de fotocondutividade foi efetuado resolvendo numericamente o sistema de equações:

$$I(t) = \frac{\mu A}{L}\int_0^L \rho(x,t)E(x,t)dx + \frac{\mu_0 A}{L}\int_0^L \rho_s(x,t)e^{-\alpha x}E(x,t)dx \tag{7.98}$$

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = [\rho(x,t) + \rho_s(x,t)]/\varepsilon \tag{7.99}$$

$$\frac{\partial \rho_{st}}{\partial t} = \rho_s/\tau_0 \tag{7.100}$$

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = \rho/\tau \tag{7.101}$$

onde ρ e ρ_t são as densidades de carga livre e presa, no processo normal e ρ_s e ρ_{st} as densidades de carga livre e presa, no processo de condução anâmalo.

Usando a condição que em t = 0 uma carga é gerada muito próxima à superfície, sendo q a carga nos estados de condução normais e q_o a carga nos estados de superfície, o sistema de equações (7.98 a 7.101) é resolvido usando o método desenvolvido por Figueiredo e Moreno[77]. Na resolução do problema, é necessário fornecer os parâmetros q, q_o, μ, μ_o, α, E, τ e τ_o. Conforme foi visto na seção anterior, a técnica de medidas empregada em nosso trabalho não nos permite determinar diretamente a largura da camada superficial α, a mobilidade μ_o e a carga anômala q_o, mas apenas os produtos $\mu_o q_o$ e $\mu_o \alpha$. No intuito de ilustrar o problema, vamos propor para α, valores comparáveis aos encontrados por Gibbons e Spear[12] para a camada superficial, embora isto não implique numa relação entre o efeito observado por eles e o efeito observado no nosso trabalho.

Posteriormente na seção 7.3.6 apresentaremos um método para estimar os parâmetros q_o e α.

Os valores propostos para α são: $\alpha = 500\ cm^{-1}$, correspondente a uma largura média de 20 μm e $\alpha = 250\ cm^{-1}$ correspondente a uma largura média de 40μm para a camada superficial. Considerando que Samoć e Zboiński[97] encontraram no antraceno deformado uma camada superficial de 0,01cm, nota-se que mesmo um valor de α da ordem de $100\ cm^{-1}$ é Justificável.

Inicialmente propusemos $\alpha = 500\ cm^{-1}$ e então utilizando a série de medidas efetuadas a 29°C na condição de sinal fraco, determinamos o valor de $\mu_o = 1{,}16 \times 10^{-5} cm^2/Vs$. Usando o valor conhecido de $\mu = 3{,}63 \times 10^{-4} cm^2/Vs$, foi possível determinar com o auxílio da tabela XIV e das eqs. (7.96) e (7.97) os valores de q e q_o, que são apresentados na tabela XVII.

TABELA XVII

V	q	q_o
-2500	$5,3x10^{-11}$	$2,4x10^{-10}$
-2000	$5,8x10^{-11}$	$3,0x10^{-10}$
-1800	$5,1x10^{-11}$	$2,4x10^{-10}$
-1600	$5,8x10^{-11}$	$3,3x10^{-10}$
-1400	$5,8x10^{-11}$	$3,5x10^{-10}$
-1200	$6,2x10^{-11}$	$3,7x10^{-10}$
-1000	$5,2x10^{-11}$	$3,1x10^{-10}$
- 800	$4,6x10^{-11}$	$2,8x10^{-10}$
- 700	$5,0x10^{-11}$	$3,0x10^{-10}$
- 600	$4,1x10^{-11}$	$2,3x10^{-10}$
- 500	$3,3x10^{-4}$	$2,3x10^{-10}$

Com os valores de q e q_o, μ, μ_o, α e τ, o sistema de eq. (7.98 e 7.101) foi resolvido pelo método das características e os pontos obtidos foram graficados juntamente com a curva experimental correspondente, como mostra a fig. 48 . Neste problema, o método de solução por diferenças finitas não foi utilizado, por apresentar um arredondamento artificial nos pacotes de portadores em redor do tempo de trânsito.

A figura abaixo mostra que a curva teórica ajustou perfeitamente a curva experimental com excessão da região em torno do tempo de trânsito, observado em todas as curvas experimentais ajustadas. A descontinuidade da solução numérica em T_o aparece, devido ao fato de desprezarmos o efeito de difusão. Se esse efeito fosse levado em consideração, o cotovelo da curva sofreria um ligeiro arredondamento, sem no entanto justificar a falha no ajuste em torno de T_o. Esta falha no ajuste indica que

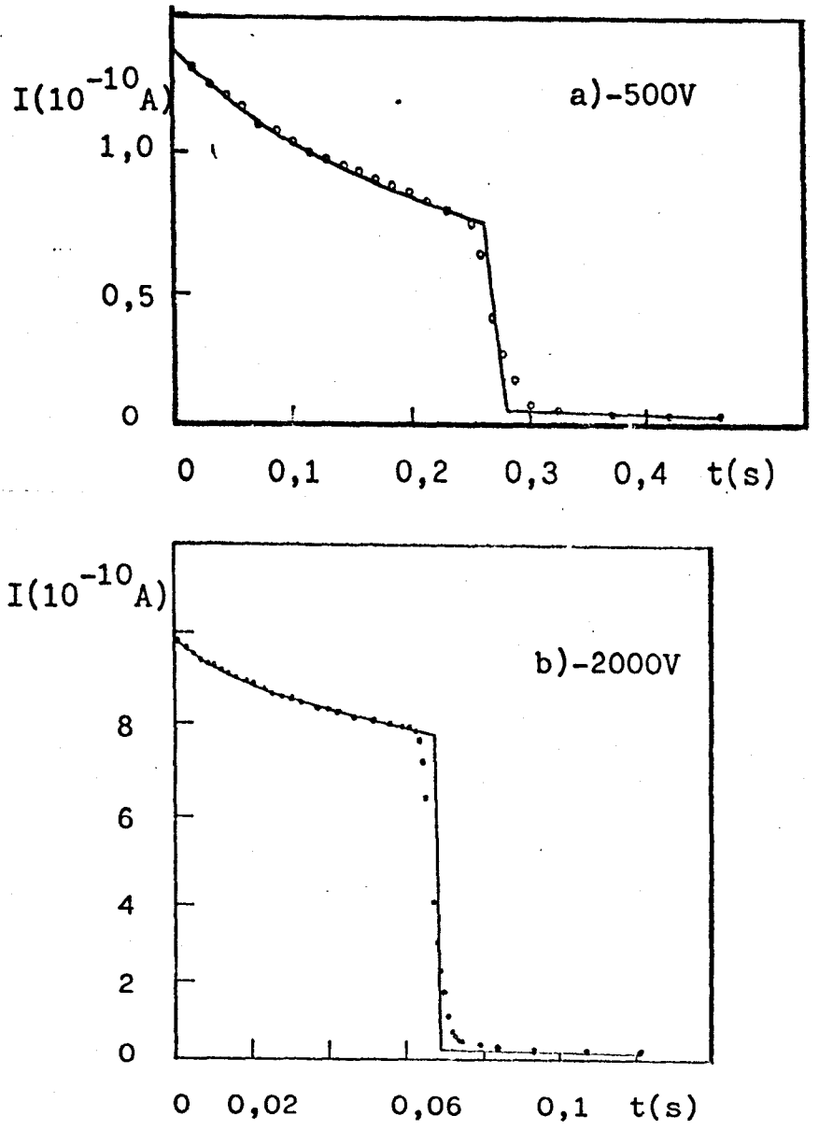


FIG 48 - Ajuste da curva experimental com a solução numérica do problema de duas mobilidades
a) -500 V e b) -2000 V
(Os pontos representam valores experimentais)

o pacote sofre uma abertura maior que a prevista pelo modelo teórico.

A solução exata do problema mostra também que devido ao efeito de carga espacial, não incluido na expressão analítica da corrente, o tempo de captura real, que ajusta as curvas experimentais, é aproximadamente 10% menor que o encontrado com o ajuste da eq. (7.94). Observamos também que o produto $\mu_0\alpha$ que ajusta a solução numérica do problema às curvas experimentais era cerca de 10% maior que o obtido com a expressão analítica da corrente. Os valores que ajustaram os transientes a 29°C foram τ = 0,45 seg. e $\mu_0\alpha = 5{,}8\times10^{-3}$ cm/Vs . O mesmo comportamento foi também observado para as demais temperaturas.

O procedimento foi repetido, usando-se para α o valor 250 cm^{-1} e posteriormente 100 cm^{-1}. Para cada valor de α é encontrado um novo valor de μ_0 e para cada tensão um novo valor de q_0. Com os novos parâmetros, o problema foi novamente resolvido pelo método das características, no entanto os resultados obtidos para uma determinada tensão, para α = 100 cm^{-1},250cm^{-1} e 500 cm^{-1} são idênticos, confirmando realmente que os termos importantes são os produtos $\mu_0\alpha$ e $q_0\mu_0$. Na tabela XVIII apresentamos os valores de μ_0 para diferentes valores de α e os respectivos valores de q_0 para a tensão de -1000V à temperatura de 29°C.

TABELA XVIII

$q = 5{,}4\times10^{-11}C$, $CV = 1{,}75\times10^{-9}C$

$\alpha(cm^{-1})$	$\mu_0(cm^2/Vs)$	q_0(C)
500	$1{,}06\times10^{-5}$	$3{,}35\times10^{-10}$
250	$2{,}12\times10^{-5}$	$1{,}68\times10^{-10}$
100	$5{,}3\times10^{-5}$	$0{,}60\times10^{-10}$

Os valores apresentados na tabela XVIII, são apenas ilustrativos de possíveis parâmetros, pois o método utilizado não nos permite calcular o valor de α isoladamente.

A solução numérica do problema permitiu-nos ajustar curvas experimentais obtidas com tensões baixas, nas quais o efeito de carga espacial é importante e que por este motivo não haviam sido ajustadas com a expressão analítica.Neste caso,utilizamos a eq.(7.94) para ajustar as curvas experimentais e encontrar os valores aproximados de q, τ,$\mu_0\alpha$ e A. Estes parâmetros foram então usados no cálculo da solução numérica do problema pelo método das características[77]. A comparação gráfica en -

tre a solução numérica e a solução analítica, mostrou a necessidade de alterações no valor de q e de A. Verificamos que com τ e $\mu_0\alpha$ utilizados nos ajustes das curvas de campo alto, foi possível ajustar perfeitamente as curvas experimentais até -120V. Não tentamos o ajuste entre -120V e -50V ,pois o ruido observado nestas medidas compromete o processo de ajuste. Encontramos que A depende do campo elétrico na região de campo baixo, como mostra a tabela XIX.

TABELA XIX

V(Volts)	A
-400	0,11
-300	0,10
-250	0,10
-180	0,07
-120	0,06

A equação (7.95) mostra que A depende de q e q_0. Como a eficiência de geração de portadores depende do campo elétrico, como veremos no capítulo VIII, não sendo necessariamente igual para as cargas q e q_0, é de se esperar que o parâmetro A apresente dependência com o campo. No capítulo VIII veremos que a carga separada em campos altos, na condição de baixa intensidade de luz(que é o presente caso), praticamente independe do campo, justificando portanto o fato de A ser constante nesta região. Por outro lado , a forte variação da carga separada em campos baixos, justifica as variações observadas em A nesta região.

A perfeita coincidência das curvas teóricas com as experimentais, numa ampla faixa de tensões, com os parâmetros característicos da amostra (τ e $\mu_0\alpha$) se mantendo constante, reforça a validade do modelo proposto.

Um fato importante observado na fase de ajustes é que a parte posterior ao tempo de trânsito, onde efeitos de soltura poderiam se tornar evidentes, principalmente para tensões mais baixas (devido ao longo tempo de trânsito), foi também ajustado perfeitamente, garantindo como proposto, que o conjunto de armadilhas presentes no material é realmente profundo.

Utilizando os parâmetros da tabela XVI, repetimos o procedimento para diversas temperaturas, observando-se em todos os casos um ajuste perfeito entre a curva experimental e a curva teórica. Este fato levou-nos a considerar que o modelo proposto é apropriado para descrever o comportamento do material tendo em conta que os parâmetros característicos das armadilhas encontrados são independentes do campo elétrico.

Depois de verificados os ajustes entre as curvas teóricas e as experimentais, efetuamos pequenas mudanças no modelo teórico, para testar o efeito do tempo de captura τ_0 no comportamento dos transientes de corrente. Partindo da hipótese que o pacote de carga "anômalo" não sofre captura fizemos então $\tau_0^{-1} = 0$ na eq. (7.94). Observamos que a expressão obtida ajustou perfeitamente a região da corrente anterior ao tempo de trânsito, e os parâmetros ajustados eram bastante próximos dos parâmetros nas tabelas XIV e XVI. A seguir estes parâmetros, com $\tau_0^{-1} = 0$, foram utilizados para obter a solução numérica do problema . Verificamos, no entanto, que apesar de termos um bom ajuste na região anterior ao tempo de trânsito, na região posterior, o ajuste não era tão bom, indicando portanto que os portadores do pacote "anômalo" sofriam processos de captura.

O próximo teste do modelo consistiu em supor τ_0 diferente de τ nos ajustes das curvas experimentais. Mantivemos o produto $\mu_0\alpha$ constante e permitimos que o programa ajustasse τ e τ_0, assim como o parâmetro A. Verificamos que dentro da faixa de erro ex

perimental o valor de τ_o podia ser considerado igual a τ. Este resultado reforça portanto a hipótese do tempo de captura ser o mesmo para os dois pacotes em trânsito.

Os resultados obtidos neste trabalho, mostram que o modelo proposto explica satisfatoriamente as curvas experimentais e os parâmetros obtidos mostram-se coerentes com o modelo proposto. A dependência do tempo de captura τ com a temperatura, observada na tabela XVI, pode ser entendida dentro do mecanismo de transporte por pulos, que prevê para este parâmetro, um processo ativado pela temperatura. As eqs. (3.35, 3.20 e 3.17) mostram que para um processo de pulos não adiabáticos, o tempo de captura deve ter a dependência $\tau \alpha T^{0.5}\, e^{E_a/kT}$, o que nos leva, para os nossos resultados a uma energia de ativação de $E_a = (0,15 \pm 0,03)$ eV. Este valor, difere do valor encontrado para a energia de ativação da mobilidade (seção 5.8) que é da ordem de $(0,20 \pm 0,02)$ eV, o que indique talvez que o portador, ao ser capturado encontra, uma barreira diferente daquela encontrada pelo portador ao saltar de um local molecular para outro adjacente. No entanto, como é desconhecida a natureza das armadilhas no enxofre, nada podemos dizer a respeito da energia de ativação dos processos de captura.

Não podemos deixar de mencionar, no entanto, que o fato do tempo de captura τ ser ativado não implica necessariamente que o processo de transporte ocorre por pulos intermoleculares. No caso de transporte de portadores por banda, o tempo de captura dado pela eq. (3.33) tem uma dependência fraca com a temperatura, determinada pela dependência da velocidade térmica com este parâmetro, isto é, $\tau \alpha T^{-3/2}$. No entanto, se a mobilidade for modulada por armadilhas rasas, a eq. (3.47.a) mostra que o tempo de captura efetivo medido, é modulado pelo mesmo fator θ que modula a mobilidade, isto é, $\mu_{ef} = \mu_o \theta$ e $\tau_{ef} = \tau/\theta$ onde θ tem a dependência $e^{-E_a/kT}$. Portanto, a ativação do tempo de captura também pode ser explicada por um processo de transporte modulado por armadilhas ra

sas. A concordância entre a mobilidade para diferentes amostras [12] de diferentes origens é que torna praticamente descartada a hipótese de transporte por banda com modulação. Mas, lembramos, encontramos valores diferentes da energia da ativação da mobilidade e tempo de captura, o que tornaria esta explicação, implausível.

A respeito do produto $\mu_0\alpha$, verificamos que como α é uma constante (é o inverso da profundidade da camada superficial), a dependência de $\mu_0\alpha$ com a temperatura dever-se-ia exclusivamente a μ_0. Os resultados mostram que μ_0 tem a mesma dependência com a temperatura que a mobilidade "normal". Para este fato nada podemos afirmar a respeito, por desconhecer a origem do processo de condução anômalo. Pelo mesmo motivo, as variações observadas no valor de A para diferentes temperaturas, como mostra a tabela XVI, também não serão interpretadas.

É possível que o comportamento anômalo da corrente esteja relacionado com estados de superfície produzidos pelo tratamento que a superfície recebe durante o polimento. A explicação para o fenômeno também pode estar relacionada com centros produzidos na superfície por evaporação de moléculas do solvente usado no processo de crescimento das amostras, e que provavelmente ficam agregadas ao cristal. Absorção de gases pela superfície da amostra também poderia ser apontada como um fator passível de introduzir centros no material, mas o estudo destes efeitos deve ser relegado para trabalhos futuros. Restringimo-nos portanto neste trabalho, à análise cuidadosa dos fenômenos elétricos observados.

A seguir todo o procedimento será repetido, para o estudo de outras amostras.

7.3.4. Resultados para diversas amostras

A amostra utilizada nas seções anteriores, foi denominada

A1. Utilizando uma segunda amostra, da mesma procedência, cortada da mesma placa que forneceu a A1 , realizamos os ajustes para uma série de medidas, na condição de sinal fraco, (filtro 1,5) , para diferentes tensões, à temperatura de $29^{o}C$. Esta amostra , denominada A2, tinha espessura $L = (1,105 \pm 0,05)mm$ e área aproximada $s = 0,5\ cm^2$.

As curvas experimentais para diversas tensões foram ajustadas com a expressão 7.94 e a seguir ajustadas com a solução numérica do problema. Verificamos que o tempo de captura τ era independente da tensão e dado por $\tau = (0,54 \pm 0,04)$ seg.,praticamente igual ao tempo de captura, obtido com a amostra A1. Os valores encontrados para os demais parâmetros foram:
$A = (0,36 \pm 0,05)$ e $\mu_0\alpha = (1,1 \pm 0,01)x10^{-2}cm/Vs$. Estes valores foram utilizados na solução numérica do problema e ajustaram perfeitamente as curvas experimentais.

Utilizando uma amostra da mesma procedência, porém cortada de outro bloco, encontramos um tempo de captura diferente dos anteriores, $\tau = (0,11 \pm 0,01)$seg. Esta amostra denominada B1 possuia as dimensões $L = (2,395 \pm 0,005)mm$ e área $s = 0,6cm^2$. Os valores de $\mu_0\alpha$ e A que ajustaram os transientes foram: $\mu_0\alpha = 3,3x10^{-2}cm/Vs$ e $A = 0,07$.

Trabalhando com a mesma amostra estudamos o efeito da variação da espessura nos parâmetros ajustados. Verificamos que submetendo-a a diversos polimentos e medindo vários transientes após cada polimento, os tempos de captura permaneciam inalterados. No entanto após cada polimento, o ajuste dos transientes forneceu sempre valores diferentes para $\mu_0\alpha$. Para uma série de dez polimentos o valor obtido para o tempo de captura foi $\tau = (0,11 \pm 0,01)$seg. no entanto encontramos para o produto $\mu_0\alpha$, valores desde $(2,4 \pm 0,2)x10^{-2}cm/Vs$ com o correspondente valor de $A = (0,32 \pm 0,02)$, até $\mu_0\alpha = (7,7 \pm 0,6)x10^{-2}cm/Vs$ e o correspondente valor de $A = (0,07 \pm 0,01)$. Nos sucessivos processos de po

limento tomamos o cuidado de gastar sempre a superfície inferior da amostra (aquela em contato com o eletrodo coletor), no entanto o manuseio da mesma exigia que após o processo de afinamento, a superfície frontal recebesse um novo polimento com benzeno . Por esse motivo é de se esperar que a superfície iluminada não se encontre nas mesmas condições após cada afinamento.

Não encontramos nenhuma relação entre as constantes obtidas, que pudesse indicar alguma dependência com o número de polimentos ou a espessura da amostra, como pode ser visto na tabela XX.

TABELA XX

L(mm)	$\mu_0\alpha$ (cm/Vs)	A
2,190	$3,3x10^{-2}$	0,07
1,850	$7,7x10^{-2}$	0,06
1,600	$2,4x10^{-3}$	0,32
1,400	$8,8x10^{-3}$	0,05
1,300	$6,6x10^{-2}$	0,08
1,150	$3,1x10^{-2}$	0,12
0,95	$6,0x10^{-2}$	0,08
0,80	$4,4x10^{-2}$	0,06
0,76	$6,7x10^{-2}$	0,06

Acreditamos que a ampla variação dos parâmetros $\mu_0\alpha$ e A ocorre devido à impossibilidade de se conseguir que a superfície das amostras fique sempre com as mesmas características após o manuseio da mesma. Por outro lado, como τ é um tempo de captura característico do volume do material, seu valor, como era de se esperar, não foi afetado pelo tratamento da superfície. Atribuimos a discrepância entre o tempo de captura medido nas diversas amostras a diferentes concentrações de armadilhas presentes em cada amostra.

7.3.5. Comparação entre a expressão analítica e a resolução numérica do problema

Na seção anterior verificamos que os parâmetros τ e $\mu_0\alpha$, que ajustam a expressão analítica da corrente (eq. 7.94) às curvas experimentais, diferem ligeiramente dos valores que ajustam a solução numérica do problema. Sabemos que isto ocorre devido ao fato da expressão analítica do problema não levar em consideração o campo elétrico das carga em trânsito.

Para observarmos o efeito do campo de cada pacote de carga, o "normal" q e o "anômalo" q_o, comparamos a solução numérica do problema (que é a solução exata) para diferentes valores q_o/CV. Utilizamos os parâmetros τ = 0,45 seg., $\mu_0\alpha$ = $5{,}8\times10^{-3}$ cm/Vs, A = 0,14 e μ = $3{,}63\times10^{-4}$ cm^2/Vs., característicos da amostra Al a 29°C, para construir diversas curvas usando a solução numérica do problema. Mantendo o campo E = 10^4V/cm e q = 0,02 CV, construimos curvas para os seguintes valores de q_o: 0,2CV 0,1 CV e 0,01 CV; mantendo constantes os produtos $\mu_0\alpha$ e $\mu_0 q_o$.

Observamos das soluções obtidas, que a diferença entre as três curvas era praticamente imperceptível indicando que o efeito de carga espacial devido ao termo anômalo pode ser considerado desprezível. As três curvas acima colapsam em uma só curva que é apresentada na Fig. 49 juntamente com a curva gerada pela expressão analítica do problema (eq. 7.94), apresentada na sua região de validade, isto é, até T_o, para os mesmos parâmetros acima.

A pequena diferença entre os dois resultados da figura se deve ao efeito do campo da carga normal, que é desprezado na solução analítica do problema. Verificamos graficamente que a diferença entre as duas curvas somente desaparece para valores de q menores que 0,005 CV, no entanto, mesmo para valores menores que 0,1 CV, podemos considerar aceitável a diferença entre elas, justi

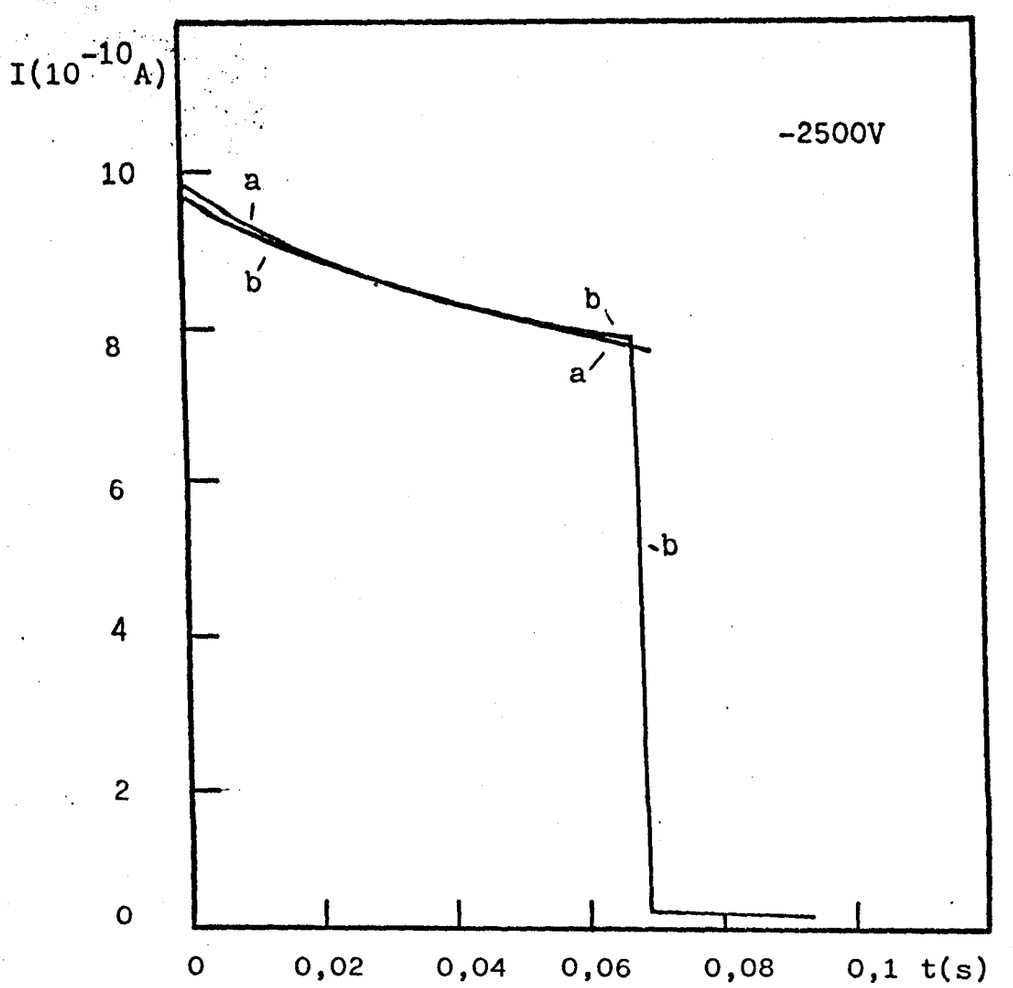


FIG 49 - Comparação entre as curvas obtidas a partir da solução analítica (a) e da numérica (b) do problema de duas mobilidades

ficando portanto o uso da eq. (7.94) na análise das curvas experimentais obtidas com baixa intensidade de luz.

7.3.6. Estimativa do parâmetro α através das cargas separadas em pulsos positivos e pulsos negativos.

A técnica de medidas empregada neste trabalho não permite encontrar o valor dos parâmetros μ_o e α isoladamente; no entanto verificamos que é possível obter valores aproximados destes parâmetros, fazendo-se uma estimativa do valor de q_o. Esta estimativa foi conseguida analisando o problema da fotoinjeção de portadores no enxofre, descrito por Spear e Adams[15] e Mizobuchi et.al.[50] .

Spear e Adams[15] observaram que a eficiência de geração de portadores, isto é, o número de portadores livres gerados por fótons para um determinado comprimento de onda λ, é praticamente igual para elétrons e buracos na região de comprimentos menores que 3000 Å. Para comprimentos maiores que 3000 Å as eficiências de geração de elétrons e buracos são diferentes. Mizobuchi et.al.[50] estudaram as eficiências de geração de elétrons e buracos na faixa de 3.450 a 6200 Å e observaram que existem dois processos de excitação dos portadores. Em um dos processos é produzido um buraco livre na banda de valência e um elétron preso em um estado de superfície (transição banda de valência - estado de superfície). No segundo processo é produzido um buraco livre na banda de valência e um elétron livre na banda de condução, chamada de nível de condução por pulos (transição banda-banda). Note-se que nos dois processos o número de buracos gerados é igual ao número de elétrons gerados.

Mizobuchi et.al.[50] verificaram que com intensidade alta de iluminação o processo banda-banda é predominante e o número de elétrons livres é praticamente igual ao número de buracos livres gerados. No entanto nas medidas com intensidades baixas de luz a contribuição do processo banda de valência - estado de superfície é importante e neste caso o número de buracos livres gerados é maior que o número de elétrons livres. Os autores observaram que o processo banda-estado de superfície é fortemente dependente das condições da superfície, enquanto que o processo banda-banda não depende da superfície.

Consideraremos que os dois processos possam estar ocorrendo em nossas medidas de tal modo que os elétrons no nível de pulos são responsáveis pela condução normal e os elétrons nos estados de superfície são responsáveis pela condução anômala observada.

Realizamos uma série de medidas de transientes com a amostra A-1 à temperatura de 29°C para uma série de tensões positivas e uma série de tensões negativas. Todas as medidas foram efetuadas na condição de sinal fraco. O valor da corrente inicial nas medidas com tensão positiva aplicada forneceu, com o auxílio da eq. (3.65), a carga q_+ dos buracos livres, como já havia sido calculado na seção 4.1. Por outro lado, de acordo com o modelo proposto na seção (7.1.7), um pacote de carga que aqui chamaremos de q_- é responsável pela corrente normal(o pacote de carga que se desloca com mobilidade constante)e um pacote de carga q_o é responsável pela corrente anômala. O valor de q_- foi determinado diretamente através do ajuste da curva experimental com a eq. (7.94),enquanto que apenas o produto $\mu_o q_o$ ficou determinado pelo mesmo procedimento.

Admitindo que o número de buracos livres q_+ gerados pela luz é igual à soma dos elétrons no pacote normal q_- e no pacote anômalo q_o, podemos obter então uma estimativa da carga anômala separada($q_+ - q_-$) para cada tensão, como mostra a tabela XXI

TABELA XXI

V	$q_+(10^{-11}C)$ buracos	$q_-(10^{-11}C)$ elétrons	$q_o(10^{-11}C)$
-1800	2,1	1,2	0,9
-1600	2,0	1,1	0,9
-1400	2,1	1,2	0,9
-1200	2,0	1,1	0,9
-1000	2,1	1,1	1,0
- 800	1,9	1,0	0,9
- 600	1,8	0,9	0,9

Supondo portanto que a carga anômala é dada por $q_+ - q_-$, podemos usar os valores de q_o da tabela XXI e os valores A da tabele XIV, na eq. (7.95) chegando-se assim ao valor de μ_o e conse -

quentemente ao valor de α. Com este procedimento chegamos ao valor estimado de α, da ordem de $\alpha = 100\ cm^{-1}$, o que corresponde a uma região superficial de aproximadamente 100μm.

A hipótese de que a carga positiva q_+ é igual à carga negativa "normal" q mais a carga negativa "anômala" q_o somente é válida se não houver captura de portadores, tanto positivos como negativos durante o tempo em que ocorre a separação dos portadores. Spear e Adams[15] observaram que a separação total, isto é, todos os pares elétron-buraco criados são separados, somente ocorre para campos maiores que 70 kV/cm. Para os campos usuais (∿ 10 kV/cm) apenas uma parte da carga criada é separada. No entanto, se ocorrer apenas recombinação dos portadores, a carga total positiva separada deve ser igual à carga total negativa separada.

Se ocorrer captura de portadores, então a quantidade de portadores positivos separados (livres) pode ser diferente da quantidade de portadores negativos separados e neste caso a estimativa do valor de α aqui efetuada perde a validade.

Realçamos aqui, que o valor encontrado para o parâmetro α vale apenas como uma estimativa, válida somente no caso particular descrito acima. O valor correto de α somente seria conhecido, desenvolvendo-se uma técnica específica para este problema.

7.3.7. Resolução numérica do problema na condição de sinal forte

Depois de ajustar com o modelo proposto na seção 7.3 as curvas obtidas na condição de sinal fraco, passamos ao ajuste teórico das curvas experimentais obtidas na condição de sinal forte.

Os regimes de corrente limitada por carga espacial e de corrente perturbada por carga espacial apresentam a desvantagem de introduzir dificuldades no tratamento matemático do problema, pois o campo elétrico, que na condição de sinal fraco é constante, de -

pende da posição e do tempo na presença de carga espacial. Por este motivo uma expressão analítica da corrente em função do tempo (assim mesmo aproximada) somente é conseguida para os modelos mais simples de transporte em um material com apenas um nível de armadilhas, como foi descrito no início do capítulo VI. Este problema aparece portanto quando tentamos aplicar o modelo em estudo na seção 7.3. às curvas obtidas na condição de sinal forte. Como não existe uma expressão analítica da corrente que inclua o efeito de carga espacial, podemos somente obter uma solução numérica do problema.

Os parâmetros μ_o, α e τ conhecidos são característicos das amostras e portanto os valores obtidos a partir de uma série de transientes na condição de sinal fraco, devem servir perfeitamente para o ajuste teórico das curvas experimentais obtidas na condição de sinal forte. A carga total injetada depende da intensidade da luz e da tensão (como veremos no capítulo VIII) e portanto deve ser calculada para cada transiente.

As curvas obtidas na condição de sinal fraco forneceram o valor de q e o produto $\mu_o q_o$ através das eqs. (7.94 e 7.95). Para determinar o valor da carga injetada nas medidas fora da condição de sinal fraco, para as quais não existe uma expressão analítica da corrente, admitimos que a região compreendida aproximadamente entre 0,5 T e T (onde T é o cotovelo da curva) é dominada pelo deslocamento do pacote de portadores q, em analogia com as medidas de sinal fraco, onde esta região praticamente determina o valor do tempo de captura τ. Partindo desta hipótese podemos supor então que a corrente nesta região é descrita pela expressão da corrente perturbada por carga espacial para um material com um nível de armadilhas (eq. 6.11) com o tempo de captura τ sendo o valor determinado através das curvas correspondentes, obtidas na condição de sinal fraco. Usando um valor conhecido de $\tau(\tau=p^{-1})$ na eq. (6.11) o único parâmetro a ser ajustado é portanto a carga q

(a carga que se desloca com mobilidade constante) e a pequena contribuição da corrente anômala é então desprezada.

Procedendo ao ajuste da eq. (6.11) com a região acima citada de cada transiente de corrente, usando μ e τ característicos da amostra e da temperatura em questão, obtivemos então o valor da carga q . Os valores q, τ, μ, μ_0, α e V são usados na resolução numérica do problema (eq. 7.98 a 7.101) juntamente com um determinado valor proposto para q_o. A seguir o parâmetro q_o vai sendo variado até se conseguir o ajuste gráfico entre a curva teórica e a curva experimental. Deste modo consegue-se os valores de q e q_o que ajustam uma determinada curva experimental.

Na Fig.(50) é mostrado o ajuste entre a curva teórica e a experimental, obtida com a amostra A-1 (espessura L = 2,200mm e Área A = 1,1 cm^2) a 29°C na condição de sinal forte (sem filtro). Vemos que o ajuste é bom na região anterior ao tempo de trânsito, falhando no entanto na região em torno do tempo de trânsito, assim como havia sido observado nas medidas com sinal fraco. Esta falha indica que o pacote de portadores sofre uma abertura maior que aquela prevista teoricamente, causando uma dispersão no tempo de trânsito. Esta dispersão será estudada na seção (7.4.).

Verificamos nos ajustes que, como no caso das medidas com sinal fraco, que as curvas teóricas são sensíveis apenas ao produto $\mu_o q_o$, ficando portanto indeterminados os valores isolados de μ_o q_o e α .

O procedimento foi repetido para toda a série de transientes, obtendo-se assim a dependência de q com V para diferentes intensidades de luz (estes resultados serão mostrados e analisados no capítulo VIII).

Se adotarmos para α o valor estimado $\alpha \simeq 100\ cm^{-1}$, q_o poderá ser determinado para a série de transientes. Na tabela XXII apresentamos alguns valores de q_o para as medidas efetuadas com a máxima intensidade de luz disponível.

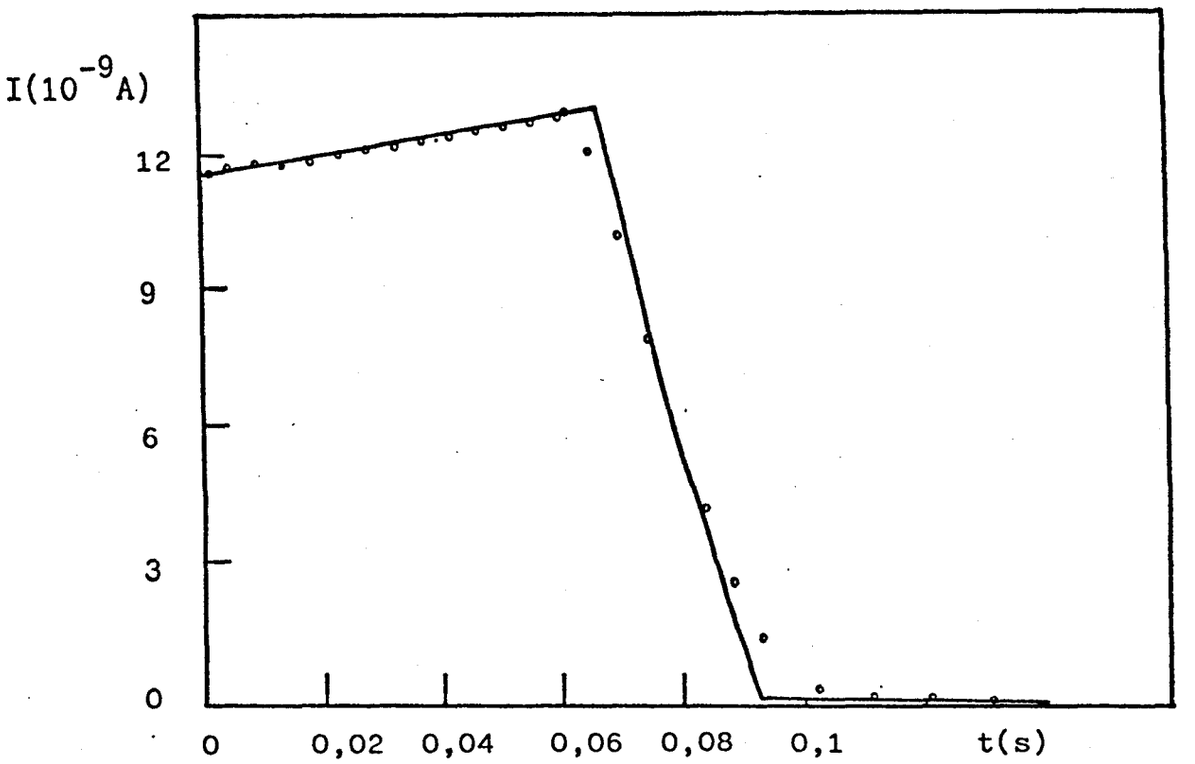


FIG 50 - Ajuste de curva na condição de sinal forte com a solução numérica do problema de duas mobilidades (- 1800 V , T= 29° C)
(Os pontos representam valores experimentais)

TABELA XXII

V	$q(x10^{-9}C)$	$q_o(x10^{-9}C)$
-2500	1,2	0,54
-2000	1,1	0,48
-1600	1,0	0,42
-1200	0,84	0,41
- 800	0,55	0,25
- 500	0,31	0,14

Nota-se para o valor de α utilizado, que as cargas q e q_o mantém a relação aproximada $q_o/q \sim 0,45$ enquanto que, nas medidas com sinal fraco (filtro 1,5) esta relação era aproximadamente $q_o/q \sim 1$.

Repetindo o procedimento da seção anterior medimos uma

série de transientes com tensões negativas e posteriormente com as respectivas tensões positivas, com a máxima intensidade de luz (sem filtro). Observamos que a carga injetada nos transientes positivos q_+ era maior que a carga "normal" q dos transientes negativos e guardavam a relação aproximada $(q_+ - q)/q \sim 0,55$. Admitindo que a diferença entre a carga positiva injetada e a carga negativa responsável pelo processo "normal" de condução representa a carga anômala em t = 0, então podemos considerar razoáveis os valores de α e q_o propostos na tabela XXI. Salientamos, no entanto, que não foi possível comprovar o efeito verificado por Mizobuchi et.al.[50] de que para altas intensidades de luz a carga positiva injetada se iguala à carga livre negativa (no nosso caso chamada de componente normal da carga) devido à limitações na intensidade da nanolâmpada utilizada.

7.4. Hipótese alternativa de condução com uma mobilidade dependente da posição.

7.4.1. Proposição do modelo

Na seção (7.3.1) propusemos um modelo de transporte com um pacote de carga q se deslocando com mobilidade μ e um segundo pacote de carga q_o se deslocando com mobilidade $\mu_o e^{-\alpha x}$, que conseguiu explicar plenamente os resultados experimentais obtidos numa ampla faixa de tensões aplicadas. No entanto parece-nos razoável propor ao invés de dois pacotes de portadores com mobilidades diferentes, um único pacote de portadores q_o com uma mobilidade dependente da posição na região superficial e constante no volume. Propusemos então que a mobilidade é dada por:

$$\mu = \mu_1 (1 + b\, e^{-\alpha x}) \quad , \qquad (7.102)$$

onde b e α são constantes.

Vamos analisar então o comportamento dos parâmetros deste modelo e verificar se ele é capaz de explicar as curvas experimentais obtidas.

A corrente total em função do tempo pode ser obtida através da eq. (3.28), com a mobilidade dada pela eq.(7.102):

$$I(t) = \frac{A}{L} \int_0^L \mu_1 (1 + b\, e^{-\alpha x}) \rho(x,t) E(x,t) dx \qquad (7.103)$$

Vamos supor que o material possui um nível profundo de armadilhas com tempo de captura τ, como tem sido proposto nos modelos anteriores. Admitindo que o pacote de portadores é criado muito próximo à superfície, de modo que possa ser tratado como uma delta, então a densidade de carga $\rho(x,t)$ é dada pela equação (7.83),:

$$\rho(x,t) = \frac{q_o}{A} e^{-t/\tau} \delta(x - x_o(t)) \qquad (7.83)$$

Usando a condição de sinal fraco (seção 3.4.2) podemos supor que o campo no interior da amostra é constante e então substituindo a eq. (7.83) na eq. (7.103) obtemos:

$$I(t) = \frac{\mu_1 E q_o}{L} \int_0^L (1 + b\, e^{-\alpha x}) \delta(x - x_o(t)) e^{-t/\tau} dx \qquad (7.104)$$

Integrando a eq. (7.104) temos então que:

$$I(t) = \frac{\mu_1 E q_o}{L} \left[1 + b\, e^{-\alpha x_o(t)}\right] e^{-t/\tau} \qquad (7.105)$$

O problema consiste portanto em calcular a posição x_o do pacote em função do tempo. Usando que a velocidade do pacote é dada por $v = \mu E$ podemos escrever então:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_1(1 + b\, e^{-\alpha x})E \quad , \tag{7.106}$$

que integrando desde o instante da aplicação do pulso de luz(t=0) até o tempo t, fornece:

$$\int_0^{x_o(t)} \frac{dx}{1+b\, e^{-\alpha x}} = \int_o^t \mu_1\, E\, t \tag{7.107}$$

$$\int_0^{x_o(t)} \frac{dx}{1+be^{-\alpha x}} = \mu_1\, E\, t \tag{7.107.a}$$

A integral da eq. (7.107.a) pode ser resolvida[100] obtendo-se então:

$$\int_0^{x_o(t)} \frac{dx}{1+be^{-\alpha x}} = x + \frac{1}{\alpha}\, \ell n(1+be^{-\alpha x})\Big|^{x_o(t)} = \mu_1 E\, t \tag{7.108}$$

O valor de $x_o(t)$ pode ser obtido a partir da equação transcendental.

$$x_o(t)+\frac{1}{\alpha}\, \ell n(1+be^{-\alpha x_o(t)}) - \frac{1}{\alpha}\, \ell n(1 + b) = \mu_1 Et \tag{7.109}$$

O tempo de trânsito T_t é obtido quando $x_o(t) = L$ e neste caso temos:

$$T_t = \frac{L}{\mu_1 E}\, \{1 + \frac{1}{L\alpha}\, \ell n[(1+be^{-\alpha L})/(1+b)]\} \tag{7.110}$$

A eq. (7.110) nos mostra que o tempo de trânsito dos portadores no modelo aqui proposto apresenta uma dependência não linear com a espessura da amostra. No caso de determinarmos a mobilidade dos portadores experimentalmente através da expressão $\mu_{exp} = L/T_t\, E$, onde T_t é o tempo de trânsito medido experimentalmente, devemos observar então, caso o modelo proposto seja válido, uma aparente dependência da mobilidade com a espessura da amostra.

Uma análise cuidadosa da mobilidade calculada através da expressão $\mu_1 = L/T_tE$ foi realizada para duas amostras que foram afinadas por etapa desde 2,400 mm até 0,18 mm (seção 5.6) . Os valores encontrados da mobilidade nos permitem afirmar, como veremos, que não existe dependência desta com a espessura dentro da faixa de erro experimental da medida, que foi da ordem de 2%.

Neste caso supondo a validade do modelo proposto podemos admitir que o segundo termo da direita da eq.(7.110) é desprezível comparado à unidade e neste caso a eq.(7.109) pode ser escrita em primeira aproximação como

$$x_o(t) = \mu_1 E\ t \qquad (7.109.a)$$

Usando esta aproximação, a mobilidade pode ser encontrada a partir da relação $\mu_1 = L/T_tE$, com T_t sendo o tempo de trânsito experimental (neste caso usamos o valor da mobilidade encontrado na seção 5.3).

Substituindo a eq.(7.109.a) na eq.(7.112) obtém-se a expressão da corrente válida para tempos menores que o tempo de trânsito:

$$I(t) = \frac{\mu_1 E q_o}{L}\left[1 + b\ e^{-\alpha_1 E t}\right]e^{-t/\tau} \qquad (7.110)$$

A eq.(7.110) pode ser reescrita em função da corrente inicial $I_o = I(0)$ que é dada por:

$$I(0) = \frac{\mu_1 E q_o}{L}(1 + b) = I_o \qquad (7.111)$$

As eqs. (7.110 e 7.111) nos fornecem finalmente a expressão:

$$I(t) = I_o(A\, e^{-t/\tau} + (1-A)e^{(-\alpha\mu_1 Et - \frac{t}{\tau})}) \qquad (7.112)$$

onde $A = (1 + b)^{-1}$.

A equação da corrente pode então ser utilizada no programa de ajuste de curvas para se obter b, μ, α e τ.

7.4.2. Ajuste das curvas experimentais.

A seguir passamos a efetuar os ajustes das curvas experimentais utilizando a eq.(7.112) para a série de medidas realizadas a 29°C na condição de sinal fraco. Como nos casos anteriores achou-se na primeira série de ajustes efetuados que o tempo de captura τ era aproximadamente igual a 0,5 seg. Utilizamos então este valor como parâmetro fixo e procedemos novamente aos ajustes. Na tabela XXIII apresentamos os valores obtidos para os parâmetros A e $\mu_1\alpha$.

TABELA XXIII

V	A	$\mu_1\alpha$ ($\times 10^{-3}$ cm/Vs)
-2500	0,91	6,0
-2000	0,90	5,3
-1800	0,90	6,3
-1600	0,91	6,8
-1400	0,91	7,3
-1200	0,92	6,3
-1000	0,93	6,3
- 800	0,93	6,6
- 700	0,90	5,6
- 500	0,93	6,3

A eq. (7.112) ajustou perfeitamente as curvas experimentais até os tempos de trânsito teóricos (eq.7.110) e os parâmetros ajustados não apresentaram dependência sistemática com o campo elétrico, sendo dadas por $A = (0,91 \pm 0,01)$ e $\mu_1\alpha = (6,3 \pm 0,5)\times10^{-3}$ cm/Vs.

A partir do valor de A, podemos obter da eq. (7.113) o valor médio do parâmetro $b = (0,09 \pm 0,01)$. Usando o valor da mobilidade pelo método descrito na seção 5.3 (lembrando que μ_1 foi calculado a partir da expressão $\mu = L/T_tE$, com T_t sendo o tempo de trânsito medido pelo pico da derivada da corrente, que representa a chegada do centroide de carga), $\mu_1=(3,63\pm0,05)\times10^{-4}$ cm^2/Vs, a tabela XIX nos fornece a partir do produto $\mu_1\alpha$, o valor $\alpha = (17 \pm 1)\,cm^{-1}$.

Conhecidos os valores de b e α usamos então a expressão exata do tempo de trânsito (eq.7.110) para ajustar a curva do tempo de trânsito medido experimentalmente em função da espessura, que foi mostrada na seção 5.6 (fig. 35 , T_ox1/L). O ajuste mostrou-se ruim, mesmo permitindo correções nos parâmetros b e α. No entanto,os pontos experimentais foram perfeitamente ajustados pela expressão $T_o = L/\mu E$, mostrando que existe uma inconsistência entre o modelo proposto e os resultados observados experimentalmente.

Concluimos portanto que este modelo, apesar de ajustar perfeitamente a parte pré-trânsito da corrente, falha ao indicar uma dependência não linear do tempo de trânsito com a espessura, quando experimentalmente observamos a perfeita dependência linear de T_t com L, o que nos leva a descartar o modelo proposto.

7.5. Abertura do Pacote de Portadores Devido à Difusão e Carga Espacial.

Nas medidas realizadas na condição de sinal fraco ajustadas na seção 7.3.3 , observamos que na região em torno do tempo de trânsito, que representa a chegada do pacote de portadores ao eletrodo coletor, existe uma diferença entre a curva teórica e a curva experimental. Na solução aproximada obtida numericamente, o pacote é suposto como tendo o formato de uma caixa de espessura infinitesimal em t = 0. Com o transcorrer do tempo, o pacote se abre por repulsão, mas a sua forma de caixa é mantida. Neste caso a curva teórica, mostra uma dispersão em torno do tempo de trânsito e que é menor que aquela observada experimentalmente. A forma da curva experimental em torno desta região mostra que existe uma abertura do pacote além daquela causada pela repulsão e difusão dos portadores. Segundo Mort e Scher[42] , a dispersão no tempo de trânsito observada nas amostras de enxofre, pode ser atribuida a variações na espessura da amostra, efeitos de difusão ou variações nas distâncias de pulo dos elétrons. Nas medidas efetuadas no regime de carga espacial a dispersão no tempo de trânsito também foi maior em comparação com a curva teórica.

A hipótese de variações no tempo de trânsito devido a variações na espessura da amostra foi descartada experimentalmente na seção 5.14. Vimos naquela seção, que a variação na espessura da amostra era no máximo de 0,005 mm. O efeito da irregularidade na espessura da amostra, sobre o tempo de trânsito, pode ser calculado derivando a expressão do tempo de trânsito $T_o = L^2/\mu V$.

$$\frac{\partial T_o}{\partial L} = \frac{2L}{\mu V}$$

ou $$\frac{\partial T_o}{T_o} = 2\,\frac{\partial L}{L} \quad , \qquad (7.114)$$

∂L é a variação na espessura da amostra, $\partial L \cong 0{,}005$ mm e ∂T_o é a variação no tempo de trânsito. Para a amostra Al, temos L=2,220mm e então: $\frac{\partial T_o}{T_o} \sim 0{,}0045$.

Numa medida a 29° C, com tensão aplicada V = -2500V, usando $\mu = 3{,}63 \times 10^{-4} cm^2/Vs$, obtém-se $\partial T_o \sim 0{,}24$ ms. A precisão conseguida nesta medida era da ordem de 0,2 ms ; portanto a variação no tempo de trânsito devido à irregularidade não é detectável em nossas medidas pois ela se confunde com a precisão da própria medida.

O efeito da difusão, na abertura do pacote pode ser calculada através da eq. (3.79)

$$\Delta t_D = \frac{\sqrt{2DT_o}}{\mu E} \qquad (3.79)$$

A constante de difusão D é obtida da relação de Enstein $D = \mu kT/e$, que fornece com o valor $\mu = 3{,}63 \times 10^{-4} cm^2/Vs$ a 29^oC o valor $D = 9{,}4 \times 10^{-6} cm^2/s$.

O efeito da carga espacial na abertura do pacote pode ser calculado com a ajuda da eq. (3.83):

$$\Delta t = \frac{\tau q L}{\varepsilon \varepsilon_o A \tau}(1 - e^{-t/\tau}) + \Delta t_i \qquad (3.83)$$

o termo Δt_i, que é a largura inicial do pacote é dado por:

$$\Delta t_i \simeq \frac{L}{\Delta V}\,\Delta x \qquad (7.115)$$

Δx_i é a largura espacial do pacote em t = 0.

Vamos calcular então a abertura do pacote devido a cada um dos efeitos citados e comparar com a abertura experimental do pacote ΔT_o, para algumas tensões. Como o coeficiente de absorção da

luz, na faixa de comprimento de onda utilizada nas medidas é da ordem de $10^4 cm^{-1}$, então vamos supor que a largura inicial do pacote é da ordem de 10^{-4}cm. O valor da carga q a ser usado na eq. (3.83) será o da carga obtida do processo normal de condução, pois é esta carga que supomos chegar ao eletrodo coletor.

Na tabela XXIV apresentamos os valores de ΔT_o experimental, $\Delta\tau_D$ difusivo e Δt_t devido ao efeito de carga espacial. O termo $\Delta = \Delta T_o - \Delta t_D - \Delta t_t$ representa a abertura do pacote devido a outros efeitos. Todos os parâmetros foram calculados para a amostra Al, a 29°C na condição de sinal fraco.

TABELA XXIV

V(v)	ΔT_o(ms)	Δt_D(ms)	Δt_t(ms)	Δ(ms)	Δ/T_o
-2500	3,7	0,24	0,65	2,8	0,052
-2000	5,7	0,35	1,08	3,7	0,055
-1600	6,0	0,48	1,65	3,9	0,046
-1200	9,8	0,75	3,05	6,0	0,053
-1000	10,9	0,98	3,56	6,3	0,046
- 800	14,0	1,37	4,79	7,8	0,046
- 600	19,5	2,11	7,19	10,2	0,045

Na tabela XXV apresentamos os parâmetros calculados para a mesma amostra a 29°C na condição de sinal forte (sem filtro).

TABELA XXV

V	ΔT_o(ms)	Δt_D(ms)	Δt_t(ms)	Δ(ms)	Δ / T_o
-2500	17,2	0,24	14,1	2,9	0,053
-2000	26,0	0,35	21,7	4,0	0,059
-1600	27,0	0,48	23,0	3,5	0,042
-1200	53,5	0,75	45,7	7,0	0,062
-1000	58,0	0,98	48,6	8,4	0,062
- 800	69,8	1,37	59,3	9,1	0,054
- 600	97,7	2,11	79,8	15,8	0,05

Analisando os valores nas tabelas XXIV e XXV, verifica-se que há uma abertura no pacote da ordem de 5% do tempo de trânsito, independente da intensidade da luz incidente.

Atribuindo este efeito de abertura do pacote a flutuações estatísticas nas distâncias do pulo dos elétrons, como sugerem Mort e Scher[42], esperamos então que ocorram flutuações na mobilidade dos elétrons. Derivando a expressão do tempo de trânsito $T_o = L^2/\mu V$ em relação à mobilidade, temos:

$$\partial T_o = - \frac{L^2}{\mu^2 V} \partial \mu \qquad (7.116)$$

e tomando o módulo da expressão acima, temos:

$$\frac{\partial T_o}{T_o} = \frac{\partial \mu}{\mu} \qquad (7.116.a)$$

Supondo portanto que existe uma dispersão na mobilidade, a medida da dispersão relativa $\frac{\partial T_o}{T_o}$ no tempo de trânsito nos fornece a medida direta da dispersão relativa da mobilidade, que segundo as tabelas XXIV e XXV e a eq. 7.116, é da ordem de $\frac{\partial \mu}{\mu} \sim 0,05$, isto é,

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

esperamos que ocorram flutuação no valor da mobilidade da ordem 5%. Esta flutuação na mobilidade explicaria a discrepância entre a curva experimental e a curva teórica, em torno do tempo de trânsito.

O efeito da largura inicial do pacote de portadores na forma do traço de corrente em torno do tempo de trânsito foi testado, resolvendo numericamente as equações (7.98) a (7.101) e impondo como condição inicial, diversas formas de pacote de portadores, diferentes daquela proposta na seção 7.3.3), que era de uma delta.

Propusemos as seguintes distribuições de portadores:

a) distribuição do tipo caixa,

$$\rho(x) = \rho_o \quad 0 < x < d \qquad (7.117.a)$$

$$\rho(x) = 0 \qquad x > d$$

b) distribuição do tipo exponencial,

$$\rho(x) = \rho_o e^{-x/d} \qquad (7.117.b)$$

c) distribuição do tipo linearmente decrescente

$$\rho(x) = \rho_o(1 - x/d) \qquad x < d$$

$$\rho(x) = 0 \qquad x > d \qquad (7.117.c)$$

As três distribuições foram testadas para diversos valores de d entre 1 μm e 10 μm. Verificamos que o formato da distribuição de portadores para os valores de d propostos, não afeta a forma da curva em torno do tempo de trânsito. Este fato é confirmado pelo uso da eq. (7.115), que para a tensão de -2500V um paco -

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

te de portadores do tipo caixa com espessura d = 10μm, fornece, à temperatura ambiente, uma contribuição para a abertura do paco - te Δt_i = 0,24 ms. em t = T_o. Como a precisão desta medida é da ordem de 0,25 ms, o efeito de um pacote de portadores menor que 10 μm, na dispersão em torno do tempo de trânsito é desprezível . O fato de iluminarmos a amostra com luz fortemente absorvida na superfície (coeficiente de absorção k >> $10^3 cm^{-1}$) garante que o pacote de portadores gerados tem espessura d << 10μm sendo por - tanto indiferente considerá-lo como tendo uma das formas propos - tas ou tendo a forma de uma delta.

Determinamos também as correntes, na hipótese pouco provável do pacote ter uma largura inicial maior que os 10μm, usando as várias formas de pacote propostas (eq. 7.117 a,b e c), com diversas larguras d, variando-as entre 10μm e 1000 μm. Por simplicidade analisamos o deslocamento de um pacote de portadores com mobilidade constante μ, em um material com armadilhas profundas com tempo de captura τ. As equações de Poisson (eq. 3.26), da corrente total (eq. 3.28) e cinética de captura (3.29) foram resolvidas pelo método das diferenças usando como forma inicial do pacote , uma das equações (7.117).

Analisando as soluções numéricas do problema de transporte para diferentes formas de pacote notamos que a dispersão no tempo de trânsito aumenta à medida que d aumenta, sendo importante para d > 0,1 mm, como mostra a fig. 51 para um pacote do tipo caixa.

A figura mostra também que o tempo de trânsito depende diretamente da largura do pacote tanto no caso do pacote tipo caixa, como nas demais formas testadas. Esta dependência do tempo de trânsito T com d é facilmente explicada supondo que o pacote se desloca em um campo constante E(sinal fraco). Neste caso, o tempo de chegada da frente de portadores ao eletrodo é dado por:

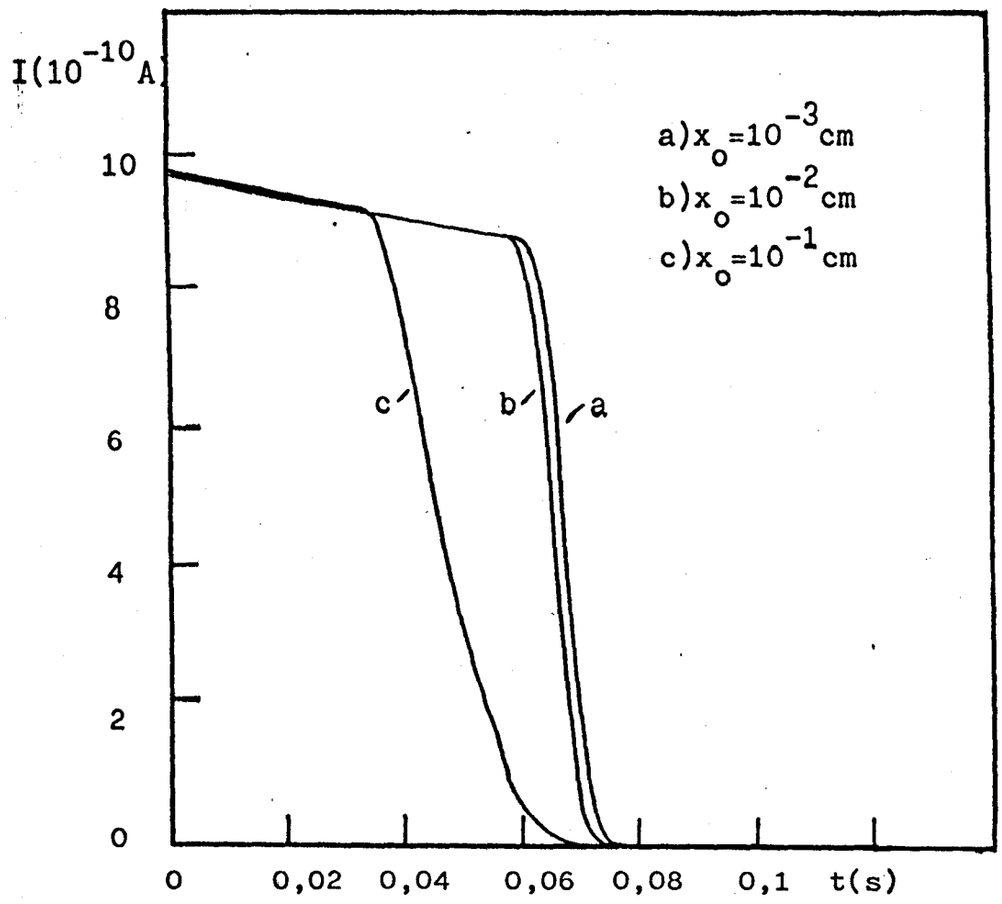


FIG 51 - Solução numérica do problema de injeção de um pacote de portadores de largura x_o

$$T_1 = \frac{(L-d)}{\mu E} = \frac{L}{\mu E}(1 - \frac{d}{L}) \qquad (7.118)$$

onde (L-d) é a distância percorrida pela frente de portadores e T_1 medido experimentalmente no cotovélo do transiente de fotocorrente.

A análise dos pontos T_1E/L em função de 1/L nos fornece então os valores de μ e d. Anteriormente, na seção 5.6, vimos que os transientes para diferentes espessuras mostravam ser o termo T_1E/L insensível, dentro do erro experimental, à variação de L dentro de uma ampla faixa entre L = 0,2 e L = 2,4mm. A precisão da medida nos garante que valores de d superiores a $5x10^{-3}$mm seriam detectadas experimentalmente em T_1 o que indica, portanto, que a espessura inicial do pacote é realmente muito pequena, não influindo na região da corrente em torno do tempo de trânsito.

7.6. Cálculo da Distribuição de Portadores Aprisionados

Encerrando a discussão do modelo proposto na seção 7.3 , que explicou o comportamento das curvas de corrente, vamos calcular, para o mesmo modelo, a distribuição de portadores presos em armadilhas ao final de um transiente de corrente. Usando a notação da seção (7.3) em que uma carga q se desloca com mobilidade constante e uma carga q_o se desloca com mobilidade $\mu(x)=\mu_o e^{-\alpha x}$, calcularemos inicialmente a concentração de portadores do pacote q_o presos em armadilhas.

A equação de cinética de captura nos fornece:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t}(x,t) = \rho(x,t)/\tau \qquad (7.119)$$

onde ρ é a densidade de carga livre (proveniente do pacote q_o) e ρ_2 a densidade de carga capturada.

Multiplicando e dividindo o lado esquerdo da eq(7.119)por $\mu(x)E$ e lembrando que $dx = \mu(x)Edt$ temos:

$$\partial\rho_t(x,t) = \rho\,\frac{(x,t)dx}{\mu(x)E\tau} \qquad (7.120)$$

Substituindo a expressão da densidade de carga livre (eq. 7.83) na (7.120) e integrando de 0 a L temos:

$$\int_o^{\rho_t(x,\infty)} \partial\rho_t' = \frac{1}{A}\int_o^{x(\infty)} q_o\,\frac{e^{-t(x)/\tau}\delta(x-x(t))dx}{\mu_o e^{-\alpha x}E\,\tau} \qquad (7.121)$$

Usando a expressão que relaciona x e t (eq. 7.87) na (eq. 7.121) obtemos finalmente:

$$\rho_t(x,\infty) = \rho_t(x) = \frac{q_o}{A\mu_o E\tau} \exp\left[\alpha x-(e^{\alpha x}-1)/\mu_o \alpha E\tau\right] \quad (7.122)$$

Conhecendo os parâmetros μ_o e α, podemos então determinar a distribuição de cargas presas em armadilhas, em função da posição.

Para a componente normal q, que se desloca com mobilidade μ, podemos calcular a distribuição de cargas presas ρ_{tn}, a partir da eq. (7.120) usando μ = constante. Neste caso temos:

$$\int_0^{\rho_{tn}(x,\infty)} \partial\rho_{tn} = \frac{q_o}{\mu AE\tau} \int_0^{x(\infty)} e^{t/\tau}\delta(x-x(t))dx \quad , \quad (7.123)$$

e usando $x(t) = \mu Et$, temos finalmente

$$\rho_{tn}(x) = \frac{q_o}{\mu AE\tau} e^{-x/\mu E\tau} \quad (7.124)$$

A distribuição final de cargas nas armadilhas será portanto a soma das eqs. (7.122) e (7.124).

CAPÍTULO VIII

FOTOGERAÇÃO DE PORTADORES

Neste capítulo estaremos abordando os processos de separação de portadores de carga que ocorrem entre o instante da aplicação do pulso de luz e o início da medida do transiente de corrente, onde se assume como t = 0 o tempo em que o pacote de portadores Q_o está totalmente formado. Desenvolveremos um modelo simplificado, que permite relacionar os vários parâmetros relevantes (intensidade de luz, campo e corrente inicial) e compará-los com resultados experimentais. A existência de dois processos de condução complica a análise (e inibe a determinação completa dos parâtros) e por isto começaremos supondo um único processo de condução.

8.1. Modelo Teórico

8.1.1. Material com uma única mobilidade

Vamos supor que uma amostra de espessura L com uma tensão constante V aplicada é excitada por um pulso de luz. Este pulso, de duração muito curta, cria em um intervalo de tempo desprezível uma quantidade de portadores positivos $+Q_c$ e uma quantidade negativa $-Q_c$, que dependem da intensidade da luz e que estão restritas a uma região de espessura ℓ (Fig. 52). Para evitar a injeção de portadores através dos contatos são utilizados eletrodos bloqueantes (experimentalmente verifica-se esta condição pela não existência de corrente no escuro).

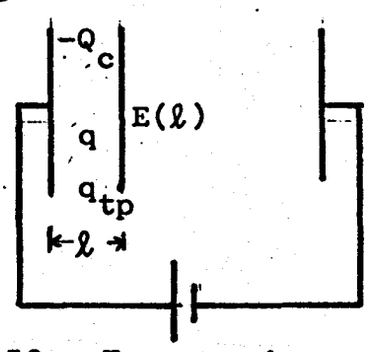


FIG 52 - Esquema de campo na amostra

Após a aplicação do pul-

so de luz, inicia-se o processo de extração dos portadores pelo campo elétrico, que será descrito a seguir. O tempo de extração é considerado pequeno, de modo que, no início da medida todo o processo de criação e extração de portadores pode ser considerado encerrado.

O problema será resolvido supondo polaridade positiva no eletrodo frontal, tendo-se então a situação em que cargas positivas são arrastadas para o eletrodo trazeiro e cargas negativas são arrastadas para o eletrodo frontal. Vamos supor também que os portadores positivos são muito mais lentos que os portadores negativos e portanto saem lentamente da região ℓ (no caso do enxofre os elétrons são muito mais lentos que os buracos e então este modelo se aplica para polaridade negativa no eletrodo frontal).

Em um determinado instante t uma parte da carga positiva já foi arrastada para fora da região ℓ e a quantidade de carga positiva restante é composta de uma quantidade de carga livre q e uma quantidade de carga capturada q_{tp}. A carga negativa, por ser muito mais rápida, é imediatamente atraída em direção ao eletrodo frontal positivo, mas, como a máxima carga que este eletrodo pode atrair é -CV (C é a capacitância apenas da amostra, pois a capacitância parasita dos cabos não contribui devido ao fato de toda a tensão estar aplicada na amostra), devemos analisar duas situações distintas:

a) carga criada menor que CV

Se a carga criada Q_c é menor que CV então toda a carga negativa é imediatamente atraída para o eletrodo frontal. O campo elétrico em ℓ ($E(\ell)$), é pela lei de Gauss, igual ao campo no eletrodo frontal (E_o) mais a carga total dentro da região ℓ (que é a carga negativa $-Q_c$, a carga positiva livre q e a carga positiva capturada q_{tp}) dividido pela constante dielétrica ε e pela área A da amostra:

$$E(\ell) = E_o + (q + q_{tp} - Q_c)/\varepsilon A \qquad (8.1)$$

O problema pode ser bastante simplificado se assumirmos que durante o tempo de separação das cargas pelo campo elétrico, a carga que se desloca pelo circuito externo é muito pequena. Neste caso podemos supor que o campo E_o no eletrodo se mantém constante e igual a V/L.

b) a carga criada é maior que CV

Se a carga criada pelo pulso de luz for maior que a carga nos eletrodos, então como a máxima carga que pode ser atraída pelo eletrodo frontal é -CV, que chamaremos de q_o, restará na região de espessura ℓ uma carga negativa de módulo (Q_c-q_o) não atraída pelo eletrodo. A carga positiva presente nesta região será a carga livre +q e a carga presa $+q_{tp}$. O campo elétrico em ℓ será então:

$$E(\ell,t) = E_o + (q + q_{tp} - q_o - (Q_c-q_o))/\varepsilon A. \qquad (8.2)$$

$$= E_o + (q + q_{tp} - Q_c)/\varepsilon A$$

As eqs. (8.1) e (8.2) são idênticas e portanto matematicamente não existem diferenças entre os dois casos. No entanto se a carga criada for muito maior que CV, então pode ocorrer a condição de reservatório infinito de portadores em que a região da superfície injeta portadores no volume durante um longo tempo e neste caso, o campo elétrico E_o varia com o tempo devido a circulação de carga no circuito externo. Resolveremos apenas o problema da separação de portadores em que a condição de reservatório infinito de portadores não é alcançada, isto é, todo o processo de separação ocorre num intervalo de tempo muito curto.

Para irmos adiante consideremos a equação de continuidade :

$$-\frac{\partial J_c(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{tp}(x,t)}{\partial t} \tag{8.3}$$

onde J_c é a densidade de corrente devido aos portadores que são extraidos da região da superfície, ρ a densidade de portadores livres e ρ_{tp} a densidade de portadores capturados.

A relação entre a densidade de portadores livres e portadores presos é dada por:

$$\frac{\partial \rho_{tp}(x,t)}{\partial t} = \rho(x,t)/\tau \tag{8.4}$$

onde τ é o tempo de vida dos portadores positivos, que a princípio admitiremos como sendo o tempo de captura.

Substituindo a eq. (8.4) na (8.3) e integrando-a em x, de o a ℓ temos:

$$-\int_0^{\ell} \frac{\partial J_c(x,t)}{\partial x}\, dx = \int_0^{\ell} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho}{\tau}\right) dx \tag{8.5}$$

lembrando que $J_c(0,t) = 0$ (pois não há injeção de portadores após o pulso de luz) temos:

$$-J_c(\ell,t) = \left(\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau}\right)/A \tag{8.6}$$

O nosso cálculo é aproximado aqui, supondo que a densidade de carga livre é uniforme e igual a $\rho = \frac{q}{A\ell}$, e neste caso, temos:

$$J(\ell,t) = \mu \frac{q(t)E\ (\ell,t)}{A\ell} \tag{8.7}$$

onde q é a carga livre na região superficial. Substituindo a eq. (8.7) na (8.6) obtemos:

$$\frac{dq}{dt} = - \mu \frac{qE(\ell,t)}{\ell} - q/\tau \tag{8.8}$$

A equação (8.4) pode ser integrada em x, de 0 a ℓ fornecendo:

$$\frac{dq}{dt}_{tp} = q/\tau \tag{8.9}$$

A carga positiva total dentro da região ℓ em um instante t é representada por Q:

$$Q = q + q_{tp} \tag{8.10}$$

e sua variação no tempo é dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dq}{dt} + \frac{dq}{dt}_{tp} \tag{8.11}$$

A substituição das eqs. (8.9) e (8.11) na (8.8) nos fornecem a relação:

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{\mu q}{\ell} E(\ell,t) \tag{8.12}$$

que dividida pela eq. (8.9) resulta em:

$$\frac{dQ}{dq_{tp}} = \frac{\mu E(\ell,t)\tau}{\ell} \tag{8.13}$$

A seguir substituimos as eqs. (8.10) e (8.2) na eq. (8.13) que rearranjada fornece:

$$\frac{dQ}{[E_o+(Q-Q_c)/\varepsilon A]} = -\frac{\mu\tau}{\ell}\, dq_{tp} \tag{8.14}$$

A equação (8.14) pode ser integrada e para tanto temos que, no início do processo de extração de portadores, toda a carga positiva criada está livre na região ℓ e portanto $Q = Q_c$ e $q_{tp} = 0$, ao passo que ao final do processo de extração a carga positiva restante na região ℓ é a carga que permaneceu presa q_p e que é igual à diferença entre a carga criada Q_c e a carga Q_s extraída:

$$q_p = Q_c - Q_s \tag{8.15}$$

Integrando a eq. 8.14 obtemos então:

$$\ell n[E_o + (Q-Q_c)/\varepsilon A]\Big|_{Q_c}^{q_p} = -\frac{\mu\tau}{\varepsilon A\ell} q_{tp}\Big|_{o}^{q_p} \tag{8.16}$$

$$\ell n[(E_o - Q_s/\varepsilon A)/E_o] = -\frac{\mu\tau}{\varepsilon A\ell}(Q_c - Q_s) \tag{8.17}$$

A expressão (8.17) é reescrita como:

$$E_o\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu\tau}{\varepsilon A\ell}(Q_c - Q_s)\right)\right] = \frac{Q_s}{\varepsilon A} \tag{8.18}$$

Usando que o campo elétrico no eletrodo frontal é $E_o = V/L$ e a capacitância da amostra $C = \varepsilon A/L$, obtemos a relação:

$$CV = \frac{Q_s}{1 - \exp\left(-\frac{\mu\tau}{\varepsilon A\ell}(Q_c - Q_s)\right)} \tag{8.19}$$

Na eq. (8.19), a carga criada Q_c e o tempo de vida τ são desconhecidos. A carga extraida pode ser obtida a partir da corren

te inicial dos transientes de fotocondutividade, pois Q_s é a carga do pacote de portadores em trânsito na amostra, referida nos capítulos anteriores como q_o. Uma estimativa para o parâmetro ℓ poderia ser, mas não necessariamente, o inverso do coeficiente de absorção da luz. A mobilidade μ pode ser, tentativamente, tomada como a de volume. Portanto a eq. (8.18) pode ser utilizada no programa de ajuste de curvas, para a partir de pares (Q_s,V) obter os parâmetros τ e Q.

8.1.2. Modelo teórico para o transporte com duas mobilidades

Na seção 7.3. mostramos que nossos resultados experimentais eram explicados com auxílio de um modelo de transporte com dois pacotes de portadores com mobilidades diferentes. Levando em conta este fato, desenvolveremos um modelo coerente com esta proposição, que explicasse a fotogeração de portadores.

Vamos supor que o pulso de luz criou quantidades iguais de portadores positivos e negativos, $+Q_c$ e $-Q_c$. Mantendo a convenção da Fig.52, portadores negativos muito rápidos serão atraídos pelo eletrodo frontal positivo. A carga positiva Q_c, muito mais lenta, é composta de duas componentes. Chamemos de q_{10} a componente que se deslocará no material com mobilidade μ e q_{20} a componente que se deslocará com mobilidade $\mu(x) = \mu_o e^{-\alpha x}$ e portanto $Q_c = q_{10} + q_{20}$. O processo de separação dos portadores se divide então em duas etapas. Na primeira etapa temos a extração dos portadores que se deslocam com mobilidade μ enquanto que na segunda etapa os portadores com mobilidade $\mu(x)$ (que, como vimos, deve ser menor que μ) são extraídos da região de espessura ℓ da Fig. 53 .

1a. etapa:

No início do processo de extração de portadores positivos, vamos supor que toda a carga q_{20}, por ser mais lenta, permanece na região da superfície, podendo parte dela recombinar ou ser capturada por armadilhas. Da carga q_{10}, uma parte q_{1s} vai ser extraída da região superficial enquanto que uma parte q_{at} será capturada ou recombinará, na região ℓ. Depois de decorrido o tempo t, a carga proveniente do pacote q_{10} que ainda permanece na região ℓ será a carga livre q_1 e a carga presa (ou recombinada) q_{1t}. Deste modo, o campo em $x = \ell$ é dado por:

$$E(\ell,t) = E_o+(-Q_c + q_1 + q_{1t} + q_{20})/\varepsilon A \qquad (8.19)$$

Como apenas portadores provenientes da componente q_{10} estão saindo da região superficial então a variação de carga positiva nesta região é dada por:

$$\frac{dq_1}{dt} = -\frac{q_1}{\tau} \quad \frac{\mu E(\ell,t)q_1}{\ell} \qquad (8.20)$$

que foi obtida do mesmo modo que a eq.(8.8).

A carga positiva total na região ℓ no tempo t é dada por:

$$Q = q_1 + q_{1t} + q_{20} \qquad (8.21)$$

e a variação da carga capturada é dada por:

$$\frac{dq_{1t}}{dt} = q_1/\tau \qquad (8.22)$$

A resolução do problema é idêntica à descrita na seção anterior e o resultado obtido para a separação de carga é dada por:

$$CV = q_{1s}/[1 - \exp[-\frac{\mu\tau}{\ell A\epsilon}(q_{10} - q_{1s})]] \quad , \qquad (8.23)$$

lembrando que q_{1s} é a carga total separada, proveniente da componente inicial q_{10} e que é igual a $(Q_c - q_{20})$

Dos parâmetros da eq. (8.23), q_{1s} e μ podem ser determinados a partir do transiente de corrente para uma tensão V. O ajuste de uma série de pontos (V, q_{1s}) como eq. (8.23) pode nos fornecer a componente q_{10} e o parâmetro τ, no entanto, a carga total criada pela luz (Q_c) não fica determinada neste processo.

Um aspecto importante a se realçar é que a expressão (8.23) não depende dos processos sofridos pela carga q_{20}, que não saiu da região ℓ. Portanto ao final da primeira etapa de extração de portadores a carga livre proveniente da segunda componente de portadores pode não ser mais q_{20}, tendo sido reduzida por captura ou por recombinação. Esta poderia acontecer se portadores negativos tivessem sido aprisionados enquanto saiam da região .

2a. etapa:

Após a extração total de carga q_{1s}, inicia-se o processo de extração da carga livre que restou da segunda componente, que chamaremos de q_{2i}. No inicio do processo, existe na região ℓ uma carga negativa $-Q_c$, a carga capturada que restou da la.etapa q_{ti}, que é igual a $(q_{10} - q_{1s})+(q_{20} - q_{2i})$, e a carga livre da 2a. componente q_{2i}. Portanto em t = 0 temos que:

$$E(\ell,0) = E_o+(-Q_c + q_{ti}+ q_{2i})/\epsilon A \qquad (8.24)$$

Em um instante t, a carga ainda livre na região ℓ será q_2 e a carga presa total será q_t.

O campo elétrico em $x = \ell$ será então:

$$E(\ell,t) = E_o+(-Q_c + q_t + q_2)/\varepsilon A \tag{8.25}$$

A variação da carga q_2 é dada então por:

$$\frac{dq_2}{dt} = -\frac{q_2}{\tau} - \mu_o \frac{E(\ell)q_2}{\ell} \tag{8.26}$$

onde usamos a aproximação $\mu_o e^{-\alpha\ell} \sim \mu_o$, válida desde que ℓ seja muito pequeno comparado a α^{-1}.

A variação da carga capturada é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = q_2/\tau \tag{8.27}$$

e a carga positiva total presente na região ℓ é dada por:

$$Q = q_2 + q_t \tag{8.28}$$

A expressão da carga separada é obtida de modo idêntico ao descrito na seção (8.11) e obtém-se que:

$$CV - q_{1s} = q_{2s}/[1-\exp(-\frac{\mu_o\tau}{\varepsilon A\ell}(q_{2i} - q_{2s}))] \tag{8.29}$$

onde q_{2s} é a carga total extraida na segunda etapa do processo.

A carga total separada após as duas etapas será portanto q_{1s} mais q_{2s}, restando na região ℓ a carga negativa Q_c e a carga positiva capturada $(Q_c - q_{1s} - q_{2s})$.

Note-se que tanto a eq. (8.23) como a (8.29) não fornecem a carga total criada pela luz Q_o mas apenas as componentes livres no início de cada etapa do processo de separação de portadores.

8.2. Ajuste das Curvas Experimentais

Nesta seção procuraremos aplicar a solução do problema de separação de portadores aos valores encontrados para a carga separada em função da tensão nos transientes de corrente de elétrons.

Na seção (5.4) calculamos a carga negativa injetada na amostra em t = 0, a partir do valor inicial da corrente I(0) (Fig. 28), usando um modelo de transporte convencional. No entanto, no capítulo VII verificamos que os transientes de corrente observados experimentalmente eram explicados somente com um modelo de transporte no qual um pacote de portadores q_1 caminha com mobilidade μ e um pacote q_2 caminha com mobilidade $\mu_0\ e^{-\alpha x}$. Enquanto μ e q_1 são perfeitamente obtidos a partir da curva de corrente, apenas os produtos μ, α e $q_2\ \alpha$ são determinados. Como apenas o valor da carga q_1 é determinada com precisão, fixaremos nossa atenção na análise do processo de separação de portadores desta componente.

Utilizando o procedimento descrito na seção 7.32 para as curvas obtidas na condição de sinal fraco e o procedimento da seção 7.37 para as curvas na condição de sinal forte, calculamos q_1 e construimos os gráficos q_1xV para diferentes intensidades de luz . As curvas q_1 x V para cada uma das intensidades foram a seguir ajustadas com a eq. 8.18, com o auxílio do programa de ajuste de curvas. Na Fig. 53 vemos algumas destas curvas de uma amostra de espessura L = 2,200 mm e área A = 1,1 cm² referentes a 29°C e os respectivos ajustes teóricos. Foram usados na expressão teórica os valores $\mu = 3{,}63\times10^{-4}$ cm²/Vs. e $\varepsilon = 4\varepsilon_0$.

As curvas teóricas ajustaram-se perfeitamente às curvas experimentais e os parâmetros resultantes são mostrados na tabela XXVI em função da intensidade relativa de luz I/I_0.

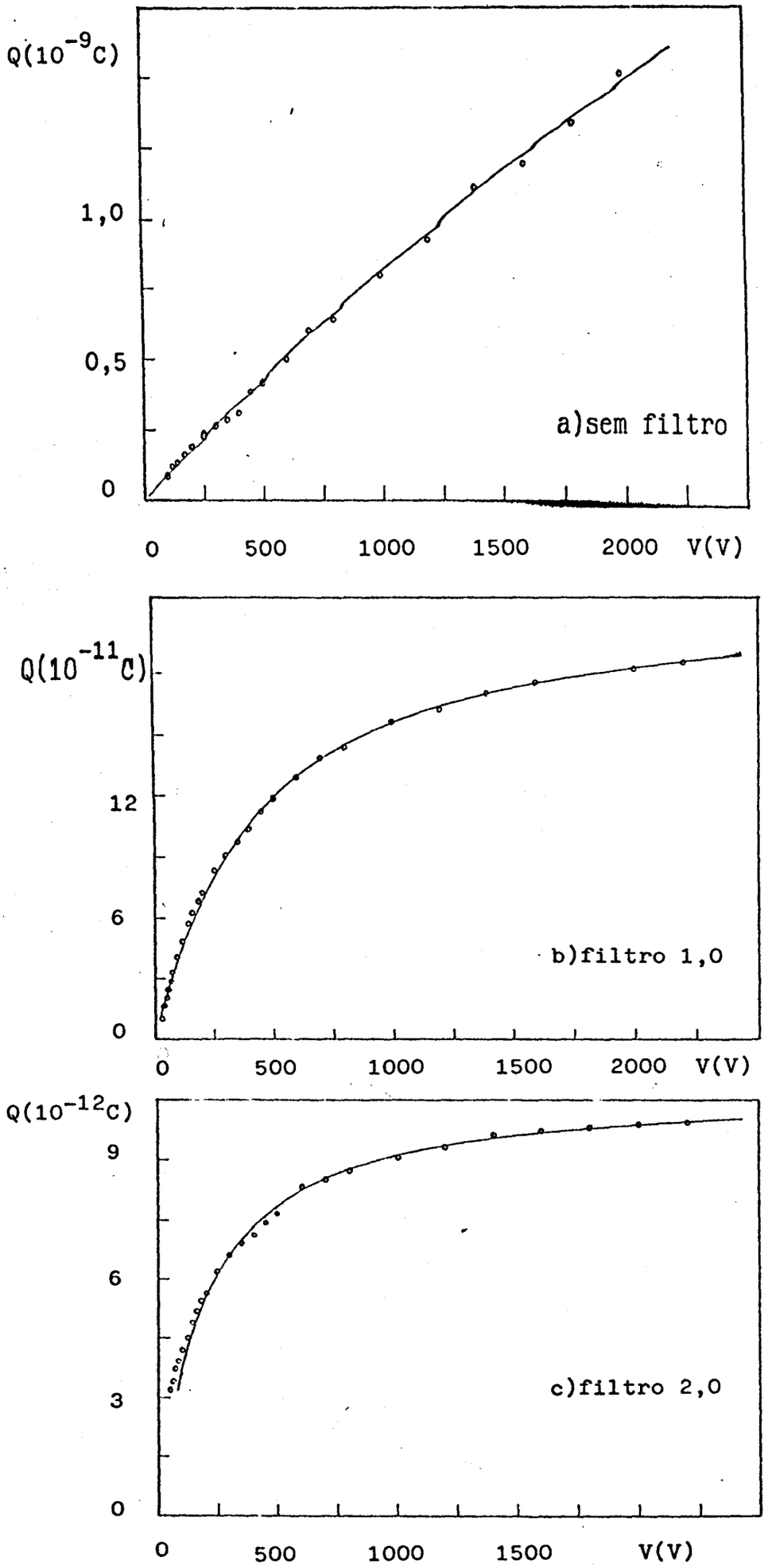


FIG 53 - Ajuste da curva de carga separada em função da tensão com o modelo teórico para diferentes intensidades de luz
(Os pontos representam valores experimentais)

TABELA XXVI

I/I_o	τ/ℓ (s/cm)	q_{10} ($\times 10^{-9}$C)
1	0,15	6,17
0,32	0,66	1,26
0,1	1,86	0,217
0,32	3,13	0,079
0,01	3,93	0,011

Analisando o parâmetro τ/ℓ , e lembrando que ℓ deve independer da intensidade da luz, verifica-se que τ depende inversamente da intensidade da luz, como mostra o gráfico de ℓ/τ em função de I/I_o, na figura 54.

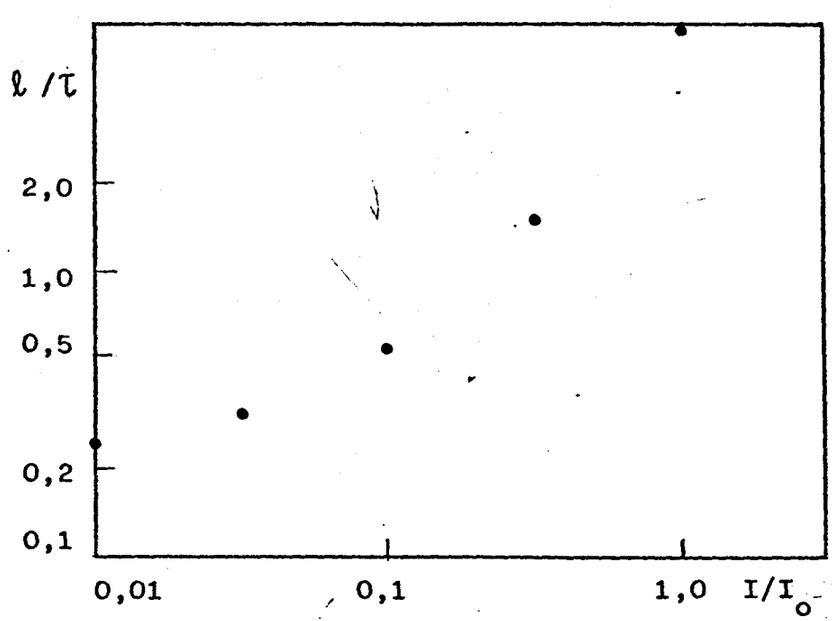


FIG 54 - Dependência de ℓ/τ com a intensidade de luz

No modelo proposto, τ é um tempo de captura de armadi - lhas, devendo, portanto, ser constante. No entanto a Fig. 54 mostra que τ depende da intensidade da luz, apresentando dependên - cia mais forte na região de luz mais intensa. Este resultado é um indício de recombinação dos portadores na região de espessu - ra ℓ, que, pode ocorrer por dois procesos: I) recombinação indireta, através de centros de recombinação eventualmente ocupados por buracos (lembrando que na experiência a tensão no eletrodo frontal é negativa, e elétrons, mais lentos são extraídos do volume) e II) recombinação direta elétrons-buraco livres, sem envolver centros de recombinação (mas neste caso, em princípio, o nosso modelo não se aplicaria pois, supõe-se que no início do processo de extração de cargas negativas, as cargas positivas já foram atraídas para o eletrodo frontal negativo).

A recombinação indireta ocorre em nosso caso se portadores positivos, ao se encaminharem ao eletrodo frontal negativo, fossem aprisionados na região ℓ. Neste caso, os elétrons ainda livres na região, recombinar-se-iam com os buracos aprisionados. Chamando de p a densidade de carga positiva presa nos centros de recombinação e ρ a densidade de carga negativa livre na região ℓ, teríamos[25].

$$\frac{d\rho}{dt} = -\beta p \rho \qquad (8.30)$$

β é o coeficiente de recombinação[44] dado por $\beta = \mu e/\varepsilon$, onde μ é a mobilidade dos portadores que estão se deslocando (neste caso os elétrons) e ε a constante dielétrica do material.

No caso extremo em que a carga fosse muito grande ($p >> \rho$) poder-se-ia supor que apesar da recombinação, p se mantivesse aproximadamente constante. Neste caso, o parâmetro $1/\tau$ da eq. (8.8) seria então dado por $\frac{1}{\tau} = \beta p$. Como a carga criada e con

sequentemente p dependem da intensidade da luz, vê-se que τ também deve depender desta grandeza.

A depêndência da carga "normal" criada q_{10} é obtida da Figura 55, onde o gráfico q_{10} x I/I_o , mostra que a dependência da criação de portadores é do tipo $I^{3/2}$.

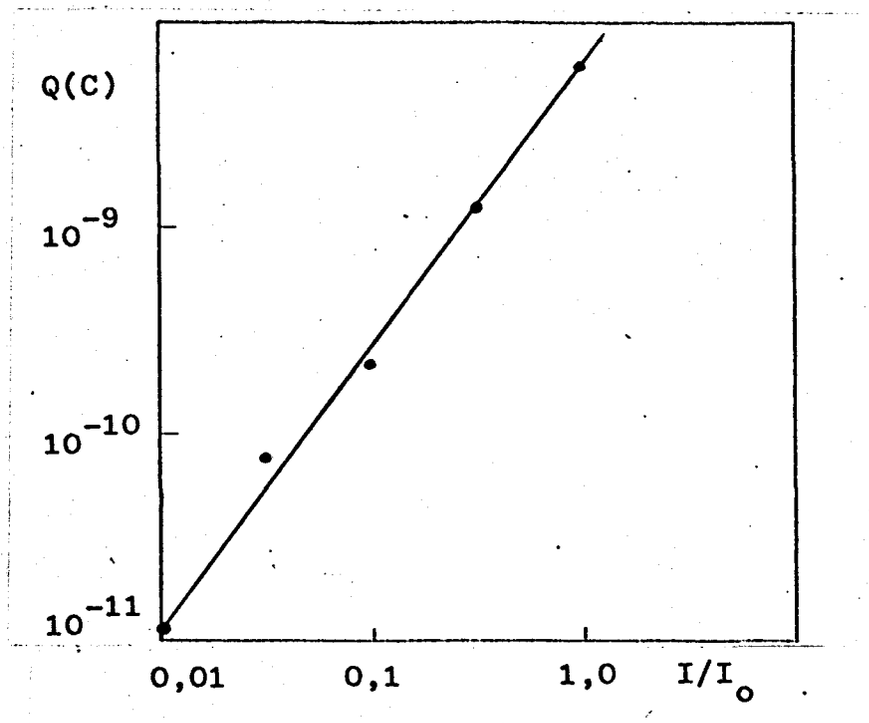


FIG 55 - Dependência da carga criada em função da intensidade de luz

Por outro lado, como foi visto na Fig. 54. a dependência de $1/\tau$ com a intensidade da luz, sugere que a recombinação é mais importante para intensidades altas, onde a quantidade de portadores criados é maior, enquanto que para baixas intensidades, apesar de q_{10} variar com $I^{3/2}$, a variação de $1/\tau$ é pequena, indicando que nesta região o efeito de captura é mais importante que a recombinação.

Estes resultados mostram que, apesar do modelo ajustar perfeitamente as curvas experimentais, da carga separada em fun -

ção da tensão, é necessário um tratamento incluindo o efeito da recombinação dos portadores. Um estudo do problema de separação de portadores levando em consideração a recombinação direta e armadilhamente de portadores criados está atualmente sendo desenvolvido por Évora[101].

Orlowski e Scher[102] mediram a dependência de fotocriação de cargas em polímeros dopados por moléculas dispersas. Encontraram dependência linear e quadrática, com o número de fótons respectivamente baixo e alto. Uma forte dependência com o campo elétrico foi também observada. Na análise teórica que desenvolveram, e na qual é a fusão de excitons o processo importante, a carga externa medida foi considerada como sendo igual à própria carga criada, o que procuramos não fazer aqui. A dependência com o campo elétrico foi atribuida ao efeito Onsager (aumento da eficiência de criação de cargas pelo campo elétrico) já que os campos por eles usados eram bem superiores aos nossos.

Completando a discussão, os valores de q_{10} observados na tabela XXVI podem sugerir que o fato da carga criada, em muitos casos ser maior que CV, resultaria em uma extração retardada dos portadores da região da superfície, isto é, apenas uma fração seria extraida instantaneamente da região, enquanto a carga restante seria extraida mais lentamente. Esta injeção retardada seria então responsável pelas anomalias observadas nos traços de corrente.

Descartamos a hipótese acima por dois motivos. 1) Os transientes de corrente nos quais concentramos toda a análise nos capítulos VI e VII, foram efetuados na condição de sinal fraco, correspondente à intensidade relativa 0,032 da tabela XXVI. Nesta condição, a carga normal criada é menor que CV, desde a tensão mais baixa aplicada, -60V. Como o enfoque da análise foi dado às medidas entre -300 e -2500V, seguramente a carga total criada foi sempre muito pequena em comparação a CV. 2) Na seção 7.2.5, mostramos que para as medidas na condição de sinal fraco, o modelo de material

com um nível de armadilhas profundas com emissão retardada não explica os resultados obtidos.

O estudo da separação de portadores pelo campo elétrico poderia ser extendido para analisar os resultados experimentais obtidos com transientes de fotocorrente de buracos. No entanto, como citamos no capítulo IV, estes transientes somente são acessíveis numa faixa de tensão pequena comparada à faixa de tensões dos transientes de elétrons. Por este motivo as curvas Q x V para buracos têm pouca estrutura e a análise neste caso seria pouco rigorosa, comparada à análise das curvas Q x V para elétrons. Por este motivo preferimos nos restringir ao estudo da fotogeração de elétrons.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÃO

Medidas de fotocorrente de elétrons foram realizadas para diferentes amostras de enxofre ortorrômbico. Atenção especial foi dada a amostras com espessura da ordem de 2,0mm, por permitirem a observação de transientes numa ampla faixa de tensões entre -60V e -2500V. Foram efetuadas medidas para diferentes temperaturas e intensidades de luz.

A análise cuidadosa dos transientes em função da espessura mostrou a não existência de comportamento dispersivo. O estudo dos transientes em função da tensão aplicada, mostrou que os traços de corrente apresentam um comportamento anômalo, isto é, a corrente normalizada para o seu valor inicial não é uma função universal do tempo, mas uma função dependente do campo elétrico.

Diferentes modelos, alguns conhecidos e outros propostos, foram utilizados para explicar os transientes de corrente. Verificamos que a solução analítica de cada modelo de transporte, que é sempre uma expressão aproximada, válida até o tempo de trânsito pode em alguns casos ajustar perfeitamente a região pré trânsito, no entanto, somente a solução exata, completa de cada modelo obtido numericamente, pode confirmar ou não a validade do modelo proposto. Através de ajustes entre modelos teóricos e curvas experimentais verificamos que o transporte de elétrons nas nossas amostras é explicado em termos de um modelo em que dois pacotes de elétrons se deslocam, um com mobilidade constante que chamamos de condução normal e outro, que se desloca por estados localizados próximos à superfície, com mobilidade que decai exponencialmente com a profundidade. Os dois pacotes de portadores interagem com armadilhas profundas, com tempo de captura τ, da ordem de 0,5 seg. à temperatura de 29°C.

Mostramos que o tempo de captura é função da temperatura, apresentando o comportamento do tipo $e^{E/kT}$, com energia de ativa -

ção da ordem de 0,15 eV.

A mobilidade "normal" dos portadores foi medida, apresentando comportamento ativado do tipo $e^{-E/kT}$, com energia de ativação da ordem de 0,2 eV.

O fato da energia de ativação da mobilidade ser diferente da energia de ativação do tempo de captura mostra que a barreira que o elétron deve vencer ao cair em uma armadilha é diferente da barreira a ser vencida ao saltar para outro local molecular.

O produto ($\mu_0\alpha$) da mobilidade anômala pela sua constante de decaimento foi determinado, sem que no entanto, os valores exatos de μ_0 e α pudessem ser conhecidos, Sua dependência com a temperatura é idêntica a mobilidade. Verificamos também que $\mu_0\alpha$ é diferente para cada amostra e que os processos de polimento empregados na amostra alteram o valor deste produto.

Foi estudada a separação de portadores pela luz, com base em um modelo no qual pares elétron-buraco são criados em uma camada próxima à superfície. Os elétrons, muito mais lentos que os buracos vão sendo extraídos da camada superficial, enquanto interagem com um nível de armadilhas profundas. Estudamos a dependência da carga criada em função da intensidade de luz observando uma dependência do tipo $I^{3/2}$.

Concluimos que além da captura dos portadores por armadilhas, ocorrem também processos de recombinação, provavelmente do tipo indireto. O estudo da separação de portadores incluindo recombinação é deixado como sugestão para um trabalho futuro.

Deixamos também como sugestão, para próximos trabalhos:

- Determinação experimental da distribuição de portadores presos após o final de um transiente usando técnica de pulso térmico ou com a técnica de pulso piezoelétrico.

- Estudo do processo de condução anômala utilizando luz contínua.

- Uso de vários tratamentos da superfície e os seus efeitos sobre a corrente de condução anômala.

- Análise detalhada do uso da técnica de limpeza com luz, para extração de portadores presos em armadilhas.

- Estudo do pico inicial de corrente com luz forte e o seu desaparecimento com o tempo de uso.

- Determinação dos efeitos que causam instabilidade nos transientes em campos acima de aproximadamente 13 kV/cm.

- Análise da abertura do pacote de portadores usando um modelo com uma distribuição de mobilidades[103].

APÊNDICE

O objetivo deste apêndice se concentra no estudo do grau de precisão de soluções aproximadas das equações de transporte para um material com um nível de armadilhas profundas, apresentadas nas seções 3.4.3 e 6.1.2.

Embora este modelo não tenha conseguido explicar satisfatoriamente os resultados obtidos para transporte de elétrons no enxofre, ele é de extrema importância pois um nível discreto de armadilhas pode ser uma boa aproximação no estudo de monocristais de materiais de alto grau de pureza química e estrutural[104]

Na abordagem do problema de transporte feita por Papadakis[58] (seção 3.4.3), para tornar o problema analiticamente solúvel, foi assumido que a diferença entre o campo elétrico na frente do pacote e o campo na trazeira deste é determinada apenas pela carga livre, $Q_o e^{-t/\tau}$, desprezando portanto as cargas presas dentro da região compreendida pelo pacote, isto é, supõe-se que todas as cargas presas estão localizadas atrás do pacote de portadores. Esta situação é aproximada, pois um portador capturado permanece dentro do pacote até que a parte trazeira deste,passe pelo portador, o que é relevante no início do processo. Desprezando o efeito dos portadores presos dentro do pacote, o campo elétrico calculado nesta região é maior que o verdadeiro e portanto a corrente prevista é maior que a verdadeira. Esperamos que esta aproximação seja boa nos casos de captura fraca.

Por outro lado, no modelo de Reiser[82], o campo elétrico é calculado desprezando o efeito de todas as cargas que foram capturadas e que estão localizadas atrás do pacote de portadores. Desde modo o campo elétrico é menor que o verdadeiro. Propusemos então na seção (6.12) um modelo em que o campo é a média entre o campo de Papadakis[58], e do campo de Reiser[82].

Para verificarmos a validade das aproximações propostas, comparamos a solução dos dois problemas com a solução exata do problema obtida resolvendo pelo método das características, o sistema de equações que regem o modelo (eq. de Poisson (eq.3.26) equação da corrente toal (eq.3.25) e cinética de captura(eq.3.29)) para diversos conjuntos de parâmetros.

Para facilitar a análise do problema, introduzimos as variáveis $\beta = CV/Q$ e $T = \tau/T_0$, onde CV é a carga nos eletrôdios, Q a carga injetada, τ o tempo de captura e T_0 o tempo de trânsito na ausência de carga espacial $(L^2/\mu V)$. Construimos então gráficos comparando a solução numérica do problema (indicada sempre nas figuras pelo número 1), a solução obtida por Papadakis, eq.(3.64) (indicada pelo número 2) e a solução obtida usando o campo médio de Reiser[82] e Papadakis[58], eq. (6.11) (indicada pelo número 3).

Iniciamos a análise supondo que a carga injetada é igual a CV ($\beta = 1$) e que não existe captura. A Fig. 56 mostra que neste caso os três métodos fornecem a mesma solução para tempos menores que o tempo de trânsito dos portadores (lembrando que o método numérico fornece a solução completa do problema, enquanto as eqs. (3.64 e 6.11) fornecem a solução para tempos inferiores ao da chegada da frente ao eletrodo coletor.

Quando $\beta = 1$ e $T = 10$, isto é, captura fraca, a Fig. 57 mostra que as três soluções possuem o mesmo valor de I(0) (que será observado em todas as figuras), no entanto, a corrente calculada por Papadakis é sempre maior e a calculada pelo campo médio é sempre menor que o valor exato da corrente, como já era previsto. O mesmo comportamento, um pouco mais acentuado foi observado para $T = 5$, no entanto, podemos afirmar que para $T >> 2$ a diferença entre as duas expressões analíticas e a solução exata do problema é pequena, tornando as duas expressões bastante confiáveis, sem que haja preferência por uma ou outra expressão:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

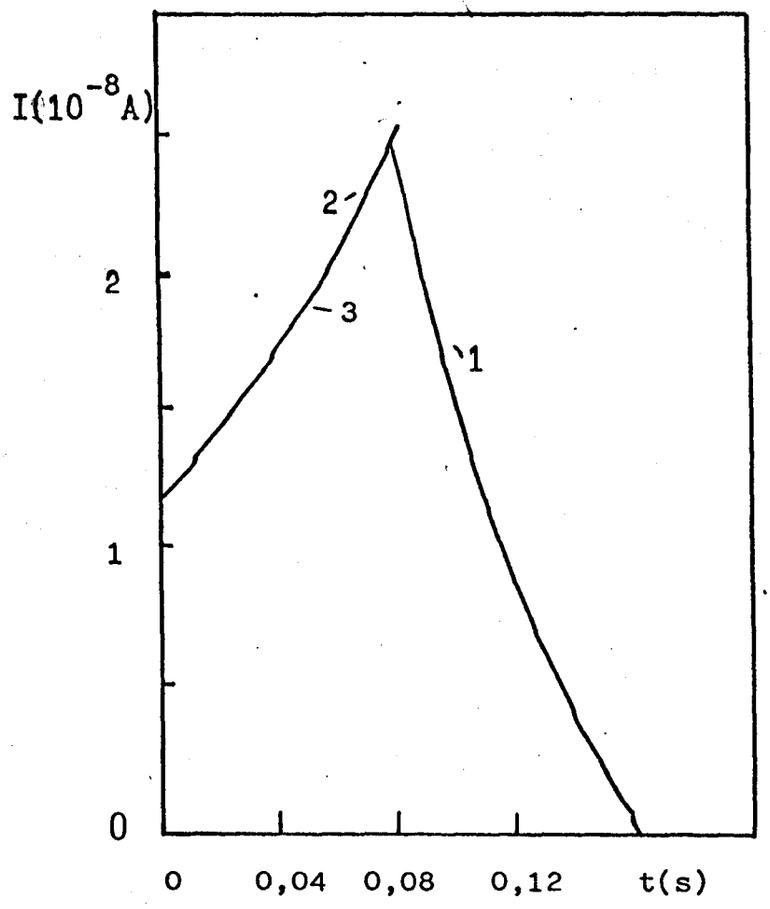


FIG 56 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas $\beta = 1$ e $T = \infty$

1-- Solução numérica , 2 - Papadakis , 3-- Campo médio Reiser-Papadakis (válido para as figuras 56 a 61)

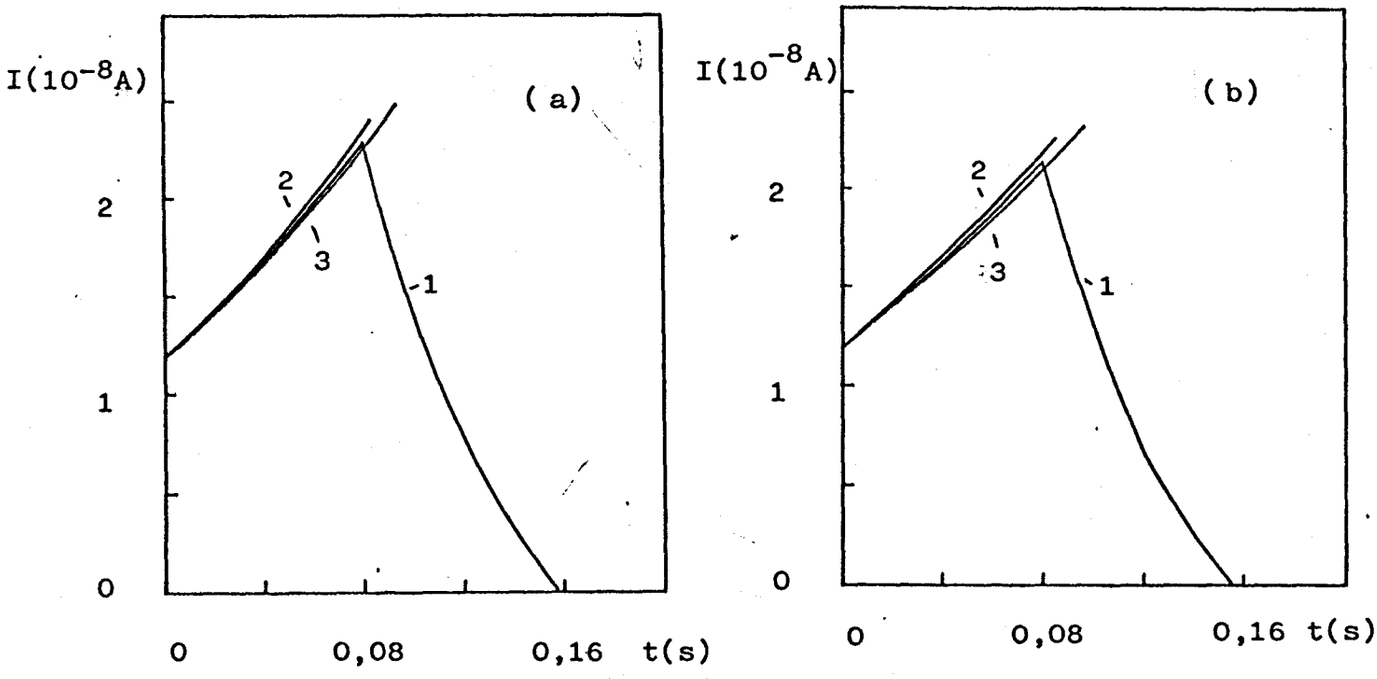


FIG 57 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas
a) $\beta = 1$ e $T=10$ e b) $\beta = 1$ e $T=5$

Um desempenho ruím das duas exressões foi observado no caso em que $\beta = 1$ e $T = 1$, como mostra a Fig. 58.

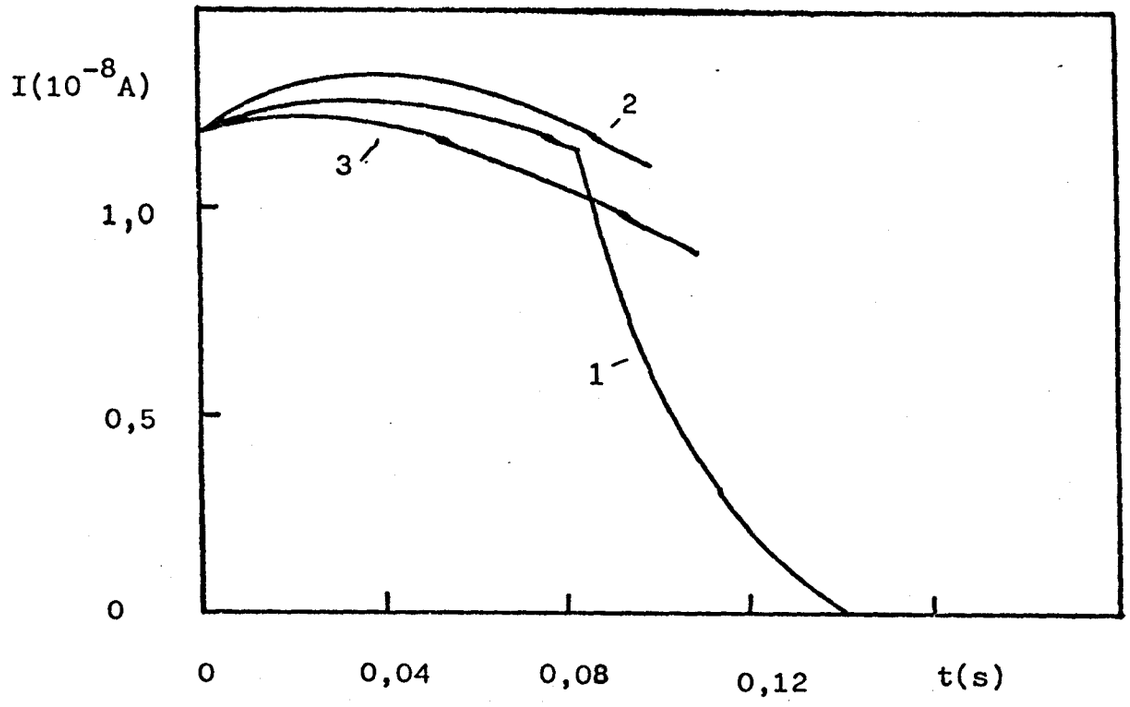


FIG 58 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas $\beta=1$ e $T=1$

Neste caso, como a carga injetada é igual a CV, o campo no eletrodo em $t = 0$ é nulo e portanto a velocidade inicial da trazeira do pacote é zero. À medida que a frente se desloca, ocorre a circulação de corrente no circuito e o campo no eletrodo trazeiro aumenta (eq.6.2)e a trazeira do pacote começa então a se deslocar. Durante este tempo, toda a carga capturada está na região do pacote. Como o efeito de captura é considerável ($\tau = T_o$), uma quantidade razoável de portadores capturados permanece dentro do pacote. Como o modelo de Papadakis despreza esta carga presa dentro do pacote, este modelo será bom quando a trazeira do pacote, que anda mais lentamente, tiver caminhando uma distância aproximadamente igual à própria espessura do pacote. Este fato explica portanto a discrepância entre a expressão de Papadakis e a solução exata do problema. Por outro lado, o desempenho da expressão da corrente com o campo médio é melhor no começo do transiente de corrente, pois este modelo despreza a carga presa si

tuada fora do pacote, aproximando-se portanto do caso verdadeiro.

Diminuindo o efeito de carga espacial; por exemplo, $\beta = 2$ e mantendo $T = 1$, a expressão de Papadakis torna-se indistinguí - vel da solução exata do problema, como mostra a Fig. 59 , o mesmo não acontecendo com a expressão do campo médio.

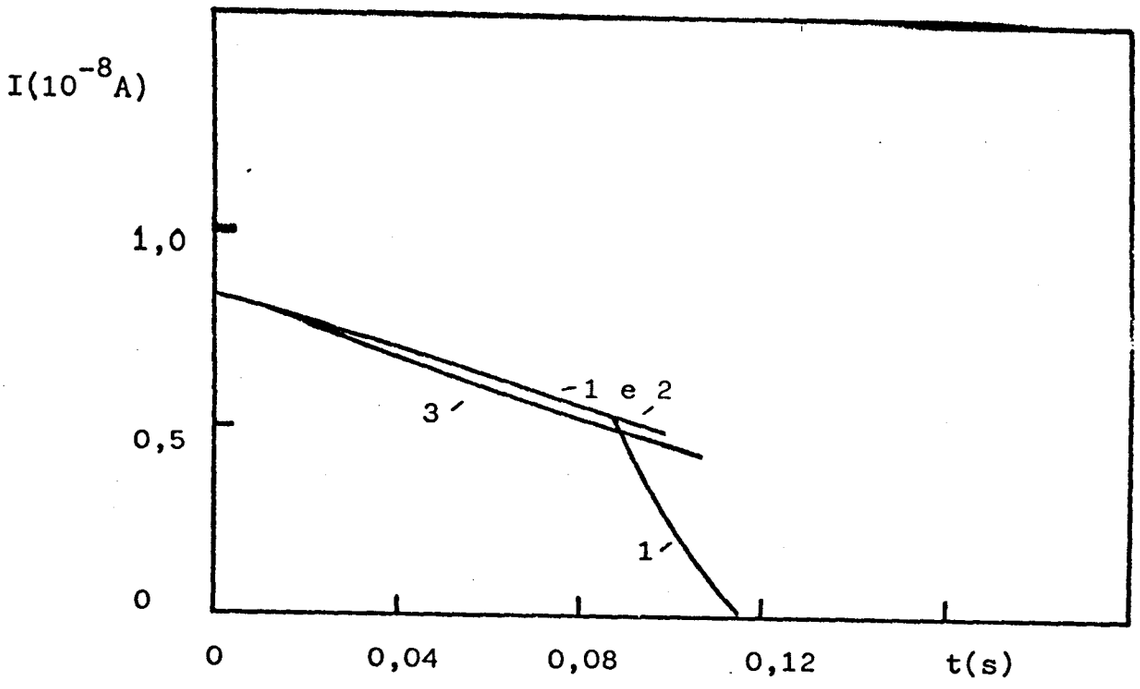


FIG 59 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas $\beta=2$ e $T=1$

Examinando as curvas de corrente no regime de captura forte, construímos as curvas para $\beta = 1$ e $T = 0,5$ e também $T = 0,2$, como mostra a Fig. 60 , onde se vê novamente que no início da curva o modelo de Papadakis não é muito bom, no entanto no final da região pré- trânsito a solução deste modelo se aproxima da solução exata do problema. Este fato se deve à forte captura, que diminui rapidamente a carga do pacote, o que faz com que diminua o efei - to de carga espacial durante o transiente do pacote. Por outro lado a solução do modelo de campo médio é ruim em toda a faixa de tempos.

Finalmente verificamos que diminuindo o efeito de carga es

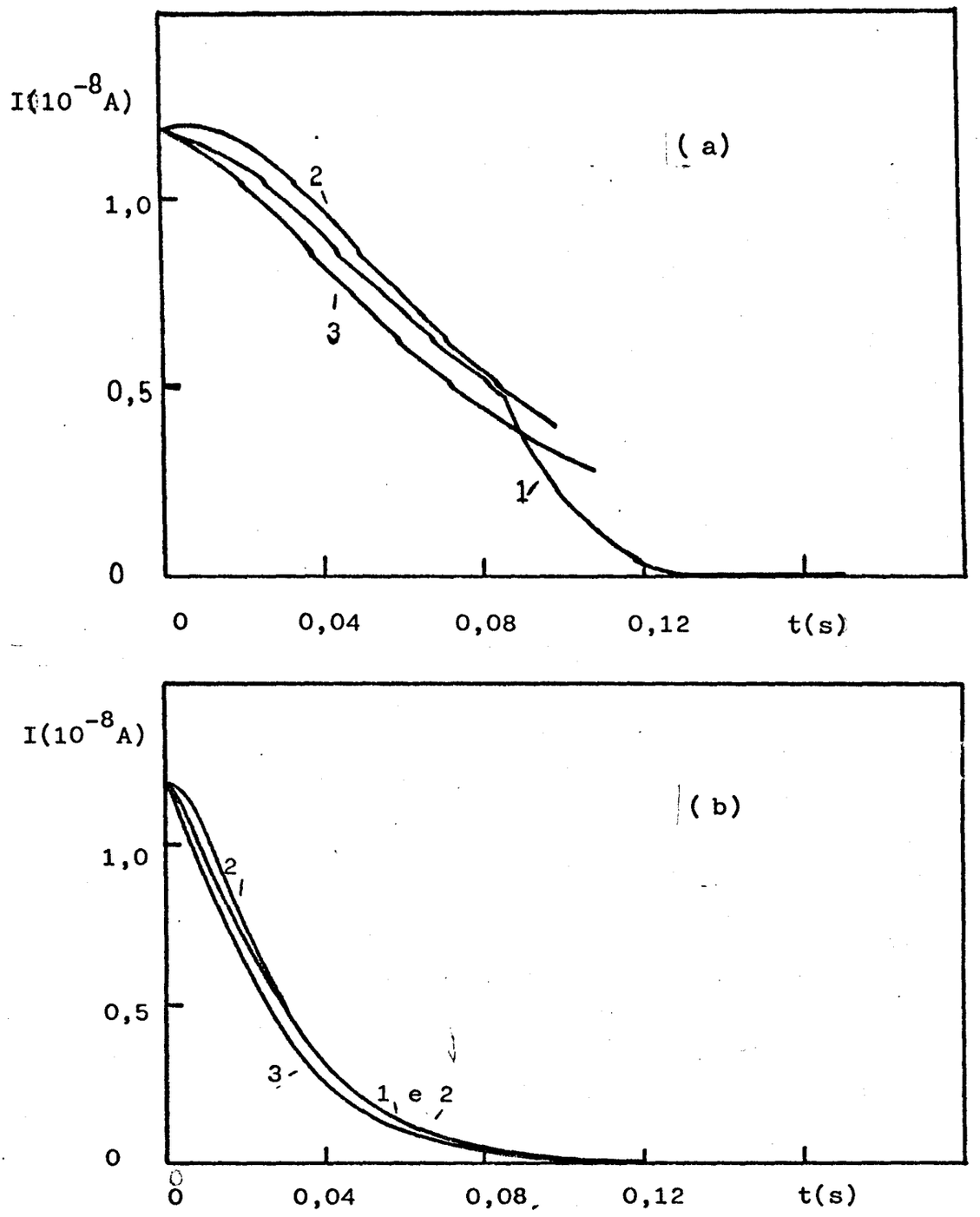


FIG 60 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas a) β=1 e T=0,5 e b) β=1 e T=0,2

pacial a expressão de Papadakis se aproxima perfeitamente da curva exata, como mostra a Fig 61 , para β = 2 e T = 0,2.

O resultado obtido com a expressão do campo médio mostra que este modelo não é tão bom quanto o modelo de Papadakis:

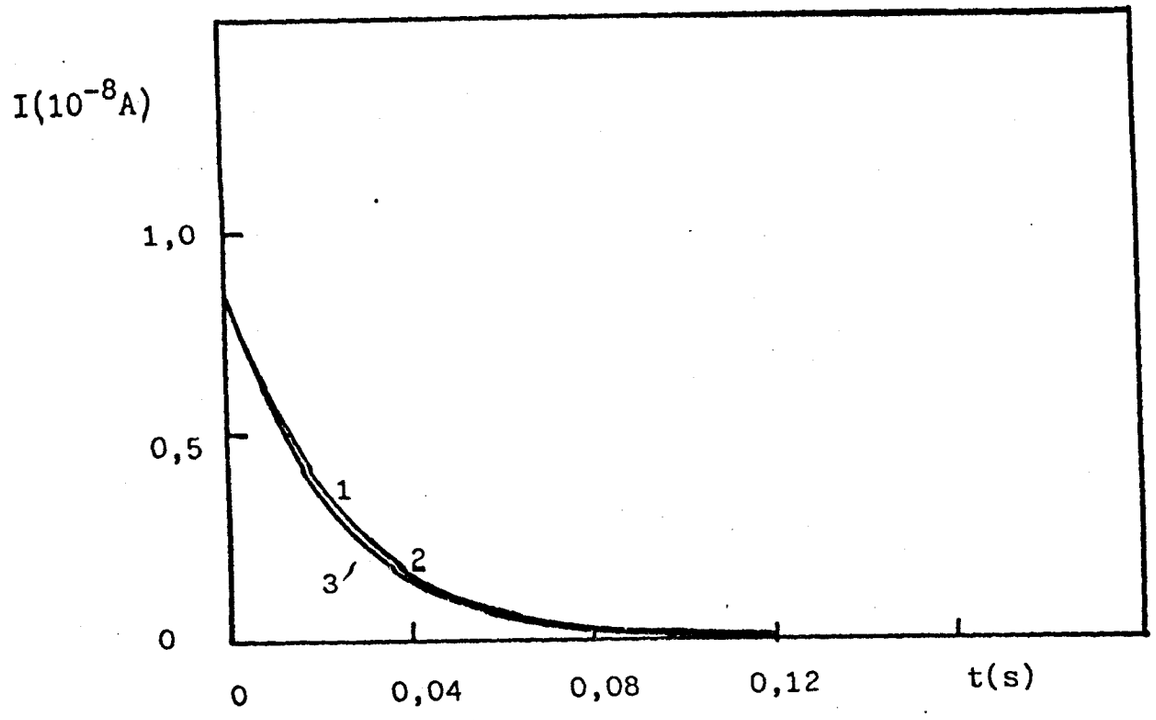


FIG 61 - Comparação entre soluções do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas $\beta=2$ e $T=0,2$

Concluindo, verificamos que a expressão com o campo médio é boa apenas para captura fraca ($\tau > T_o$) enquanto que a expressão de Papadakis é boa para captura fraca e qualquer valor de β e boa também na condição de captura forte, desde que a carga injetada seja menor que C V. Mesmo assim, quando Q = CV, esta expressão é boa para explicar a parte final da região pré-trânsito da corrente, com excessão das curvas com $Q \sim CV$ e $\tau \sim T_o$.

Após a verificação gráfica dos resultados, passamos então à verificação teórica da parte inicial do transiente de corrente. Sabemos que até hoje não foi possível obter a solução analítica exata do problema de transporte em um material com um nível de armadilhas profundas em circuito fechado, mas que a solução é conhecida em circuito aberto. Isto nos permitirá obter a expressão exata da derivada de corrente em relação ao tempo, no instante t = 0, que será comparado com o valor de di/dt obtido a partir da expressão de Papadakis[58] e com o valor di/dt medido no gráfico da solução numérica do problema.

Derivando a eq. da corrente total (eq. 3.28) e desprezando a difusão temos:

$$L \frac{dJ}{dt} = \mu \int_0^t \frac{\partial \rho}{\partial t} E \, dx + \mu \int_0^L \rho \frac{\partial E}{\partial t} dx \qquad \textbf{(A.1)}$$

usando o termo $\partial E / \partial t$ obtido da eq. (3.27), a eq. (A.1) se transforma em:

$$L \frac{dJ}{dt} = \mu \int_0^L \frac{\partial \rho}{\partial t} E \, dx + \mu \int_0^L \rho \left(\frac{J-J_c}{\varepsilon}\right) dx \qquad \textbf{(A.2)}$$

onde $J = J(t)$ é densidade de corrente total e $J_c = J_c(x,t)$ é a densidade de corrente de condução.

Quando analisamos o mesmo problema, no entanto, em circuito aberto, a corrente total é nula e neste caso a integração da eq. (3.27) de 0 a L dá:

$$0 = \int_0^L \mu\rho \, E \, dx + \varepsilon \frac{dV}{dt} \qquad \textbf{(A.3)}$$

Dericando a eq. (A.3) em relação ao tempo e usando o termo $\partial E/\partial t$ da eq. (3.27) com $J = 0$, obtém-se:

$$-\varepsilon \frac{d^2V}{dt^2} = \mu \int_0^L \frac{\partial \rho}{\partial t} E \, dx - \mu \int_0^L \rho \frac{J_c}{\varepsilon} dx \qquad \textbf{(A.4)}$$

Comparando a eq. (A.2) e a (A.4) notamos que a expressão LdJ/dt obtida para uma medida em circuito fechado, difere da expressão $- \varepsilon d^2V/dt^2$ obtida no caso de circuito aberto pelo termo $\mu \int_0^L \rho \frac{J}{\varepsilon} dx$. Como J só depende do tempo, esta expressão pode ser escrita como $\mu Jq/\varepsilon$. Deste modo, conhecendo-se a expressão teórica de d^2V/dt^2 para o problema proposto na condição de circuito aberto, podemos então obter dJ/dt, combinando as eqs. (A.2) e (A.4):

$$L \frac{dJ}{dt} = - \varepsilon \frac{d^2V}{dt^2} + J \frac{\mu q_o}{\varepsilon} \qquad \textbf{(A.5)}$$

A expressão analítica exata de J para o problema em circuito fechado só é conhecido para t = 0 e é dada pela eq. (3.65). A expressão d^2V/dt^2 para o problema em circuito aberto foi calculada por Nunes de Oliveira[105] e seu valor substituido na eq. (A.5), fornece a expressão para t = 0:

$$\frac{dJ}{dt} = -\frac{\varepsilon\mu V^2}{4\tau L^3}\left\{1-\left[1+2\,\ell n\left(1-\frac{q_o L}{\varepsilon V}\right)\right]\left(1-\frac{q_o L}{\varepsilon V}\right)^2\right\} + \frac{J(0)\mu q_o}{\varepsilon L} \qquad \textbf{(A.6)}$$

usando $T_o = L^2/\mu V$, $C = A\varepsilon/L$, $\beta = CV/Q$ e $I = JA$, a eq. A.6 é reescrita como:

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{\beta q_o}{4\tau T_o}\left\{1-\left[\left(1+2\,\ell n\left(1-\frac{1}{\beta}\right)\right]\left(1-\frac{1}{\beta}\right)^2\right\} + I(0)\frac{1}{T_o\beta}\right., \qquad \textbf{(A.6.a)}$$

$$\text{com } I_o = \frac{q_o}{T_o}\left(1-\frac{1}{2\beta}\right) \qquad \textbf{(3.65)}$$

A seguir, comparamos os valores de dI/dt obtidos a partir da eq. (A.6.a) com os respectivos valores dI/dt obtidos da solução numérica do problema, descrita no início deste apêndice, para diferentes valores de β e τ/T_o e verificamos a perfeita coincidência entre os valores encontrados pelos dois métodos, confirmando portanto a parte inicial da curva numérica.

Por outro lado, a expressão dI/dt obtida através da expressão de Papadakis[58] é obtida diretamente a partir da eq. (3.64), dando:

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{q_o}{T_o\tau}\left(1-\frac{1}{\beta}\right) + \frac{q_o}{\beta T_o^2}\left(1-\frac{1}{2\beta}\right) \qquad (t = 0) \qquad \textbf{(A.7)}$$

Verificamos que para $\beta = 1$, o valor dI/dt obtido da equação de Papadakis (eq.A.7) somente é próximo ao valor exato obtido pela eq. (A.6) quando a captura é fraca($\tau > T_o$), como já havia sido verificado graficamente. No entanto para $\beta = 2$ e $\tau = T_o$ o erro

da eq. de Papadakis se reduz a cerca de 10% do valor exato. A comparação entre as eq. (1.6.a) e (A.7) pode ser feita para $\beta > 1$ expandindo em série de Taylor o termo $\ln(1 - \frac{1}{\beta})$ da expressão (A.6.a). Deste modo a expressão de dI/dt pode ser reescrita como:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{Q_o}{T_o\tau}\left(1 - \frac{1}{\beta} - \frac{1}{4\beta^3}\right) + \frac{Q_o}{T_o^2}\left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) \qquad \textbf{(A.6.b)}$$

A comparação entre a eq. (A.6.b) e a eq. (A.7) mostra que ambas diferem apenas pelo termo $\frac{Q_o}{T_o\tau}\ \frac{1}{4\beta^3}$. Como $\beta > 1$ a contribuição deste termo é pequena, confirmando portanto a precisão da expressão de Papadakis [58] sempre que a carga injetada é menor que a carga nas placas CV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) LE BLANC JR, O.H., J.Chem.Phys. 30,1443 (1959)

(2) KEPLER, R.G., Phys.Rev. 119, 1226 (1960)

(3) SPEAR, W.E., Proc.Phys.Soc. 76, 826 (1960)

(4) SANCHEZ-SINÊNCIO, F., Tese de doutoramento, IFQSC-USP, 1969.

(5) LOPEZ-CRUZ, E. & LEAL FERREIRA, G.F., Solid State.Commun 39, 631 (1981).

(6) ADAMS,A.R. & SPEAR, W.E., J.Phys.Chem.Solids 25,1113 (1964)

(7) GILL, W.D. ; STREET, G.B.; MAC DONALD, R.E., J.Phys.Chem. Solids 28, 1517 (1967)

(8) MANY,A ; SIMHONY, M. ; GRUSHKEVITZ , Y., J.Phys.Chem.Solids 26, 1925 (1965).

(9) GIBBONS, D.J. & PAPADAKIS, A.C., J.Phys.Chem.Solids 29, 115, (1968).

(10) ADAMS, A.R. ; GIBBONS, D.J. ; SPEAR, W.E., Solid State Commun. 2, 387 (1964).

(11) THORNBER, K.K. & MEAD, C.A., J.Phys.Chem.Solids 26, 1489 (1965)

(12) GIBBONS,D.J. & SPEAR,W.E., J.Phys.Chem.Solids 27, 1917 (1966)

(13) MANY,A. ; SIMHONY, M. ; GORELIK, J. ; TEUCHER, I., Final Technical Report, European Research Office, (1966).

(14) MANY, A. ; LEVISON, J. ; TEUCHER, I., Final Technical Report, European Research Office, (1967).

(15) DONOHUE, J. & MEYER, B., Elemental sulphur Interscience Publishers, N.Y. cap X (1965).

(16) LOPEZ-CRUZ, E.;SANCHEZ- SINÊNCIO, F.; ROSE, A. ; HELMAN, J.B., Phys.Review B, 22, 2855 (1980).

(17) SPEAR, W.E. & MORT, J., Proc.Phys.Soc. 81, 130 (1963).

(18) BUBE, R.H., Photoconductivity in Solids, Wiley N.Y. (1960).

(19) DEKKER, A.J. , Solid State Physics, Prentice-Hall, inc., N.Y. (1962).

(20) YEPIFANOV, G. , Physical Principles of Microeletronics , Mir Publisher, Cap. VII, Moscou (1974).

(21) FRÖHLICH, H. & SEWELL, G.L., Proc. Phys.Soc. 74, 643 (1959).

(22) SCHEIN, L.B., Phys.Rev.B. 15, 1024 (1977)

(23) GLARUM, S.M., J.Phys.Chem.Solids. 24, 1577 (1963).

(24) SCHEIN, L.B., Chem.Phys.Lett. 48, 571 (1977).

(25) KAO, K.C. & HWANG, W., Electrical Transport in Sólids, Pergamon Press, N.Y. (1981).

(26) NITZKI, V. & STÖSSEL, W., Phys.Stat.Solid. 39, 309 (1970).

(27) JOFFE, A., J.Phys.Chem.Solids. 8, 6, (1959).

(28) BOSMAN, A.J. & VAN DAAL, M.J., Adv. Phys. 19, 1 (1970).

(29) KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 5 dm Wiley and Sons, (1976).

(30) HOLSTEIN, T., Ann.Phys. 8, 343 (1959).

(31) APPEL, J., Solid State Phys. 21, 193 (1968).

(32) KAZMERSKI, L.L., Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic Press, N.Y., Cap. I (1980).

(33) MOTT, N.F. & DAVIS, E.A., Eletronic Processes in Noncrystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, Cap. III (1979).

(34) BRODSKY, M.H., Topics in Applied Physics, Amorphous Semiconductors, Springer-Verlag, N.Y., Cap. V (1979).

(35) YAMASHITA, J. & KUROSAWA, T., J.Phys.Chem. Solids. 5, 34 (1958).

(36) MOTT, N.F. & GURNEY; R.W., Eletronic Processes in Ionic Crystals, Dover Publications, N.Y. (1940).

(37) EMIN, D. & HOLSTEIN, T., Ann Phys. 53, 439 (1963).

(38) SCHEIN, L.B. & MCGHIÉ; A.R., Phys.Rev.B. 20, 1631 (1979).

(39) CHANTRY, G.W. ; ANDERSON, A ; GEBBIE, H.A. , Spectrochim. Acta. 20, 1223 (1964).

(40) WILD, H.B. & HOGARTH, A., Phys.Stat.Sol. 26, K k35 (1968).

(41) WATANABLE, Y. ; SAITO, N. ; INUISHE, Y., J.Phys.Soc.Japan. 25 108 (1968).

(42) MORT, J. & SCHER, H. , J.Appl.Phys. 42, 3939 (1971).

(43) KATO, H. ; FUKUSHIMA, M. ; SHINTANY, R., Japan. J.Appl.Phys. 15, 1669 (1976).

(44) DOLEZALEK, F.K. & SPEAR, W.E., J.Phys.Chem. Solids. 36, 819 (1975).

(45) MILLER, L.S. & KERSHAW, R. , J.Phys.Chem.Solids. 40, 839 (1979).

(46) KURRELMEYER, B. , Phys.Rev. 30, 893 (1927).

(47) MOSS, T.S., Photoconductivity in the Elements, Butterworths, London (1952).

(48) MEAD, C.A., Phys.Lett. 11, 212 (1964).

(49) SPEAR, W.E. & ADAMS, A.R., J.Phys.Chem.Solids. 27, 281 (1966).

(50) MIZOBUCHI, Y. ; KATO, M. ; SHINTANE, R. ; DOSHIKA, Y., J. Phys.Soc.Japan. 30, 1374 (1971).

(51) MIZOBUCHI, Y. ; KATO, M. ; SHINTANI, R.; DOSHIKA, Y., J.Phys. Soc. Japan. 31, 155 (1971).

(52) COOK, B.E. & SPEAR, W.E., J.Phys.Chem.Solids. 30, 1125 (1969).

(53) DALRYMPLE, R.J.F. & SPEAR, W.E., J.Phys.Chem.Solids. 33, 1071 (1972).

(54) GIBBONS, D.J. , Mol.Cryst.Liq.Cryst. 10, 137 (1970).

(55) CHEN, I., Phys.Rev.B. 2, 1053 (1970).

(56) BLAKNEY, R.M. & GRUNWALD; H.P.,Phys.Rev. 159, 658 (1967).

(57) SCHMIDLIN, F.W. , Phys.Rev.B. 16, 2362 (1977)

(58) PAPADAKIS, A.C. , J.Phys.Chem,Solids. 28, 641 (1967)

(59) BATRA, I.P. & SEKI, H. , J.Appl.Phys. 41, 3409 (1970).

(60) SCHWARTZ, L.M. & HORNIG, J.E. , J.Phys.Chem.Solids. 26 , 1821 (1965).

(61) WEISS, S.Z. ; COBAS, A. ; TRESTER, S. ; MANY, A. , J.Appl. Phys. 39, 2296 (1968).

(62) MANY, A. & RAKAVY, G. , Phys.Rev. 126, 1980 (1962).

(63) MANY, A. ; WEISS, S.Z. ; SIMHONY, M. , Phys.Rev. 126, 1989 (1962).

(64) WEBB, J.B. ; WILLIAMS, D.F. ; NOOLANDI, J. , S.S. Comm. 31, 905 (1979).

(65) SCHER, H. & MONTROLL, E.W., Phys.Rev.B. 12, 2455 (1975).

(66) NOOLANDI, J. , Phys.Rev.B. 16, 4466 (1977).

(67) TIEDJE, T. & ROSE, A., S.S.Comm. 37, 49 (1980).

(68) RUDENKO, A.I. , J. Non-Cryst.Solids. 22, 215 (1976).

(69) NOOLANDI, J., Phys.Rev.B. 16, 4466 (1977).

(70) CARRANO DE ALMEIDA, L.E. , Tese de Doutoramento, IFQSC - USP (1979).

(71) MARSHALL, J.M., Philos.Mag. 36, 959 (1977).

(72) SILVER, M. & COHEN, L., Phys.Rev.B. 15, 3276 (1977).

(73) MARSHALL, J.M. ; MICHIEL, H. ; ADRIAENSSENS,G.J., Philos.Mag. B. 47, 211 (1983).

(74) PFISTER, G. & SCHER, H., Adv.Phys. 27, 747 (1978).

(75) TANNÚS, A., Dissertação de Mestrado - IFQSC - USP (1983).

(76) HAMILTON, W.G., Statistics in Physical Science, Ronald, N.Y. Cap. 4. (1964).

(77) FIGUEIREDO, M.T. & MORENO, R.A. , Trabalho em desenvolvimento, IFQSC - USP.

(78) Handbook of Chemistry and Physics 65th ed., CRC Press, INC, BOCA RATON, Flórida pg. E-53 (1985).

(79) STREET, G.B. & GILL, W.D. , Phys.State.Sol. 18, 601 (1966).

(80) SCHEIN, L.B. ; ANDERSON, R.W.; ENCK, R.C., J.Chem.Phys. 71, 3189 (1979).

(81) WILD, H.B. ; HOGARTH, C.A., Phys.Stat.Sol. 26, K135 (1968).

(82) REISER, A. ; LOCK, M.W.B. ; KNIGHT, J., Trans.Faraday Soc. 65, 2168 (1969).

(83) FRENKEL,J. , Phys.Rev. 54, 647 (1938).

(84) MURGATROYD, P.N., J.Phys.D:Appl.Phys. 3, 151 (1970).

(85) LEAL FERREIRA, G.F., Circulação interna, IFQSC - USP.

(86) HARTKE, J.L., J.Appl.Phys. 39, 4871 (1968)

(87) SCHEIN, L.B. & MC GHIE, A.R., Chem.Phys.Lett. 62, 356,

(1979).

(88) SCHER,H. ; ALEXANDER, S. ; MONTROLL, E. , Proc. Natl.Acad. Sci, USA; 77, 3758 (1980).

(89) HAARER, D. & MÖHWALD, H. , Phys.Rev.Lett. 34, 1447 (1975).

(90) DONOVAN, K.J. & WILSON, E.G., Philos.Mag. B 44, 9 (1981).

(91) DELBEN, A.A.S.T. , Dissertação de mestrado, IFQSC, USP (1984).

(92) HECHT, K. , Z.Phys. 27, 235 (1932).

(93) NICOLET, M.A. , J.Appl.Phys. 37, 4224 (1966).

(94) SWORAKOWSKI, J. , J.Appl.Phys. 41, 292 (1970).

(95) HWANG, W. & KAO, K.C. , Sol.St Eletron. 15, 523 (1972).

(96) POPE, M. & BURGOS, J. , Mol.Cryst. 3, 215 (1967).

(97) SAMÓC, M. & ZBOIŃSKI, Z., Phys.Stat.Sol.(a) 46, 251 (1978).

(98) SUSSMAN,A., J.Appl.Phys. 38, 2738 (1967).

(99) SIMHONY; M & GORELIK, J. , J.Phys.Chem.Solids 26, 1133 (1965).

(100) SPIEGEL, M.R. , Manual de fórmulas e tabelas matemáticas,editora Mc Graw-Hill do Brasil, Ltda. (1979).

(101) ÉVORA, A.V. - Trabalho em andamento, IFQSC - USP.

(102) ORLOWSKI, T.E. & SCHER,H., Phys.Rev. 27, 7691 (1983).

(103) SCHARFE, M.E. , Phys.Rev.B. 2, 5025 (1970).

(104) LAMPERT, M.A. & MARK, P. , Current injection in Solids, Academic Press, N.Y. (1970).

(105) OLIVEIRA, L.N. - Circulação interna, IFQSC - USP.