UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

SERGIO MERGULHÃO

ESTUDO DE ARMADILHAS EM MONOCRISTAIS DE NAFTALENO

Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química
de São Carlos - USP, para obtenção do título de
Mestre em Física Aplicada e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Milton Soares de Campos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos, 1978

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

SERGIO MERGULHÃO

ESTUDO DE ARMADILHAS EM MONOCRISTAIS DE NAFTALENO

Trabalho apresentado ao Instituto de
Física e Química de São Carlos - USP,
para obtenção do título de Mestre em
Física Aplicada e Ciências dos Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Milton Soares de Campos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS .

São Carlos - 1978

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, CNPq, FINEP

Dedico esta dissertação

aos meus pais e

meus irmãos

ÍNDICE

Resumo	I
Abstract	II
Agradecimentos	III
Contribuições Originais	IV
Prefácio	V

Capítulo I

I.1 - Introdução: Semicondutores	1
I.2 - Contatos	2
I.3 - Carga Espacial	6
I.4 - Origem das Armadilhas em Cristais em Geral	8

Capítulo II

II.1 - Obtenção das Amostras	
II.1.a - Amostras Puras	10
II.1.b - Amostras Dopadas	12
II.2 - Sistema de Medidas	12
II.3 - Irradiação	14
II.4 - Métodos de Medidas	
II.4.a - Corrente Limitada por Carga Espacial	15
II.4.b - Corrente Termoestimulada	16
II.5 - Dificuldades Experimentais	

II.5.a - Contatos	18
II.5.b - Reprodutividade das Medidas	18

Capítulo III

III.1 - Corrente Limitada por Carga Espacial	21
III.2 - Transiente de Corrente de Injeção	30
III.3 - Corrente Termoestimulada	31

Capítulo IV - Resultados Obtidos

IV.1 - Corrente Limitada por Carga Espacial	39
IV.1.a - Amostras Crescidas a partir de Fusão	39
IV.1.b - Amostras Crescidas a partir de Solução	44
IV.1.c - Amostras Irradiadas	46
IV.1.d - Amostras Dopadas	48
IV.1.e - Resumo dos Resultados de SCLC	50
IV.2 - Corrente Termoestimulada	52
IV.2.a - Amostras Crescidas a partir de Fusão	53
IV.2.b - Amostras Crescidas a partir de Solução	60
IV.2.c - Amostras Irradiadas	63
IV.2.d - Amostras Dopadas	68
IV.2.e - Resumo dos Resultados de TSC	72

Capítulo V - Discussão e Conclusões	79
Sugestões para Trabalhos Futuros	87
Bibliografia	88
Figuras	91

RESUMO

Usando a técnica de corrente limitada por carga espacial e de corrente termoestimulada, foi feito um estudo sobre a origem de armadilhas em monocristais de naftaleno. Com as teorias do transiente e do estado estacionário de corrente limitada por carga espacial, foi possível determinar o tempo de captura, energia de ativação e densidade das armadilhas. Com a teoria de corrente termoestimulada sem recaptura de elétrons, foi possível explicar os resultados obtidos para as curvas de corrente termoestimulada e a partir dessa teoria calcular a energia de ativação, frequência de escape e seção transversal de captura. Foi possível verificar que as duas técnicas usadas separadamente dão poucas informações sobre as armadilhas e usadas em conjunto se completam.

Foi possível calcular também a mobilidade modulada dos elétrons no naftaleno.

ABSTRACT

Using the technique of space charge limited current and thermally stimulated current, a study was made about the origin of traps in naphthalene single crystals. With the theories of transient of current and steady state space charge limited current, it was possible to calculate the trapping time, activation energy and density of traps. Using a theory of monomolecular detrapping kinetics, it was possible to explain the thermally stimulated current peaks observed and the activation energy, frequency and capture cross section were calculated. It was possible to show that the use of both theories is very important for a complete characterization of the traps in naphthalene.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos para:

Prof. Dr. Milton Soares de Campos, por ter sugerido a idéia do trabalho, apoiado e orientado durante o transcorrer do mesmo.

Aos Professores Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira, René Armando Moreno Alfaro que em inúmeras ocasiões me ajudaram a compreender aspectos teóricos e práticos do trabalho.

Aos amigos José Alberto Giacometti, Roberto Mendonça Faria, Sergio Celaschi e Pablo Lino Oregón que com suas amizades sempre me incentivaram.

Aos colegas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pela amizade e apoio.

Aos Senhores Salvador B. Sanches, Vera e Silvio Pillegi, pela ajuda técnica prestada durante a realização do trabalho.

À Srta. Maria Teresa Franco de Camargo pelo trabalho de datilografia.

Ao Sr. José Roberto Placeres, pela confecção dos desenhos.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

As contribuições originais do presente trabalho são as seguintes:

1. Estudo dos efeitos da irradiação em cristais de naftaleno usando as técnicas de TSC e SCLC.
2. Aplicação de teoria monomolecular para explicar os picos de TSC.
3. Aplicação da teoria de transiente de corrente.
4. Cálculo da mobilidade modulada usando a teoria de SCLC.
5. Comprovação de que apesar de muito utilizada, a técnica de SCLC isolada não é suficiente para a determinação dos traps do naftaleno.

PREFÁCIO

OBJETIVOS DO TRABALHO

A origem de armadilhas em semicondutores orgânicos, não está suficientemente esclarecida (1) podendo ser devido à impurezas ou imperfeições cristalinas. É conhecido que impurezas adicionadas a matriz, podem ocasionar o aparecimento de armadilhas, como ocorre com antraceno dopado com tetraceno (2). Por outro lado, apesar de terem o mesmo grau de impurezas de volume, foi mostrado que cristais crescidos pelo processo de fusão, apresentam densidade de defeitos cristalinos diferentes dos crescidos a partir de solução (3).

Estudos serão realizados, para determinar a origem das armadilhas em monocristais de naftaleno, usando-se para isso tanto cristais crescidos a partir de fusão (4), como solução (5). Quantidades controladas de beta-naftol ($C_{10}H_7OH$) serão também adicionadas à matriz, por ser essa a impureza mais comumente encontrada no naftaleno.

Quando um campo elétrico suficientemente elevado é aplicado a um isolante com contatos ôhmicos (6), portadores poderão ser injetados no material, originando uma corrente que é limitada por carga espacial (SCLC). Se o material possuir armadilhas, estas capturam muitos dos portadores injetados, reduzindo dessa forma a densidade de portadores livres. A forma da curva de corrente em função da voltagem na região de corrente limitada por carga espacial, pode ser usada então, para obter-se informações sobre as armadilhas (7).

Essa técnica de SCLC e medidas de corrente em função do tempo e temperatura (TSC) (8), serão utilizadas neste trabalho, as quais fornecem boas indicações quanto aos parâmetros característicos das armadilhas (densidade, profun-

didade energética e tempo de captura). As amostras utilizarão contatos de prata, os quais mostrou-se formarem contatos ôhmicos para o naftaleno (9).

Utilizando as técnicas de TSC e SCLC, serão investigadas armadilhas originadas por defeitos cristalinos. Para isso as amostras serão previamente irradiadas com raios X. Procurar-se-á investigar um aumento da densidade de armadilhas, o que acarretará evidentemente uma diminuição do número de portadores livres e conseqüentemente variações na corrente elétrica medida, para uma mesma voltagem. Parâmetros característicos das armadilhas assim criadas serão estudados em função da dose de irradiação.

No capítulo I deste trabalho serão apresentadas informações sobre semicondutores, armadilhas e origem destas em cristais em geral. No capítulo II se rao descritas as técnicas experimentais utilizadas. No III a teoria empregada no cálculo dos parâmetros das armadilhas. No capítulo IV serão apresentados os resultados obtidos e no V as conclusões finais.

CAPÍTULO I

I.1 - INTRODUÇÃO - SEMICONDUTORES:

A condução de corrente elétrica em um material sólido, líquido ou gasoso, só ocorre com a existência de portadores de carga os quais são livres para transportar a corrente. A condutividade é definida como a quantidade de carga por segundo, que atravessa a seção transversal do material, por unidade de campo elétrico aplicado. Se a densidade de portadores de carga for n portadores por cm^3 e ze a carga de um portador, medida em unidades de carga eletrônica e , então a carga total transportada é nze . Se a velocidade com que os portadores se deslocam em um campo unitário, isto é, a mobilidade for μ , então a condutividade será dada por: (10)

$$\sigma = n z e \mu$$

A resistividade do material é o inverso da condutividade e é medida em ohm-cm , e portanto a condutividade é dada em $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Os portadores de carga podem ser átomos carregados, isto é, íons positivos ou negativos, podem ser elétrons, ou então regiões de espaço das quais a carga negativa foi removida, chamadas buracos. Se a condutividade é predominantemente devida a íons é chamada de condutividade iônica, como por exemplo nos haletos alcalinos. A condutividade eletrônica é aquela devida aos elétrons ou buracos que estão livres e é determinada pela concentração dos portadores livres, sua carga e sua mobilidade.

Os materiais são divididos de acordo com suas condutividades. Os materiais com condutividade entre 10^4 e $10^6 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ são considerados como conduto

res. Os materiais com condutividade entre 10^{-9} e $10^3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ são chamadas de semicondutores, e os isolantes possuem condutividade entre 10^{-22} e $10^{-10} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, valores estes, à temperatura ambiente. À temperatura zero absoluto, um cristal puro e perfeito de um semicondutor deve comportar-se como um isolante, pois uma das características dos semicondutores, é a dependência exponencial da condutividade com a temperatura (11). Devido a essa propriedade, o nãf taleno se classifica como semicondutor orgânico, embora sua condutividade seja da ordem de $10^{-18} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

As propriedades características de um semicondutor são frequentemente produzidas por agitação térmica, impurezas ou defeitos de rede. À temperatura de zero grau absoluto o semicondutor se apresenta com uma banda de condução vazia e uma banda de valência cheia, separadas por um gap de energia E_g . À medida que a temperatura aumenta, os elétrons vão sendo excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução. Os elétrons na banda de condução, e os buracos deixados na banda de valência, irão contribuir para a condutividade, chamada condutividade intrínseca. Certos tipos de impurezas e imperfeições podem afetar drasticamente as propriedades elétricas de um semicondutor, nesse caso falamos em condutividade extrínseca. Além da agitação térmica, os elétrons podem ser excitados para a banda de condução por absorção de luz e existe possibilidade ainda de elétrons fluírem de um eletrodo de metal, direto para a banda de condução do semicondutor em um contato chamado ôhmico (12) e (13), e que será estudado a seguir.

I.2 - CONTATOS:

Os modelos de bandas de energia para um metal e para um semicondutor, são vistos na figura 1.a. O trabalho realizado para remover um elétron de den

tro de um metal, até um ponto afastado, é chamado de função trabalho Φ_m do metal. A zero absoluto pode ser representada pela energia necessária para levar um elétron desde o nível de Fermi, até o nível do vácuo. Em um semiconductor, a função trabalho Φ_s , consiste de duas partes: a função trabalho interna Φ_i , que

Figura 1a

Figura 1b

é a diferença de energia entre o nível de Fermi e a energia do fundo da banda de condução e a função trabalho externa Φ_e , que é o trabalho necessário para retirar um elétron livre do cristal.

Vamos supor que o semiconductor de função trabalho Φ_s é do tipo n, isto é, seus portadores de carga são na maioria elétrons e é colocado em contacto com o metal de função trabalho Φ_m tal que $\Phi_m > \Phi_s$. Os elétrons ocupando estados na banda de condução do semiconductor irão fluir para o metal, até que os níveis de Fermi dos dois materiais estejam à mesma energia. Nesse processo, a superfície de contacto do metal se torna negativa e a do semiconductor positiva. Os elétrons transferidos para o metal, são aqueles ocupando estados quânticos da banda de condução e que vieram de doadores próximos à superfície de contactos, de modo que o resultado é a formação de uma camada de carga positiva perto da superfície do semiconductor, chamada barreira. Como agora os níveis de Fermi dos dois materiais estão igualados, os níveis de energia no interior do

semicondutor são abaixados de uma quantidade $\Phi_m - \Phi_s$, como é visto na figura 1.b. A região que cedeu elétrons para o metal, representa uma barreira de potencial para os elétrons vindos do semicondutor para o metal, que pode ser expressa em função do potencial de difusão V_d tal que

$$e V_d = \Phi_m - \Phi_s$$

Para os elétrons vindos do metal para o isolante a altura da barreira é $\Phi_m - \Phi_e$. Esta barreira pode ser vencida por alguns elétrons à temperatura ambiente tanto do lado do metal, como do lado do semicondutor, de modo que no equilíbrio as duas correntes são iguais e opostas de modo que se cancelam.

Se após o equilíbrio, um potencial V_0 for aplicado ao semicondutor, tornando-o mais positivo em relação ao metal, a barreira para elétrons vindos do semicondutor será aumentada de uma energia $e V_0$, permanecendo a mesma para elétrons vindos do metal, como pode ser visto na figura 2.a. Se um potencial $-V_0$ for aplicado ao semicondutor tornando-o mais negativo em relação ao metal, a barreira para elétrons vindos do semicondutor, será diminuída para uma quantidade de $e(V_d - V_0)$, enquanto a barreira para elétrons vindos do metal permanece a mesma, como pode ser visto na figura 2.b.

Figura 2a

Figura 2b

A corrente que flui do metal para o semiconductor permanece a mesma, enquanto a corrente que flui do semiconductor para o metal depende da polaridade da voltagem aplicada. Esse tipo de contato é chamado de contato retificante.

Quando a função trabalho do metal é menor que a função trabalho do semiconductor a situação é diferente, como pode ser visto na figura 3.a, através dos níveis de energia dos dois materiais, antes e após o contato (figura 3.b).

Figura 3a

Figura 3b

Como inicialmente a diferença entre os níveis de Fermi dos dois materiais é $\phi_s - \phi_m$, sendo a energia do semiconductor menor, então elétrons fluirão do metal para o semiconductor, deixando uma carga positiva na superfície do metal. Após o equilíbrio a carga negativa da superfície do semiconductor produz uma depresão de altura $\phi_s - \phi_m$ nos níveis de energia desse material, na região de contato, como foi visto na figura 3.b.

Se um potencial $-V_0$ é aplicado ao semiconductor, tornando-o negativo em relação ao metal, então os níveis de energia se deslocam conforme a figura 4.a e neste caso, os elétrons podem fluir do semiconductor para o metal, sem encontrar uma barreira. Quando um potencial $+V_0$ é aplicado ao semiconductor, tornando-o positivo em relação ao metal os níveis de energia se deslocam conforme a figura 4.b. Nesse caso os elétrons fluem do metal para o semiconductor sem encontrar uma barreira apreciável. Neste caso a corrente transportada é propor

cional à v oltagem, e o contato é chamado de contato ohmico. Os contatos ohmicos, podem fornecer mais portadores que o semicondutor pode transportar. As pro

Figura 4a

Figura 4b

priedades dos contactos ohmicos foram estudadas por Rose (6) e Smith e Rose (14).

Em nosso trabalho, vai ser estudado o problema de corrente limitada por carga espacial, que ocorre quando há injeção de cargas na banda de condução do semicondutor. Precisamos então de contatos ohmicos no naftaleno. Foi mostrado por Campos (9) que a prata se comporta como um contato ohmico no naftaleno, sendo elétrons os portadores de carga injetados. Portanto, esses contatos serão aplicados em todas as amostras a serem usadas.

I.3 - CARGA ESPACIAL:

Quando a um semicondutor são aplicados contatos ohmicos, a corrente transportada é proporcional à v oltagem aplicada seguindo portanto a lei de Ohm. À medida que o potencial aplicado é aumentado, a concentração de portadores livres na banda de condução do semicondutor, começa se tornar relativamente alta, criando uma carga espacial análoga àquela presente em um diodo a vácuo. Nesse caso, a corrente que atravessa o semicondutor, deixa de ser linear, passando a apresentar comportamento quadrático com a v oltagem, como será visto no capítulo

111. Os elétrons injetados no material podem ser aprisionados por armadilhas, energeticamente localizadas no gap proibido. Esses portadores presos nas armadilhas vão contribuir para a carga espacial, mas não contribuem para a condutividade.

As armadilhas podem ser divididas em rasas e profundas. Nas armadilhas rasas os elétrons estão em equilíbrio com a banda de condução. No equilíbrio, cada elétron permanece uma certa fração de sua vida preso em uma armadilha, e o resto caminhando livremente na banda de condução. Esse equilíbrio se obtém através de agitação térmica e troca de energia entre os elétrons e átomos do material. O efeito das armadilhas rasas é portanto diminuir a concentração de carga livre e a intensidade da corrente, por um fator θ , que é a relação entre carga livre e carga total. As armadilhas profundas são definidas como aquelas em que os elétrons não se encontram em equilíbrio com a banda de condução. O nível de energia das armadilhas profundas fica bem abaixo do fundo da banda de condução e a agitação térmica não é suficiente para excitar o elétron à banda de condução dentro do tempo da experiência. Nesse caso, a corrente existente, deve-se apenas ao pequeno número de portadores livres existentes na banda de condução. Por isso a corrente segue a lei de Ohm até que haja elétrons suficientes para preencher todas as armadilhas. A partir desse momento, um aumento na tensão, provoca um aumento na quantidade de elétrons. No entanto, como não existem mais armadilhas vazias os elétrons injetados estão livres, e, portanto prontos a contribuir para a corrente. A tensão em que todas as armadilhas ficam cheias recebe o nome de "Tensão do limite das armadilhas cheias". Além dessa tensão a corrente sofre um aumento súbito quando a tensão é aumentada de um pequeno valor e então o semiconductor passa a se comportar como um material sem armadilhas, pois as armadilhas existentes já não desempenham o seu papel.

As medidas da corrente limitada por carga espacial fornecem informa

ções sobre a densidade das armadilhas, sua posição em energia em relação ao fundo da banda de condução e outros parâmetros, tais como: tempo de captura, etc. A teoria de corrente limitada por carga espacial, foi desenvolvida inicialmente por Mott e Gurney (12) e posteriormente aperfeiçoada por Rose (6) e Mark e Lampert (7). As medidas de corrente em função do tempo, cuja teoria foi desenvolvida por Many e Rakawy (15), também fornecem informações sobre as armadilhas.

I.4 - ORIGEM DAS ARMADILHAS EM CRISTAIS EM GERAL:

As armadilhas presentes em um semicondutor, podem ser devidas tanto a impurezas introduzidas na rede cristalina, chamadas armadilhas químicas, como a defeitos estruturais, chamadas armadilhas estruturais (1) e (16). As armadilhas químicas podem ser formadas em um cristal por moléculas de impurezas tendo energia de ionização menor ou afinidade eletrônica maior que as do cristal, comportando-se respectivamente como centros de aprisionamento de buracos ou elétrons. Gutmann e Lyons (10), propuseram que a profundidade das armadilhas de elétrons e buracos, formadas por moléculas de impurezas, pode ser estimada como a diferença de afinidades eletrônicas ou potenciais de ionização de moléculas isoladas da matriz e da impureza respectivamente.

De acordo com Sworabowski (1) as armadilhas estruturais, podem ser formadas por perturbações da periodicidade da rede cristalina, tais como: deslocamento e defeitos pontuais. Essas perturbações, podem causar mudanças locais na energia, e são localizadas não somente em uma cela unitária, mas estende-se sobre várias celas vizinhas. O autor mostra que a energia de ionização de uma molécula perto de um defeito é menor e a afinidade eletrônica é maior que em um cristal ideal, assim o defeito pode agir como centro de captura de portadores de carga. Pode ocorrer também, e esse é um dos objetivos do trabalho, o apare

cimento de defeitos estruturais na rede cristalina, que podem atuar como armadilhas. Esses defeitos geralmente se evidenciam com o emprego de diferentes técnicas de crescimento de cristais (17).

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL

Neste capítulo faremos um apanhado geral dos sistemas e técnicas experimentais empregadas durante o desenvolvimento do trabalho.

II.1 - Várias foram as técnicas experimentais empregadas para a obtenção das amostras:

II.1.a) Amostras Puras:

Foram utilizadas amostras, obtidas a partir de cristais crescidos por fusão e por solução. Para isso, utilizamos naftaleno comercial, o qual foi bissublimado. As técnicas mais usuais empregadas para a obtenção de monocristais, crescidos a partir de fusão, são as descritas por Lipset (18), Nakada (19) e Mascarenhas (4). Entretanto, os resultados mais satisfatórios, foram obtidos com a utilização desta última técnica. Este método consiste em deixar que o naftaleno fundido em completo repouso, resfrie lentamente em um recipiente isolado termicamente. Pelo fato de não existir isolamento térmico a partir da superfície do líquido, o resfriamento se processa da superfície para o centro, o que favorece o crescimento dos monocristais. Observa-se então a formação de uma placa cristalina sobre toda a superfície do líquido, que aos poucos vai aumentando em espessura. Quando esta placa cristalina já apresenta uma espessura aproximada de cerca de 2mm, é cortada, separada do líquido e levada a uma estu

fa onde é resfriada lentamente, para que desapareçam as tensões internas. Depois de totalmente resfriada, é examinada com o auxílio de dois polaróides a fim de se localizar as regiões monocristalinas, que são então cortadas e separadas da placa. As placas assim obtidas apresentam várias regiões monocristalinas com área de até 5cm^2 . As amostras são então preparadas, lixando-se os monocristais, até deixá-los com as dimensões desejadas. A seguir, as amostras são polidas com álcool, tomando-se cuidado para que suas faces fiquem paralelas.

Para a obtenção de cristais crescidos a partir de solução, utilizamos o método descrito por Lohmann (5). Este método consiste em resfriar lentamente uma solução saturada de naftaleno em uma mistura de 20% de água e 80% de álcool metílico a 40°C . Os cristais assim obtidos eram de dimensões reduzidas e portanto não se prestavam para as medidas.

Tentamos então uma variação deste método, preparando a mesma solução saturada de naftaleno, à temperatura ambiente e deixando-a em absoluto repouso para que o solvente se evaporasse lentamente. Desse modo, apareceram alguns cristais, que iam crescendo à medida que o solvente se evaporava. Obtivemos assim bons cristais. Resultados ainda melhores foram obtidos utilizando-se álcool etílico como solvente, o que forneceu monocristais de até 10cm^2 de área e cerca de 1mm de espessura. Da mesma forma que os cristais obtidos por fusão, esses cristais eram lixados e polidos até deixá-los com as dimensões desejadas.

II.1.b) Amostras Dopadas:

Para verificar a influência de impurezas nas propriedades elétricas investigadas no naftaleno, preparamos amostras dopadas com beta-naftol. Os monocristais foram obtidos a partir de fusão, pelo mesmo processo descrito anteriormente.

A concentração de impurezas nas amostras foi controlada, adicionando-se uma quantidade bem determinada de beta-naftol a uma quantidade também conhecida de naftaleno fundido. As medidas foram feitas com o auxílio de uma balança analítica. Para medir a concentração nas amostras, foi utilizado o método desenvolvido anteriormente (4).

Após a preparação das amostras tanto puras como dopadas, as faces das mesmas eram pintadas com tinta de prata, pois assim ocorre a formação de contatos ôhmicos entre o naftaleno e a prata. É importante que a área dos contatos, seja menor do que a área das faces das amostras pois assim, evitamos efeitos de borda, tais como: faíscas e correntes superficiais, que comprometeriam as medidas. O uso de anel de guarda mostrou-se desnecessário, pois o seu emprego, não modificou em nada os resultados.

II.2 - Sistema de Medidas:

Em nossas medidas, foram empregadas duas técnicas experimentais, a de corrente limitada por carga espacial (SCLC) e a de corrente termoestimulada (TSC). Para isso foram construídos dois sistemas especiais para medidas.

O sistema construído para as medidas de corrente limitada por carga espa

cial, consiste de um criostato cilíndrico de latão, de 8cm de diâmetro e 8cm de altura, que pode ser hermeticamente fechado (figura 5). A amostra é colocada entre dois eletrodos de cobre e presa através de pressão exercida por um dos eletrodos. Um termopar é colocado perto da amostra, no ar, e eletricamente isolado do sistema.

Na tampa do criostato, são montados dois cilindros de 1cm de diâmetro e 30cm de altura. Dentro desses cilindros e isolados eletricamente dos mesmos, passam os fios do termopar e dos eletrodos. A função deles é permitir que o criostato possa ser mergulhado em um banho térmico.

Para manter o criostato de medidas, a uma determinada temperatura constante, é utilizado um forno que contém no seu interior um becker contendo água. O criostato é imerso na água e a temperatura desejada é obtida variando a voltagem do forno com o auxílio de um transformador variável.

Para as medidas de corrente termoestimulada foi construído um sistema consistindo de um cilindro metálico com tampa. A tampa contém um cilindro oco de aço inoxidável através do qual a amostra é resfriada ou aquecida. Os eletrodos são de aço e o eletrodo superior é incrustado nesse cilindro. O eletrodo inferior é preso ao sistema através de pressão, como mostra a figura 6. Um termopar é colocado no eletrodo superior, que é aterrado.

O eletrodo inferior é ligado à fonte de alta tensão ou a um eletrodo de acordo com a medida a ser realizada.

O resfriamento da amostra foi feito com nitrogênio líquido. Para evitar os problemas devido à condensação de água durante o resfriamento, foi colocado dessecador no criostato de medidas, obtendo-se um bom resultado na eliminação da umidade. O aquecimento da amostra se realiza colocando

uma resistência no interior do cilindro existente na tampa do sistema. Variando a voltagem na resistência pode-se obter uma determinada taxa de aquecimento da amostra.

Os instrumentos utilizados foram uma fonte Honeywell de 0 a 3000V, um eletrômetro Keythley 610C, um registrador Sargent-Welch de duas penas para as medidas de TSC e um registrador Toshiba e um milivoltímetro Philips para as medidas de SCLC.

II.3 - Irradiação:

Em nossos experimentos, foram realizadas algumas medidas com cristais puros, irradiados com raios X. A fonte de raios X utilizada foi uma unidade de Müller com anticatodo de Tungstênio, o qual permite a obtenção de radiação branca, isto é, um espectro contínuo de raios X. Não foram utilizados filtros.

Para irradiar uma amostra, a mesma é colocada com as faces perpendiculares ao feixe de raios X, a uma determinada distância da fonte. Neste caso é necessário fazer um levantamento da taxa de radiação em função da distância à fonte.

Para se medir a taxa de radiação fornecida pela fonte é usada uma câmara de ionização, que consiste em um capacitor de placas planas e paralelas, contendo ar em seu interior. Colocando-se a câmara na direção do feixe, de modo que ele incida paralelo às placas, produzirá uma ionização no ar. Se uma diferença de potencial é aplicada às placas da câmara, o ar ionizado conduzirá uma corrente, até que para uma determinada voltagem ocorre saturação dessa corrente. Aumenta-se a intensidade do feixe, ou aproximando a câmara da fonte, pode-se obter um aumento na taxa de ions criados, obtendo-se dessa forma um valor mais alto para a corrente de sa

turação. Dessa maneira, o primeiro passo para a determinação da taxa de radiação é aplicar uma determinada diferença de potencial à câmara de ionização e aumentá-la gradativamente até que a corrente sature. Conhecendo-se a corrente de saturação, podemos determinar a taxa de radiação, medida em Roentgen por segundo, usando a relação dada por Meredith e Massey (20):

$$1 \text{ Roentgen/segundo} = 2,58 \times 10^{-4} \frac{\text{Ampère}}{\text{Kg de ar}}$$

isto é, um taxa de 1 Roentgen/seg, produz uma corrente de $2,58 \times 10^{-4}$ Ampère em uma câmara de ionização contendo um quilograma de ar.

A dose de radiação recebida por uma amostra é a radiação total recebida, cuja unidade é o Roentgen, e é calculada determinando-se a taxa de radiação do feixe na posição em que a amostra se encontra e multiplicando-a pelo tempo de exposição aos raios X. A dose também pode ser expressa em rad e a relação entre rad e Roentgen é dada por:

$$1 \text{ Roentgen} = 0,87 \text{ rad}$$

II.4 - Métodos de medidas:

Nesta parte será feita uma descrição qualitativa das técnicas de medidas utilizadas, sendo os dados numéricos apresentados no capítulo seguinte. Foram empregados os seguintes métodos de medidas:

II.4.a) Corrente Limitada por Carga Espacial:

Utilizando o sistema descrito anteriormente para medidas de SCLC, foi conectada a fonte de alta tensão ao eletrodo superior e o

eletrômetro ao eletrodo inferior. O sinal de saída do eletrômetro, foi levado ao registrador. A voltagem do termopar foi medida no milivoltímetro, como mostra o esquema da figura 7.

O criostato de medida era colocado em banho térmico a uma determinada temperatura e então aguardava-se cerca de 1 hora para se obter a perfeita estabilização da temperatura. A seguir era aplicada na amostra uma determinada voltagem durante 1 hora, e a corrente na amostra era registrada. Tinha-se então uma medida do decaimento da corrente em função do tempo.

Para se obter o comportamento da corrente em função da voltagem aplicada na amostra, era utilizado o mesmo procedimento anterior. Após a estabilização da temperatura, eram aplicados 100V na amostra durante 1 hora, registrando-se o decaimento da corrente. Ao fim desse tempo a voltagem era aumentada para 200V e aplicada também durante 1 hora. Esse processo era repetido sucessivamente para voltagens aumentando de 100V cada vez. O valor da corrente após 1 hora de aplicação de cada uma das voltagens era lançado em gráfico do logarítmo da corrente em função do logarítmo da voltagem.

II.4.b) Corrente Termoestimulada:

Para as medidas de corrente termoestimulada foi utilizado o sistema descrito anteriormente. O eletrodo superior foi ligado permanentemente à Terra. A amostra era colocada no criostato, que continha dissecador, para evitar que a umidade afetasse os resultados obtidos. Após 1 hora o eletrodo inferior era ligado à fonte de alta tensão e aplicada uma determinada voltagem. De

pois de 1 hora de aplicação da voltagem, a amostra era resfriada lentamente, até a temperatura aproximada de -120°C . A seguir a voltagem era retirada e o eletrodo inferior ligado ao eletrômetro. Passava-se então a aquecer a amostra lentamente a uma taxa de 3° por minuto e a corrente de despolarização era registrada. A temperatura da amostra também era registrada, utilizando-se para isso o segundo canal do registrador. Na figura 8 podemos ver o esquema das medidas de TSC.

As curvas obtidas através desse método apresentavam vários picos de corrente, para determinadas temperaturas, dependendo do tipo de amostra utilizada. Para analisar as curvas de TSC, era preciso analisar cada pico de corrente separadamente, o que no entanto não acontecia pois os picos eram superpostos. Foi utilizada então a técnica de limpeza de picos (21), que consiste em parar o aquecimento quando se atinge um máximo de corrente, e manter a temperatura constante até que toda a carga deste pico seja liberada. A seguir a amostra é novamente resfriada e depois aquecida com a mesma velocidade anterior, obtendo-se dessa forma o segundo pico bem separado. Essa técnica é repetida para quantos picos aparecerem durante uma medida. Os picos assim obtidos podem ser analisados isoladamente e a energia de ativação determinada com certa precisão.

Se após o término da medida resfriávamos novamente a amostra sem aplicação de campo elétrico externo e aquecíamos novamente, observávamos que nenhuma corrente era obtida, o que mostrava então que toda carga tinha sido liberada pelo processo de aquecimento.

II.5 - Dificuldades Experimentais:

II.5.a) Contatos:

O comportamento de diferentes contatos no naftaleno já foi estudado detalhadamente por M. Campos (9). Ficou provado que a prata se comporta como um bom contato injetor de elétrons e por esse motivo foram feitos contatos com tinta e prata. Se duas faces paralelas eram pintadas até as bordas com a tinta de prata, as medidas se tornavam difíceis de serem efetuadas, apresentando muito ruído. Notamos que isso se devia a faíscas que ocorriam entre os contatos pelas laterais da amostra. Esse problema foi solucionado, pintando-se contatos menores que a superfície da amostra, deixando no mínimo 1mm a partir das bordas, sem contato

II.5.b) Reprodutibilidade das Medidas:

A maior dificuldade que encontramos foi a reprodutibilidade dos resultados. As primeiras medidas realizadas foram do decaimento da corrente com o tempo, à temperatura ambiente. Na figura 9 são vistas algumas dessas medidas para uma amostra pura à temperatura de 24°C com 1000V aplicados. Entre cada uma dessas medidas, a amostra foi colocada em curto e deixada em repouso durante 1 dia. Como vemos, não houve coincidência entre as medidas. Isto levava a crer que elétrons estavam sendo aprisionados por armadilhas do material e não estavam sendo liberados totalmente, mesmo após 1 dia de repouso da amostra, o que fazia com que a amostra se apresentasse em condições diferentes a cada medida. Necessitávamos então de algo que retirasse os elétrons dos traps, ou pelo menos mantivesse a amostra nas mesmas condições em todas

as medidas, para que todos os resultados coincidissem. A primeira tentativa nesse sentido, foi aquecer a amostra em curto durante um certo tempo, até uma temperatura maior que a temperatura do máximo do último pico de corrente termoeestimulada observado, que conforme veremos no capítulo IV situa-se em torno de 38°C . Foi escolhido a temperatura de 60°C , e a amostra aquecida durante 10 minutos antes de cada medida. As curvas de corrente em função do tempo continuaram não se repetindo. Foi-se aumentando o tempo de aquecimento, mas sem êxito.

A próxima tentativa foi iluminar a amostra, pois pensava-se que a luz seria capaz de retirar os elétrons das armadilhas e mandá-los para a banda de condução. Foi utilizada uma lâmpada incandescente de 1000W de potência, colocada a 20cm da amostra. A amostra, com contatos, era iluminada lateralmente, em todos os lados durante a mesma quantidade de tempo, antes de cada medida, porém os resultados continuaram não se repetindo.

A lâmpada seguinte utilizada foi de vapor de mercúrio, de 125W, da qual havia sido extraído o bulbo externo, que é opaco à radiação ultravioleta. A amostra era iluminada lateralmente durante 5 minutos em cada lado, antes de cada medida. Após a iluminação, aguardava-se uma hora, para então realizarmos a medida. Esse tempo de uma hora entre a iluminação e a medida se deve ao fato que posteriormente, em medidas realizadas à temperatura diferente da ambiente, a amostra era iluminada e então o criostato era colocado em um banho térmico, aguardando-se 1 hora para a estabilização perfeita da temperatura. Conseguimos dessa maneira, uma boa repetitividade das medidas, como podemos ver na figura 10.

Notamos também que se a medida fosse realizada algumas horas após a iluminação, os resultados não mais se repetiam.

Foi notado também, que para a repetitividade dos resultados era necessário que as amostras não possuíssem área muito grande, devido à absorção da luz, principalmente ultravioleta, devido ao fato da iluminação ser lateral. As medidas mais repetitivas foram obtidas com cristais de aproximadamente $0,5\text{cm}^2$ de área e espessura em torno de $0,6\text{mm}$.

Os mesmos testes de repetitividade foram efetuados para amostras dopadas, para amostras irradiadas e para amostras crescidas a partir de solução, e em todos os casos, a luz de mercúrio se mostrou bastante eficiente.

CAPÍTULO III

Teoria de corrente limitada por carga espacial e corrente termoestimulada.

Neste capítulo será apresentada de uma maneira geral a teoria a ser utilizada na interpretação dos resultados experimentais obtidos.

III.1 - Corrente Limitada por Carga Espacial:

Para aplicar um campo elétrico a um dielétrico, este é colocado entre dois eletrodos planos e paralelos e são desprezados os efeitos de borda. Nestas condições, a única variável a ser considerada é a abscissa x . O eixo x , é tomado como sendo perpendicular aos eletrodos, e dirigido do anodo onde $x = 0$, ao catodo, onde $x = L$. A diferença de potencial aplicada entre os eletrodos é V e para $x = 0$ temos $V(0) = V$ e para $x = L$, temos $V(L) = 0$.

Em um dielétrico, podemos ter a presença de cargas elétricas mesmo antes da aplicação do campo elétrico. As causas da liberação de cargas dentro do cristal, são as seguintes: ionização por radiação, liberação térmica (intrínseca) ou liberação extrínseca, que é causada por impurezas. Em todos esses casos, a natureza neutra do cristal é mantida, pois o número de cargas positivas formadas é igual ao das negativas.

Em um sólido dielétrico, os portadores de carga, são geralmente elétrons ou buracos. Somente excepcionalmente temos transporte de carga por ions móveis.

Em um dielétrico ideal, todos os elétrons estão agrupados em bandas

de energia, as quais estão cheias. Se elétrons adicionais forem injetados no material, estes irão se localizar na banda de condução e portanto estarão livres. Uma maneira de se injetar elétrons na banda de condução é através de contatos ôhmicos com um dos eletrodos (seção I-2). Quando um campo elétrico é aplicado ao material, este será percorrido por uma corrente ôhmica. Para valores altos do campo elétrico haverá uma concentração relativamente alta desses portadores de carga em transito entre os eletrodos, formando uma carga espacial.

Vamos considerar a presença de carga espacial, e calcular o seu efeito sobre a corrente que percorre o cristal. Inicialmente, vamos considerar um cristal perfeito, sem armadilhas. Se a concentração de portadores na banda de condução for n_0 e a mobilidade desses portadores μ , então, desprezando-se a difusão dos portadores, a densidade de corrente é dada por:

$$J = \mu n_0 e E \quad (\text{III-1})$$

onde E é o campo elétrico aplicado, e é a carga do elétron.

Como assumimos geometria plana, a equação de Poisson tem a forma:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{n_0 e}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{III-2})$$

onde ϵ é a constante dielétrica relativa do material. Combinando as equações (III-1) e (III-2) temos:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{J}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{\mu E} \quad (\text{III-3})$$

que integrada fornece:

$$E^2(x) - E^2(0) = \frac{2J}{\mu\epsilon\epsilon_0} x \quad (III-4)$$

Assumindo que o eletrodo injetante está localizado em $x = 0$, impomos a condição de contorno $E(0) = 0$, então temos para o campo elétrico o valor:

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\mu\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} x^{1/2} \quad (III-5)$$

Escrevendo em função da diferença de potencial:

$$V = \int_0^L E(x) dx \quad (III-6)$$

temos que:

$$V = \left(\frac{2J}{\mu\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} \frac{2}{3} L^{3/2} \quad (III-7)$$

A partir desta relação podemos obter a característica corrente-voltagem:

$$J = \frac{9}{8} \mu\epsilon\epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} \quad (III-8)$$

A expressão (III-8) foi derivada inicialmente por Mott-Guney (12) e também é conhecida por lei Child-Langmuir para sólidos, em analogia com a lei de Child para o diodo a vácuo.

No cálculo da expressão (III-8), foi considerado um cristal ideal, sem armadilhas, no entanto todo dielétrico real, possui armadilhas. Vamos

supor que exista uma concentração N_t destas armadilhas, distribuídas em um único nível E_t abaixo da banda de condução. A densidade de corrente continuará sendo dada pela equação (III-1):

$$J = \mu n_0 e E$$

A equação de Poisson terá agora uma contribuição das cargas presas nas armadilhas. Se n_{t_0} for a concentração destas cargas, temos então que:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{(n_0 + n_{t_0})}{\epsilon \epsilon_0} e \quad (\text{III-9})$$

Chamando de θ a proporção entre a densidade de carga livre e a densidade total de carga:

$$\theta = \frac{\rho_0}{\rho_0 + \rho_{t_0}} = \frac{n_0}{n_0 + n_{t_0}} \quad (\text{III-10})$$

onde ρ_0 e ρ_{t_0} são as densidades de carga livre e presa em armadilhas, respectivamente. Podemos usar as equações (III-1) e (III-9), para escrever a densidade de corrente, na forma:

$$J = \mu \theta \epsilon \epsilon_0 E \frac{dE}{dx} \quad (\text{III-11})$$

A equação (III-11), difere da (III-3), apenas pelo fator θ . Então repetindo o procedimento anterior, encontramos para a densidade de corrente, a relação:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} \theta, \quad (\text{III-12})$$

a qual tem a forma da lei de Mott-Gurney exceto que agora ela é reduzida pelo fator θ .

A fração de carga total livre θ pode ser calculada lembrando a equação (III-10):

$$\theta = \frac{\rho_0}{\rho_0 + \rho_{t_0}} = \frac{n_0}{n_0 + n_{t_0}}$$

A densidade de elétrons livres em equilíbrio térmico em semicondutores ou isolantes, é dada pela expressão (7):

$$n_0 = N_c \exp[(F_0 - E_c)/kT] \quad (\text{III-13})$$

Onde N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução, E_c a energia do fundo da banda de condução, F_0 o nível de Fermi, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em graus Kelvin.

A concentração de elétrons presos em armadilhas, supondo que cada armadilha aprisiona não mais que um elétron por vez, é dada pela expressão de Fermi-Dirac.

$$n_{t_0} = \frac{N_t}{1 + \exp[(E_t - F_0)/kT]} \quad (\text{III-14})$$

Onde N_t é a densidade de armadilhas do material e E_t o nível de energia das mesmas.

O equilíbrio entre elétrons livres e elétrons presos, em geral, não depende do campo aplicado, desde que este não seja muito intenso. Este processo de captura e reemissão térmica, só depende da mudança de concentração de elétrons livres injetados. Neste caso o balanço entre os elê

trons presos $\bar{e}$ alcançado através do equilíbrio térmico com os elétrons livres obtidos por injeção, ao invés dos elétrons livres gerados termicamente. Neste caso o nível de Fermi passa a ser chamado de nível quase Fermi F . A concentração de elétrons livres n_0 , é substituída pela concentração de elétrons livres mais elétrons injetados, que é dada por:

$$n = N_c \exp[(F - E_c)/kT] \quad (\text{III-13.a})$$

A densidade de elétrons presos, passa a ser então n_t , dada por (III-14), com F_0 trocado por F :

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \exp[(E_t - F)/kT]} \quad (\text{III-14.a})$$

Para determinar o valor de θ é feita a aproximação que $n_t \gg n$, então temos:

$$\theta \approx \frac{n}{n_t} = \frac{N_c \exp[(F - E_c)/kT]}{N_t / [1 + \exp[(E_t - F)/kT]]} \quad (\text{III-15})$$

No caso em que temos apenas um nível de armadilhas rasas, isto é, com energia acima do nível de Fermi F_0 , então segue que $(E_t - F) > 0$ e consequentemente $\exp[(E_t - F)/kT] > 1$. No caso da diferença $(E_t - F)$ ser maior do que kT , a equação (III-15) é aproximada (7) para:

$$\theta = \frac{n}{n_t} = \frac{N_c \exp[-(E_c - E_t)/kT]}{N_t} \quad (\text{III-16})$$

Como vemos então, a expressão (III-16) só é válida no caso em que as armadilhas são rasas. Se a diferença entre a energia das armadilhas e a energia do fundo da banda de condução for chamada U ,

$$U = (E_c - E_t),$$

então temos que a corrente em um cristal com armadilhas, $\bar{e}$ reduzida em relação ao valor teórico da corrente em um cristal ideal, pelo fator:

$$\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp(-U/kT) \quad (III-17)$$

Aqui foi assumido que existe apenas um nível de armadilhas influenciando na corrente. Se existirem diversos níveis discretos de armadilhas, todas rasas, o sistema com menor θ dominará o fluxo de corrente e este valor de θ aparecerá em (III-12). Isto se deve ao fato de que, se existem diversos níveis de armadilhas, para cada nível corresponde um valor θ_i e o valor total de θ é dado por (22):

$$\theta^{-1} = \sum_{i=1}^n \theta_i^{-1} \quad (III-18)$$

No caso do material possuir armadilhas distribuídas uniformemente em energia, a solução do problema de corrente limitada por carga espacial, apresenta um resultado diferente. Esse problema foi resolvido por Rose (6) e também é apresentado por Gutmann (10). Não vamos aqui apresentar a resolução dessa teoria, pois como foi mostrado por Dresner (23), temos no naftaleno apenas a presença de armadilhas rasas distribuídas em níveis discretos de energia.

Rose mostra que, se as armadilhas estão distribuídas uniformemente em energia, a corrente limitada por carga espacial passa a ter para a sua densidade, o valor:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V}{L^3} \times \left[\frac{e n_c}{C} \exp(\alpha V) \right] \quad (III-19)$$

onde:

$$\alpha = \frac{C}{N_t L e kT}$$

C é a capacitância geométrica do sistema e n_{c_0} a concentração inicial de portadores livres em equilíbrio térmico.

Pode-se assumir também que as armadilhas estão distribuídas exponencialmente em energia e neste caso a densidade de armadilhas por unidade de energia, $\bar{N}_t$, é assumida como sendo:

$$N_t(e) = N_0 \exp[(E-E_c)/kT_t] \quad (III-20)$$

onde N_0 representa a concentração total de armadilhas e T_t é um parâmetro característico da distribuição.

Estas distribuições uniforme e exponencial de armadilhas são geralmente observadas quando se trabalha com isolantes vítreos, ou amorfos, de cristalinidade pouco definida. Devido à grande quantidade de desordem estrutural, um determinado tipo de armadilhas, não estará bem localizado, havendo diferenças de uma região para outra do cristal. Como consequência, teremos um alargamento do nível de energia das armadilhas (7).

Para a distribuição exponencial de armadilhas, a densidade de corrente encontrada por Rose (6) e também por Helfrich (24) é dada por:

$$J = e \mu N_c \left(\frac{e}{N_0 kT_t} \right)^\ell \frac{V^{\ell+1}}{L^{2\ell+1}} \quad (III-21)$$

onde:

$$\ell = \frac{T_t}{T}$$

O valor de T_t/T é assumido sempre maior que a unidade na distribuição exponencial. Em caso contrário, isto significa que as armadilhas do topo da distribuição estão predominando sobre aquelas mais profundas, o que se reduz ao caso das armadilhas rasas, já estudado.

Quando o material possui um nível E_t de armadilhas profundas, isto é, situadas abaixo do nível de Fermi, os elétrons que caem nelas, permanecem presos, não entrando em equilíbrio com a banda de condução. Neste caso quase todas as armadilhas serão preenchidas, e como foi mostrado por Lampert (7), a voltagem na qual a corrente limitada por carga espacial começa a predominar sobre a corrente ohmica, coincide com a voltagem V_{TFL} (trap filled limit-voltage) necessária para preencher todas as armadilhas. Nesta situação, toda a carga adicional, injetada vai se localizar na banda de condução, e a corrente cresce rapidamente com a voltagem. A partir de um certo momento, a carga livre injetada passa a dominar sobre a carga presa em armadilhas e a corrente passa então a obedecer a lei de Child-Langmuir equação (III-8) para um sólido sem armadilhas. Um gráfico característico da corrente em função da voltagem, teórico, em um material com armadilhas profundas, é mostrado na figura (11) e comparado com o gráfico de um material com armadilhas rasas.

Como vemos nesse gráfico, nos dois tipos de material, temos inicialmente um comportamento ohmico da corrente. A partir de uma voltagem V_x o material com armadilhas rasas passa a apresentar comportamento quadratico da corrente em função da voltagem, enquanto que o material com armadilhas profundas passa a partir da voltagem V_{TFL} a apresentar uma subida rápida da corrente. Temos então, uma maneira de distinguir atravês de resultados experimentais, entre um sistema com armadilhas rasas e um com armadilhas profundas.

III. 2 - Transiente de Corrente de Injeção:

Todas as expressões de corrente em função da voltagem, apresentadas na seção anterior, são válidas somente no estado estacionário. No entanto, como foi visto na figura (9), a corrente de injeção apresenta um transiente, indo se estabilizar após vários minutos.

A teoria do transiente de corrente de injeção, foi desenvolvida nos trabalhos de Smith e Rose (14), Many e Rakavy (15) e Mark e Helfrich (24). O decaimento da corrente em função do tempo se explica pela teoria de Many e Rakavy, da seguinte maneira: inicialmente é aplicada uma diferença de potencial V , correspondente à região de comportamento quadrático da corrente em função da voltagem. Desde que todas as armadilhas estejam vazias no instante da aplicação da voltagem, então, a corrente inicial será limitada apenas pela carga espacial e assumirá um valor dado pela lei de Child equação (III-8). À medida que as armadilhas vão sendo preenchidas, diminui a concentração de cargas livres, e a densidade de corrente decai de seu valor inicial J_0 , para outro menor, que embora ainda seja limitado por carga espacial, é agora determinado pela concentração de armadilhas e por sua distribuição em energia. Deste modo, a corrente vai se ajustar em um valor de equilíbrio que será determinado pela taxa de captura das cargas e reemissão das armadilhas. Many e Rakavy (15), mostraram que a densidade de corrente em um determinado instante t é dada pela expressão:

$$j = (J_0 - J) \exp(-t/\tau) + J \quad (\text{III-22})$$

onde J_0 é o valor da densidade de corrente calculada pela lei de Child para um material sem armadilhas equação (III-8) e J é a densidade de

corrente no equilíbrio, para um material com armadilhas calculada através da equação (III-12). A substituição das equações (III-8) e (III-12) na expressão (III-22), fornece para a densidade de corrente em função do tempo o seguinte valor:

$$j = \left(\frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} - \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} \theta \right) \exp(-t/\tau) + \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} \theta$$

que pode ser reescrito como:

$$j = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} [(1-\theta) \exp(-t/\tau) + \theta] \quad (\text{III-23})$$

A constante τ é o tempo de captura, isto é, o tempo médio que uma carga permanece livre para se mover no dielétrico, é dado por (25):

$$\tau \cong \frac{1}{s \ v \ N_t} \quad (\text{III-24})$$

onde: $v \rightarrow$ é a velocidade térmica dos portadores

$N_t \rightarrow$ a densidade de armadilhas

$s \rightarrow$ a seção transversal de captura das armadilhas

III.3 - Corrente Termoestimulada (TSC):

A técnica de corrente termoestimulada (21) foi utilizada a fim de se obter os parâmetros característicos das armadilhas, tais como: profundidade energética, frequência de escape e densidade, e compará-los com os valores obtidos através da técnica de corrente limitada por carga espacial.

Este método introduzido por Urbach (26) e largamente utilizado após

Randall e Wilkins (27), consiste em resfriar a amostra com um campo elétrico aplicado e a seguir aquecê-la sem campo. À medida que os portadores vão sendo liberados termicamente das armadilhas, dão origem a uma corrente, que será registrada graficamente. A corrente assim obtida, aumenta com a temperatura até um valor máximo, para uma temperatura crítica, decaindo à medida que as armadilhas vão sendo esvaziadas. Cada nível de armadilhas produz um pico de condução e quando os níveis são muito próximos, os picos resultantes se superpõem. Quanto mais profunda for a armadilha, maior será a temperatura do pico de corrente associado.

A fim de determinarmos a energia de ativação das armadilhas a partir das curvas experimentais de corrente termo estimulada, utilizamos a expressão teórica das curvas de TSC. Haering e Adams (28) mostraram que, quando existe apenas a emissão de elétrons de níveis localizados de energia para a banda de condução sem posterior recaptura dos elétrons por armadilhas ou centros de recombinação, a corrente é dada por:

$$I = A \exp\left\{-\frac{U}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dT\right\} \quad (III-25)$$

onde: $U \rightarrow$ é a energia de ativação das armadilhas

$k \rightarrow$ a constante de Boltzmann

$T_0 \rightarrow$ a temperatura inicial de aquecimento

$\beta \rightarrow$ a taxa de aquecimento em grau/seg

$\nu \rightarrow$ a frequência de escape dos elétrons

A frequência de escape é dada por (24):

$$\nu = N_c \nu_s \quad (III-26)$$

onde: $N_c \rightarrow \bar{e}$ a densidade de estados na banda de condução

$v \rightarrow$ a velocidade térmica dos portadores

$s \rightarrow$ a seção transversal de captura das armadilhas

$A \rightarrow \bar{e}$ uma constante e seu valor calculado por Driver e Wright

(29) $\bar{e}$ dado por:

$$A = \frac{e s d v n_t}{2} \quad (III-27)$$

$s \rightarrow \bar{e}$ a área dos contatos da amostra

$d \rightarrow$ a espessura da amostra

$e \rightarrow$ a carga do elétron

$n_t \rightarrow$ a densidade de armadilhas inicialmente preenchidas

No caso de recaptura dos elétrons por armadilhas, a expressão da corrente $\bar{e}$ dada por (28):

$$I = C \exp\left\{\frac{U}{kT} - \frac{1}{N_t \beta \tau}\right\} \int_{T_0}^T N_c \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dT \quad (III-28)$$

onde: $\tau \rightarrow \bar{e}$ o tempo de captura já definido anteriormente

$N_t \rightarrow$ a densidade de armadilhas

$C \rightarrow \bar{e}$ uma constante, e vale:

$$C = \frac{N_c}{N_t} \frac{n_t e s d}{2\tau} \quad (III-29)$$

Para se determinar a energia de ativação U , a partir destas equações, existe uma série de métodos, descritos por Nichotas e Woods (21), Reuven Chen (30), Chen e Winer (31) e Dussel e Bube (32). Esses métodos empregam o valor da temperatura do máximo de corrente termestimulada e as

temperaturas correspondentes à metade do valor máximo da corrente, e além disso, dependem do processo cinético de recaptura dos portadores. Imprecisões experimentais, como a dificuldade em determinar a temperatura do máximo de corrente com suficiente precisão, podem levar a erros no cálculo da energia de ativação por esses métodos.

O método escolhido para avaliar a energia das armadilhas foi aquele apresentado pela primeira vez por Garlick e Gikson (33) e posteriormente aperfeiçoado por Chen e Haber (34). Essa técnica se baseia no fato que, quando é iniciado o aquecimento, a temperatura T é próxima a T_0 e então as integrais existentes nas expressões (III-25) e (III-28) são desprezíveis e então o início da curva de TSC pode ser escrito aproximadamente como:

$$I = \text{constante} \times \exp(-U/kT) \quad (\text{III-30})$$

Este método independe do mecanismo de recombinação e é chamado de método da subida inicial (Initial Rise Method). Lançando em gráfico o logaritmo da corrente do início da curva, em função de $1/kT$ obtemos uma reta de inclinação $-U$. O valor obtido para a energia de ativação, é um valor aproximado, pois usamos apenas uma pequena parte da curva experimental.

Os parâmetros das armadilhas, podem ser determinados com precisão, se utilizarmos a curva toda de TSC e ajustarmos a ela a expressão teórica da corrente. Esse método de aproximação sucessiva, descrito por Cowell e Woods (8) utiliza a expressão da corrente termoestimulada sem recaptura equação (III-25) ou então a corrente termoestimulada com recaptura equação (III-28). Para isso as integrais contidas nessas duas expres

sões devem ser resolvidas.

Cowell e Woods (8) supõem que a frequência de escape ν é independente da temperatura. Se mantivermos a taxa de aquecimento β constante durante o processo, então a equação (III-25) se transforma em:

$$I = A \exp\{-t - B \int_{t_0}^t \exp(-t) t^{-2} dt\} \quad (\text{III-31})$$

onde:

$$t = \frac{U}{kT} \quad (\text{III-32})$$

$$B = \frac{\nu U}{k\beta} \quad (\text{III-33})$$

A integral contida na equação (III-29), é resolvida por repetidas integrações por partes, resultando em uma série infinita convergente:

$$\int_{t_0}^t \exp(-t) t^{-2} dt = t^{-2} \exp(-t) - 2t^{-3} \exp(-t) + 6t^{-4} \exp(-t) \dots \int_{t_0}^t \quad (\text{III-34})$$

Na prática, os valores de t , são grandes, entre 30 e 50, e então podemos desprezar todos, menos o primeiro termo da série, obtendo então:

$$\int_{t_0}^t \exp(-t) t^{-2} dt = t^{-2} \exp(-t) - t_0^{-2} \exp(-t_0) \quad (\text{III-35})$$

Desse modo a corrente passa a ser dada por:

$$I = A \exp\{-t - B t^{-2} \exp(-t) + B t_0^{-2} \exp(-t_0)\} \quad (\text{III-36})$$

Incluindo os termos que contêm t_0 , na constante pré-exponencial, temos:

$$I = A' \exp\{-t - B t^{-2} \exp(-t)\} \quad (III-37)$$

onde:

$$A' = A \exp\{B t_0^{-2} \exp(-t_0)\} \quad (III-38)$$

A expressão (III-37) pode ser utilizada para ser ajustada à curva experimental, desde que sejam determinados os valores de B, A' e U, que está incluído na expressão de t.

A energia de ativação U, pode ser determinada através do método da subida inicial equação (III-30). A constante B, pode ser calculada, lembrando-se que para uma certa temperatura T_m (que é medida no gráfico de corrente em função da temperatura) a corrente é máxima e então a derivada de I com relação a T, calculada em T_m , deve ser nula.

Podemos calcular o valor aproximado de B, utilizando a equação (III-37) ou então, o valor real, utilizando a equação (III-31). Derivando a equação (III-31) e igualando a zero, para encontrar o máximo da curva, que ocorre quando $t = t_m = U/kT_m$, temos que:

$$B = t_m^2 \exp(t_m) \quad (III-39)$$

Chamando de B' o valor aproximado de B, que se obtém quando a equação (III-37) é diferenciada e igualada a zero, obtemos que:

$$B' = \frac{t_m^3}{t_m + 2} \exp(t_m) \quad (III-40)$$

Tendo então o valor de U, determinado pelo método da subida inicial, e

calculando B através das expressões (III-39) ou (III-40), podemos usar a constante A', como um parâmetro ajustável, para coincidir o valor da corrente teórica com a experimental. Uma falha no ajuste da curva teórica com a experimental, indica um erro no valor de U utilizado, o que é corrigido usando um novo valor de U, até obtermos um ajuste perfeito entre as curvas.

A equação (III-28) com recaptura, também recebe o mesmo tratamento, e como a densidade efetiva de estados na banda de condução, N_c é proporcional a $T^{3/2}$:

$$N_c = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2},$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron, então multiplicando e dividindo N_c por $T^{3/2}$ e fazendo a mudança de variável $t = U/kT$, temos:

$$I = C \exp\{-t + D \int_{t_0}^t \exp(-t) t^{-7/2} dt\} \quad (III-41)$$

onde:

$$D = N_c U^{5/2} / N_t \beta T^{3/2} k^{5/2} \tau$$

Devido à dependência de N_c com $T^{3/2}$, D é uma constante. A integral pode ser resolvida do mesmo modo que na equação (III-31) e o resultado será:

$$I = C' \exp\{-t - D \exp(-t) t^{-7/2}\} \quad (III-42)$$

onde:

$$C' = C \exp\{D \exp(-t_0) t_0^{-7/2}\} \quad (\text{III-43})$$

O valor da constante D, também pode ser encontrado, calculando-se a de
rivada da equação (III-41) e igualando-a a zero para encontrar o máximo
da curva:

$$D = t_m^{7/2} \exp(t_m) \quad (\text{III-44})$$

Chamando de D' o valor aproximado de D, obtido a partir da expressão
aproximada da corrente equação (III-42), obtemos:

$$D' = \frac{\exp(t_m) t_m^{9/2}}{t_m + 3,5} \quad (\text{III-45})$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS OBTIDOS

IV.1 - Corrente Limitada por Carga Espacial:

Nesta seção vamos analisar os resultados obtidos nas medidas de corrente limitada por carga espacial utilizando-se monocristais de naftaleno. Nossa análise será realizada em função dos seguintes tipos de amostras utilizados:

- a) crescidas a partir de fusão
- b) crescidas a partir de solução
- c) irradiadas com raios X
- d) dopadas com β -naftol

a) Amostras Crescidas a Partir de Fusão:

Todas as medidas foram realizadas no escuro, utilizando-se amostras com dimensões aproximadas de $0,5\text{cm}^2$ de área a $0,6\text{mm}$ de espessura. Para garantir a reprodutibilidade das medidas, as amostras foram iluminadas com lâmpada de vapor de mercúrio antes de cada uma das medidas, conforme foi descrito na seção (II.5.b).

Como todas as expressões de corrente limitada são calculadas no estado de equilíbrio térmico entre elétrons livres e elétrons presos em armadilhas, então todas as medidas devem ser feitas quando a corrente jã está praticamente estabilizada. Aplicando-se uma determinada voltagem à amostra, registramos a corrente e notamos que mesmo após 24 horas de aplicação da voltagem, a corrente não se estabilizava. No

entanto, a partir de um certo tempo, a variação da corrente já era muito pequena. Na figura 12, é apresentada uma curva de corrente em função do tempo, para uma voltagem de 100V, aplicados durante 24 horas à temperatura de 23°C , onde vemos que a partir de 25 minutos a variação na corrente é pequena e constante. Esse tempo variou de amostra para amostra e também com a temperatura. No entanto foi notado que para todos os tipos de amostra, na faixa de temperatura usada (entre 20° e 50°C), após uma hora de polarização, a variação na corrente já era muito pequena, de maneira que esse foi o tempo escolhido para a leitura da corrente, e posterior lançamento em gráfico de corrente versus voltagem.

Antes da aplicação de uma determinada voltagem, o eletrômetro utilizado para a leitura da corrente era colocado em curto circuito, que era eliminado imediatamente após a aplicação da voltagem. Notamos que a corrente crescia a partir de zero até um valor máximo que era obtido em torno de 30 segundos após a aplicação da voltagem, decaindo a seguir. Esse comportamento é devido ao próprio equipamento de medida, cujo tempo de resposta é da ordem de 20 segundos. Por essa razão quando formos comparar a corrente experimental com o transiente de corrente de injeção equação (III-22), não levaremos em consideração o primeiro minuto da medida.

Para determinarmos o comportamento da corrente em função da voltagem, a amostra foi submetida a tensões desde 100V até 3000V. O resultado obtido pode ser visto na figura(13), onde a corrente e a voltagem são lançadas em escala logarítmica. A análise desse gráfico mostra duas regiões distintas. Na primeira região, a reta de inclinação unitária indica o comportamento ohmico da corrente. A corrente está sen

do dominada pelos elétrons presentes na banda de condução do material. A segunda região, uma reta de inclinação 2, indica que a corrente es
tã sendo limitada pela carga espacial. A dependência da corrente com o quadrado da voltagem, conforme a discussão da seção (III-1), carac
teriza um material com armadilhas rasas equação (III-12), o que nã
o exclui entretanto a possibilidade de existência de armadilhas profun
das. No entanto, o processo estã sendo dominado pelas armadilhas ra
sas e portanto, podemos utilizar a relação entre a corrente experiment
al e a corrente teórica para um material sem armadilhas equação (III-8), para obter o fator θ equação (III-17), a partir da qual pode
mos determinar a energia de ativação do material.

Nas equações (III-8) e (III-17), foram utilizados para a mobilidade dos portadores e constante dielétrica, os valores encontrados na li
teratura (5); $\epsilon = 3,07$ e $\mu = 0,4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{seg})$ e para a densidade de es
tados na banda de condução, o valor $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (6).

Repetindo o mesmo processo para diferentes temperaturas de polariza
ção, obtivemos o mesmo comportamento da corrente em função da volta
gem, como pode ser visto na figura (14). Deste gráfico pode ser cal
culado o valor de θ , a partir da corrente para uma determinada volta
gem na região quadrática. Embora θ não dependa da voltagem, foi esco
lhido o valor de 1000V, para se calcular a corrente teórica, pois em todas as amostras utilizadas, nesta voltagem a corrente jã apresenta comportamento quadrático.

Na figura (15) é visto um gráfico de θ em função de $1/kT$, cuja incli
nação fornece o valor da energia das armadilhas. A partir desse gráfi
co encontramos para a energia de ativação o valor $U = 0,72 \text{ eV}$, que substituído na equação (III-17) forneceu para a densidade de armadi

lhas o valor $N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Para manter a maior uniformidade possível nos resultados obtidos, utilizamos apenas naftaleno de uma mesma procedência, o qual é suposto apresentar uma mesma densidade de impurezas para todas as amostras medidas. Dessa maneira, encontramos para o naftaleno puro, crescido a partir de fusão, os seguintes resultados, calculados na média de 5 medidas.

Energia de ativação das armadilhas $U = (0,71 \pm 0,01) \text{ eV}$

Densidade de armadilhas $N_t = (1,4 \pm 0,5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Quando realizamos uma série de medidas, para obter uma curva de $I \times V$, a medida que a voltagem vai sendo aumentada, mais armadilhas vão sendo preenchidas, de modo que quando aplicamos por exemplo 1000V, devido à existência de um certo número de armadilhas preenchidas, os elétrons presos entrarão em equilíbrio com a banda de condução, mais rapidamente do que no caso da amostra estar com todas as armadilhas vazias antes da aplicação da voltagem. Do mesmo modo, a corrente se estabilizará mais rapidamente no primeiro caso.

Para verificarmos esse fato, submetemos a amostra a uma série de voltagens até aplicar 1000V, da mesma maneira descrita para se obter uma curva de $I \times V$ e a seguir iluminamos a amostra como de costume e aplicamos 1000V. A corrente inicial no primeiro caso, foi muito menor que no segundo caso e se estabilizou mais rapidamente. No entanto, no estado estacionário, as correntes se igualaram, como pode ser visto na figura (16).

Na teoria de transiente de corrente de injeção, equação (III-23), notamos que a corrente em um determinado instante de tempo a uma temperatura constante sô depende do quadrado da voltagem, para uma mesma amostra. Para comprovar esse fato lançamos em gráfico, o valor da densidade de corrente j dividido pelo quadrado da voltagem em função do tempo, para diversas voltagens, e notamos que todas as curvas apresentam comportamento idêntico, como podemos ver na figura (17).

Analizando uma curva detalhadamente, podemos determinar o tempo de captura τ , através da equação (III-23). Lançamos em um gráfico em função do tempo, o valor da corrente em um determinado instante, menos o valor da corrente de fundo, isto é, o valor da corrente estacionária. De acordo com a equação (III-23), era de se esperar, que o resultado do gráfico, onde a escala da corrente é logarítmica, fosse uma reta. No entanto, como podemos ver na figura (18), obtivemos uma reta apenas a partir de 14 minutos. Os pontos iniciais se assemelham a uma exponencial e isto nos sugeriu a possibilidade de existência de duas exponenciais com tempos de capturas diferentes. Neste caso, a primeira exponencial, estaria recebendo uma contribuição da segunda exponencial e portanto, esta contribuição deveria ser eliminada. Foi traçada a reta correspondente a segunda exponencial, extrapolada até o tempo $t = 0$. Subtraindo de cada ponto experimental o valor correspondente da segunda exponencial da figura (18), obtivemos o valor correspondente da primeira exponencial, livre de contribuições da segunda. Esses pontos foram lançados em função do tempo, como pode ser visto na figura (19). A reta obtida confirma a existência de duas exponenciais.

Os tempos de captura obtidos à temperatura de 23°C foram:

$$\tau_1 = (2,6 \pm 0,3) \text{ minutos}$$

$$\tau_2 = (12 \pm 2) \text{ minutos}$$

A presença de dois tempos de captura, indica a existência de dois sistemas de armadilhas com diferentes níveis de energia. No entanto, para o nosso tempo de medida, apenas um sistema de armadilhas está dominando o processo e é deste sistema que estamos determinando a energia. A existência de dois ou mais níveis de armadilhas, será verificada mais adiante, na seção de corrente termoestimulada.

b) Amostras Crescidas a Partir de Solução:

Para verificar a influência de defeitos estruturais nos efeitos que vinham sendo observados, passamos a realizar uma série de medidas, utilizando cristais crescidos a partir de solução, conforme a técnica descrita na seção (III-1). As técnicas de medida e análise dos resultados, foram as mesmas utilizadas para os cristais crescidos a partir de fusão. As amostras utilizadas tinham dimensões aproximadas de $0,5\text{cm}^2$ de área e $0,4\text{mm}$ de espessura.

Na figura (20) é mostrado um gráfico de corrente em função da voltagem, que apresenta o mesmo comportamento do naftaleno crescido a partir de fusão, com uma região de dependência linear da corrente e outra de dependência quadrática da corrente em função da voltagem, repetindo o processo para diversas temperaturas, obtivemos o gráfico de θ em função de $1/kT$, que é visto na figura (21). A partir desse gráfico pudemos obter os seguintes valores para a energia de ativação e densidade de armadilhas.

$$\text{Energia de ativação } U = (0,43 \pm 0,02)\text{eV}$$

$$\text{Densidade de armadilhas } N_t = (2,1 \pm 0,7) \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$$

Como pode ser notado pelos resultados até aqui obtidos, apesar de ter sido usado naftaleno da mesma procedência, o processo de crescimento dos monocristais influi muito no número de armadilhas e na sua profundidade energética. Lançando em gráfico a corrente em função do tempo para 1000V aplicados, notamos a presença de 2 exponenciais. Decompondo a curva da mesma maneira descrita para as amostras crescidas a partir de fusão, encontramos dois tempos de captura:

$$\tau_1 = (2,5 \pm 0,3) \text{ minutos}$$

$$\tau_2 = (14 \pm 2) \text{ minutos}$$

Esses dois tempos de captura, podem estar associados a dois sistemas de armadilhas com diferentes profundidades energéticas. Como os monocristais obtidos pelos dois processos apresentaram tempos de captura próximos, como pode ser visto na tabela I, então, isso nos leva a crer, que em ambos os casos temos os mesmos tipos de armadilhas, porém em concentrações diferentes entre eles, de modo que em cada tipo de cristal, um dos sistemas de armadilhas predomina, na obtenção do valor da profundidade energética.

TABELA I

amostras crescidas a partir de fusão	$\tau_1 = (2,6 \pm 0,3)\text{min}$	$\tau_1 = (12 \pm 2)\text{min}$
amostras crescidas a partir de solução	$\tau_2 = (2,5 \pm 0,3)\text{min}$	$\tau_2 = (14 \pm 2)\text{min}$

c) Amostras Irrradiadas com Raios X:

Nosso próximo passo foi determinar o efeito de raios X sobre amostras de naftaleno crescidas a partir de fusão. De acordo com estudos realizados por Weisz, Cobas, Richardson, Szmant e Trester(22) no antraceno, é mostrado que a radiação produz um dano permanente no material, induzindo a formação de novas armadilhas. Okubo, Itoh e Suita (35) mostraram que no naftaleno, um dos produtos da irradiação é o radical naftil, formada pela adição de um átomo de hidrogênio à posição α da molécula de naftaleno.

Para analisarmos o efeito dos raios X sobre os parâmetros anteriormente medidos, as amostras foram expostas a um feixe de raios X cuja taxa de radiação era de 10^3rad/seg .

Inicialmente, submetemos a amostra a uma dose de radiação de $8 \times 10^5\text{rad}$. Utilizando a mesma técnica descrita para cristais crescidos a partir de fusão, obtivemos as curvas de corrente em função da voltagem para diversas temperaturas. Na figura (22), podemos ver as curvas $I \times V$ para uma amostra antes e após a irradiação, obtidas à temperatura de 23°C . Os valores encontrados para energia de ativação e densidade de armadilhas foram:

Energia de ativação $U = (0,49 \pm 0,01)\text{eV}$

Densidade de armadilhas $N_t = (4,0 \pm 0,6) \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

Uma nova exposição a uma dose de $8 \times 10^5\text{rad}$ na mesma amostra elevou a densidade de armadilhas e manteve a energia de ativação constante:

Energia de ativação $U = (0,49 \pm 0,01)\text{eV}$

Densidade de armadilhas $N_t = (6,3 \pm 0,8) \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

Para verificar se esse efeito é permanente, a amostra irradiada foi guardada durante 3 meses no escuro, e a seguir foi determinada a energia de ativação e densidade de armadilhas, obtendo-se os valores:

Energia de ativação $U = (0,50 \pm 0,01)\text{eV}$

Densidade de armadilhas $N_t = (3,0 \pm 0,4) \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

Esses resultados vem a confirmar os resultados citados na literatura (22) e (35), de que a radiação introduz um dano permanente no material. Seria interessante determinar o número de armadilhas criadas, como função da dose de radiação. No entanto, as medidas para se determinar U e N_t , duram muitas horas e como o naftaleno é muito volátil, os contatos começam a se desprender, mesmo mantendo a amostra em atmosfera saturada de vapor de naftaleno. Quando são pintados novos contatos, os resultados anteriores não se repetem. Dessa maneira não foi possível realizar uma série de medidas com uma mesma amostra, para diferentes doses de radiação, usando-se a técnica de corren

te limitada por carga espacial. Como as medidas de corrente termoe
timulada são efetuadas em tempos bem mais curtos, foi possível realizar
uma série de irradiação numa amostra e os resultados serão apresentados
na seção (III-2).

Analizando as curvas de corrente em função do tempo, encontramos o
mesmo comportamento observado nas amostras corescidas a partir de fução
e de solução. Foi possível determinar dois tempos de captura com
os valores:

$$\tau_1 = (3,0 \pm 0,3) \text{ minutos}$$

$$\tau_2 = (12 \pm 1) \text{ minutos}$$

d) Amostras Dopadas:

Para verificarmos o efeito de impurezas nas propriedades elétricas estudadas
no naftaleno, foram preparadas amostras dopadas com β -naftol,
por ser esta, uma das impurezas mais comumente encontradas no naftaleno
(36). As dopagens utilizadas foram de 10^{-4} , que representa uma
proporção de 1 molécula de impureza para cada 10000 de naftaleno, 10^{-3}
e 10^{-2} . O comportamento obtido nas curvas de corrente em função da
voltagem, foi o mesmo obtido para os demais tipos de amostras utilizados
anteriormente. Na figura (23) são mostradas as curvas de $I \times V$
para uma amostra pura e para uma amostra dopada, de mesmas dimensões,
a temperatura de 23°C . A dopagem usada foi de 10^{-2} .

Das curvas de θ em função de $1/kT$ foram obtidos os valores mostrados
na tabela II.

TABELA II

CONCENTRAÇÃO	$N_t (\text{cm}^{-3})$	U(eV)
10^{-4}	$(2,1 \pm 0,4) \times 10$	$(0,49 \pm 0,01)$
10^{-3}	$(5,0 \pm 0,9) \times 10$	$(0,50 \pm 0,01)$
10^{-2}	$(4,5 \pm 0,8) \times 10$	$(0,48 \pm 0,01)$

Como podemos notar pelos resultados acima, a presença de β -naftol in
flui decisivamente na concentração de armadilhas. A dopagem de 10^{-4}
corresponde a uma densidade de $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ moléculas de impureza, en
quanto a densidade de armadilhas encontrada foi de $2,1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ en
quanto que no naftaleno puro, crescido por fusão, a densidade de arma
dilhas encontradas seção (IV.1.a) foi de $1,4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Aumentando-
-se uma ordem de grandeza, a concentração de impurezas, observamos
também o aumento de uma ordem de grandeza na densidade de armadilhas,
o que vem provar que as impurezas se comportam como armadilhas. Esse
comportamento também foi observado no antraceno dopado com tetraceno
por Oyama e Nakada (2).

As curvas de corrente em função do tempo também apresentaram o comporta
mento típico das amostras anteriormente usadas, e para todas as
concentrações de impurezas usadas, foram obtidos dois tempos de captura
ra, com os valores:

$$\tau_1 = (2,5 \pm 0,3) \text{ minutos}$$

$$\tau_2 = (11 \pm 1) \text{ minutos}$$

IV.1.e) Resumo dos Resultados de SCLC:

Para maior clareza dos resultados obtidos, apresentamos a seguir uma comparação entre todos os resultados obtidos nas medidas de corrente limitada por carga espacial, para amostras de mesmas di mensões.

Na tabela III são mostrados os valores da energia de ativação U , da densidade de armadilhas N_t , do tempo de captura τ , e do fator θ . Este fator θ , foi calculado à temperatura de 23°C dividindo-se o valor da corrente experimental pela corrente teórica equa $\underline{ç}$ ão (III-8).

Na tabela IV são mostrados os valores da voltagem de transição V_t , onde a corrente muda de comportamento linear, para comporta $\underline{m}$ ento quadrático com a voltagem. Aparecem também os valores da mobilidade modulada pelas armadilhas, μ_d , que é igual ao produto da mobilidade do material sem armadilhas, μ , pelo fator θ :

$$\mu_d = \mu \theta \quad (\text{III-46})$$

TABELA III

TIPO DE AMOSTRA	θ	U(eV)	$N_t(\text{cm}^{-3})$	$\tau(\text{min})$
pura, crescida por fusão	$7,7 \times 10^{-10}$	0,71	$1,4 \times 10^{16}$	2,6 12
pura, crescida por solução	$3,9 \times 10^{-9}$	0,43	$2,1 \times 10^{20}$	2,5 14
irradiada, dose 8×10^5 rad	$1,1 \times 10^{-9}$	0,49	$4,0 \times 10^{19}$	3,0 14
irradiada, dose $1,6 \times 10^6$ rad	$7,2 \times 10^{-10}$	0,49	$6,3 \times 10^{19}$	3,0 14
dopagem 10^{-4}	$2,1 \times 10^{-7}$	0,49	$2,1 \times 10^{17}$	2,5 11
dopagem 10^{-3}	$1,0 \times 10^{-8}$	0,50	$5,0 \times 10^{18}$	2,5 11
dopagem 10^{-2}	$2,3 \times 10^{-9}$	0,48	$4,5 \times 10^{19}$	2,5 11

TABELA IV

TIPO DE AMOSTRA	V_t (VOLTS)	$\mu_d (\frac{cm^2}{V \text{ seg}})$
pura, crescida por fusão	240	$3,1 \times 10^{-10}$
pura, crescida por solução	420	$1,6 \times 10^{-9}$
irradiada, dose 8×10^5 rad	350	$4,4 \times 10^{-10}$
irradiada, dose $1,6 \times 10^5$ rad	400	$2,9 \times 10^{-10}$
dopagem 10^{-4}	280	$8,4 \times 10^{-8}$
dopagem 10^{-3}	320	$4,0 \times 10^{-9}$
dopagem 10^{-2}	450	$9,2 \times 10^{-10}$

IV.2 - Corrente Termoestimulada:

Nas medidas realizadas usando-se a técnica de corrente limitada por carga espacial, apesar de termos determinado uma energia de ativação para cada tipo de cristal, ficou evidenciada, pelas medidas de correntes em função do tempo, a existência de pelo menos, dois níveis de energia, com tempos de captura diferentes. Para identificar esses níveis, utilizamos a técnica de corrente termoestimulada, descrita na seção (III-3). Esta técnica fornece picos de corrente correspondentes a cada nível de armadi

lhas e através desses picos, será possível determinar a energia de ativação, a frequência de escape, tempo de captura, a seção transversal de captura das armadilhas e a carga liberada durante o processo.

Nas medidas de corrente termoestimulada, foram usados os mesmos tipos de amostras utilizados nas medidas de corrente limitada por carga espacial. Antes de cada medida a amostra era iluminada durante 20 minutos com lâmpada de vapor de mercúrio, sem filtros, a fim de obter uma boa reprodutibilidade das medidas. Além disso, como a temperatura do máximo de corrente depende da razão de aquecimento (31), tomou-se o cuidado de usar sempre a mesma razão de aquecimento, a fim de que a temperatura do máximo fosse constante. A voltagem usada para a polarização das amostras foi de 1000V, aplicados durante uma hora, à temperatura ambiente de 23°C. Foi escolhido essa voltagem e esse tempo de polarização, por serem os mesmos usados na determinação de U e τ , nas medidas de corrente limitada por carga espacial, ou seja, foi usada uma voltagem de injeção pois corresponde à região quadrática da curva de corrente em função da voltagem.

IV.2.a) Amostras Crescidas a Partir de Fusão:

Iniciando as medidas de corrente termoestimulada, foram utilizadas amostras crescidas a partir de fusão. As amostras foram submetidas à tensão de 1000V durante 1 hora à temperatura de 23°C e a seguir resfriadas durante aproximadamente 20 minutos até -120°C com campo aplicado. Ao ser iniciado o aquecimento, o campo era retirado. Pudemos observar presença de dois picos de corrente, cujos máximos ocorriam nas temperaturas de 1°C e de 30°C, como pode ser visto na figura (24).

Para determinar a energia de ativação desses picos, procedemos à

sua separação, utilizando para isso a técnica de limpeza de picos, descrita na seção (II-4.b). Com essa técnica, foi possível constatar a existência de um terceiro pico de corrente à temperatura de 38°C que era mascarado pelo pico cujo máximo ocorria em 30°C . Para conseguir que os resultados fossem sempre repetitivos, utilizamos sempre a mesma taxa de aquecimento, de $2,5^{\circ}/\text{min}$. Na figura (25) são vistos os 3 picos separados, obtidos após utilização da técnica de limpeza.

Lançando em gráfico o começo de cada uma das curvas decompostas em função da temperatura, foi possível determinar a energia de ativação através do método da subida inicial equação (III-30). Na figura (26) é mostrado o gráfico do logaritmo da corrente em função de $1/kT$ para a curva correspondente ao pico de 30°C . A inclinação da reta fornece o valor da energia de ativação.

Os valores encontrados para a energia de ativação são mostrados na tabela V.

TABELA V

TEMPERATURA DO PICO($^{\circ}\text{C}$)	U_{SI} -ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
$(1,0 \pm 0,5)$	$(0,50 \pm 0,05)$
$(30,0 \pm 0,5)$	$(0,79 \pm 0,06)$
$(38,0 \pm 0,5)$	$(1,10 \pm 0,08)$

onde U_{SI} representa a energia de ativação calculada pela subida

inicial da curva de TSC, para uma média de 6 medidas.

Esses valores encontrados para a energia de ativação apresentam alguma imprecisão, pois são calculados a partir de apenas alguns pontos da curva experimental. No entanto podem ser utilizados na aplicação da técnica de ajuste das curvas experimentais descrita na seção (III-3). Utilizando nas expressões teóricas de corrente termoeestimulada, o valor da energia de ativação calculada pelo método da subida inicial e variando este valor até obter o ajuste perfeito entre os pontos teóricos e experimentais, foi possível encontrar um valor mais preciso para esse parâmetro.

Foi tentado o ajuste com as duas teorias descritas, no entanto, em todas as curvas experimentais, a teoria que mais se ajustou foi a de corrente termoeestimulada sem recaptura dos portadores equação (III-37):

$$I = A' \exp\left\{-\frac{U}{kT} - B \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{U}{kT}\right)^2\right\}$$

A constante B equação (III-39) foi calculada para cada valor de U testado e a constante A' equação (III-38) ajustada com o valor experimental do máximo de corrente.

Na figura (27) pode ser vista a curva correspondente ao pico de 38°C comparada com diversas curvas teóricas obtidas através da equação (III-37), utilizando-se o valor da energia de ativação obtida pelo método da subida inicial, e outros valores próximos a esse, para mostrar a importância desse parâmetro no ajuste perfeito das curvas. Esse método apresenta um ajuste perfeito entre as curvas, mostrando a validade do modelo de um sistema dis

creto de armadilhas com energia $U(eV)$ abaixo da banda de condução com condições de não recaptura dos elétrons. Na figura (28) é mostrada a mesma curva experimental comparada com diversas curvas teóricas, obtidas através da teoria de corrente termoeestimulada com recaptura de elétrons equação (III-42), para diversos valores da energia de ativação, sem no entanto termos conseguido o ajuste da curva experimental.

Os valores encontrados para a energia de ativação pelo método de ajuste da curva experimental, com a teoria de corrente termoeestimulada sem recaptura, são mostrados na tabela VI.

TABELA VI

TEMPERATURA DO PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
(1,0 ± 0,5)	(0,50 ± 0,02)
(30,0 ± 0,5)	(0,79 ± 0,01)
(38,0 ± 0,5)	(1,25 ± 0,01)

Para comparar esses valores, com os resultados obtidos por outro processo, utilizamos o método de Grossweiner (8) que calcula a energia de ativação usando apenas a temperatura T_m do máximo de corrente e a temperatura T' , correspondente à metade ascendente do máximo de corrente:

$$U_G = 1,55k \frac{T_m T'}{T_m - T'} \tag{IV-1}$$

Esse método só é válido para condições de não recaptura dos elétrons, e a concordância desses resultados com os resultados obtidos por ajuste de curvas é mais uma evidência da validade do modelo, como pode ser visto na tabela VII;

TABELA VII

TEMPERATURA DO PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO U_G (eV)
(1,0 ± 0,5)	(0,45 ± 0,03)
(30,0 ± 0,5)	(0,79 ± 0,02)
(38,0 ± 0,5)	(1,26 ± 0,03)

As medidas de corrente termoestimulada apresentam uma grande vantagem sobre as medidas de corrente limitada por carga espacial, por apresentarem informações sobre todos os sistemas de armadilhas, enquanto que as medidas de corrente limitada só fornecem um valor de energia de ativação, correspondente ao sistema de armadilhas que está dominando o processo. No entanto, as medidas de corrente termoestimulada não fornecem o valor da densidade de armadilhas presentes no material, mas apenas a densidade de armadilhas inicialmente preenchidas, que está relacionada com a carga total liberada durante o processo. Como em nossas medidas foi utilizado a técnica de limpeza de picos, a carga calculada para cada pico não representa a carga total inicialmente contida nas armadilhas, pois elétrons são perdidos durante o processo

de limpeza (21).

Em trabalho realizado por Campos (36), foi mostrado que a carga liberada durante o processo de aquecimento é proporcional à voltagem aplicada e à espessura da amostra. Desse modo, usando sempre amostras de mesmas dimensões, submetidas à mesma voltagem, foi possível fazer uma comparação entre as cargas liberadas para diferentes tipos de amostras.

No caso de amostras crescidas por fusão, a carga total obtida para as curvas não submetidas ao processo de limpeza de picos, para voltagem de polarização de 1000V, durante 1 hora a 23°C, foi:

$$Q_{\text{total}} = (4,2 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ C}$$

As dimensões das amostras utilizadas foram: área $S = 0,5 \text{ cm}^2$ e espessura $d = 5 \text{ mm}$.

Nos três picos separados, a carga obtida para cada um deles é mostrada na tabela VIII.

TABELA VIII

TEMPERATURA DO PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)	CARGA LIBERADA(10^{-11} C)
(1,0 ± 0,5)	(0,50 ± 0,02)	(3,7 ± 0,4)
(30,0 ± 0,5)	(0,79 ± 0,01)	(14 ± 1)
(38,0 ± 0,5)	(1,25 ± 0,01)	(5,5 ± 0,3)

Pode-se observar da tabela VIII, que cerca de 50% da carga $\bar{e}$ perdido durante o processo de limpeza dos picos.

Outro parâmetro que pode ser calculado através das curvas de corrente termoestimulada, $\bar{e}$ o tempo de vida τ_T , que um elétron permanece preso em uma armadilha, e que $\bar{e}$ dado por:

$$\tau_T = \frac{1}{\nu} \exp(U/kT) \quad (IV-2)$$

onde a frequência de escape ν , pode ser calculada a partir da constante B equação (III-33) determinada experimentalmente:

$$B = \frac{\nu U}{k\beta} \quad (III-33)$$

A temperatura de 23°C, os valores de τ encontrados são mostrados na tabela IX.

TABELA IX

$\tau_T(\text{min})$	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
(2,3 $\pm$ 0,3)	(0,50 $\pm$ 0,02)
(10 $\pm$ 1)	(0,79 $\pm$ 0,01)
(30 $\pm$ 2)	(1,25 $\pm$ 0,01)

Das medidas de TSC, pudemos notar a predominância das armadilhas de 0,79eV, liberando uma carga superior aos outros 2 sistemas de

armadilhas. Talvez por essa razão, nas medidas de SCLC, apenas esse nível de armadilhas foi determinado, e embora os dois mêto dos sejam bastante diferentes, a concordância, entre os valores encontrados para a energia de ativação é muito boa.

IV.2.b) Amostras Crescidas a Partir de Solução:

Continuando as medidas de corrente termoestimulada, passamos a utilizar amostras crescidas a partir de solução, obtidas do mes mo naftaleno utilizado para a produção de amostras crescidas a partir de fusão. Repetimos o processo descrito na seção (IV.2.a) e inicialmente obtivemos um pico à temperatura de -93°C , outro à temperatura de -58 e um terceiro pico, em torno de 30°C , como pode ser visto na figura (29). Para determinar a energia de ati vação dos picos de TSC, passamos a utilizar a técnica de limpeza de picos.

Devido à baixa temperatura em que se localizaram os picos, foi mais difícil conseguir a reprodutibilidade das medidas, pois nem sempre se conseguia aquecer a amostra com a mesma variação de temperatura. No entanto, para as medidas com a mesma taxa de aquecimento, pudemos constatar a presença de um pico de corrente à temperatura de -93°C , que era o de maior intensidade. A se guir um pico em -64°C e um terceiro à temperatura de -45°C . Na figura (30) podemos ver a superposição desses três picos, após a amostra ter sido submetida à técnica de limpeza de picos. No tamos ainda a presença de um pico em torno de 1°C e outro em tor no de 30°C , cujas intensidades eram cerca de 30 vezes menores que as intensidades dos picos de baixa temperatura. Esses picos de 1°C e 30°C apresentaram a mesma intensidade dos picos de TSC

encontrados nas amostras crescidas a partir de fusão, o que é uma evidência de que eles tenham a mesma origem.

Os picos de baixa temperatura, presentes apenas nas amostras crescidas a partir de solução tiveram suas energias de ativação calculadas pelo método da subida inicial. Esses valores foram utilizados na técnica de ajuste da curva teórica à experimental. A teoria que se ajustou melhor as curvas experimentais, foi a de corrente termoestimulada sem recaptura dos elétrons figura (31). Para efeito de comparação, calculamos também a energia de ativação pelo método de Grosweiner. Os resultados obtidos são mostrados na tabela X, calculados pela média de 4 medidas.

TABELA X

TEMPERATURA DE PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO		
	U _{SI} (eV)	U (eV)	U _G (eV)
→ (-93 ± 1)	(0,39 ± 0,02)	(0,39 ± 0,01)	(0,38 ± 0,02)
(-64 ± 1)	(0,44 ± 0,02)	(0,41 ± 0,01)	(0,39 ± 0,02)
(-45 ± 1)	(0,42 ± 0,02)	(0,43 ± 0,01)	(0,42 ± 0,02)
(1 ± 1)	(0,48 ± 0,04)	(0,50 ± 0,03)	(0,50 ± 0,03)
(30 ± 1)	(0,78 ± 0,03)	(0,78 ± 0,02)	(0,82 ± 0,03)

Dos valores encontrados para a energia de ativação, os mais confiáveis são aqueles calculados por ajuste de curva teórica, por utilizarem todos os pontos medidos. Entretanto, todos se aproxima

mam muito do valor encontrado pela técnica de corrente limitada por carga espacial, que foi de 0,43eV.

A carga total liberada antes da aplicação do processo de limpeza de picos, lembrando que inicialmente a amostra foi submetida a 1000V aplicados durante uma hora a 23°C, foi de:

$$Q = (2,0 \pm 0,2) \times 10^{-9} \text{C},$$

o que representa um valor muito maior que aquele encontrado para amostras de mesmas dimensões a partir de fusão. Esse fato está de acordo com os valores encontrados pelo processo de corrente limitada por carga espacial, que apresentou valores de corrente muito maiores para as amostras crescidas a partir de solução, do que as crescidas a partir de fusão.

A carga total liberada em cada um dos picos após a limpeza é mostrada na tabela XI.

TABELA XI

TEMPERATURA DO PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)	CARGA LIBERADA(10^{-10} C)
(-93 ± 1)	(0,39 ± 0,01)	(6,3 ± 0,5)
(-64 ± 1)	(0,41 ± 0,01)	(2,1 ± 0,1)
(-45 ± 1)	(0,43 ± 0,01)	(0,74 ± 0,06)
(1 ± 1)	(0,50 ± 0,03)	(0,28 ± 0,03)
(30 ± 1)	(0,78 ± 0,02)	(2,8 ± 0,1)

O tempo τ_T calculado para cada nível de armadilhas, com o auxílio das equações (III-33) e (IV-2) apresentou os seguintes valores, mostrados na tabela XII.

TABELA XII

ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)	τ_T
$(0,39 \pm 0,01)$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{seg}$
$(0,41 \pm 0,01)$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{seg}$
$(0,43 \pm 0,01)$	$(7,6 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{seg}$
$(0,50 \pm 0,03)$	$(2,0 \pm 0,4) \text{min}$
$(0,78 \pm 0,02)$	$(10 \pm 2) \text{min}$

IV.2.c) Amostras Irradiadas com Raios X:

Para estudar o efeito de raios X nas medidas de corrente termo estimulada, irradiamos amostras crescidas a partir de fusão, com diversas doses de raios X e aplicamos a mesma técnica de corrente termoestimada já descrita. Foram utilizadas amostras que já tinham sido estudadas pela técnica de TSC, conhecendo-se portanto, a energia de ativação e carga liberada. O processo de irradiação das amostras foi igual ao utilizado para as medidas de corrente limitada. A amostra era colocada no feixe de raios X e durante intervalos definidos de tempo era levada ao sistema de medidas.

Antes de cada irradiação a amostra era iluminada com uma lâmpa

da de vapor de mercúrio, sem filtros, durante 20 minutos, a fim de que se encontrasse sempre nas mesmas condições no início da irradiação. Notamos em todas as medidas de corrente termoestimulada, com os cristais irradiados, a presença de um pico apenas, à temperatura de $(34 \pm 1)^{\circ}\text{C}$. Antes da irradiação tínhamos a presença de picos às temperaturas de 1°C , 30°C e 38°C . Talvez esses picos tenham sido mascarados pela presença do pico causado pela irradiação, que apresentou intensidade muito maior que a dos picos do material não irradiado. Na figura (32) são mostradas as curvas de TSC de uma amostra antes, e após a irradiação com uma dose de $8 \times 10^5 \text{ rad}$. Após a obtenção do primeiro pico, que ocorreu a 34°C a amostra foi resfriada e novamente aquecida, na tentativa de verificar a existência do pico de 38°C , no entanto esse pico não foi obtido. Isso talvez tenha ocorrido devido à proximidade entre as temperaturas dos máximos de 34°C e 38°C , pois nesse caso, grande parte da carga do pico de 38°C , já foi liberada durante a obtenção do pico de 34°C .

A energia de ativação encontrada para as amostras irradiadas, calculada pelo método da subida inicial, foi:

$$U_{\text{SI}} = (0,57 \pm 0,03) \text{ eV},$$

independendo da dose utilizada, que variou entre $8 \times 10^5 \text{ rad}$ e $5 \times 10^6 \text{ rad}$.

Utilizando ajuste de curva teórica para calcular a energia de ativação, observamos que também nesse caso, a teoria que melhor se ajustou às curvas experimentais, foi a de corrente termoesti

mulada sem recaptura de elétrons. Na figura (33) é mostrada a curva correspondente a uma dose de irradiação de $8 \times 10^5 \text{ rad}$, comparada com a curva teórica. O valor encontrado para a energia de ativação por esse método, dependeu da dose de irradiação aplicada à amostra embora a temperatura do pico fosse sempre em torno de 34°C , para a mesma razão de aquecimento. Os valores encontrados para a energia de ativação, são mostrados na tabela XIII.

TABELA XIII

DOSE DE IRRADIAÇÃO(RAD)	TEMPERATURA DO PICO($^\circ\text{C}$)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
8×10^5	34 ± 1	$(0,55 \pm 0,02)$
$1,6 \times 10^6$	35 ± 1	$(0,80 \pm 0,02)$
$2,4 \times 10^6$	35 ± 1	$(0,86 \pm 0,02)$
$3,2 \times 10^6$	34 ± 1	$(1,03 \pm 0,02)$

Esses valores, encontrados pelo método de ajuste de curva, são bastante diferentes dos valores da energia de ativação calculada pelo método da subida inicial, no entanto, são bastante próximos aos valores encontrados para a energia de ativação calculada pelo método de Grosweiner, que são mostrados na tabela XIV.

Essa diferença encontrada entre os valores da energia de ativação, calculados pelo método da subida inicial, e os valores encontrados pelo método de ajuste de curvas experimentais talvez

se deva ao fato de que o pico de corrente que apareceu com a primeira irradiação, tenha permanecido após as irradiações seguintes.

TABELA XIV

DOSE DE IRRADIAÇÃO(RAD)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO U_G (eV)
8×10^5	$(0,59 \pm 0,03)$
$1,6 \times 10^6$	$(0,77 \pm 0,03)$
$2,4 \times 10^6$	$(0,88 \pm 0,03)$
$3,2 \times 10^6$	$(1,05 \pm 0,03)$

No entanto, após cada nova irradiação, encontramos apenas um pico de corrente cuja energia de ativação era superior à encontrada na primeira irradiação, que era de 0,55eV. Tentamos a técnica de limpeza de picos, porém sem êxito, provavelmente devido à proximidade entre as temperaturas dos máximos de corrente. Durante a aplicação do método de ajuste de curvas para a determinação da energia de ativação, não foi possível obter um ajuste perfeito do início da curva experimental, como pode ser visto na figura (34). Quando calculamos a energia de ativação pelo método da subida inicial, utilizamos apenas o início da curva experimental, que é justamente a parte que não foi possível de ser ajustada teoricamente e o valor encontrado foi de 0,57eV, para todas as curvas, o que sugere que esse início de curva se deva à pre

sença do pico de corrente constatado após a primeira irradiação e que após a segunda irradiação foi mascarado por um pico de maior energia e maior intensidade.

No cálculo da carga liberada durante o processo de aquecimento das amostras, notamos que esta depende da dose de irradiação, as sim como havíamos notado essa dependência no cálculo da densida de de armadilhas pela técnica de corrente limitada por carga es pacial. Foi possível notar um processo de saturação, quando a partir de uma determinada dose, a carga mantinha-se constante. Os valores obtidos, são mostrados na tabela XV.

TABELA XV

DOSE DE IRRADIAÇÃO(RAD)	CARGA LIBERADA(10^{-10} C)
	(4,2 ± 0,2)
8×10^5	(6,9 ± 0,6)
$1,6 \times 10^6$	(11,0 ± 0,1)
$2,4 \times 10^6$	(12,9 ± 0,1)
$3,2 \times 10^6$	(13,7 ± 0,1)
$4,0 \times 10^6$	(13,8 ± 0,1)
$4,8 \times 10^6$	(13,8 ± 0,1)

Da mesma maneira que nas medidas anteriores, as amostras foram submetidas a 1000V durante 1 hora, a 23°C, para efeito de polari zação.

Para as amostras irradiadas, calculamos o tempo τ_T com o auxílio das equações (III-33) e (IV-2) e encontramos os valores mostra dos na tabela XVI.

TABELA XVI

DOSE DE IRRADIAÇÃO(RAD)	τ_T (MINUTOS)
$8,0 \times 10^5$	$(8,7 \pm 0,8)$
$1,6 \times 10^6$	(10 ± 1)
$2,4 \times 10^6$	(15 ± 2)
$3,2 \times 10^6$	(21 ± 2)

Antes da irradiação das amostras, encontramos três picos, às tem peraturas de 1°C , 30°C e 38°C . Após as irradiações esses três picos desapareceram, e surgiu um novo pico em torno de 34°C . Nas medidas de corrente em função do tempo, encontramos os tempos de captura de 3 min e 10 min tanto antes, como após as irradiações, o que indica que esses picos não desapareceram, como poderia ser concluido das medidas de corrente termoestimulada, mas apenas fo ram mascarados pelo pico de 34°C .

IV.2.d) Amostras Dopadas:

Para determinar o efeito de impurezas nas medidas de corrente termoestimulada, foram utilizadas amostras dopadas com β -naftol nas proporções de 10^{-3} e 10^{-2} e dimensões iguais as amostras pu ras crescidas a partir de fusão.

Notamos em todas as medidas, tanto nas efetuadas com amostras do padas com 10^{-3} , como dopadas com 10^{-2} , a presença de 2 picos de corrente, um em torno de 4°C e outro em torno de 30°C , para a mesma razão de aquecimento das medidas anteriores. Na figura (35) é vista a curva de corrente termoeestimulada para a amostra dopada com 10^{-2} .

Aplicamos a técnica de limpeza de picos, a fim de determinar a energia de ativação de cada um deles. Pelo método da subida inicial os resultados são vistos na tabela XVII.

TABELA XVII

TEMPERATURA DO PICO($^{\circ}\text{C}$)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
(4 $\pm$ 1)	(0,52 $\pm$ 0,02)
(30 $\pm$ 1)	(0,77 $\pm$ 0,02)

Calculando a energia de ativação pela técnica de ajuste de curvas, a teoria que melhor se ajustou foi a de corrente termoesti mulada, sem recaptura de elêtrons, conseguindo-se o ajuste da teoria para os dois picos de TSC. Na figura (36) é mostrada a curva correspondente ao pico de 30°C com a respectiva curva teōrica. Os resultados obtidos são mostrados na tabela XVIII.

Foi possível também calcular a energia de ativação pelo método de Grosweiner, obtendo-se os resultados mostrados na tabela XIX. No cálculo da carga liberada durante o aquecimento, notamos que

esta dependia da quantidade de impurezas, o que não aconteceu com a energia de ativação, que foi a mesma para as duas dopagens

TABELA XVIII

TEMPERATURA DO PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
(4 ± 1)	(0,54 ± 0,01)
(30 ± 1)	(0,80 ± 0,01)

TABELA XIX

TEMPERATURA DO PICO(°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)
(4 ± 1)	(0,55 ± 0,02)
(30 ± 1)	(0,79 ± 0,02)

Comparamos a carga liberada sob a curva de TSC das amostras puras e dopadas, todas submetidas às mesmas condições de polarização, que foram 1000V aplicados durante 1 hora a 23°C e os resultados são vistos na tabela XX.

Calculando a carga liberada sob os picos decompostos, notamos que em ambos os picos, a carga depende da quantidade de impurezas adicionadas, como pode ser visto na tabela XXI.

A partir dos picos de corrente termoestimulada foi possível de

terminar com o auxílio das equações (III-33) e (IV-2), o tempo de vida para os dois sistemas de armadilhas, obtendo-se os resultados mostrados na tabela XXII.

TABELA XX

	CARGA TOTAL LIBERADA
amostras puras	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ C}$
amostra dopada com 10^{-3} de β -naftol	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-9} \text{ C}$
amostra dopada com 10^{-2} de β -naftol	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ C}$

TABELA XXI

PICO DE $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$	
	CARGA LIBERADA
amostra dopada com 10^{-3}	$(9,4 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ C}$
amostra dopada com 10^{-2}	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-9} \text{ C}$
PICO DE $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$	
amostra dopada com 10^{-3}	$(4,4 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ C}$
amostra dopada com 10^{-2}	$(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{ C}$

TABELA XXII

ENERGIA DE ATIVAÇÃO(eV)	TEMPO DE VIDA τ_T (MINUTOS)
(0,54 $\pm$ 0,01)	(1,0 $\pm$ 0,2)
(0,80 $\pm$ 0,01)	(10 $\pm$ 1)

Comparando esses resultados, com os resultados obtidos com amostras puras notamos que o pico de 30°C esteve presente nos dois tipos de amostras, sendo que a presença de impurezas aumentou consideravelmente a intensidade desse pico. O pico de corrente de 4°C só foi observado nas amostras dopadas, enquanto que nas amostras puras, encontrou-se um pico em torno de 1°C. O pico de 4°C, das amostras dopadas também aumentou consideravelmente com o aumento da quantidade de impurezas, o que evidencia que a origem desses dois picos, de 4°C e 30°C pode estar relacionada ao material utilizado na dopagem. Para verificar que os picos de 1°C e 4°C não correspondem ao mesmo sistema de armadilhas comparamos a energia de ativação e o tempo de vida desses dois picos. Temos então que é de 0,54eV a energia de ativação e 1min o tempo de vida dos picos de 4°C e 0,50eV a energia e 2,5 minutos o tempo de vida do pico de 1°C.

IV.2.e) Resumo dos Resultados de TSC:

Com o uso das curvas experimentais de corrente termoestimulada, foi possível calcular a energia de ativação e o tempo de vida

das armadilhas. Outros parâmetros também puderam ser calculados, como a frequência de escape ν dos elétrons, a seção transversal de captura s das armadilhas e a densidade de armadilhas inicialmente preenchidas.

A frequência de escape, $\bar{\nu}$ é obtida usando-se na equação (III-33) o valor da constante B encontrada com o ajuste das curvas teóricas com as experimentais:

$$\nu = \frac{B k \beta}{U} \quad (\text{III-33})$$

A seção transversal de captura das armadilhas pode ser obtida a partir do valor da frequência de escape, utilizando a equação (III-26):

$$s = \frac{\nu}{N_c v} \quad (\text{III-26})$$

O valor utilizado para a densidade de estados na banda de condução foi $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, enquanto que, para a velocidade térmica dos elétrons à temperatura ambiente, o valor utilizado foi $v = 10^7 \text{ cm/s}$.

A densidade de armadilhas inicialmente preenchidas $\bar{n}$ é calculada através da constante A' , que é obtida ajustando o valor da corrente teórica com a experimental. O valor de A' , é dado pela equação (III-38):

$$A' = A \exp\left\{B\left(\frac{U}{kT_0}\right)^{-2} \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right)\right\} \quad (\text{III-38})$$

Quando a curva teórica está perfeitamente ajustada à experimental, utilizamos os valores de A' , B , e U obtidos, e conhecendo o valor da temperatura inicial de aquecimento, calculamos a constante A , que fornece através da expressão (III-27) o valor da densidade de armadilhas inicialmente preenchidas:

$$n_t = \frac{2A}{e S d v} \quad (III-27)$$

Para efeito de comparação entre os resultados obtidos com diferentes tipos de amostras, apresentamos a seguir um resumo com os valores obtidos para os parâmetros das armadilhas. Na tabela XXIII são mostrados os valores da energia de ativação calculada pelo método da subida inicial U_{SI} pelo método de Grosweiner U_G , e pelo método de ajuste de curvas U . Os valores das constantes B e A' , juntamente com a temperatura inicial de aquecimento e a constante A , são mostrados na tabela XXIV, onde podemos notar que, se a temperatura inicial de aquecimento é muito menor que a temperatura do pico, os valores de A e A' são iguais. Na tabela XXV são mostrados os valores obtidos para a frequência de escape v , seção transversal de captura s , tempo de vida τ_T e densidade de armadilhas inicialmente preenchidas, n_t .

Na tabela XXVI fazemos uma comparação entre os valores da carga liberada durante o processo de aquecimento das amostras, antes da aplicação do método de limpeza de picos. Em todos os casos as amostras foram submetidas a 1000V durante 1 hora, a 23°C. As amostras utilizadas, foram preparadas, sempre com as mesmas dimensões.

TABELA XXIII

TIPO DE AMOSTRA	TEMPERATURA DO PICO(°C)	U_{SI} (eV)	U_G (eV)	U (eV)	
crescida por fusão	1°	0,50	0,45	0,50	
	30°	0,79	0,79	0,79	
	38°	1,10	1,26	1,25	
crescida por solução..	-93°	0,39	0,38	0,39	
	-64°	0,44	0,39	0,41	
	-45°	0,42	0,42	0,43	
	1°	0,48	0,50	0,50	
	30°	0,78	0,78	0,82	
irradiação					
	8x10 ⁵ rad	34°	0,57	0,59	0,55
	1,6x10 ⁶	35°	0,57	0,77	0,80
	2,4x10 ⁶	35°	0,57	0,88	0,86
	3,2x10 ⁶	34°	0,57	1,05	1,03
dopagem 10 ⁻³	4°	0,52	0,55	0,54	
	30°	0,77	0,79	0,80	
dopagem 10 ⁻²	4°	0,52	0,55	0,54	
	30°	0,77	0,79	0,80	

TABELA XXIV

TIPO DE AMOSTRA	TEMPERATURA DO PICO(°C)	B	A' (AMP)	T ₀	A(AMP)
crescida por fusão	1°	7,0x10 ¹¹	5,8x10 ⁻⁴	-48°	4,9x10 ⁻⁴
	30°	1,2x10 ¹⁶	1,74x10 ¹	-48°	1,74x10 ¹
	38°	3,9x10 ²³	9,69x10 ⁷	-19°	9,67x10 ⁷
crescida por solução	-93°	5,2x10 ¹³	5,5x10 ⁻¹	-127°	5,2x10 ⁻¹
	-64°	3,9x10 ¹²	1,0x10 ⁻²	-121°	1x10 ⁻²
	-45°	1,0x10 ¹²	5,7x10 ⁻⁴	-113°	5,7x10 ⁻⁴
	1°	7,0x10 ¹¹	4,5x10 ⁻⁴	-70°	4,5x10 ⁻⁴
	30°	1,9x10 ¹⁶	1,2x10 ¹	-70°	1,2x10 ¹
irradiação 8x10 ⁵ rad 1,6x10 ⁶ 2,4x10 ⁶ 3,2x10 ⁶	34°	9,6x10 ¹¹	1,01x10 ⁻³	-78°	1,01x10 ⁻³
	35°	1,1x10 ¹⁶	2,5x10 ¹	-78°	2,5x10 ¹
	35°	9,8x10 ¹⁶	2,1x10 ²	-78°	2,1x10 ²
	34°	1,4x10 ²⁰	2,2x10 ⁵	-78°	2,2x10 ⁵
dopagem 10 ⁻³	4°	3,4x10 ¹²	1,3x10 ⁻³	-78°	1,3x10 ⁻³
	30°	1,3x10 ¹⁶	5,2	-50°	5,2
dopagem 10 ⁻²	9°	3,4x10 ¹²	8,2x10 ⁻³	-80°	8,2x10 ⁻³
	30°	1,3x10 ¹⁶	5,6x10 ¹	-55°	5,6x10 ¹

TABELA XXV

TIPO DE AMOSTRA	TEMP.DO PICO(°C)	FREQUÊNCIA DE ESCAPE ν (seg ⁻¹)	SEÇÃO TRANSVERSAL s (cm ²)	TEMPO DE VIDA τ_T (min)	n_t (cm ⁻³)
crescida por fusão	1°	$9,0 \times 10^6$	$9,0 \times 10^{-20}$	2,3	$4,9 \times 10^{10}$
	30°	$4,8 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^{-16}$	10	$3,3 \times 10^{11}$
	38°	$1,1 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{-8}$	30	$8,0 \times 10^{10}$
crescida por solução	-93°	$2,7 \times 10^9$	$2,7 \times 10^{-17}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{11}$
	-64°	$1,4 \times 10^8$	$1,4 \times 10^{-18}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{11}$
	-45°	$4,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^{-19}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{10}$
	1°	$3,7 \times 10^6$	$3,7 \times 10^{-20}$	2	$2,5 \times 10^{10}$
	30°	$6,4 \times 10^{10}$	$6,4 \times 10^{-16}$	10	$1,3 \times 10^{11}$
irradiação 8×10^5 rad $1,6 \times 10^6$ $2,4 \times 10^6$ $3,2 \times 10^6$	34°	$4,4 \times 10^6$	$4,4 \times 10^{-20}$	9	$1,6 \times 10^{11}$
	35°	$7,0 \times 10^{10}$	$7,0 \times 10^{-16}$	10	$2,5 \times 10^{11}$
	35°	$4,6 \times 10^{11}$	$4,6 \times 10^{-15}$	15	$3,2 \times 10^{11}$
	34°	$5,9 \times 10^{14}$	$5,9 \times 10^{-12}$	21	$3,3 \times 10^{11}$
dopagem 10^{-3}	4°	$3,9 \times 10^7$	$3,9 \times 10^{-19}$	1	$2,7 \times 10^{10}$
	30°	$5,6 \times 10^{10}$	$5,6 \times 10^{-16}$	12	$7,4 \times 10^{10}$
dopagem 10^{-2}	4°	$3,2 \times 10^7$	$3,2 \times 10^{-19}$	1	$2,1 \times 10^{11}$
	30°	$7,8 \times 10^{10}$	$7,8 \times 10^{-16}$	12	$5,8 \times 10^{11}$

TABELA XXVI

TIPO DE AMOSTRA	CARGA LIBERADA(10^{-10} C)
crescida por fusão	4,2
crescida por solução	20
irradiada:	
8x10 ⁵ rad	6,9
1,6x10 ⁶	11,0
2,4x10 ⁶	12,9
3,2x10 ⁶	13,7
4,0x10 ⁶	13,8
4,8x10 ⁶	13,8
dopagem 10 ⁻³	24
dopagem 10 ⁻²	120

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Queremos chamar a atenção aqui, para alguns pontos que julgamos importantes na realização de medidas como as efetuadas. Com relação as medidas de corrente limitada por carga espacial, é muito importante que elas realmente sejam efetuadas com os portadores em equilíbrio térmico. Se o tempo entre a leitura de dois valores de corrente, ou seja se o tempo entre a aplicação de um valor de tensão e outro é variado, isso implica em uma variação da tensão de transição. Tal fato pode ser observado na figura (37) onde as medidas foram tomadas com intervalos de 5, 15 e 25 minutos. Podemos observar uma mudança drástica na voltagem de transição. Evidentemente cada valor dessa tensão forneceria um valor diferente para a densidade de portadores livres no material, mobilidade modulada pelos traps, tempo de trânsito efetivo, etc.

Para as medidas de corrente termoestimulada que realizamos, pudemos observar que a iluminação prévia das amostras é fundamental para esse tipo de medidas com naftaleno. Isso porque se não iluminávamos as amostras e fazemos medidas sucessivas, pudemos notar que a temperatura do máximo dos picos iam se deslocando a cada medidas para temperaturas mais altas. Medidas sucessivas realizadas, deslocaram o pico de 38°C para 52°C . Isso mostra então que a cada vez armadilhas mais profundas vão sendo preenchidas.

Como já foi ressaltado no capítulo anterior, apesar de termos encontrado apenas uma energia de ativação nas medidas de corrente limitada por carga espacial com amostras puras crescidas por fusão por exemplo, nas medidas de corrente termoestimulada para essas amostras, encontramos três picos de corrente,

que correspondem a três energias de ativação bem distintas e portanto a três níveis de armadilhas. Como o pico de corrente cujo máximo ocorre em 30°C é cerca de cinco vezes os outros dois picos, como pode ser observado na tabela VIII, o que é coerente também com os resultados obtidos para a densidade de armadilhas preenchidas mostrada na tabela XXV, fizemos a hipótese de que a contribuição para corrente limitada por carga espacial é dada por armadilhas relacionadas com esse pico. Como pode ser observado também nas tabelas XXIII e III, as energias de ativação são muito próximas, o que reforça nossa hipótese. Um modelo muito simples para explicar o aparecimento dos outros picos, seria baseado no fato de que quando as armadilhas rasas são preenchidas, algumas armadilhas mais profundas também o são. Como a densidade de armadilhas rasas é maior em relação às profundas, a contribuição dessas profundas não é evidente nas medidas de corrente limitada por carga espacial, mas podem ser observadas nas medidas de corrente termoestimulada. Isso mostra o quanto importante é a realização desses dois tipos de medidas que fornecem dados que se complementam, mas que isoladas podem fornecer interpretações errôneas.

Uma outra possibilidade para explicar a aparente incoerência dos resultados, seria de que na verdade não estamos observando uma corrente limitada por carga espacial. Vários foram os testes realizados para justificar a validade de nossas conclusões:

1. A região ôhmica da curva de corrente em função da voltagem, em materiais tais como ZnS e CaS , tem sido atribuída a correntes superficiais (37), quando não é usado anel de guarda. Entretanto esse fato não ocorre com o naftaleno, pois medidas mostraram que o uso de anel de guarda não alterava os resultados.
2. Da equação (III-12), vemos que uma das características da corrente limitada por carga espacial, é de que $\frac{J}{V^2} \propto \frac{1}{L^3}$. Tal fato foi cuida

dosamente testado como pode ser observado na figura (38), para diferentes voltagens.

- . Correntes podem ser limitadas por emissão (38), o que dá uma variação da corrente, não linear com a voltagem. Entretanto tal comportamento não prevê uma variação da corrente em função do tempo, como foi mostrado na figura (9).
- .. Efeitos Poole-Frenkel (39) em geral apresentam um comportamento linear entre corrente e voltagem para baixos valores de voltagem, o que poderia explicar a região ôhmica observada. Entretanto esse efeito não pode explicar a região quadrática. Além disso nas medidas de corrente termoestimulada a temperatura do máximo do pico de corrente deveria ser proporcional à raiz quadrada do campo elétrico aplicado na polarização da amostra, o que não foi observado em nossas medidas.
- .. "Traps emptying" (40) deve também ser excluído; pois não consegue-se com esse modelo, explicar a região quadrática da corrente.
- .. Outra possibilidade que poderia explicar o comportamento da corrente observado é o de injeção dupla. Para verificar essa possibilidade as amostras foram montadas próximas a uma fotomultiplicadora 1P28 e recombinação foi investigada no intervalo de 300-330nm, para os maiores valores de corrente. Nenhuma emissão de luz foi observada.

Convém salientar que a teoria utilizada para explicar as medidas de corrente termoestimulada foi desenvolvida para medidas em que o aquecimento da amostra é feito com um campo aplicado, de sentido contrário ao campo aplicado durante a polarização da amostra, enquanto que nas medidas aqui apresentadas foram aquecidas sem campo aplica

do. Esse modelo foi utilizado, devido à falta de uma teoria apropriada para o tipo de medidas aqui efetuadas. Esse procedimento já foi feito por outros autores, como por exemplo Campos (36) com êxito. A concordância entre os resultados obtidos usando essa teoria, e a de SCLC justifica a sua utilização.

Um dos objetivos do trabalho era tentar identificar a origem das armadilhas no naftaleno. Das diversas medidas efetuadas e dos diversos tipos de amostras utilizadas, pudemos observar que:

a) Amostras Dopadas:

Para as amostras dopadas com concentrações diferentes de β -naftol, pudemos notar para as medidas de corrente termoestimulada, o aparecimento de um pico de corrente, cujo máximo ocorria em 4°C e que não foi observado para as medidas realizadas com as amostras puras. Esse pico é devido às impurezas adicionadas à matriz, o que mostra que realmente essas impurezas funcionam como armadilhas. Comparando as densidades de armadilhas entre amostras puras e dopadas, pudemos observar como pode ser visto na tabela III, que a densidade de armadilhas das amostras dopadas sempre foi maior que a das puras, e que essa densidade cresceu com a concentração de impurezas. É interessante notar comparando-se as energias de ativação que a densidade de armadilhas que predomina na medida de corrente limitada por carga espacial é a introduzida pelas impurezas. Isso porque como pode-se notar da tabela I foi obtida uma energia de ativação da ordem de $0,50\text{eV}$ com medidas de SCLC e da tabela XXIII a energia de ativação do pico de 4°C é da ordem de $0,52\text{eV}$. Com relação ao pico cujo máximo ocorreu em 30°C , podemos concluir que é realmente devido ao naftaleno, isso porque sua energia de ativação $0,70\text{eV}$, é a

mesma observada para as medidas de SCLC com amostras puras. Podemos notar também da tabela XXV, que a secção transversal de captura encontrada para o pico que ocorre em 30°C é a mesma tanto para as amostras puras como dopadas, o que mostra provavelmente que as armadilhas tem a mesma origem. Já o mesmo não pode ser falado com relação às secções transversais das armadilhas correspondentes aos picos de 4° e 30°C , que são diferentes. Como pode ser observado na figura (23) os resultados obtidos para as curvas de corrente em função da concentração de impurezas, foram coerentes com o modelo proposto. Isso porque a medida que a concentração de impurezas aumenta, aumentando portanto a densidade de armadilhas um número maior de portadores são capturados pelas armadilhas, diminuindo dessa forma a corrente.

b) Amostras Puras:

Para esse tipo de amostras, devemos fazer uma distinção entre amostras crescidas por fusão e solução. Conforme foi dito anteriormente na seção I-4, armadilhas podem surgir em amostras, provocadas por defeitos estruturais, surgidos quando do uso de diferentes técnicas de crescimento de cristais. Tal fato pode ser observado em nossas medidas, que mostraram que apesar de possuírem o mesmo grau de impurezas, amostras crescidas por fusão e solução apresentaram resultados diferentes. Com relação às medidas de SCLC, pudemos notar inicialmente que apesar de apresentarem o mesmo comportamento com relação à voltagem, a corrente obtida para as amostras crescidas por solução foi cerca de 8 vezes maior que a obtida para as amostras crescidas por fusão, nas mesmas condições. Dessas medidas, como pode ser observado na tabela III, encontrou-se para a energia de ativa

ção das amostras crescidas por fusão 0,71eV e para as obtidas por solução 0,43eV. Com relação a densidade de armadilhas, como pode ser visto ainda na tabela I, encontrou-se $10^{16}/\text{cm}^3$ para as crescidas por fusão e $10^{20}/\text{cm}^3$ para as obtidas por solução. A comparação entre as medidas de corrente termoeestimulada realizadas, nos levaram a resultados ainda mais diferentes. Como pode ser observado na tabela XXIII as amostras obtidas por solução apresentaram picos a baixa temperatura, que não foram observados nas medidas realizadas com amostras obtidas por fusão. Esses picos apresentaram uma energia de ativação, da ordem da obtida nas medidas de SCLC, o que parece mostrar serem as armadilhas responsáveis por esses picos as predominantes nas medidas de SCLC. Deixamos aqui como sugestão um estudo sistemático com outros solventes, para verificar se esses picos dependem do solvente ou do processo. É importante portanto salientar do que foi observado até aqui, que na comparação de resultados obtidos para um mesmo material, é importante ser levado em conta não só o grau de pureza das amostras, como principalmente o processo pelo qual essas amostras foram obtidas, além do tratamento prévio que as amostras recebem antes de cada medida. Daí então a grande dificuldade encontrada quando dois grupos de pesquisas, encontram resultados diferentes para um mesmo material. Tal impasse somente pode ser sanado, pela troca de amostras entre os grupos. Não foram observadas para as medidas realizadas, o aumento rápido da corrente em função da voltagem, como havia sido observado anteriormente (9). Recentemente (41) por medidas de descarga corona no ar, foi mostrado que os cristais de naftaleno, apresentam uma distribuição exponencial de armadilhas profundas talvez então isso explique que o fato do aumento rápido da corrente, não ter sido observado,

pois as armadilhas mais profundas, não foram preenchidas.

c) Amostras Irradiadas:

Para as amostras puras, crescidas a partir de fusão e posteriormente irradiadas, pudemos notar nas medidas de corrente termoestimulada a presença de um pico de corrente à temperatura de 34°C com energia de ativação $0,55\text{eV}$ e que após novas irradiações, teve sua energia de ativação aumentada, como podemos ver na tabela XIV. As curvas de corrente termoestimulada, sugeriam a existência de apenas um pico de corrente, no entanto a aplicação do ajuste de curva teórica com a experimental mostrou para todas as doses de irradiação utilizadas, que o início da curva experimental, era dominado por um pico de $0,55\text{eV}$. Esse fato indica que após a primeira irradiação, novos níveis de armadilhas foram sendo criados, enquanto que os níveis anteriormente criados permaneceram na amostra. Tentamos aplicar a técnica de limpeza de picos, no entanto esta se mostrou infrutífera provavelmente devido à proximidade da temperatura dos máximos de cada pico. Outra evidência de que o nível de $0,55\text{eV}$ permanece após novas irradiações, foi obtida através das medidas de corrente limitada por carga espacial. Nesse tipo de medida, para todas as irradiações a energia de ativação obtida foi da ordem de $0,50\text{eV}$. Das medidas de tempo de captura, encontramos dois valores para as amostras irradiadas, um em torno de 3min e outro em torno de 14min , o que indica a presença de mais de um nível de armadilhas.

Um fato importante observado nas medidas com amostras irradiadas, foi que o efeito da irradiação foi introduzir um dano permanente no cristal, pois os resultados obtidos três meses após a irradiação das amostras foram os mesmos obtidos imediatamente após a irradiação, o

que vai de acordo com os resultados obtidos por Okudo (35).

Nas medidas de corrente limitada por carga espacial notamos que mesmo após as irradiações da amostra, as curvas de corrente em função da voltagem continuaram apresentando coeficiente 2, o que indica que apesar da irradiação ter introduzido armadilhas profundas, como foi visto das medidas de TSC, as armadilhas rasas, de 0,5eV, continuaram predominando nas medidas de corrente limitada por carga espacial.

Os resultados obtidos em função da dose de irradiação foram coerentes com o modelo proposto.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar efeito da iluminação nas medidas de corrente.
- Utilizar diversos tipos de solvente para obtenção de cristais a partir de solução, e verificar influência do solvente nos picos de corrente.
- Iluminar a baixa temperatura e medir TSC, para verificar validade aplicação de teoria de TSC no escuro.
- Medir SCLC esperando muito tempo na região quadrática, para dar tempo de preencher traps profundos. Verificar se dessa forma aparece subida rápida da corrente em função da voltagem.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. SWORAKOWSKI - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. - 11, 1 (1970)
- 2) K. OYAMA AND I. NAKADA - J. Phys. Soc. Japan - 24, 792 (1968)
- 3) J. O. WILLIAMS AND J. M. THOMAS - Trans. Faraday - Soc. 63, 1702 (1967)
- 4) M. CAMPOS, G. L. FERREIRA AND S. MASCARENHAS - J. Electrochemical Soc. 115, 388 (1968)
- 5) F. LOHMANN AND W. MEHL - J. Chem. Phys. 50, 500 (1969)
- 6) A. ROSE - Phys. Rev. 97, 1538 (1955)
- 7) M. A. LAMPERT AND P. MARK - Current Injection in Solids - Academic Press - New York (1970)
- 8) T. A. T. COWELL AND J. WOODS - Brit. J. Appl. Phys. - 18, 1045 (1967)
- 9) M. CAMPOS - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. - 18, 105 (1972)
- 10) F. GUTMANN AND J. E. LYONS - Organic Semiconductors John Willey - New York (1967)
- 11) C. KITTEL - Elementary Solid State Physics - John Willey, New York (1962)
- 12) N. F. MOTT AND R. W. GURNEY - Electronic Processes in Ionic Crystals - Oxford University Press - London (1940)
- 13) L. V. AZAROFF - Introduction to Solids - McGraw-Hill - London (1960)
- 14) R. W. SMITH AND A. ROSE - Phys. Rev. 97, 1531 (1955)
- 15) A. MANY AND G. RAKAVY - Phys. Rev. 126, 1980 (1962)
- 16) J. SWORAKOWSKI - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 33, 83 (1976)
- 17) Y. LUPIEN, J. O. WILLIAMS AND D. F. WILLIAMS - Mol. Cryst. and Liq. Cryst.

18, 129 (1972)

- 18) F. R. LIPSET - Can. J. Phys. 35, 284 (1957)
- 19) ICHIROH NAKADA - J. Phys. Soc. Japan 17, 113 (1962)
- 20) W. J. MEREDITH AND J. B. MASSEY - John Wright and Sons (1971)
- 21) K. H. NICHOLAS AND J. WOODS - Brit. J. Appl. Phys. 15, 783 (1964)
- 22) S. Z. WEISZ, A. COBAS, P. E. RICHARDSON, H. H. SZMANT AND S. TRESTER - J. Chem. Phys. 44, 1364 (1966)
- 23) J. DRESNER, M. CAMPOS AND R. A. MORENO - J. Appl. Phys. 44, 3708 (1973)
- 24) P. MARK AND W. HELFRICH - J. Appl. Phys. 33, 205 (1962)
- 25) A. ROSE - Concepts in Photoconductivity and Allied Problems - John Willey Sons, New York (1963)
- 26) F. URBACH - S. B. Akad Wiss Wien II a 139, 363 (1930)
- 27) J. T. RANDAL AND M. H. F. WILKINS - Proc. Roy. Soc. A 184, 347 (1945)
- 28) R. R. HAERING AND E. N. ADAMS - Phys. Rev. 117, 451 (1960)
- 29) M. C. DRIVER AND G. T. WRIGHT - Proc. Phys. Soc. 81, 141 (1963)
- 30) R. CHEN - J. Appl. Phys. 40, 570 (1969)
- 31) R. CHEN AND S. A. A. WINER - J. Appl. Phys. 41, 5227 (1970)
- 32) G. A. DUSSEL AND R. H. BUBE - Phys. Rev. 155, 764 (1967)
- 33) G. F. J. GARLICK AND A. F. GIBSON - Proc. Phys. Soc. 81, 141 (1948)
- 34) R. CHEN AND G. A. HABER - Chem. Phys. Letters 2, 483 (1968)
- 35) T. OKUDO, N. ITOH AND T. SUITA - J. Phys. Soc. Japan 24, 1179 (1968)
- 36) M. CAMPOS - Tese de Doutorado - Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFQSC-USP (1970)

- 37) M. J. RUSS - J. Appl. Phys. 34, 1831 (1963)
- 38) H. SCHER, D. PAI AND J. MORT - J. Appl. Phys. 44, 2908 (1973)
- 39) M. IEDA, G. SAWA AND S. KATO - J. Appl. Phys. 42, 3737 (1971)
- 40) C. MANFREDOTTI, A. RIZZO, L. VASANELLI, S. GALASSINI AND L. RUGGIERO - J. Appl. Phys. 44, 5463 (1973)
- 41) M. CAMPOS, J. A. GIACOMETTI, M. SILVER - A ser publicado

Figura 5

Figura 5 - Sistema de medidas de SCLC

Figura 6

Figura 6 - Sistema de medidas de TSC

Figura 7

Figura 7 - Esquema de medidas de SCLC

Figura 8

Figura 8 - Esquema de medidas de TSC

Figura 9

Figura 10

Figura 9 - Curvas de corrente em função do tempo para 1000V aplicados à temperatura de 24°C

Figura 10- Gráfico mostrando a repetitividade das medidas, quando a amostra é iluminada

Figura 11

a)

a) Protótipo da característica corrente-voltagem em escala log-log para um material com armadilhas rasas, isto é, μ acima do nível de Fermi. A curva I corresponde à lei de Ohm e a curva II corresponde à lei de Child para um material sem armadilhas

b)

b) Protótipo da característica corrente voltagem em escala log-log para um material com armadilhas profundas, isto é, μ abaixo do nível de Fermi

Figura 12

Figura 13

Figura 12 - Corrente em função do tempo para 100V aplicados durante 24 horas

Figura 13 - Corrente em função da voltagem para amostra pura

Figura 14

Figura 15

Figura 14 - Corrente em função da voltagem para diversas temperaturas, com amostra pura

Figura 15 - Gráfico de $\theta \times \frac{1}{kT}$ para amostra pura

Figura 16

Figura 17

Figura 16 - Comparação do decaimento para 1000V, aplicados de 100 em 100V(a) e aplicando 1000V após iluminação (b)

Figura 17 - J/V^2 em função do tempo para várias voltagens a 23°C

Figura 18

Figura 19

Figura 18 - Corrente em função do tempo para 1000V a 23°C

Figura 19 - Decomposição das exponenciais da figura 18

Figura 20

Figura 21

Figura 20 - Corrente em função da voltagem a 23°C para amostra crescida por fu são e por solução

Figura 21 - $\theta \times \frac{1}{kT}$ para amostra crescida a partir de solução

Figura 22

Figura 23

Figura 22 - Corrente em função da voltagem para amostra crescida a partir de fusão antes e após irradiação a 23°C

Figura 23 - Corrente em função da voltagem a 23°C para amostra pura e dopada

Figura 24

Figura 25

Figura 24 - Corrente termoeestimulada para amostra crescida por fusão

Figura 25 - Curva de TSC, após aplicação da técnica de limpeza de picos. Amostra crescida por fusão

Figura 26

Figura 27

Figura 26 - Corrente em função de temperatura, para a subida inicial do pico de 30°C

Figura 27 - Ajuste da curva de teoria sem recaptura de elétrons, com a experimental para o pico de 38°C mostrando as curvas teóricas para diversos valores de U

Figura 28

Figura 29

Figura 28 - Comparação entre a curva experimental e diversas curvas de teoria de TSC com recaptura de elétrons, para o pico de 38°C

Figura 29 - TSC para amostra crescida por solução

Figura 30

Figura 31

Figura 30 - Curva de TSC após a aplicação da técnica de limpeza de picos. Amostra crescida por solução

Figura 31 - Ajuste da curva experimental com a de teoria sem recaptura de elétrons. Pico de -45°C

Figura 32

Figura 33

Figura 32 - Corrente termoeestimulada para amostra crescida por fusão, antes da irradiação (a) e após a primeira irradiação (b)

Figura 33 - Ajuste da curva experimental após a primeira irradiação com a de teoria sem recaptura de elétrons

Figura 34

Figura 35

Figura 34 - Ajuste da curva experimental obtida após a segunda irradiação, com a de teoria sem recaptura, mostrando a dificuldade em ajustar o início da curva

Figura 35 - TSC para amostra dopada com 10^{-2} de β -naftol

Figura 36

Figura 37

Figura 36 - Ajuste da curva experimental com a de teoria sem recaptura, para amostra dopada com 10^{-2}

Figura 37 - Corrente em função da voltagem, a 23°C para diversos tempos de polarização. Amostra pura crescida por fusão

Figura 38

Figura 38 - J/V^2 em função da espessura a 23°C para amostra pura crescida por fusão