

Andréia Gerniski Macedo

Dispositivos emissores de luz com base em Silício Poroso tendo como eletrodo transparente o óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Lucimara Stolz Roman

Curitiba

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dedico esta dissertação aos meus pais Lindalva e Adelar e aos meus sobrinhos Larissa e Leandro.

“A direção é mais importante do que a velocidade”.

Roberto Scaringella

Sumário

AGRADECIMENTOS:	6
RESUMO	7
APRESENTAÇÃO	9
CAPÍTULO 1	11
1.1 - As bandas no SP:	13
1.1.1 - Banda S (laranja-vermelho):.....	14
1.1.2 - Banda F (azul):	14
1.1.3 - Banda IR (infra-vermelho):	14
1.2 - O modelo de Confinamento Quântico para a banda S:.....	15
1.3 - Dinâmica de Recombinação	18
1.4 - Degradação da Fotoluminescência:	19
1.5 - Degradação da eletroluminescência:	20
1.6 - Principais características do Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO):.....	20
1.7 - Interfaces:	21
1.8 - Mecanismos de geração de portadores:	24
1.9 - Processos de Transporte de Corrente:.....	25
1.9.1 - Teoria da Emissão Termiônica:.....	26
1.9.2 - Teoria da difusão:	28
1.9.3 - Teoria da Corrente de tunelamento:	29
1.10 - Eficiência Quântica de um dispositivo emissor de luz:	30
CAPÍTULO 2	32
Montagem, caracterização morfológica, elétrica e ótica do dispositivo	32
2.1 - Produção do Silício Poroso:	32
2.2 -Descrição da técnica de produção do SP por exposição em vapores químicos [22]:.....	33
2.3 - Amostras SP analisadas:.....	33
2.4 - Montagem do dispositivo:	34
2.5 - Caracterização morfológica:.....	36
2.5.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura:.....	36
2.5.2 - Microscopia de Força Atômica:	37
2.6 - Caracterização Elétrica:	38
2.7 - Caracterização Ótica:.....	38
2.8 - Tratamentos térmicos:	40
2.9 - Caracterização da estabilidade do dispositivo:	42
2.10 - Caracterização da estabilidade em baixas temperaturas:	42
2.11 - Utilização do polímero condutor PEDOT:PSS como eletrodo transparente:	43
CAPÍTULO 3	44
Resultados e Discussão:.....	44
3.1 - Transmitância do FTO:.....	44
3.2 - Medidas de fotoluminescência do Silício Poroso:	45
3.3 - Caracterização Morfológica – MEV:.....	48
3.4 - Caracterização morfológica – AFM	51
3.5 - Análise da Seção Transversal FTO/SP por MEV:.....	55
3.6 - Análise da seção transversal FTO/SP por EDS:	57
3.7 - Medidas Elétricas:	59
3.7.1 - Caracterização Elétrica dos dispositivos com amostras de SP Produzidas por exposição a vapores químicos com FTO e Alumínio como eletrodos:.....	59
F3.7.3 - Caracterização Elétrica amostras SP Produzidas por eletroquímica com o PEDOT e Alumínio como eletrodos:	67
3.8 - Medidas Corrente versus tensão em baixas temperaturas:	68
3.9 - Medidas de eletroluminescência:.....	71
CAPÍTULO 4	77
Conclusões:.....	77
Trabalhos futuros:.....	80
Apêndice A:	81
Apêndice B:	85
Trabalhos apresentados em eventos nacionais e internacionais durante o mestrado:	85
Referências Bibliográficas:.....	86

Índice de Figuras:

Figura 1 – Imagem do substrato Si <100> tipo-p 0,017 Ω cm após o ataque por vapores químicos, face porosa.....	11
Figura 2– Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos diferentes tipos de poros presentes no substrato de Silício. Imagem V. Parkhutik, departamento de Ciência dos Materiais, Universidade de Valência.	12
Figura 3 – Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) dos nanocristais encontrados na estrutura do Silício Poroso.	13
Figura 4 – Energia do gap versus parâmetro de confinamento l/d para clusters envolvidos em hidrogênio: ETB (-), SPE (x), ADL (o, •, +)	16
Figura 5 – Estados ligante e antiligante: (a) estado normal, (b) estado excitado sob iluminação UV e (c) o estado relaxado.	17
Figura 6 – Diagrama mostrando as energias do nível fundamental, estado excitado normal dos nanocristais, estado excitado do éxciton confinado e o que seria o estado excitado (- - -) para cristais com tamanhos maiores versus comprimento de estiramento da ligação covalente.....	17
Figura 7 – Estrutura do Óxido de Estanho (SnO_2), círculos maiores representam os átomos de oxigênio, os menores representam o estanho.	21
Figura 8 – Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio. (a) Semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$; (b) Semicondutor tipo p com $\phi_s > \phi_m$	22
Figura 9 – Mecanismos de geração de portadores no SP.....	24
Figura 10 - Processos de transporte em uma junção condutor-semicondutor.	25
Figura 11 – Esquema de um equipamento para deposição de óxidos condutores transparentes por pirólise de spray. [35].....	35
Figura 12 – Esquema de montagem do dispositivo.	35
Figura 15 – Esquema de funcionamento do espectrotômetro medida de fotoluminescência.....	38
Figura 16 – Esquema de funcionamento do espectrofotômetro medida eletroluminescência.....	39
Figura 17 - Medidas de eletroluminescência.	40
Figura 18 – Fórmula estrutural do polímero condutor PEDOT:PSS.....	43
Figura 19 – Transmitância do FTO (475 nm), dados fornecidos pela empresa Flexitec.	44
Figura 20 – Fotoluminescência das amostras SP produzidas por eletroquímica (2,55-3,45 Ω cm) (●), 2 meses após a produção, e por exposição a vapores químicos (0,017 Ω cm) (○), após 1 ano da data produção.	45
Figura 21 - CIE do Silício Poroso tipo p <100> 0,017 Ω cm produzido por exposição a vapores químicos....	46
Figura 22 – Silício Poroso sob iluminação UV a) amostras SP antes da deposição de FTO e b) amostra com FTO depositado sobre o SP, sobre o suporte de acrílico.....	47
Figura 23 - Superfície do SP amostra 0,017 Ω cm, orientação <100> tipo p, produzida por exposição a vapores químicos, em a) aumento de 100 vezes e b) aumento de 150 vezes.	48
Figura 24 - Superfície do FTO (400 nm) /SP amostra 0,017 Ω cm, orientação <100> tipo p. a) aumento de 75 vezes, b) aumento de 160 vezes.....	49
Figura 25 – a) Superfície do SP, orientação 2,45-2,55 Ω cm <100> tipo p, produzida por eletroquímica, aumento de 3500 vezes e b) FTO / SP aumento de 3500 vezes.	50
Figura 26 – Imagens de AFM da superfície do SP amostra 0,017 Ω cm, orientação <100> tipo p, produzida por exposição a vapores químicos.	52
Figura 27 – Imagem de AFM da superfície do SP amostra 0,017 Ω cm, orientação <100> tipo p, produzida por exposição a vapores químicos.	52
Figura 28 - Imagens de AFM da superfície do FTO depositado sobre SP amostra 0,017 Ω cm, orientação <100> tipo p, produzida por exposição a vapores químicos.	53
Figura 29 – Representação 3D a) Silício Poroso e b) FTO depositado sobre SP.....	53
Figura 30 – Morfologia do FTO/SP por AFM. a) antes do teste de eletroluminescência, b) após testes eletroluminescência.	54
Figura 31 – Seção transversal FTO/SP/Si (8,5-11,5 Ω cm)/Al (a) por microscopia ótica e (b) por AFM.	55
Figura 32 – Seção transversal FTO/SP (aumento 2.500 vezes).	56
Figura 33 – Seção transversal FTO/SP (aumento 15.000 vezes).	56
Figura 34 – Composição química ao longo do perfil em linha da interface FTO/SP (produzido por exposição a vapores químicos).	57
Figura 35 - Composição química ao longo do perfil em linha da interface FTO/SP (produzido por eletroquímica).	58
Figura 36– Curva IxV dispositivo FTO/SP/Si (8,5-11,5 Ω cm) tipo-p/Al.....	59
Figura 37 – Curva IxV dispositivo FTO/SP/Si (0,85-1,15 Ω cm) tipo-p/Al.....	60
Figura 38 – a) Comportamento corrente versus tensão escala logarítmica região $V \rightarrow 0$, b) Comportamento corrente versus tensão escala semi-logarítmica região $V \rightarrow 0$	61

Figura 39 – Modelamento teórico para a curva IxV do FTO/SP/Si tipo-p/Al.	62
Figura 40 –Diagrama de energias para o sistema FTO/SP/Si tipo-p /Al.....	63
Figura 41 - Curva IxV dispositivo FTO/SP/Si (2,55-3,45 Ω cm) tipo-p/Al.....	64
Figura 42 - Modelamento teórico para a curva IxV do FTO/SP/Si (2,55-3,45 Ω cm) tipo-p/Al.	65
Figura 43 - Diagrama de energias para o sistema	66
Figura 44 - Curva IxV dispositivo PEDOT/SP/Si (2,55-3,45 Ω cm) tipo-p/Al.	67
Figura 45 - Diagrama de energias para o sistema PEDOT/SP/Si (2,55-3,55 Ω cm) tipo-p /Al.	68
Figura 46 – a) Comportamento IxV escala linear - valores absolutos , amostra (FTO/SP/ Si (0,85-11,5 Ω cm) tipo p/Al) produzida por exposição a vapores químicos, dados obtidos durante o aumento da temperatura e b) Comportamento IxV em escala semi-logarítmica, mesma amostra.	69
Figura 47 - a) Comportamento IxV escala linear - valores absolutos , amostra (FTO/SP/ Si (2,55-3,45 Ω cm) tipo p/Al) produzida por eletroquímica (solução HF 50 % 100 mA por 6 min), dados obtidos durante o aumento da temperatura, b) Comportamento IxV em escala logarítmica, mesma amostra.	71
Figura 48 - Espectro de emissão eletroluminescente do dispositivo.....	72
Figura 49 – Eletroluminescência versus tensão aplicada FTO/SP/Si tipo-p/Al.....	73
Figura 50 – Eletroluminescência versus densidade de corrente.....	73
Figura 51 - Eletroluminescência versus densidade de corrente FTO/SP/Si.....	74
Figura 52 – Estabilidade da eletroluminescência em função do tempo.	76

Agradecimentos:

- ❖ **Aos meus pais pelo apoio incondicional;**
- ❖ **À Larissa e ao Leandro pelos sorrisos;**
- ❖ **À Sra Oliana, Sr Waldir, Felipe e Fernando Adami pelo incentivo;**
- ❖ **À minha orientadora Prof^a Dr^a Lucimara S. Roman pela orientação e desenvolvimento do trabalho e pela oportunidade de trabalhar em um ambiente onde temos a liberdade de testar todas as nossas idéias;**
- ❖ **Especial agradecimento aos professores Dr^o Eronides F. da Silva e Dr^o Elder E.A. Vasconcelos – Departamento de Física – UFPE - pela disponibilização das amostras de SP, dos laboratórios e da sala limpa e aos alunos José Borba e Jorge pelo auxílio no uso dos equipamentos;**
- ❖ **Professor Dr^o Antonio F. da Silva - Departamento de Física – UFBA pelas idéias e discussões;**
- ❖ **À REMAN – pelo apoio financeiro e pelo prêmio do “BINGO”....**
- ❖ **Dr^o Rogério Valaski / Flexitec pela deposição do FTO;**
- ❖ **LABNANO – imagens microscopia ótica e testes no nanoindentador;**
- ❖ **Pessoas do DINE;**
- ❖ **Professora Dr^a Regina M.Q. de Melo - Departamento de Química da UFPR – testes de passivação e uso do espectrofluorímetro;**
- ❖ **Centro de Microscopia Eletrônica – Imagens de MEV e análise por EDS;**
- ❖ **Ao Prof^o Dr^o Wido H. Schreiner pela disponibilização da evaporadora;**
- ❖ **À Adriana pelo apoio na obtenção das imagens no AFM;**
- ❖ **À Tânia, secretária da Pós-graduação, por resolver as questões burocráticas;**
- ❖ **Ao Douglas da oficina pela montagem do “dedo frio”;**
- ❖ **Ao André pelas cópias dos livros sobre Silício Poroso;**
- ❖ **À CAPES pela bolsa de mestrado;**
- ❖ **E a todos que indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.**

Resumo

O interesse na fabricação de dispositivos emissores de luz (LED) utilizando silício poroso (SP) como camada ativa acarretou no aumento das pesquisas com este material. Dependendo dos parâmetros de produção, o SP apresenta fotoluminescência e eletroluminescência na região vermelho-laranja do espectro. Aqui apresentamos o desenvolvimento de um LED de silício poroso utilizando o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) como o eletrodo transparente. Na produção do SP foram utilizados substratos de Si monocristalino tipo p, com resistividades variando de 0,0017 a 11,5 Ωcm fornecidos pela UFPE, laboratório de semicondutores. As amostras de SP foram fornecidas pelo Prof.º Dr.º Eronides Ferreira da S. Jr do departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Por comparação foram utilizadas duas técnicas de produção da camada porosa, pela técnica tradicional de eletroquímica e pela técnica conhecida por exposição a vapores químicos. O primeiro eletrodo de Alumínio foi depositado em vácuo sobre o Si formando um contato ôhmico. O segundo eletrodo, o filme transparente de FTO foi depositado sobre a camada porosa pela técnica spray pirólise na temperatura de 400 °C. Análises morfológicas do SP e FTO foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por microscopia de força atômica (MFA) e por microscopia ótica. O SP, produzido por exposição a vapores químicos, apresenta poros da ordem de alguns nanômetros até 50 μm , em uma formação tipo interconectado. Analisando o esqueleto do SP também são encontrados os nanoporos e nanocristais isolados. As amostras produzidas por eletroquímica apresentaram apenas nanoporos. O filme de FTO sobre o SP apresentou-se estável e aderente, com morfologia homogênea. Nossos resultados indicam que o processo de deposição do FTO acarreta numa redução da luminescência do SP, devido ao processo de spray pirólise exigir o aquecimento do substrato a 400 °C. Nesta faixa de temperatura o SP apresentou perda da fotoluminescência com tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. Mesmo com esta perda da intensidade de fotoluminescência do SP, o dispositivo apresenta a propriedade eletroluminescente, iniciando a emissão de luz a partir de 1,8 V de tensão aplicada, nos dispositivos obtidos de amostras produzidas por exposição a vapores químicos e a partir de 1,5 V para os dispositivos obtidos de amostras produzidas por eletroquímica. Dos modelos teóricos para transporte de corrente foi possível encontrar regiões com contribuição termiônica para baixas tensões (~ 0.3 V) e regiões das curvas que apresentaram uma dependência com a lei de potência $J \propto V^m$, com m variando entre 2.1 e 3 para valores maiores de tensão, este comportamento corresponde a corrente limitada por armadilhas. O valor médio obtido para a altura de barreira na junção FTO/SP, na aproximação $V \rightarrow 0$, é de 0,7 eV para o dispositivo obtido da técnica de exposição a vapores químicos e 0,8 eV para o caso em que a técnica de produção foi a eletroquímica. O dispositivo apresenta estabilidade de emissão de luz acima de 20 horas, não apresentando tendência à degradação.

Abstract

The interest in the manufacture light emitting diodes (LED) using porous silicon (SP) as active layer, has led to an increase in the research on this material. Depending on the production parameters, the SP presents photoluminescence and electroluminescence in the region red-orange of the spectrum. In this work we present the development of a SP-LED using fluorine doped tin oxide (FTO) as the transparent electrode. The SP layer was produced onto p type monocrystalline silicon with the resistivity varying from 0,0017 to 11,5 Ωcm . The samples were supplied by Professor Eronides F. da Silva Jr from the Physics Department of the University Federal of Pernambuco. For comparison purposes two techniques were used for the production of the porous layer, the traditional technique of electrochemical etching and the technique known by exposition to chemical vapors. The first electrode, Aluminum, was vacuum deposited onto the Si substrate making an ohmic contact. The second electrode, the transparent FTO film, was deposited onto the porous layer using the spray pyrolysis technique at the temperature of 400 °C. The morphology analysis of the PS and FTO was done using scanning electronic microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and optical microscopy. The PS, produced for exposition to chemical vapors, presents pores of the order of 50 nm, in a interconnected type formation. Analyzing the skeleton of the SP also the nanoporos are found nanocrystals isolated. The samples produced for electrochemical had only presented nanoporos. The film of FTO on both techniques SP was presented steady and adherent, with homogeneous morphology. Our results indicate that the process of deposition of the FTO causes a reduction of the luminescence of the SP, that comes from the process of spray pyrolysis to demand the heating of the substrate at 400°C. In this range of temperature the SP presented loss of the photoluminescence with thermal treatments in different atmospheres. Eventhought the photoluminescence decreases, the device presents the electroluminescence, initiating the emission of light from about 1,8 V of applied tension for devices of porous silicon obtained from vapour chemical exposition process and 1,5 V for devices obtained from electrochemical process. The characteristics curves (current versus voltage - $I \times V$) presented steady and constant behavior. From the transport theoretical models it was possible to find regions with the thermionic contribution for lower values bias (~ 0.3 V) and regions of the curves that present an potency law $J \propto V^m$ dependence with m varying between 2.1 e 3 for greater bias, this behavior correspond to trapped-limited current. The obtained average value for height of barrier at junction FTO/SP, in the region that $V \rightarrow 0$, is approximately 0,7 eV for device obtained from expositions vapour chemical and 0,8 eV for samples obtained from electrochemical process. The device has light emission stability greater than 20 hours, not presenting degradation trend.

Apresentação

Temos vivenciado quase que cotidianamente o desenvolvimento de novas tecnologias. Desde os primórdios de nossa civilização o ser humano sempre buscou aprimorar-se. Essa característica manteve-se presente, hoje mais voltada para a busca de uma melhor qualidade de vida, otimizando o aproveitamento de recursos naturais e domínio de novas tecnologias. Este último item tem sido visto como ponto chave por governantes de alguns países uma vez que desenvolvimento tecnológico é muitas vezes sinônimo de desenvolvimento financeiro e conseqüente situação auto-sustentável.

O setor da indústria microeletrônica, por exemplo, com os dispositivos para displays e comunicação, tem apresentado considerável crescimento em sua produção, devido ao aumento do consumo. Além disso, apresenta a característica de que o que é novo e eficiente hoje, amanhã já estará defasado e precisando ser substituído por algo com baixo custo e “menor”. Desde o século passado tem havido uma progressiva diminuição da dimensionalidade dos sistemas semicondutores, novos dispositivos baseados nas propriedades de poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos têm surgido, por exemplo, em memórias eletrônicas e transistores [1].

O Silício Poroso é um material muito pesquisado devido às suas propriedades luminescentes e eletroluminescentes na região visível do espectro, em temperatura ambiente, característica necessária para aplicações em LEDs. Estudos têm mostrado que a banda luminescente vermelha / laranja é devido à recombinação radiativa dos portadores de carga nas nanoestruturas cristalinas.[2,3]

Neste sentido este trabalho investiga as propriedades do Silício Poroso (SP) aplicado como camada ativa em dispositivos emissores de luz (LEDs), numa estrutura tipo sanduíche. No processo de fabricação deste dispositivo usamos como eletrodo transparente o óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Para aplicação em LEDs é necessário que o eletrodo tenha uma transmitância aceitável, que não absorva a luz emitida pelo dispositivo, por isso escolhemos o FTO que apresenta uma transmitância superior a 80 % na região do visível e que possui baixa resistividade elétrica, cerca de 10-15 Ohm/ com espessura de aproximadamente 400 nm. [4]

Os primeiros trabalhos em dispositivos com base em SP reportam eficiência quântica externa (EQE) abaixo do mínimo necessário para aplicações práticas. Por exemplo, em displays exige-se 1% e em interconexão ótica 10% [5]. O primeiro trabalho usando eletrodo de ouro semitransparente sobre o SP reportou EQE da ordem de 10^{-5} %.[6]

A baixa EQE é explicada pelo fluxo de portadores de carga em regiões onde não ocorre o efeito de confinamento quântico na microestrutura do silício poroso, sendo assim, os portadores nesta condição não têm contribuição para a eletroluminescência. Também há a contribuição da alta resistência em série presente nos dispositivos, fazendo com que a corrente que passa pelo material seja pequena, necessitando da aplicação de potenciais altos para obter a eletroluminescência, diminuindo assim a eficiência de funcionamento.[2]

Outros trabalhos encontrados na literatura, contendo o SP como camada ativa, foram desenvolvidos tendo como eletrodo transparente o óxido de estanho, óxido de estanho índio, filmes finos de alumínio ou polianilina. Em geral os dispositivos apresentaram baixa eficiência e pouca estabilidade. Neste trabalho buscaremos comparar os resultados óticos e elétricos obtidos nos diferentes eletrodos já utilizados com o FTO em amostras de silício poroso obtidos pela técnica eletroquímica e exposição a vapores químicos.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 1 são apresentadas as principais características do SP, a descrição da propriedade fotoluminescente, as bandas presentes no SP, o modelo de confinamento quântico adotado para explicar as propriedades óticas deste material, algumas propriedades do eletrodo transparente FTO, a influência das interfaces e modelos teóricos utilizados para descrever o transporte elétrico no dispositivo. Posteriormente, no capítulo 2, são descritos os procedimentos experimentais e uma breve descrição das técnicas e equipamentos utilizados na montagem e caracterização do dispositivo. No capítulo 3 são apresentados os resultados e discussões e finalmente no capítulo 4 são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

O Silício Poroso (SP) começou a ser caracterizado por U. Uhlir em 1956 [7]. Inicialmente era considerado como um sub produto dos experimentos de eletropolimento do Silício (Si) em soluções de ácido fluorídrico (HF), sem utilidade para aplicações tecnológicas. Somente a partir de 1990, com a descoberta de L.T. Canham [8] da propriedade fotoluminescente do SP na região vermelha-laranja do espectro em temperatura ambiente, surgiu grande interesse no estudo e aplicação deste material em diferentes tipos de dispositivos, por exemplo em emissores de luz [9,10,11], sensores químicos [12,13], fotodetetores [14], revestimento anti-reflexão em células solares [15,16], entre outras aplicações [17]. Na figura (1) temos a fotografia do substrato de Si após o tratamento químico que deixa a superfície porosa.

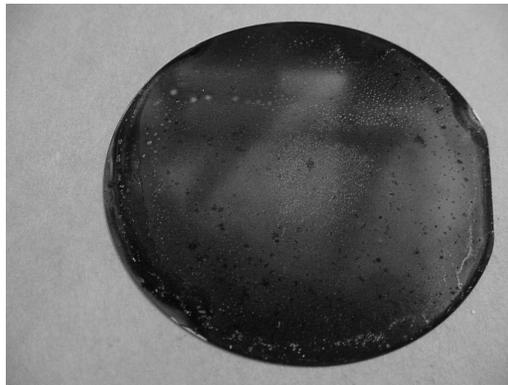


Figura 1 – Imagem do substrato Si <100> tipo-p 0,017 Ω cm após o ataque por vapores químicos, face porosa.

O Silício possui um gap de energia indireto de aproximadamente 1,1 eV [8], sendo assim emite luz fora da região do visível (infra vermelho) e com baixa eficiência quântica interna (EQI)*. Na literatura encontramos recentes progressos em dispositivos emissores de luz baseados em Silício tais como diodos junção pn com implantação de Boro [18]. Pelos resultados apresentados o Boro contribui para o aumento da intensidade da eletroluminescência do material e verifica-se uma forte dependência dos diferentes picos de eletroluminescência com a temperatura.

* Ou do Inglês “Internal Quantum Efficiency” - IQE

As teorias adotadas para descrever a propriedade fotoluminescente do Silício Poroso na região visível consideram as possibilidades da presença de complexos SiH_2 e SiH que possuem fotoluminescência na região visível [19]. Outra teoria considera que a fotoluminescência tem correlação com a incorporação de hidrogênio ou oxigênio no Silício amorfo (a-Si) [20]. O modelo que descreve mais adequadamente o comportamento fotoluminescente no SP considera a ocorrência de efeitos de confinamento quântico. De acordo com estes efeitos a baixa dimensionalidade dos cristais presentes no SP leva a um aprisionamento dos portadores nestes nanocristais, uma descrição mais detalhada será feita a seguir. Na Figura (2) são mostrados os diferentes tipos de poros que podem estar presentes no substrato de SP, sendo que a morfologia resultante tem dependência com o tipo de substrato e a técnica de produção utilizada. A figura (2b) mostra uma formação porosa tipo conectada e a figura (2d) apresenta uma formação não conectada.

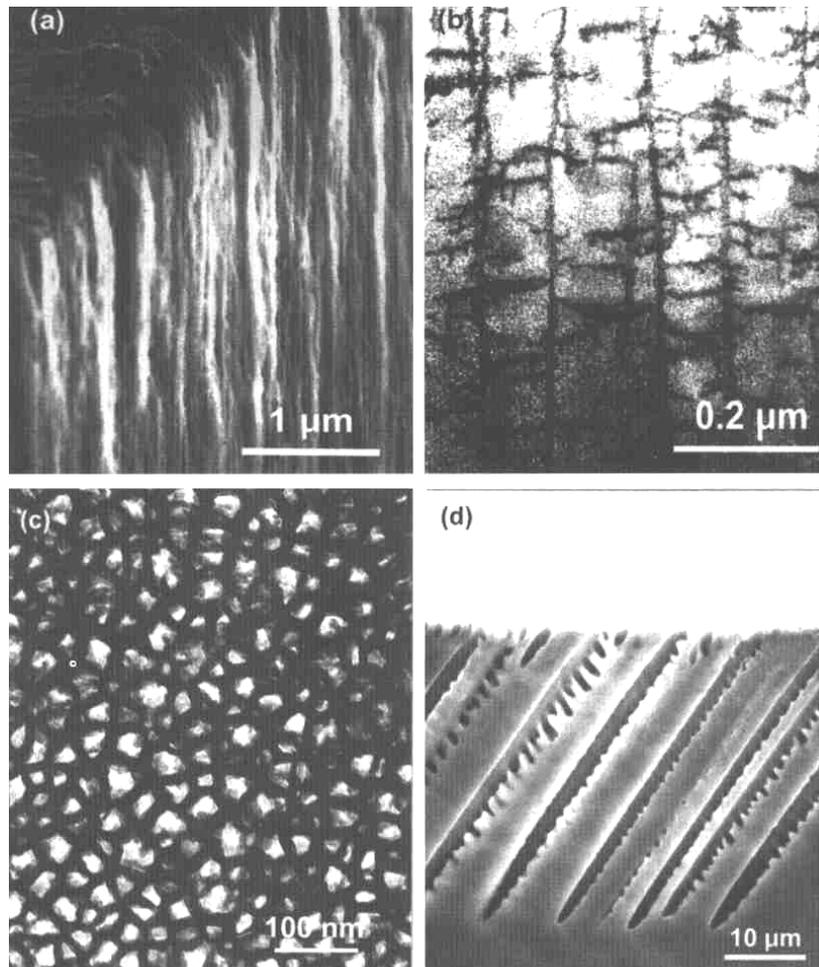


Figura 2– Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos diferentes tipos de poros presentes no substrato de Silício. Imagem V. Parkhutik, departamento de Ciência dos Materiais, Universidade de Valência. [21]

Devido à distribuição de micro ou nanoporos no substrato há a ocorrência de nanocristais de Si isolados na região superficial do substrato, como é mostrado na Figura (3) onde é apresentada uma imagem de microscopia de força atômica dos nanocristais de SP. É esperado que estes nanocristais cheguem a ter dimensões de até alguns poucos nanômetros (~2-5 nm).

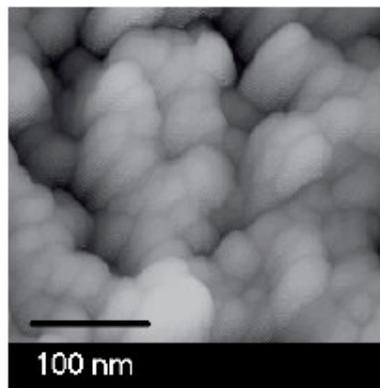


Figura 3 – Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) dos nanocristais encontrados na estrutura do Silício Poroso. [22]

Estudos quantitativos da morfologia do SP são notoriamente difíceis de se obter [23]. O estudo do comportamento e controle da morfologia também crucial para que a aplicação do SP em dispositivos seja mais eficaz. A fotoluminescência decorrente da presença dos poros e tem dependência do tamanho destes nanocristais isolados no SP.

1.1 - As bandas no SP:

O SP apresenta fotoluminescência desde o infravermelho (IR) próximo (0,8 eV) até aproximadamente na região do ultravioleta. Isso ocorre devido à presença de diferentes bandas de energia no material; pode-se caracterizar a fotoluminescência no SP em três bandas principais:

- Banda azul: centrada em 2,3 –2,6 eV (banda F)
- Banda visível: centrada entre 1,4 –2,2 eV (banda S)
- Banda IR: tipicamente centrada em 0,8 eV (banda IR)

1.1.1 - Banda S (laranja-vermelho):

Como a banda S é sensível a estímulos elétricos, é a que apresenta maior relevância tecnológica. Esta banda chega próximo ao valor do “gap” do substrato de Si que é 1,1 eV, com a diferença que tem maior abrangência na região do visível. A larga abrangência da banda S é devido à heterogeneidade estrutural do material, com a posição e intensidade espectral tendo dependência da porosidade. Alguns trabalhos sugerem que a eficiência quântica da banda S não é sempre proporcional à área interna, mas que há uma porosidade limiar para a qual o material alcança um valor máximo [24].

1.1.2 - Banda F (azul):

A chamada banda F é atribuída aos decaimentos, decorrente de recombinações dos portadores, que ocorrem em intervalos de tempo da ordem de nanosegundos. Esta banda é observada somente no SP oxidado, e sua origem está correlacionada com a contaminação por impurezas ou à presença de defeitos no óxido de silício (SiO₂) superficial [25].

1.1.3 - Banda IR (infra-vermelho):

Em temperatura ambiente a fotoluminescência desta banda é muito fraca, apresentando aumento de intensidade em baixas temperaturas. A posição espectral também tem dependência com a porosidade.[1]

Na tabela (1) são apresentadas as bandas presentes no SP correlacionadas com as propriedades de fotoluminescência e eletroluminescência de acordo com diversos trabalhos encontrados na literatura.

Região espectral	Pico da emissão	Banda	PL	EL
UV	~ 350 nm	Banda UV	apresenta	apresenta [18]
Azul-verde	~470 nm	Banda F	apresenta	apresenta
Azul-vermelho	400 – 800 nm	Banda S	apresenta	apresenta
IR próximo	1100 – 1500 nm	Banda IR	apresenta	Não apresenta

Tabela 1 – Regiões de luminescência e eletroluminescência do SP. [8]

1.2 - O modelo de Confinamento Quântico para a banda S:

O modelo de confinamento quântico para a banda S para o SP foi proposto simultaneamente com a publicação do trabalho que divulgou a PL em temperatura ambiente. A PL é atribuída como resultado do confinamento quântico em nanocristais do silício na camada porosa. Há um aumento do “gap” do material com a diminuição do tamanho das nanopartículas [26]. O que isso explica a dependência da posição espectral com a porosidade, pois com o aumento da porosidade há uma diminuição no tamanho das partículas. Nos semicondutores o confinamento quântico resulta do confinamento geométrico de elétrons e buracos independentemente como onda-partícula ou de um par elétron-buraco ligado por atração de Coulomb, chamado de éxciton. Quando um par elétron-buraco é confinado em um nanocristal que possui uma ou mais dimensões da ordem do comprimento de ligação do éxciton, dado em unidades de raio de Bohr efetivo, o gap efetivo deste semiconductor aumenta. Quanto menor for o nanocristal, maior será o gap efetivo, e maior será a energia da emissão óptica resultante da recombinação elétron-buraco [27]. O gap é definido como a diferença entre a energia do menor estado desocupado, o orbital molecular (LUMO*), equivalente à banda de condução, e o maior estado molecular ocupado (HOMO**), equivalente à banda de valência. Alguns comprimentos de ligação típicos para os éxcitons em semicondutores são 2,2 nm (ZnS) a 7,5 nm (CdTe) nos semicondutores II-VI, e de 11 nm (InP) a 60 nm (InSb) nos semicondutores III-V. Sendo assim a correlação entre o confinamento quântico e a dependência do tamanho do nanocristal é conhecida, mas e com relação à forma destes nanocristais?

No caso do SP é feita uma aproximação para cristalitos esféricos, devido à forma dos nanocristais. A estrutura eletrônica pode ser calculada usando diferentes técnicas: por aproximação de massa efetiva (AME) , empírica “tight binding” (ETB) [28,29], pseudopotencial empírico (PSE) [29] e a aproximação por densidade local “ab initio” (ADL) [30]. Por AME o nanocristal do SP é aproximado para um poço de potencial esférico finito. Todos os outros métodos requerem a especificação da estrutura atômica deste conjunto esférico de átomos de Si com as ligações superficiais saturadas por átomos de hidrogênio.

* LUMO – do inglês “lowest unoccupied molecular orbital”

** HOMO – do inglês “highest occupied molecular orbital”

A Figura (4) mostra os resultados para a energia do gap versus tamanho dos nanocristais. Analisando este gráfico verificamos que o resultados por ETB, PSE e ADL e verificamos que estão de acordo entre si:

- i) Resultam em estruturas de banda similares até vários elétron-volts;
- ii) Consideram adequadamente as condições limites devido às interfaces superficiais.

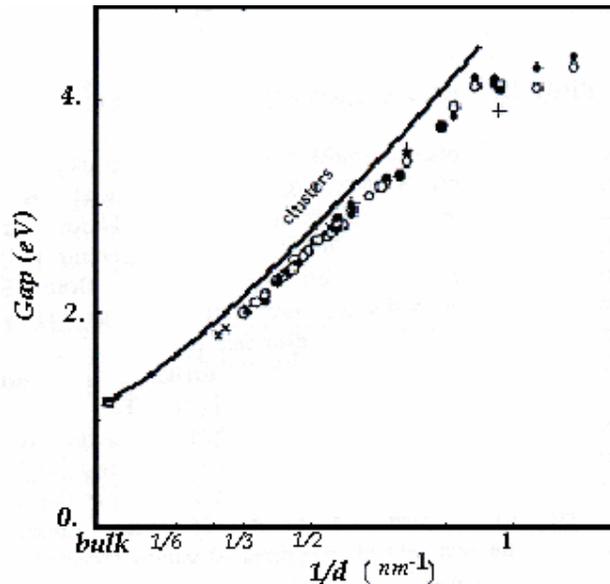


Figura 4 – Energia do gap versus parâmetro de confinamento $1/d$ para clusters envolvidos em hidrogênio: ETB [28] (-), SPE [29] (x), ADL [30] (o, •, +). [1]

Para ilustrar os conceitos físicos envolvidos no confinamento de éxcitons vamos considerar uma ligação covalente isolada, que é caracterizada por um estado ligante preenchido σ e por um estado anti-ligante vazio σ^* . A origem da ligação é o ganho na energia resultante de ter dois elétrons no menor estado ligante [Figura (5a)]. A absorção ótica muda o sistema para a configuração da Figura (5b), sem ligação. Neste caso há uma força repulsiva entre os átomos podendo levar a dissociação da molécula. Se, por outro lado, a molécula está embebida em um meio elástico então ela pode não sofrer esta dissociação, mas terá um aumento de volume com maior distanciamento entre os átomos constituintes e uma menor separação entre os estados σ e σ^* , como é mostrado na Figura (5c).

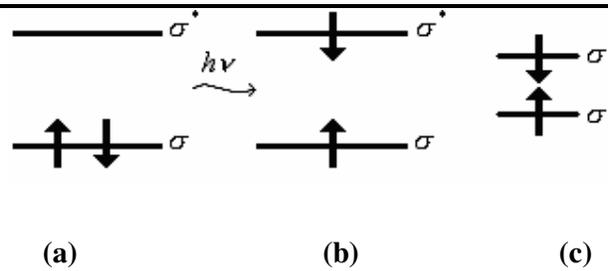


Figura 5 – Estados ligante e antiligante: (a) estado normal, (b) estado excitado sob iluminação UV e (c) o estado relaxado.

A energia da luminescência resultante é menor que a energia absorvida, correspondendo à variação de Stokes da ordem da energia de ligação para este material, ou seja, menor que 1 eV. A aplicabilidade deste modelo no nanocristal de Si depende essencialmente da possibilidade da localização do éxciton em uma determinada ligação covalente, ou seja, confinar um par elétron-buraco. Por representação mostramos um diagrama de energias na Figura (6), onde a coordenada x representa o aumento do comprimento da ligação covalente.

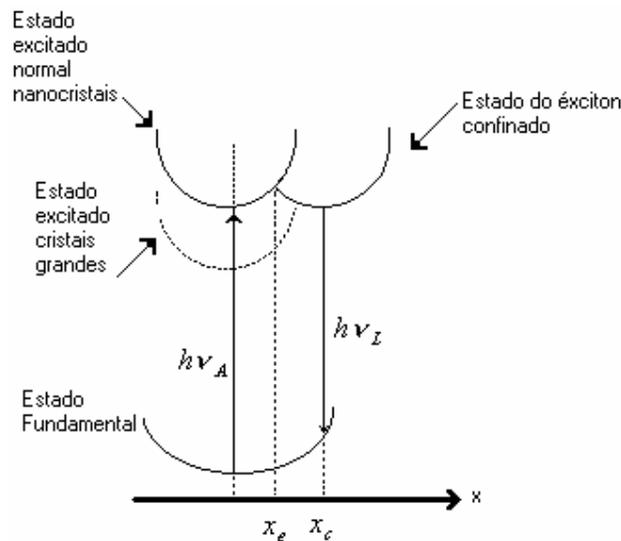


Figura 6 – Diagrama mostrando as energias do nível fundamental, estado excitado normal dos nanocristais, estado excitado do éxciton confinado e o que seria o estado excitado (- - -) para cristais com tamanhos maiores versus comprimento de estiramento da ligação covalente.

Para x pequeno o estado fundamental e o primeiro estado excitado estão delocalizados pelo cristalito mostrando um comportamento parabólico. No entanto, para

$x \rangle x_c$ o sistema localiza o para elétron-buraco em uma determinada ligação covalente, levando a um aumento no comprimento da ligação x_e e menor energia de luminescência.

1.3 - Dinâmica de Recombinação

A análise do tempo de decaimento [1] dos ~excitons na região da banda visível fornece informações importantes, estes decaimentos são bem descritos pela função dada pela equação (1):

$$I_{PL} = I_0 e^{\left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\beta}}, \quad (1)$$

onde I_{PL} é a intensidade da luminescência, τ é o tempo de vida da luminescência e β um coeficiente de dispersão. Estas formas de decaimento são típicas de sistemas desordenados, sendo resultante do movimento difuso dos portadores excitados. O tempo de vida [1] da luminescência é dado pela equação (2):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4}{3} \frac{\alpha \omega n}{m_e^2 c^2} \langle i | p | f \rangle^2, \quad (2)$$

onde, n é o índice de refração efetivo do nanocristal de Si, ω é a frequência angular do fóton, $\alpha = e^2/\eta c$ e o elemento de matriz $\langle i | p | f \rangle$ representa as funções de onda puramente eletrônicas, não considerando a contribuição das vibrações atômicas. O valor de τ obtido da equação (2) inclui as flutuações no HOMO e LUMO, níveis de energia já identificados anteriormente, devido às pequenas variações nos tamanhos dos pontos quânticos. Para contornar estes problema são feitas médias, por exemplo, entre os quatro estados ocupados mais altos (i) e os quatro menores estados desocupados (f).

Pela técnica “luminescência resolvida no tempo” considera-se que os éxcitons, antes do processo de recombinação, movem-se pelo esqueleto de nanocristais, este processo é limitado pela tendência local de recombinação e pelo comprimento de difusão do éxciton. O comprimento de difusão do éxciton é determinado por armadilhas devido à dispersão da energia no nanocristal e pela probabilidade do éxciton tunelar entre os nanocristais. Desta forma, os nanocristais com baixa probabilidade de tunelamento e energia, atuam como armadilhas temporárias limitando a difusão. A temperatura também tem grande influência sobre a difusão, isso se deve ao fato de que em baixas temperaturas as

armadilhas temporárias passam a ter maior influência, devido à tendência de ocupação e levam a um aumento linear de β com a temperatura, por outro lado, em altas temperaturas as armadilhas temporárias estão termicamente vazias e o arranjo geométrico limita a difusão, nesta situação a difusão é puramente por mecanismos de tunelamento.

As variações na porosidade também influenciam na dinâmica de recombinação, quanto mais os nanocristais são isolados, mais os parâmetros τ e β tornam-se independentes da porosidade e dependem somente da energia de um único nanocristal. Quando os nanocristais são interconectados, por exemplo, em amostras com baixa porosidade, a contribuição para a difusão aumenta e os parâmetros τ e β apresentam dependência com a porosidade.

1.4 - Degradação da Fotoluminescência:

O SP é um material frágil e reativo, mesmo durante as análises as alterações químicas são fatores críticos. Métodos de caracterização que exigem excitação elétrica ou ótica, tais como microscopia eletrônica e espectroscopia fotoluminescente (PL), em geral contribuem para a degradação da propriedade luminescente. A relação de técnicas e o tipo de degradação associada são listados na Tabela (2):

<i>Excitação</i>	<i>Técnica associada</i>	<i>Degradação Observada</i>
Fótons azul-UV	PL em ar	Foto-oxidação
	Micro-Raman	Recozimento térmico
Raios-x	XPS	Adsorção-H
	XEOL	Amorfização
Feixe de elétrons	Auger	Incorporação de hidrocarbonetos
	CL, TEM	Sinterização e formação de SiC
Feixe de íons	TEM	Amorfização
	Análise por feixe de íons	Adsorção de C e O

Tabela 2 – Principais técnicas de caracterização e tipo de degradação associadas. [8]

1.5 - Degradação da eletroluminescência:

Várias técnicas de tratamentos superficiais têm sido aplicadas buscando melhorar a eficiência de funcionamento dos dispositivos emissores de luz com base em Silício Poroso. Alguns trabalhos divulgam valores para eficiência de conversão de potência a 0,37 % e eficiência quântica externa com valores maiores que 1% [31, 32] utilizando como o eletrodo transparente óxido de índio estanho (ITO)* depositado por “sputtering”. No entanto, estes dispositivos apresentam pouca estabilidade da propriedade eletroluminescente, no máximo 2 h, comportamento este atribuído à progressiva oxidação do SP durante a operação. O óxido aumenta a resistividade do SP e reduz a densidade de corrente [33]. O resultado de 2 h horas de estabilidade foi obtido após um tratamento superficial do SP com uma solução orgânica, com o objetivo de alterar a composição química das ligações superficiais da camada porosa [34], de forma a eliminar ligações pendentes nos cristais de Si, evitando assim uma posterior oxidação do material.

1.6 - Principais características do Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO):

O Óxido de Estanho (TO ou SnO_2) [35] apresenta uma estrutura tetraédrica, representada na Figura 7), onde cada átomo de estanho (cátion) está no centro de seis átomos de oxigênio (ânions) localizados em posições equivalentes aos cantos de um octaedro regular, e cada átomo de oxigênio é circundado por três átomos de estanho posicionados nos cantos de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede são $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ e $c = 3.185 \text{ \AA}$. No caso do FTO os átomos de flúor estão dispersos na matriz de SnO_2 . A troca de íons O^{2-} por F^- altera a distribuição eletrônica das camadas de valência e de condução, aumentando a capacidade condutora do material. No caso dos dopantes, admitindo que uma fração x de sítios Sn^{4+} seja substituída por F^- , x mols de elétrons poderiam ser doados à banda de condução. Para efeito ilustrativo, pode-se considerar que o óxido resultante teria a composição $\text{Sn}_{(1-x)}\text{F}_x\text{O}_2$. Existe ainda a possibilidade de que os dopantes se incorporem na estrutura do cristal intersticialmente [36]. O flúor é um dos dopantes mais usados para aumentar a condutividade do SnO_2 . O principal motivo é que a introdução desta espécie não altera significativamente a estrutura cristalina do SnO_2 devido à razoável similaridade entre os raios iônicos do ânion F^- (1,33 Å) e do O^{2-} (1,36 Å) [37].

* do Inglês “Indium Tin Oxide film”

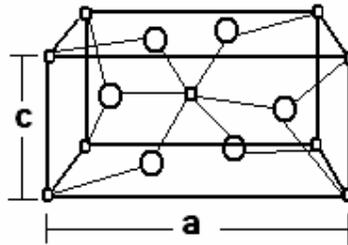


Figura 7 – Estrutura do Óxido de Estanho (SnO_2), círculos maiores representam os átomos de oxigênio, os menores representam o estanho.

Dependendo da estequiometria o SnO_2 pode ser isolante ou condutor. O SnO_2 apresenta um gap de energia indireto de aproximadamente 4 eV. A condução elétrica no SnO_2 resulta da existência de defeitos no cristal, que podem atuar como doadores ou aceitadores. Normalmente ele apresenta deficiência de ânions, devido à formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do material. Estas vacâncias são responsáveis por disponibilizar elétrons para o processo de condução, ou mesmo átomos de estanho intersticiais ou impurezas intencionalmente adicionadas, por exemplo, flúor, podem contribuir para melhorar o processo de condução.

Além disso, o FTO é um material policristalino, os limites de grãos podem contribuir para os mecanismos de espalhamento no transporte de portadores. Em filmes policristalinos o mecanismo de condução é dominado predominantemente pela contribuição intergrãos e com menor influência pelo caráter intragrão. Geralmente estes limites contêm altas densidades de estados interfaciais que funcionam como armadilhas aos portadores. Estas interfaces então funcionam como regiões de carga espacial nos limites de grãos e atuam como barreira de potencial ao transporte de carga.[35, 38]

1.7 - Interfaces:

Quando um condutor é colocado em contato direto com um semiconductor [39], ocorre uma transferência de cargas de um lado para o outro de modo a igualar os dois potenciais eletroquímicos ou os níveis de Fermi quando $T = 0 \text{ K}$, semelhante ao que acontece em uma junção p-n. O sentido de movimento das cargas depende dos valores relativos das funções trabalho. Essa transferência cria camadas de cargas nos dois lados da

junção resultando em uma barreira de potencial, chamada de barreira Schottky, em homenagem ao físico W. Schottky que estudou contatos metal-semicondutor em 1930. [40,41]

A Figura (8) esquematiza o comportamento desta barreira para a junção condutor-semicondutor tipo n, em (8a) e condutor-semicondutor tipo p, em (8b):

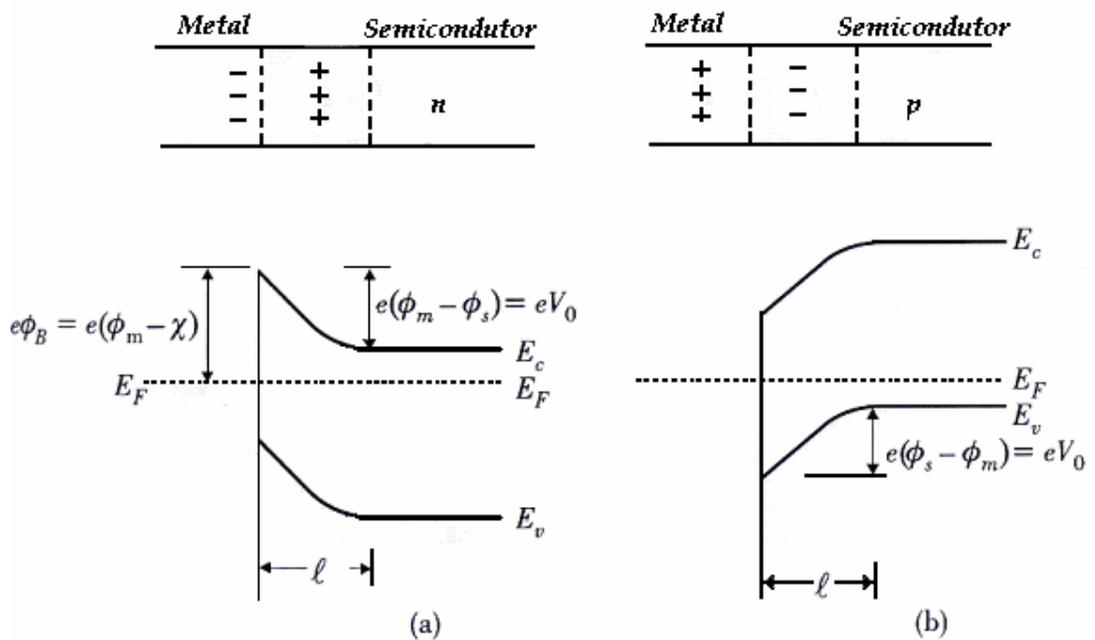


Figura 8 – Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio. (a) Semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$; (b) Semicondutor tipo p com $\phi_s > \phi_m$.

Onde:

E_c = nível correspondente à banda de condução;

E_v = nível correspondente à banda de valência;

ℓ = corresponde ao tamanho da camada de depleção;

ϕ_s, ϕ_m = função trabalho do semicondutor e do condutor;

χ = afinidade eletrônica do material

No caso da Figura (8a) temos $\phi_s < \phi_m$, sendo $e\phi_m$ a energia necessária para arrancar um elétron (função trabalho) do condutor e $-e\chi$ a energia para introduzir o

elétron no semiconductor (eletroafinidade), a altura de barreira de energia $e\phi_B$ que um elétron deve vencer para passar do condutor para o semiconductor é $e\phi_B = e(\phi_m - \chi)$. Analisando as diferenças entre o pico da barreira e o mínimo da banda de condução, na Figura (8a), temos $V_0 = \phi_m - \phi_s$ que é o potencial de contato que impede a passagem de elétrons do semiconductor para o metal. Este potencial pode ser reduzido ou aumentado pela aplicação de uma tensão externa com polarização direta ou reversa respectivamente. Por esta razão, o contato condutor-semiconductor tem característica corrente (I) - tensão (V) semelhante a de uma junção p-n. No caso da Figura (8b), junção condutor/semiconductor tipo p, onde $\phi_s > \phi_m$, temos $V_0 = \phi_s - \phi_m$.

Considerando assim a questão da interface eletrodo/SP que funciona como uma barreira de potencial (ϕ_B) aos portadores de carga devido à diferença na função trabalho entre estes materiais, das cargas superficiais no eletrodo e estados superficiais no SP. Temos que considerar a influência desta barreira de potencial no funcionamento dispositivo, buscando eletrodos e interfaces que minimizem este tipo de interferência.

1.8 - Mecanismos de geração de portadores:

Cada nanocristal no SP emissor de luz é supostamente circundado por uma grande região energética proibida, comportando-se assim como um ponto quântico. A região energética proibida pode ser decorrente da presença de óxidos, Si amorfo ou simplesmente uma nanoestrutura de Si com dimensões ainda mais reduzidas. Então, a estrutura microscópica do SP na direção de fluxo de corrente pode ser ilustrado pela diagrama da Figura (9), onde os nanocristais estão conectados por uma grande região de gap energético maior [42]:

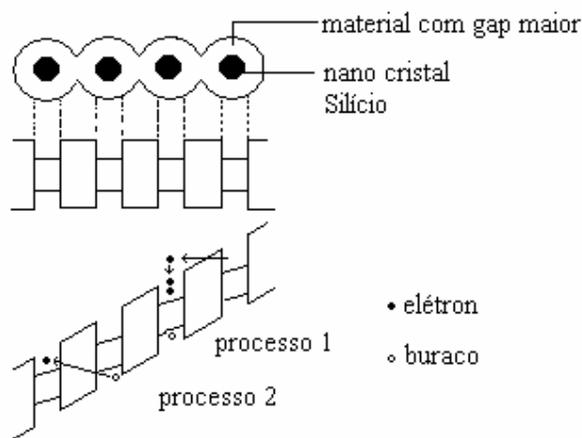


Figura 9 – Mecanismos de geração de portadores no SP.

Quando aplicamos uma diferença de potencial neste conjunto, um intenso campo elétrico é formado na região de “gap” devido menor constante dielétrica e alta resistividade. Então os níveis energéticos das bandas de valência e de condução de um dado nanocristal apresentarão um deslocamento em relação aos níveis dos nanocristais vizinhos. Este deslocamento aumenta com a tensão aplicada e numa tensão suficientemente alta uma situação crítica pode acontecer: a posição energética do topo da banda de valência de uma nanocristal torna-se comparável com o nível correspondente à banda de condução de um nanocristal vizinho.

Nesta situação dois processos podem ocorrer: primeiro considerando que elétrons com alta energia possam ser injetados da banda de condução de um nanocristal na banda de condução de outro, acarretando a produção de um par elétron buraco por um processo de impacto (processo 1); segundo que pares elétron-buraco podem ser criados também por

tunelamento de elétrons da banda de valência de um nanocrystal na banda de condução de outro (processo 2). Com a progressão destes processos há um aumento significativo de portadores na camada SP e conseqüentemente acarreta num aumento na densidade de corrente a uma dada voltagem.

1.9 - Processos de Transporte de Corrente:

A Figura (10) mostra um esquema que representa os quatro principais processos de transporte [43] de portadores de carga em uma junção condutor-semicondutor:

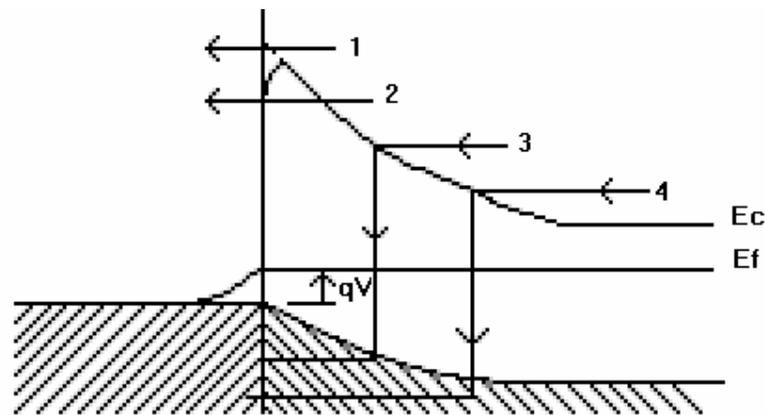


Figura 10 - Processos de transporte em uma junção condutor-semicondutor.

- (1) O transporte de elétrons do semicondutor sobre a barreira de potencial no condutor;
- (2) Tunelamento quântico dos elétrons pela barreira;
- (3) Recombinação na região de carga espacial;
- (4) Injeção de buracos do condutor ao semicondutor.

Vários métodos são utilizados para caracterizar as propriedades elétricas destas interfaces de forma qualitativa e quantitativa. Por exemplo, o caso (1), ou seja, o transporte de elétrons do semicondutor sobre a barreira de potencial no metal é bem descrito pela teoria de emissão termiônica. Para semicondutores altamente dopados o modelamento por corrente de tunelamento descreve adequadamente o comportamento elétrico da junção. A teoria de difusão é aplicada para semicondutores pouco dopados.

1.9.1 - Teoria da Emissão Termiônica:

Por este modelo são considerados os seguintes pontos:

- (1) a altura de barreira ϕ_{Bn} (com campo aplicado) é muito maior que KT , onde K é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura;
- (2) o equilíbrio térmico é estabelecido no plano que determina a emissão;
- (3) a existência de um fluxo de corrente não afeta o equilíbrio, supondo a existência de dois fluxos: um do condutor para o semiconductor, e outro do semiconductor para o condutor, considerando que a forma da barreira não importa, sendo o fator a considerar somente a altura.

A densidade de corrente do semiconductor para o condutor é dada pela concentração de elétrons com energia suficiente para transpor a altura de barreira [43]:

$$J_{s \rightarrow c} = \int_{E_F + e\phi_B}^{\infty} e v_x dn, \quad (3)$$

Onde $E_F + e\phi_B$ é a energia mínima requerida para a emissão termiônica no condutor, v_x é a velocidade do portador e dn é a densidade de portadores, dada por:

$$dn = N(E)F(E)dE = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp[-(E - E_c + eV_n)/KT]dE, \quad (4)$$

em que $N(E)$ é a densidade de estados, $F(E)$ é a função distribuição, m^* é a massa efetiva do semiconductor e $eV_n = E_c - E_F$.

Se considerarmos que os elétrons na banda de condução têm apenas energia cinética então:

$$E - E_c = \frac{1}{2} m^* v^2, \quad (5)$$

$$dE = m^* v dv$$

$$\sqrt{E - E_c} = v \sqrt{m^*/2}$$

Assim dn torna-se:

$$dn = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \exp\left(-\frac{eV_n}{KT}\right) \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2KT}\right) (4\pi v^2 dv), \quad (6)$$

A equação anterior fornece o número de elétrons por unidade de volume que possuem uma velocidade entre v e $v + dv$ distribuída em todas as direções:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Com a relação $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ temos:

$$J_{s \rightarrow c} = 2e \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \exp(-eV_n / KT) \int_{v_{0x}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2KT}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m^* v_y^2}{2KT}\right) dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m^* v_z^2}{2KT}\right) dv_z$$

$$J_{s \rightarrow c} = \left(\frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(\frac{-eV_n}{KT}\right) \exp\left(\frac{-m^* v_{0x}^2}{2KT}\right), \quad (7)$$

A velocidade v_{0x} é a mínima necessária para transpor a barreira, é dada por:

$$\frac{1}{2} m^* v_{0x}^2 = e(V_{bi} - V), \quad (8)$$

Onde V_{bi} é o potencial de built-in na amostra, sem tensão aplicada.

$$J_{s \rightarrow c} = \left(\frac{4\pi e m^* K^2}{h^2} \right) T^2 \exp\left[-\frac{e(V_n + V_{bi})}{KT}\right] \exp\left(\frac{eV}{KT}\right), \quad (9)$$

Que pode ser reduzida a:

$$J_{s \rightarrow c} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{KT}\right) \exp\left(\frac{eV}{KT}\right), \quad (10)$$

O termo referente a A^* é denominada constante de Richardson para a emissão termiônica, com o valor de $120 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^{-2}$. Em $V = 0$ temos:

$$J_{s \rightarrow c} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{KT}\right), \quad (11)$$

A densidade de corrente do condutor para o semiconductor é :

$$J_{c \rightarrow s} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{KT}\right), \quad (12)$$

A corrente total é a soma das equações 9 e 12:

$$J_n = \left[A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{KT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1 \right],$$

$$J_n = J_{ST} \left[\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1 \right], \quad (13)$$

1.9.2 - Teoria da difusão:

Segue as seguintes suposições:

- (1) a altura da barreira é muito maior que KT .
- (2) o efeito das colisões dos elétrons na região de depleção é considerado
- (3) a concentração de impurezas do semiconductor é não degenerada

A corrente na região de depleção depende do campo local e do gradiente de concentração [43]:

$$J_x = J_n = e \left[n(x) \mu \mathcal{E} + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right] = e D_n \left[- \frac{en(x)}{KT} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial x} \right] \quad (14)$$

Na condição de equilíbrio, a densidade de corrente independe de x , multiplicando pela integral abaixo temos:

$$J_n \int_0^{\infty} \exp \left[- \frac{qV(x)}{KT} \right] dx = e D_n \left\{ n(x) \exp \left[- \frac{eV(x)}{KT} \right] \right\}_0^w \quad (15)$$

Utilizando as condições limites:

$$eV(0) = -e(V_n - V_{bi}) = -e\phi_{Bn}$$

$$n(0) = N_c \exp \left[- \frac{E_c(0) - E_F}{KT} \right] = N_c \exp \left(- \frac{e\phi_{Bn}}{KT} \right) \quad (16)$$

$$eV(w) = -eV_n - eV$$

$$n(w) = N_c \exp \left(- \frac{eV_n}{KT} \right) \quad (17)$$

Substituindo a equação (15) na equação (13), temos:

$$J_n = e N_c D_n \left(\frac{\exp \left(\frac{eV}{KT} \right) - 1}{\int_0^w \exp \left[- \frac{eV(x)}{KT} \right] dx} \right) \quad (18)$$

Para barreira Schottky o potencial é dado também por:

$$eV(x) = \frac{q^2 N_D}{\epsilon_s} \left((V_{bi} + V)x - \frac{x^2}{2} \right) - e\phi_{bn}$$

Assim a equação (16) pode ser reescrita como:

$$J_n \cong \left\{ \frac{e^2 D_n N_c}{KT} \left[\frac{e(V_{bi} - V)2N_D}{\epsilon_s} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{KT}\right) \right\} \left[\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1 \right]$$

$$J_n = J_{SD} \left[\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (19)$$

As expressões (13) e (19) são semelhantes, porém a densidade de corrente de saturação J_{SD} na teoria de difusão varia mais rapidamente com a tensão e tem menor sensibilidade a temperatura comparada com a densidade de corrente de saturação J_{ST} na teoria de emissão termiônica.

1.9.3 - Teoria da Corrente de tunelamento:

Para semicondutores altamente dopados ou medidas em baixas temperaturas a corrente de tunelamento torna-se o processo dominante [42]. A equação (3) será modificada incluindo ambos os fenômenos de emissão termiônica e componentes de tunelamento. A densidade de corrente é dada pelo coeficiente de transmissão quântico multiplicado pela probabilidade de ocupação no semicondutor e a probabilidade de desocupação no condutor:

$$J_{s \rightarrow c} = \frac{A^* T}{K} \int_0^\infty T(\xi) \exp\left[-\frac{e(V_b + V_n + \xi - \Delta\phi)}{KT}\right] + \frac{A^* T}{K} \int_0^{e(V_b - \Delta\phi)} F_s(V) T(\eta) (1 - F_m) d\eta \quad (20)$$

Onde ξ e η são os potenciais acima e abaixo do valor do potencial máximo. O primeiro termo corresponde a componente termiônica e se reduz a equação (10) se $T(\xi) = 1$, o segundo termo é contribuição do tunelamento: $T(\xi)$ e $T(\eta)$ são os coeficientes de transmissão acima e abaixo do potencial máximo. Para a corrente do condutor para o semicondutor:

$$J_{s \rightarrow c} = -\frac{A^* T}{K} \exp\left(\frac{-e\phi_{Bn}}{KT}\right) \int_0^\infty T(\xi) \exp\left[\frac{-\xi}{KT}\right] - \frac{A^* T}{K} \int_0^{e(V_b - \Delta\phi)} F_c(V) T(\eta) (1 - F_s) d\eta \quad (21)$$

A corrente total é soma algébrica das equações (20) e (21).

A densidade de corrente é bem descrita pela equação:

$$J = J_s (e^{\frac{q}{nKT}V} - 1) \quad (22)$$

$$J \cong J_s \exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) \text{ para } V > KT/e$$

Onde n é o fator de idealidade.

A Tabela 3) traz os principais processos de condução e sua dependência com voltagem e temperatura:

Processo	Expressão	Dependência com a tensão e temperatura
Emissão Schottky	$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_b - \sqrt{q\epsilon/4\pi\epsilon_i})}{KT}\right]$	$\approx T^2 \exp\left(+a\sqrt{V/T} - q\phi_b / KT\right)$
Emissão Frenkel-Poole	$J \sim \epsilon \exp\left[\frac{-q(\phi_b - \sqrt{q\epsilon/\pi\epsilon_i})}{KT}\right]$	$\sim V \exp\left(+2a\sqrt{V/T}\right) - q\phi_b / KT$
Emissão por tunelamento	$J \sim \epsilon^2 \exp\left[\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_b)^{3/2}}{3q\eta\epsilon}\right]$	$\sim V^2 \exp(-b/V)$
Limite por carga espacial	$J = \frac{8\epsilon_i \mu V^2}{9d^3}$	$\sim V^2$
Ohmico	$J \sim \epsilon \exp(-\Delta E_{ae} / KT)$	$\sim V \exp(-c/T)$
Condução iônica	$J \sim \frac{\epsilon}{T} \exp(-\Delta E_{ai} / KT)$	$\sim \frac{V}{T} \exp(-d/T)$

Tabela 3 – Processos de transporte. [43]

1.10 - Eficiência Quântica de um dispositivo emissor de luz:

Sabemos que elétrons e buracos são criados, seja por injeção ou excitação óptica, e aniquilados de modo a manter na maioria das vezes um nível de quase equilíbrio $\Delta n = \Delta p$ e essa relação garante a neutralidade geral [44]. Como já foi apresentado anteriormente o decaimento dos portadores em excesso segue uma lei exponencial dependendo do tempo de vida. Para dispositivos opto-eletrônicos, o tempo de vida destes portadores em excesso

determina a sua eficiência. Vários fatores podem influenciar no funcionamento eficiente de um LED:

- O eletrodo transparente pode absorver parcialmente a luz, acarretando em perdas na intensidade de emissão.
- A resistividade do substrato é um parâmetro a ser observado, pois a intensidade de emissão apresenta dependência com a corrente que é transportada no silício cristalino e na camada porosa.
- As interfaces funcionam como barreira de potencial aos portadores, a diferença entre o topo da banda de valência do SP e a base da banda de condução do eletrodo (FTO) deve ser a menor possível. Uma barreira de potencial devido à interface muito alta também contribui para a redução do transporte de corrente no dispositivo.

A eficiência quântica (η) é um dos parâmetros utilizados para medir a qualidade de um LED, ela é obtida a partir da razão entre a intensidade da luz emitida, que pode ser determinada com um fotodetector considerando a responsividade deste para um determinado comprimento de onda, e a corrente que é transportada no dispositivo emissor de luz com tensão constante e a energia emitida em eV, ou seja:

$$\eta = \frac{P(W/m^2)}{J(A/m^2) \times E(eV)} = \frac{\text{número fótons}}{\text{número elétrons}}, \quad (23)$$

A eficiência quântica interna ou eficiência de recombinação radiativa é definida como:

$$\eta_r = 1 / \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} \right), \quad (24)$$

onde τ_r e τ_{nr} correspondem aos tempos das contribuições dos processos de recombinação radiativos e não radiativos que podem ocorrer durante o transporte de corrente.

Também pode-se medir a eficiência de conversão de potência (η_p) que é dada pela razão da potência emitida pela potência que é aplicada no dispositivo,

$$\eta_p = \frac{P_s}{P_e}, \quad (25)$$

$$\eta_p = \frac{P(W/m^2)}{J(A/m^2)V_{ap}(volts)}, \quad (26)$$

Capítulo 2

Montagem, caracterização morfológica, elétrica e ótica do dispositivo

2.1 - Produção do Silício Poroso:

Os substratos utilizados são monocristais de alta qualidade, com baixa concentração de impurezas e dopagem controlada. Existem vários métodos de produção da camada porosa utilizados e o controle da porosidade é obtido variando parâmetros como corrente, concentração de solução ou arranjo experimental. As técnicas de produção mais utilizadas são:

- a) Por **anodização eletroquímica** em solução de HF em água ou etanol [45]: esta técnica exige controle da corrente, concentração da solução e temperatura para manter a sua reprodutividade;
- b) Por **ataque químico**: sem corrente aplicada, na qual o substrato de Si é imerso em uma mistura de HNO_3 e HF, na qual ocorre a reação formando uma camada de SP;
- c) Também há trabalhos que utilizam **solventes orgânicos** [46] na produção do SP;
- d) Por **exposição em vapores químicos**: Nesta técnica camada de SP é produzida sobre os substratos tipo-p ou tipo-n, com simplicidade e com o mínimo de aparato experimental [22], como é descrito a seguir:

2.2 - Descrição da técnica de produção do SP por exposição em vapores químicos [22]:

Os principais aparatos necessários para o uso desta técnica são um béquer e um suporte para o substrato de silício. Não há a necessidade de outros equipamentos, tais como célula eletroquímica, fontes de corrente, iluminação, controle de temperatura, e mesmo a colocação de contatos não é necessária. O substrato de Si é colocado no suporte, sobre a abertura do béquer contendo uma solução de HF/HNO₃ 4:1. Então pedaços de Si ou Al são continuamente adicionados nesta solução, sendo dissolvidos, o que produz um vapor marrom-amarelado que reage com a superfície do substrato de Si, formando o SP. Depois de 3 a 5 min de exposição neste vapor, o substrato é removido do suporte e é colocado para secar sobre uma placa quente à 100°C. Após este tratamento o SP formado sob iluminação UV exibe luminescência vermelha-laranja uniforme em toda a superfície.

2.3 - Amostras SP analisadas:

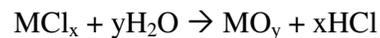
Para efeitos de comparações foram utilizados dois conjuntos de amostras tipo p, o conjunto A, referente às amostras produzidas por exposição a vapores químicos e conjunto B, referente às amostras produzidas por eletroquímica, conforme Tabela (4).

Conjunto A		Conjunto B		
Área do substrato: ~36 cm ²		Área do substrato: ~4 cm ²		
Amostra	ρ (Ω cm)	Amostra	ρ (Ω cm)	Parâmetros de produção
I	0,017	I	2,55- 3,45	HF 50 % ETOH 35 mA 12 min
II	0,85-1,15	II	2,55- 3,45	HF 10 % ETOH 10 mA 12 min
III	0,85-1,15	III	2,55- 3,45	HF 50 % ETOH 165 mA 12 min
IV	8,5-11,5	IV	2,55- 3,45	HF 50 % ETOH 100 mA 6 min
		V	2,55- 3,45	HF 50 % ETOH 100 mA 25 min
		VI	2,55- 3,45	HF 50 % METOH 100 mA 12 min

Tabela 4 – Amostras SP analisadas.

2.4 - Montagem do dispositivo:

O substrato de Si, face não porosa, é limpo com uma solução de HF 3 % para a retirada da camada de óxido. Posteriormente o filme de alumínio com espessura de aproximadamente 1500 Å é depositado sobre esta face não porosa do substrato por evaporação térmica. A deposição do FTO (eletrodo transparente) sobre o SP é feita na empresa Flexitec Eletrônica Orgânica Ltda por meio de pirólise de *spray*, uma das técnicas com menor custo e simplicidade que tem sido usada na preparação de filmes de óxidos condutores transparentes. O processo de pirólise de *spray* é baseado na decomposição pirolítica de um composto metálico dissolvido em uma solução, quando esta é evaporada sobre um substrato pré-aquecido à 400°C. O método depende da hidrólise superficial de um cloreto metálico sobre o substrato aquecido de acordo com a reação:



No nosso caso M é o estanho. Durante o processo de deposição alguns parâmetros importantes devem ser observados para a produção de um filme homogêneo, com boa transmitância e propriedades elétricas adequadas:

- Natureza e temperatura do substrato;
 - Concentração da solução e qualidade dos materiais;
 - Fluxo da solução e gás;
 - Tempo de deposição;
 - Espessura do filme;
 - Tratamentos térmicos;
 - Atmosfera;
 - Distância do pulverizador ao substrato.
-

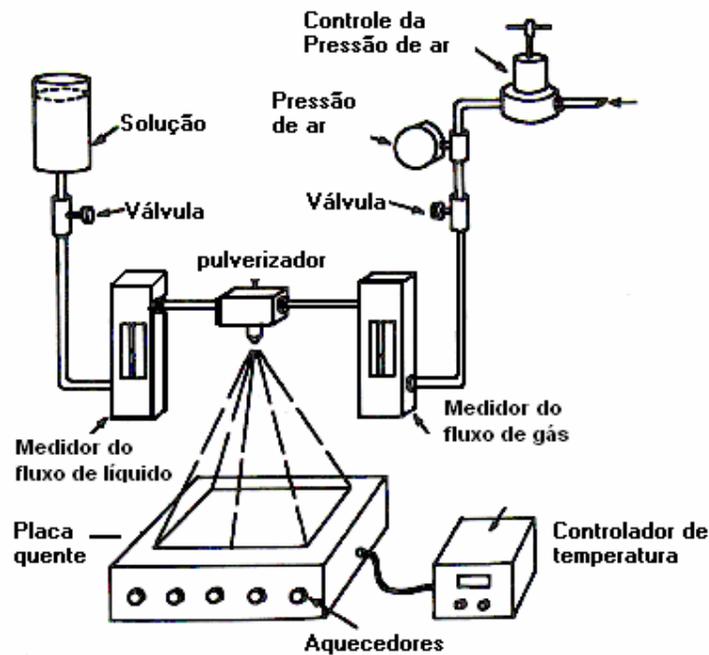


Figura 11 – Esquema de um equipamento para deposição de óxidos condutores transparentes por pirólise de *spray*. [35]

A Figura (12) mostra o esquema de montagem do dispositivo, indicando a seqüência FTO/SP/Si/Al. Para a aplicação de tensão sobre o FTO e o Al são colados fios de cobre ou ouro, para melhorar o contato este procedimento é feito com tinta prata, que por ser condutora, auxilia no contato entre o fio e a superfície. Para medidas na estação de ponta de prova estes fios são desnecessários, pois os contatos são feitos diretamente no equipamento.

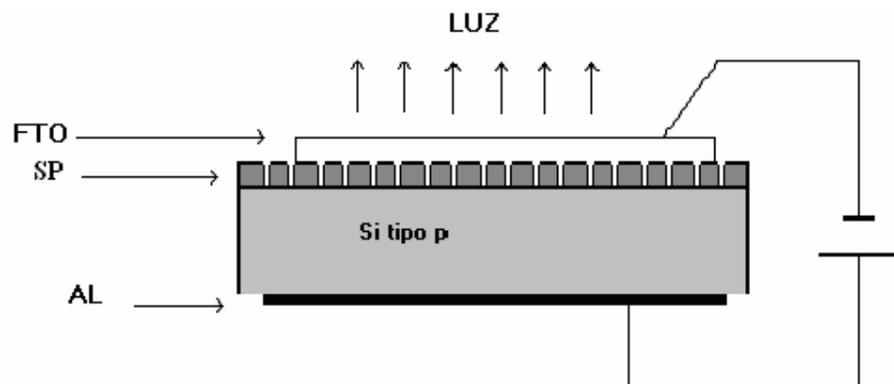


Figura 12 – Esquema de montagem do dispositivo.

2.5 - Caracterização morfológica:

2.5.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura:

Para análise da morfologia do SP e do FTO utilizamos o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo JEOL-JSM-6360 LV. O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe de elétrons de alta energia atinge a superfície do material, onde diferentes interações podem ocorrer. Parte do feixe pode ser refletido e coletado por um detector acoplado a um sistema que converte o sinal elétrico em imagem, este tipo de imagem é obtida por BSE* (ou ERE - elétrons retroespalhados). Outro tipo de interação que pode ocorrer é a emissão de elétrons da superfície da amostra analisada, estes elétrons são chamados de elétrons secundários. Também pode ocorrer a emissão de raios-x que fornecem informações sobre a composição química elementar de um ponto ou região. Se a análise química é feita a partir do comprimento de onda dos raios-X, o processo é chamado de WDS**. No entanto, se a propriedade a ser considerada for a energia, então o processo é chamado de EDS***. As medidas são feitas em alto vácuo para o FTO e baixo vácuo para o SP, devido ao fato deste material não ser um condutor e também não estar metalizado. A figura abaixo mostra os diferentes tipos de interação que ocorrem entre os elétrons do feixe e a superfície da amostra.

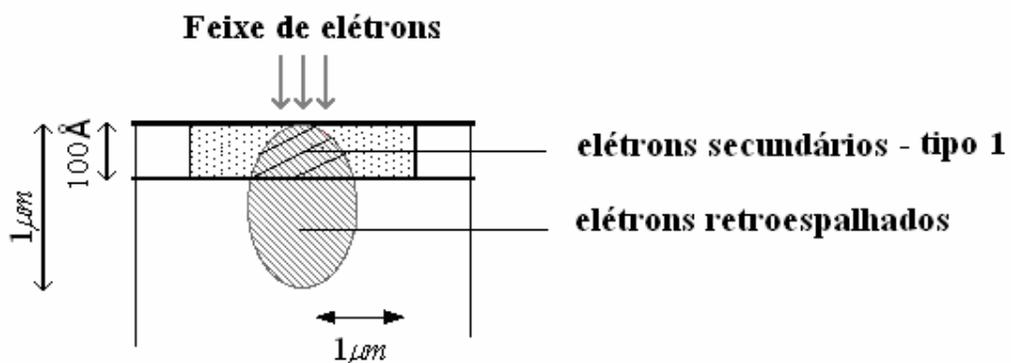


Figura 13 – Figura representando a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.

* Do Inglês “back scattering electrons”

** Do Inglês “Wave dispersive X-Ray spectroscopy”

*** Do Inglês “Energy dispersive X-Ray spectroscopy”

Como o SP apresenta o efeito de confinamento quântico, a infiltração do eletrodo em sua estrutura influenciará em suas propriedades óticas. Para verificar como é a interface FTO/SP, fizemos imagens da seção transversal. Para isso, o dispositivo foi cortado transversalmente com um cortador de vidro convencional, o material cortado foi fixado no suporte de amostras do MEV com o uso de fita adesiva de cobre dupla face.

2.5.2 - Microscopia de Força Atômica:

A microestrutura do FTO e SP foi analisada por meio de um microscópio de força atômica (AFM) modelo SPM 9500J3 Shymadzu em modo dinâmico. No microscópio de força atômica a ponta de silício é fixa em um cantilever que é aproximado da superfície do material. Um feixe de laser incide neste cantilever sendo em seguida refletido para um fotodetector. A amostra a ser analisada é colocada sob um suporte feito de material piezoelétrico. Com a aproximação ou repulsão entre a ponta e a amostra devido interação tipo *Van der Waals* é possível mapear a superfície devido ao deslocamento do laser no fotodetector. A Figura (14) mostra um esquema do funcionamento do AFM.

Para observar se houve alteração na microestrutura devido à aplicação de tensão no material, foram feitas imagens antes e após os testes de eletroluminescência, com áreas de varredura variando de 500 nm^2 a $4 \text{ } \mu\text{m}^2$. Utilizamos a ponta de Silício para medidas no modo dinâmico com raio de curvatura de aproximadamente 25 nm com constante elástica $K = 25 \text{ N/m}$.

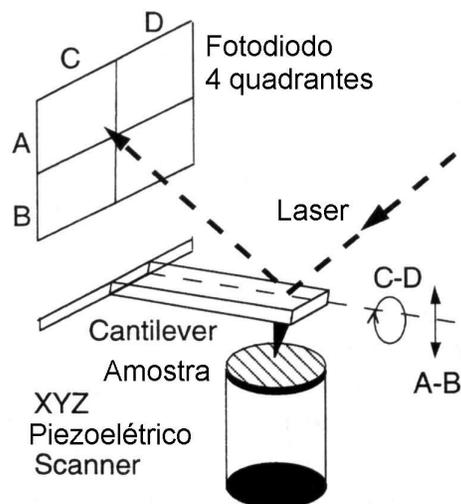


Figura 14 – Esquema de funcionamento do AFM.

2.6 - Caracterização Elétrica:

A caracterização elétrica foi feita através de um analisador de parâmetros de semicondutores modelo *Hewlet Packard 4155A* ligado a uma estação de ponta de prova. A estação é montada em ambiente escuro, o que facilita a visualização de fotoluminescência ou eletroluminescência. Neste tipo de sistema não há a necessidade de colar contatos elétricos no eletrodo, pois o suporte da amostra, que possui vácuo para fixação, funciona como um dos contatos (junto ao lado do dispositivo com Al). O contato superior é formado com uma ponta de prova composta de fio de tungstênio encostada no FTO. Para retirar impurezas o suporte da estação e o fio de tungstênio são limpos com uma solução de HCl 5% antes da colocação da amostra.

2.7 - Caracterização Ótica:

Para a medida de fotoluminescência utilizamos um espectrofotômetro modelo Hitachi F-4500. Neste equipamento o comprimento de onda de excitação foi selecionado em $\lambda = 350nm$ (UV) e por meio de um monocromador obtêm-se a varredura do espectro de emissão do material. A figura (15) mostra um esquema de montagem do equipamento:

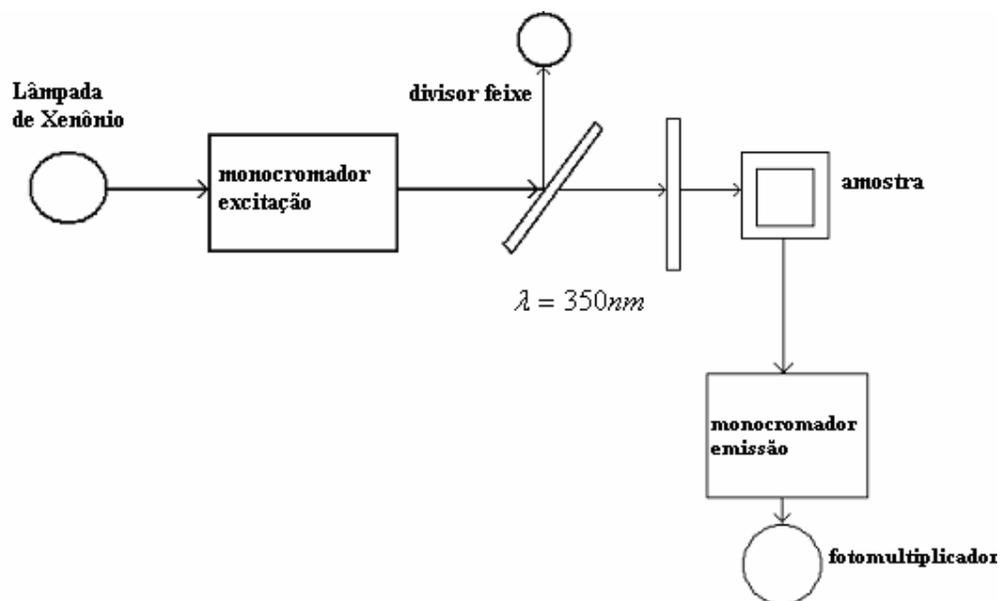


Figura 15 – Esquema de funcionamento do espectrofotômetro medida de fotoluminescência.

Para a medida de eletroluminescência utilizamos o mesmo equipamento, porém como não é necessária excitação luminosa a lâmpada de Xenônio permaneceu desligada, apenas acoplamos uma fonte de tensão à amostra e fizemos a varredura do espectro de emissão, conforme é mostrado na Figura (16):

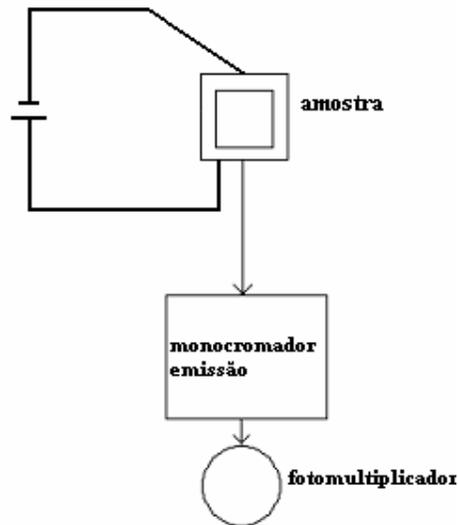


Figura 16 – Esquema de funcionamento do espectrofotômetro medida eletroluminescência.

Para a caracterização da eletroluminescência também foram feitas medidas com um fotodetector de Silício da Thermo Oriel, acoplado com o Sistema de Caracterização de Dispositivos - SICADI desenvolvido pela empresa LUPPA. Neste sistema é aplicada a tensão na amostra por meio do picoamperímetro, e simultaneamente é feita a leitura da corrente no fotodetector. Os dados obtidos são colocados num gráfico tensão (na amostra) versus corrente (no fotodetector). A intensidade desta corrente depende da intensidade luminosa emitida no dispositivo. Com esses dados é possível determinar a tensão em que o material começa a emitir luz e fazer um comparativo com outros dispositivos. Um diagrama representando a montagem do experimento é mostrado na Figura (17):

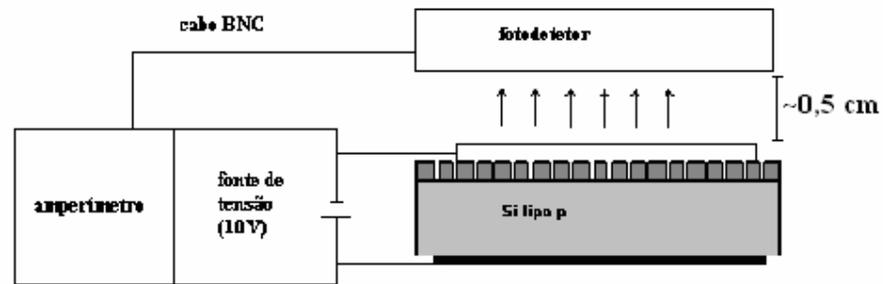


Figura 17 - Medidas de eletroluminescência.

2.8 - Tratamentos térmicos:

Com a redução da fotoluminescência do SP após a deposição do FTO, devido ao processo de fabricação do filme em temperatura de 400 °C, buscou-se investigar a dependência da luminescência com o tratamento térmico em três atmosferas: oxigênio, nitrogênio e argônio. Antes da colocação das amostras no forno, estas foram colocadas sob iluminação UV para visualizar as regiões luminescentes, em seguida foram feitos os seguintes tratamentos térmicos:

Amostra	temperatura	tempo	atmosfera
1 - FTO/SP/Si/Al (substrato 0,85-1,15 Ωcm)	400 °C	30 min	N ₂ (2 l/min)
2 - FTO/SP/Si/Al (substrato 0,85-1,15 Ωcm)	400 °C	30 min	N ₂ (2 l/min)
4 – amostras SP diversas produzidas por exposição a vapores químicos	400 °C	30 min	N ₂ (2 l/min)

Tabela 5 - Parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos.

O tempo de 30 min foi selecionado por ser o tempo de aquecimento do substrato para a deposição do FTO, ou seja, o tempo que o SP ficará aquecido em torno de 400 °C no processo de deposição.

As amostras 1, 2 e 3 também foram tratadas termicamente para verificar se haveriam alterações na propriedade eletroluminescente, sendo que estas já apresentavam redução na luminescência devido a presença do FTO. Após o tratamento térmico as amostras de SP foram novamente colocadas sob iluminação UV para analisar os efeitos sobre a intensidade da fotoluminescência.

Para comparar o efeito da redução da luminescência em altas temperaturas nas amostras produzidas por *exposição a vapores químicos* ou por eletroquímica, foram feitos mais testes em diferentes atmosferas devido ao fato de que a deposição do FTO não é feita em atmosfera controlada e sim no ar. A temperatura de 280 °C foi selecionada por ser a temperatura mínima necessária para iniciar o processo de deposição sem afetar consideravelmente as propriedades elétricas e óticas do FTO. Foram feitos os seguintes testes:

Amostra	Temperatura	tempo	atmosfera
1 - amostras SP diversas produzidas por exposição a vapores químicos	280 °C	5 min	O ₂ (0,4 l/min) N ₂ (2 l/min)
2 - amostras SP diversas produzidas por eletroquímica	280 °C	5 min	O ₂ (0,4 l/min) N ₂ (2 l/min)

Amostra	Temperatura	tempo	atmosfera
1 - amostras SP diversas produzidas por exposição a vapores químicos	280 °C	5 min	Ar ₂ (2 l/min)
2 - amostras SP diversas produzidas por eletroquímica	280 °C	5 min	Ar ₂ (2 l/min)

Tabela 6 – Parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos.

2.9 - Caracterização da estabilidade do dispositivo:

Para verificar a estabilidade do dispositivo foram feitas medidas com o seguinte procedimento: aplicando tensão constante na amostra, utilizando uma fonte de bancada, e simultaneamente medindo a corrente no fotodetector de Silício, modelo Thermo Oriel, colocado próximo à superfície do dispositivo. Inicialmente aplicando a tensão de 5 V por 10 h e depois elevando a tensão aplicada para 8 V por mais 10 h. Com os dados obtidos montamos o gráfico intensidade da eletroluminescência (corrente no fotodetector em unidades arbitrárias) versus tempo (em horas). Estas medidas foram feitas em ambiente escuro para minimizar a contribuição de fontes luminosas externas.

2.10 - Caracterização da estabilidade em baixas temperaturas:

Com o objetivo de verificar o comportamento do dispositivo em baixas temperaturas montamos um equipamento tipo “dedo frio” com sistema de vácuo para que as medidas de propriedades elétricas, intensidade e estabilidade da eletroluminescência fossem feitas com o equipamento imerso em nitrogênio líquido. No entanto o fotodetector disponível para essa medida não apresentou sensibilidade suficiente para a baixa intensidade emitida pelo dispositivo. Sendo assim apenas o comportamento corrente versus tensão foi analisado nestas condições.

O vácuo obtido neste equipamento é da ordem de $10^{-5} - 10^{-4} \text{ bar}$ e a temperatura de aproximadamente 80 K. O controle de temperatura é feito por um termopar tipo K, sendo que é necessário o tempo de 1 h e 30 min para o sistema entrar nas condições mais adequadas de equilíbrio térmico.

2.11 - Utilização do polímero condutor PEDOT:PSS como eletrodo transparente:

Devido ao fato do processo de deposição do FTO ter ocasionado redução da fotoluminescência do SP, e conseqüente redução da eletroluminescência, também foram feitos testes utilizando um filme do polímero condutor PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poliestirenosulfonado], comercial da Baytron-P (Bayer), fórmula estrutural mostrada na Figura (18), como eletrodo transparente. A deposição deste material é feita por centrifugação, não exigindo o aquecimento da amostra. Todo o processo de caracterização feita para o FTO/SP foi da mesma forma aplicado no sistema PEDOT:PSS / SP / Si tipo-p / Al, com exceção dos tratamentos térmicos e medidas em baixas temperaturas.

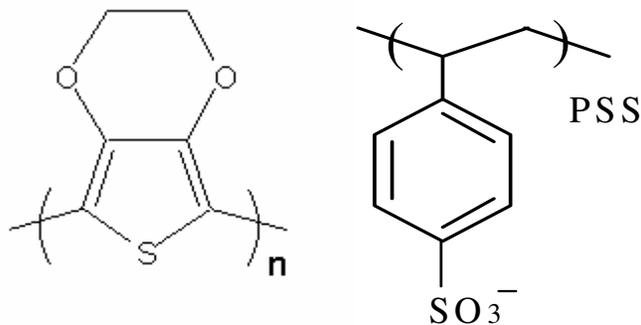


Figura 18 – Fórmula estrutural do polímero condutor PEDOT:PSS.

Capítulo 3

Resultados e Discussão:

3.1 - Transmitância do FTO:

A Figura (19) apresenta o resultado da transmitância do FTO sobre vidro, esta medida foi feita com um espectrofotômetro Scinco S-1100. A espessura do FTO depositado sobre o silício poroso foi de aproximadamente 400 nm, sendo assim a transmitância deve ser da mesma ordem de grandeza do FTO com estes parâmetros. Se considerarmos o FTO depositado sobre o vidro com a espessura de aproximadamente 475 nm apresenta transmitância superior a 87 %. Consideramos estes valores aceitáveis, pois as perdas por absorção luminosa no eletrodo não influenciarão significativamente no funcionamento do LED, considerando a região do espectro de emissão (650-750 nm).

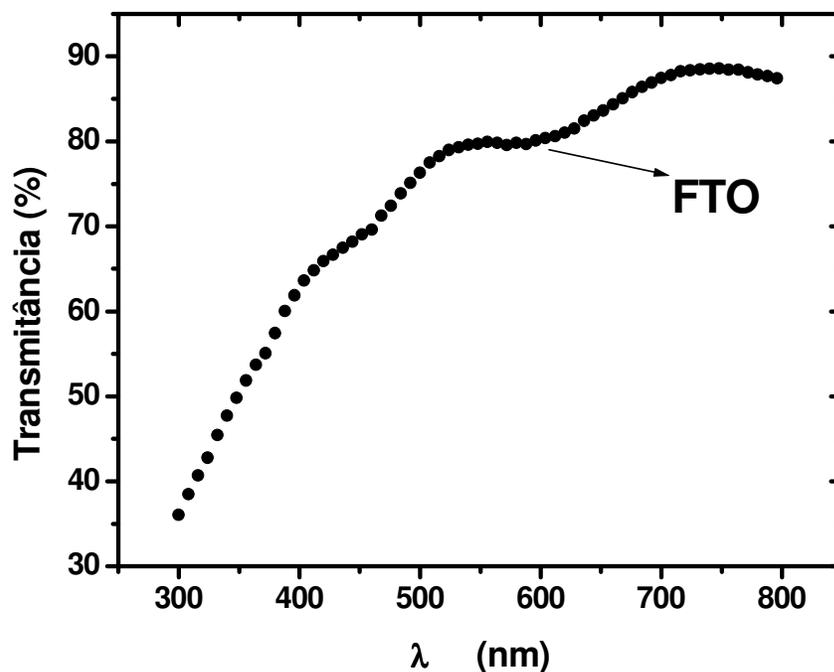


Figura 19 – Transmitância do FTO (475 nm), dados fornecidos pela empresa Flexitec.

3.2 - Medidas de fotoluminescência do Silício Poroso:

Com as medidas feitas no espectro-fluorímetro determinamos a posição espectral da cor emitida pelo SP, antes da deposição do FTO e sob iluminação UV (350). Dados intensidade (em unidades arbitrárias) versus comprimento de onda de emissão (nm), são mostrados na Figura (20).

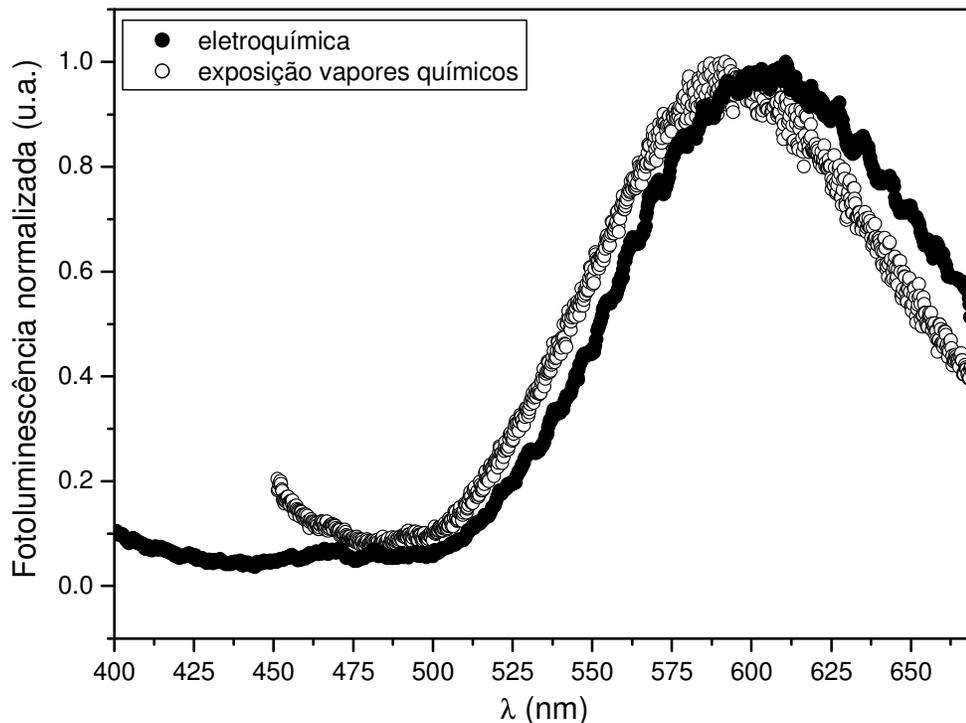


Figura 20 – Fotoluminescência das amostras SP produzidas por eletroquímica (2,55-3,45 Ωcm) (●), 2 meses após a produção, e por exposição a vapores químicos (0,017 Ωcm) (○), após 1 ano da data produção.

Comparando as curvas na Figura (20), antes da normalização, verificamos que a intensidade da amostra produzida por exposição a vapores químicos apresentou fotoluminescência menor que a amostra produzida por eletroquímica. Isso é atribuído ao fato de que a amostra produzida por exposição a vapores químicos ficou armazenada em ar (por 1 ano) e por isso apresentou redução na sua intensidade fotoluminescente, devido à oxidação decorrente desta exposição em ar. Para o caso da amostra produzida por eletroquímica, além da data de produção mais recente, permaneceu armazenada no vácuo, e por isso apresentou fotoluminescência mais intensa. Ambas apresentaram pico de emissão em torno de 600 nm.

Como a percepção das cores pelo olho humano é limitada, devido as diferenças na resposta fotópica para cada comprimento de onda. Utilizando o sistema definido pela Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE), obtivemos a cor emitida considerando a percepção do olho humano, o quadrado na região laranja indica a região de fotoluminescência do material, como é mostrado na Figura (21), o diagrama é dado pela intensidade relativa no olho humano $V(\lambda)$ versus comprimento de onda..

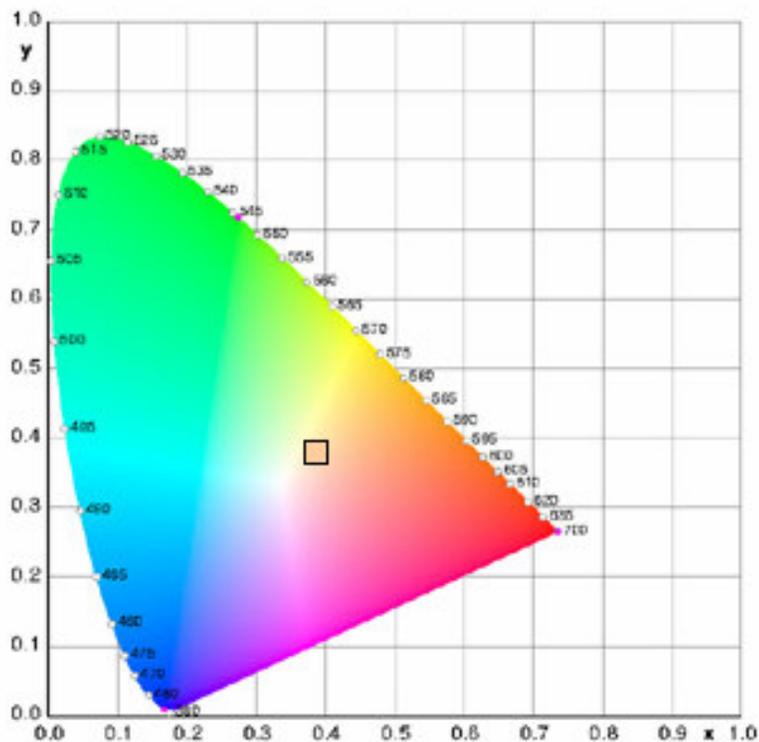


Figura 21 - CIE do Silício Poroso tipo p <100> 0,017 Ωcm produzido por exposição a vapores químicos.

Dependendo dos parâmetros de produção e condições de armazenamento, sob iluminação UV, verificamos que há variações na cor emitida entre as amostras, onde observamos emissão na região do laranja até o vermelho. A intensidade da fotoluminescência também tem dependência com os parâmetros de produção e, além disso, comparando a propriedade luminescente do SP sob iluminação ultravioleta (UV) reduz significativamente após a deposição do FTO, deixando de ser visível ao olho humano. Atribuímos esta redução ao processo de deposição do FTO, que exige o aquecimento do substrato de Si/SP a 400 °C feito em ar. Este tratamento térmico faz com que a superfície

sofra oxidação ou mesmo deixe ligações pendentes nos nanocristais passíveis de oxidação. Tais fatores contribuem para a degradação da fotoluminescência.

Em todos os tratamentos térmicos aplicados e em diferentes atmosferas, o SP apresentou redução da fotoluminescência, mesmo com a temperatura reduzida para 280° C.

Para mostrar o efeito da perda de fotoluminescência foram tiradas fotografias do SP sob iluminação UV, antes da deposição do FTO, Figura (22a), e sob iluminação UV após a deposição do FTO, Figura (22b). Nesta figura o dispositivo é montado sobre um suporte de acrílico:

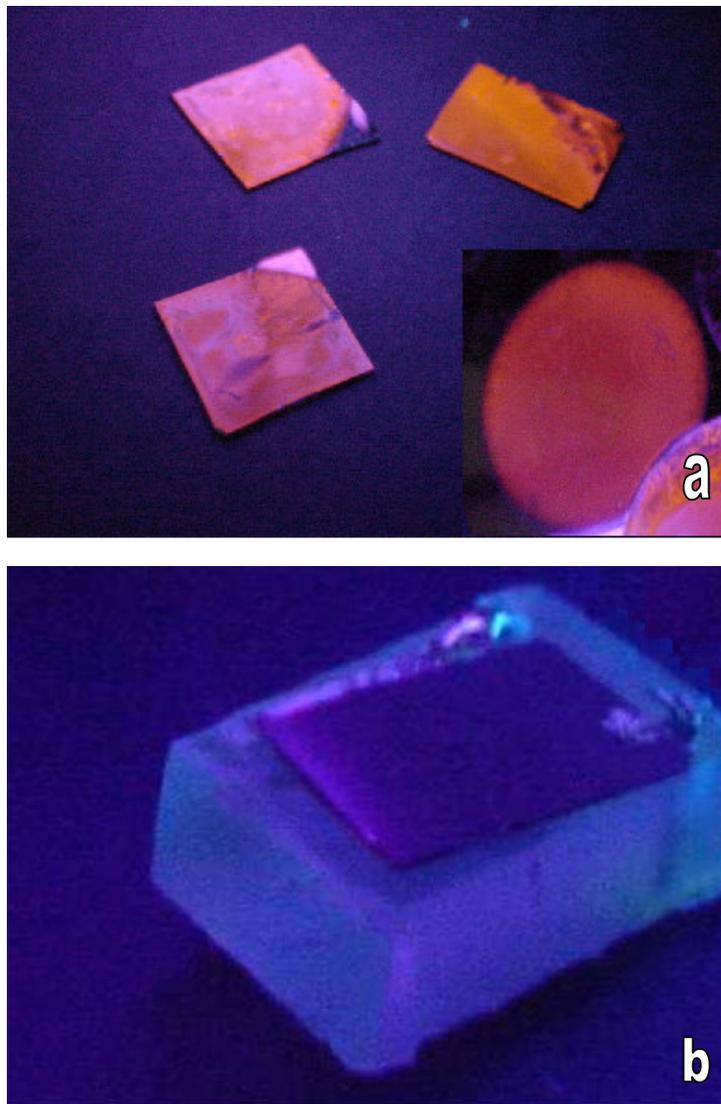


Figura 22 – Silício Poroso sob iluminação UV a) amostras SP antes da deposição de FTO e b) amostra com FTO depositado sobre o SP, sobre o suporte de acrílico.

3.3 - Caracterização Morfológica – MEV:

Com este equipamento pudemos visualizar os poros produzidos pela técnica de exposição a vapores químicos. A superfície do SP apresenta um aspecto de esponja, as dimensões dos poros variam de 10 a 100 μm , conforme mostram as Figuras (23a) e (23b).

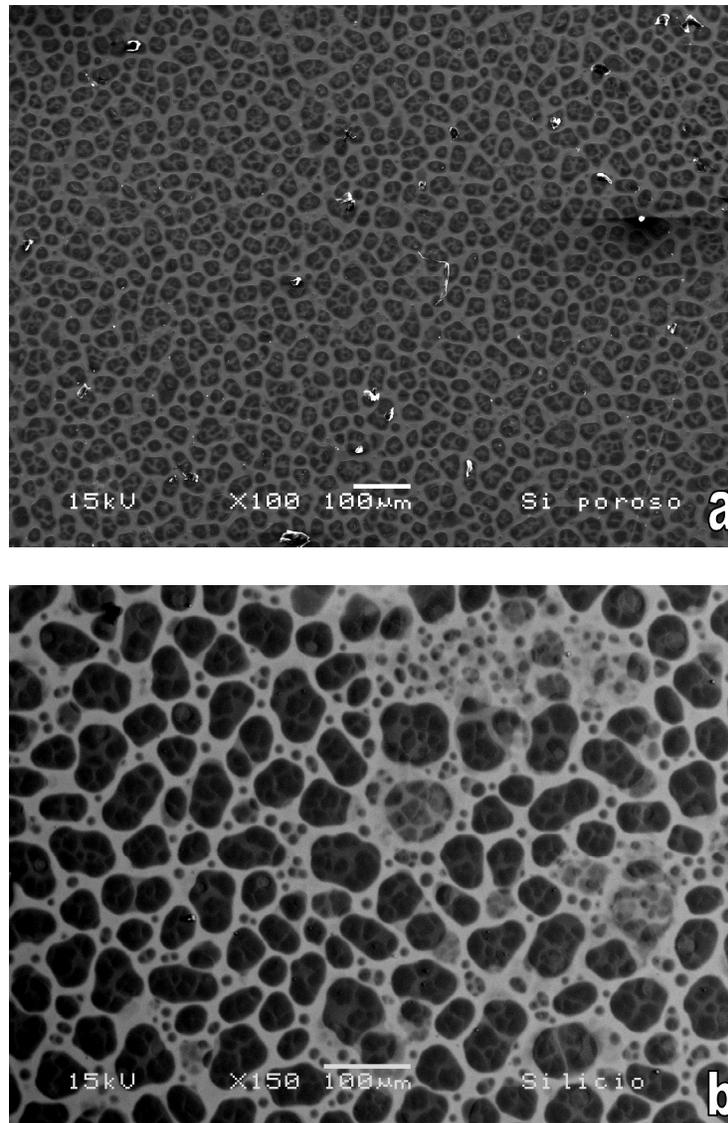


Figura 23 - Superfície do SP amostra 0,017 Ωcm , orientação $\langle 100 \rangle$ tipo p, produzida por exposição a vapores químicos, em a) aumento de 100 vezes e b) aumento de 150 vezes.

Para que os eletrodos não interfiram no funcionamento do dispositivo ou tenham contribuição na redução da eficiência, é necessário que sejam estáveis em atmosfera ambiente e que apresentem boa aderência e uniformidade sobre o SP ou mesmo no

substrato de SP, face não porosa. O Al depositado sobre a face não porosa do substrato apresentou-se estável e preservando as propriedades elétricas. Com o objetivo de verificar a distribuição do FTO depositado sobre o SP por pirólise de spray, também foram feitas imagens por MEV mostradas nas Figuras (24a) e (24b). A partir destas imagens é possível visualizar que o FTO apresenta uma morfologia uniforme, seguindo a topografia superficial dos poros. As manchas escuras que aparecem na Figura (24a) são resíduos de cola carbono utilizadas na fixação da amostra no suporte do MEV. Estas amostras somente foram utilizadas para a obtenção das imagens no MEV, não foram reaproveitadas para as medidas elétricas e óticas, evitando assim problemas de degradação.

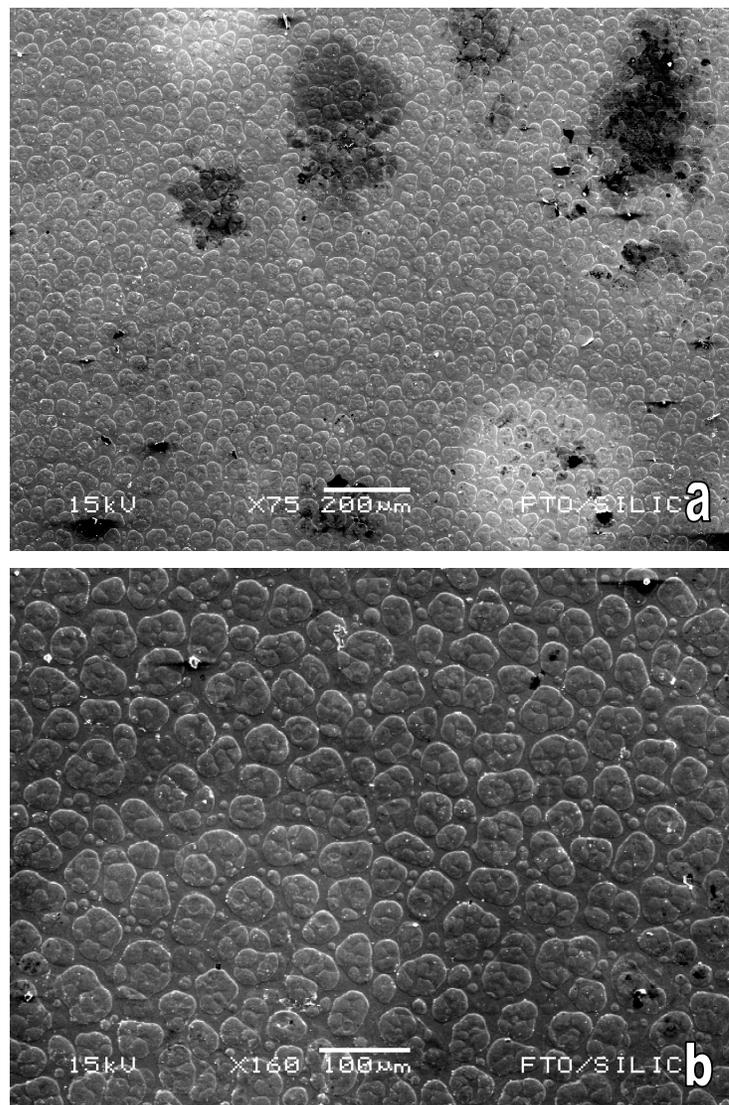


Figura 24 - Superfície do FTO (400 nm) /SP amostra 0,017 Ωcm , orientação $\langle 100 \rangle$ tipo p. a) aumento de 75 vezes, b) aumento de 160 vezes.

Analisando as imagens da superfície do SP produzido por eletroquímica, Figura (25a), não encontramos poros da ordem de micrometros, como os que foram encontrados nas amostras produzidas por exposição a vapores químicos. A Figura (25b) apresenta a distribuição do FTO depositado sobre o SP produzido por eletroquímica, neste caso também verificamos que o FTO tem uma distribuição uniforme em toda a superfície.

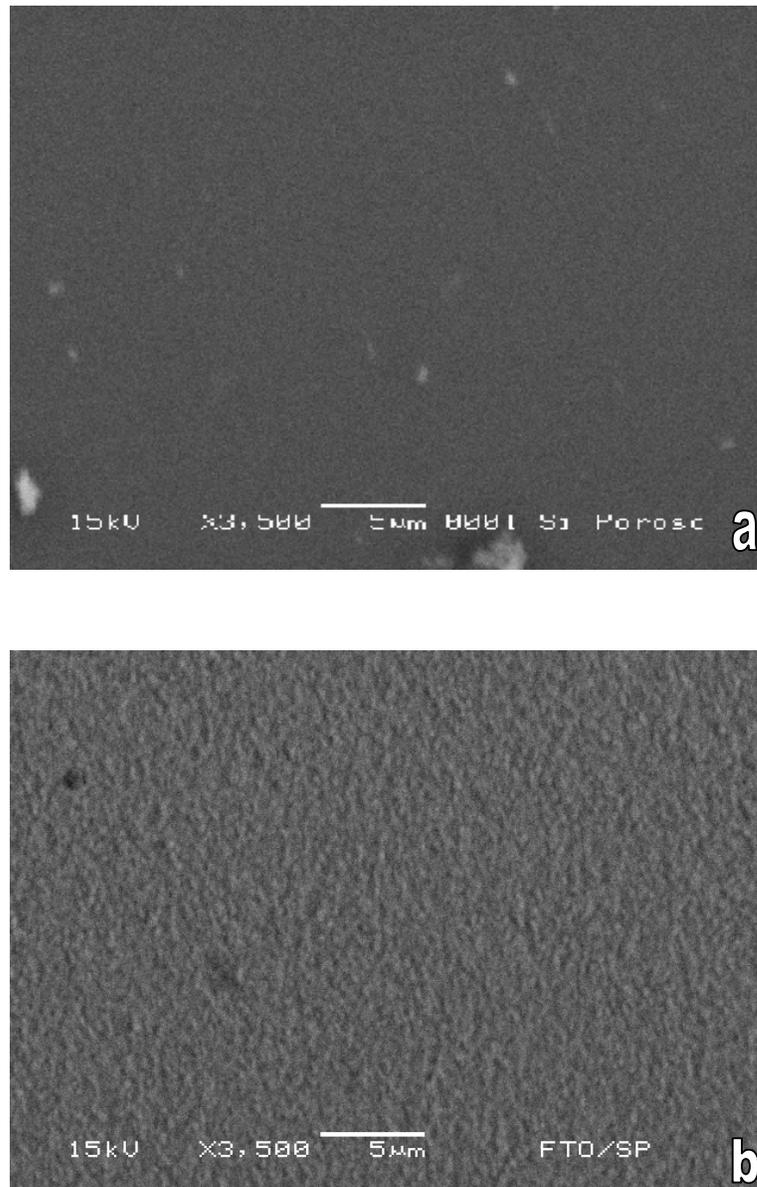


Figura 25 – a) Superfície do SP, orientação 2,45-2,55 Ωcm <100> tipo p, produzida por eletroquímica, aumento de 3500 vezes e b) FTO / SP aumento de 3500 vezes.

Comparando a magnificação utilizada para visualizar os poros nas amostras de SP produzidas por exposição a vapores químicos, Figura (23), que corresponde a um aumento de 150 vezes, e a magnificação utilizada nas amostras produzidas por eletroquímica, Figura (22), onde temos o aumento utilizado de 3500 vezes, percebe-se que a morfologia do SP produzidos por estas técnicas é muito diferente. No caso das amostras produzidas por exposição a vapores químicos, o aumento de 150 vezes foi suficiente para a visualização dos poros presentes. No entanto nas amostras produzidas por eletroquímica, mesmo a utilização de um aumento de 3500 vezes não possibilitou a visualização dos poros, pois estes são da ordem de poucos nanômetros e também verificamos por AFM que a região porosa, obtida no processo de eletroquímica, mantém a baixa rugosidade que é uma característica apresentada pelo substrato de Si.

O FTO apresentou a estabilidade necessária diante dos testes de caracterização elétrica e ótica, mantendo o seu caráter condutor e de transmitância. Em alguns casos, observaram-se variações da cor, do transparente para tons azulados, decorrente do aumento de temperatura no dispositivo durante a aplicação de altos valores de tensão (~ 30 V). Esta variação de cor é decorrente de alterações estruturais que ocorrem no FTO, alterações que causam variação nas propriedades elétricas e transmitância do material. Nos casos em que não houve aquecimento, baixas tensões, esse comportamento não foi observado.

3.4 - Caracterização morfológica – AFM

As imagens obtidas a partir do AFM são mostradas a seguir, a superfície do silício poroso produzido por exposição a vapores químicos apresenta formações tipo rachaduras, indicando uma tendência de afastamento entre os cristais. Isso é bem visível nas Figuras (26a) e (26b):

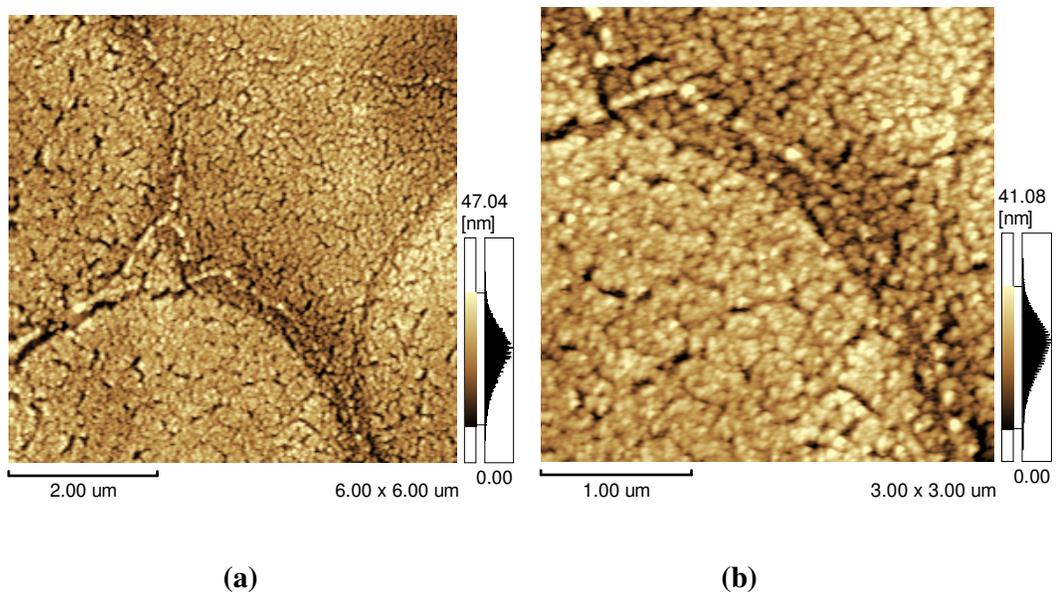


Figura 26 – Imagens de AFM da superfície do SP amostra 0,017 Ω cm, orientação $\langle 100 \rangle$ tipo p, produzida por exposição a vapores químicos.

Analisando a microestrutura do SP pela diminuição da área de varredura para 500 nm x 500 nm temos a visualização de alguns nanocristais de Si, mostrados na Figura (27):

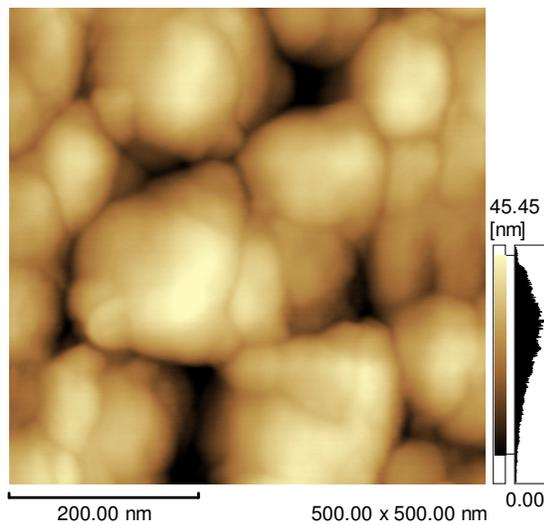


Figura 27 – Imagem de AFM da superfície do SP amostra 0,017 Ω cm, orientação $\langle 100 \rangle$ tipo p, produzida por exposição a vapores químicos.

O filme de FTO depositado sobre o SP também foi analisado por AFM, as imagens obtidas também indicam a homogeneidade do eletrodo, como mostram as Figuras (28a) e (28b):

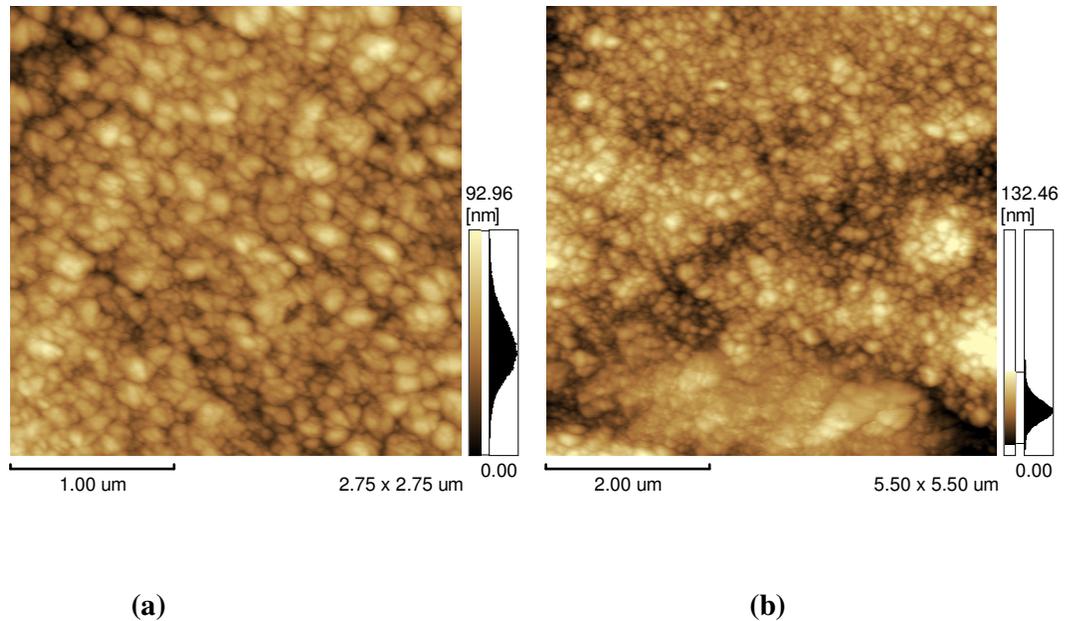


Figura 28 - Imagens de AFM da superfície do FTO depositado sobre SP amostra 0,017 Ω cm, orientação <100> tipo p, produzida por exposição a vapores químicos.

A visualização tridimensional do SP e do FTO/SP é apresentada nas Figura (29a) e (29b), respectivamente.

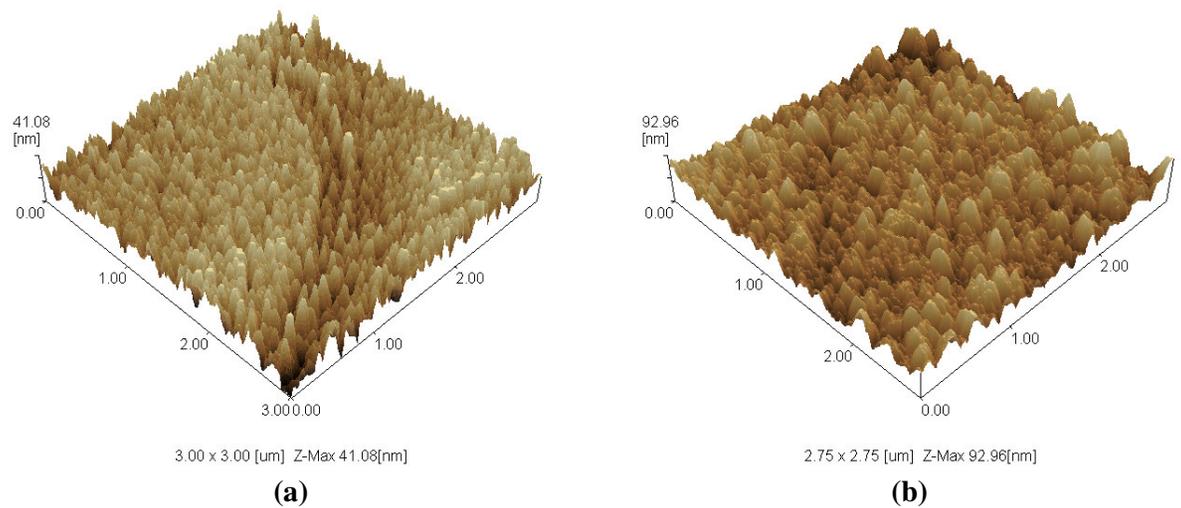


Figura 29 – Representação 3D a) Silício Poroso e b) FTO depositado sobre SP.

Em algumas amostras com a aplicação de tensão em torno de 30 V ocorreu variação na cor do FTO após o teste de eletroluminescência. Das imagens de AFM não foram encontradas diferenças significantes na homogeneidade do filme de FTO entre os casos antes e após os testes de caracterização elétrica, como mostram as Figuras (30a) e (30b).

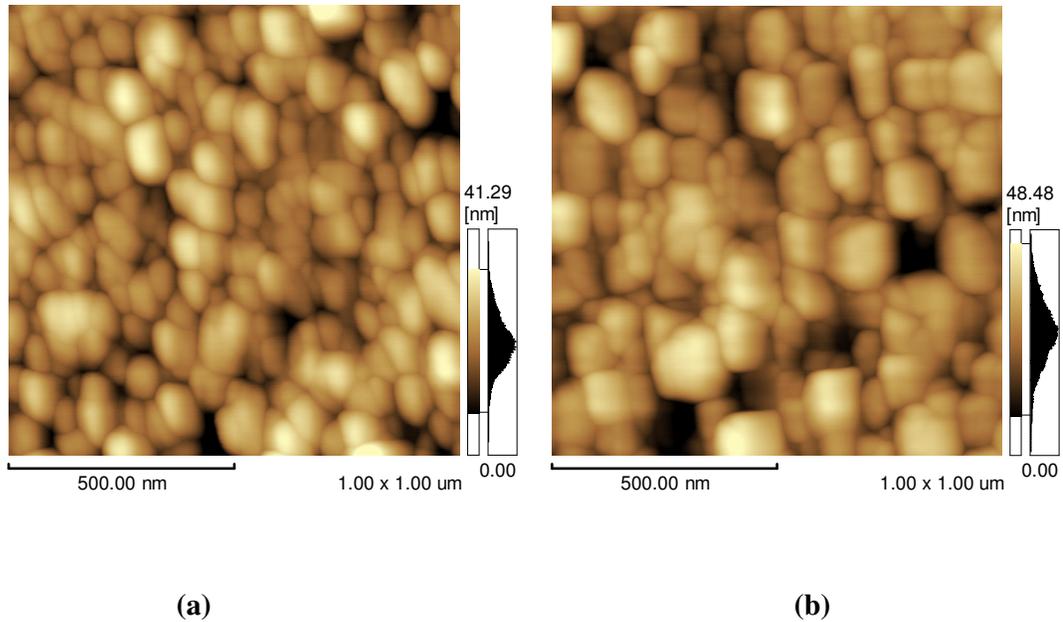


Figura 30 – Morfologia do FTO/SP por AFM. a) antes do teste de eletroluminescência, b) após testes eletroluminescência.

Comparando a microestrutura obtida nas Figuras (30a) e (30b) verificamos algumas diferenças entre os tamanhos de grão do FTO, devido ao aquecimento sofrido pela amostra durante a aplicação de 30 V. Diversos trabalhos têm reportado uma relação entre a densidade de portadores e a importância do contorno de grão em amostras policristalinas [38,47,48,49], sendo assim este parâmetro pode ter influência nas propriedades elétricas do eletrodo (ver Apêndice A).

3.5 - Análise da Seção Transversal FTO/SP por MEV:

Utilizando um microscópio ótico de reflexão/transmissão com uma câmera CCD acoplada, foram feitas imagens da seção transversal do dispositivo. No modo reflexão não foi possível visualizar o material FTO por tratar-se de um material transparente. No entanto foi possível a visualização dos microporos ramificados no Silício como mostra a Figura (31a), obtida no microscópio ótico e Figura (31b) obtida por AFM:

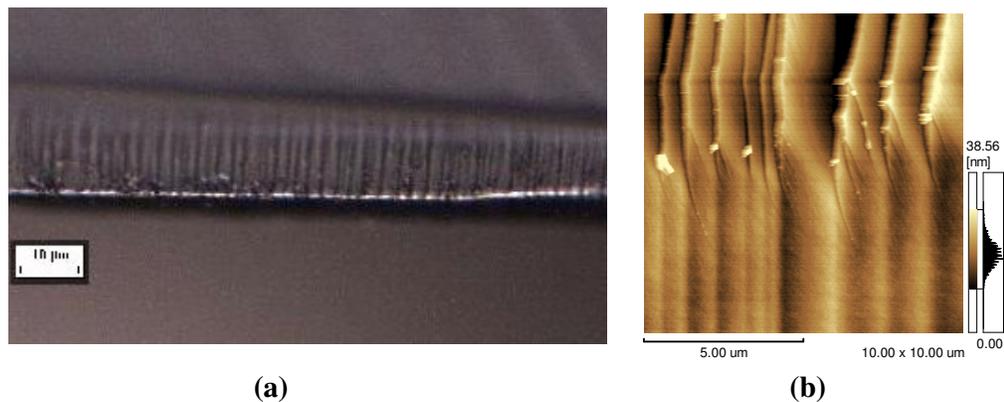


Figura 31 – Seção transversal FTO/SP/Si (8,5-11,5 Ωcm)/Al (a) por microscopia ótica e (b) por AFM.

Analisando estas figuras verificamos que os microporos tem profundidade de aproximadamente $10\mu\text{m}$ no substrato de Silício.

Para visualizar a distribuição do FTO nos poros também foram feitas imagens com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), Figuras (32) e (33). Com estas imagens podemos confirmar a espessura do FTO de 400 nm e também visualizar as ramificações dos poros. No entanto, não é possível determinar se houve a infiltração do FTO dentro dos poros.

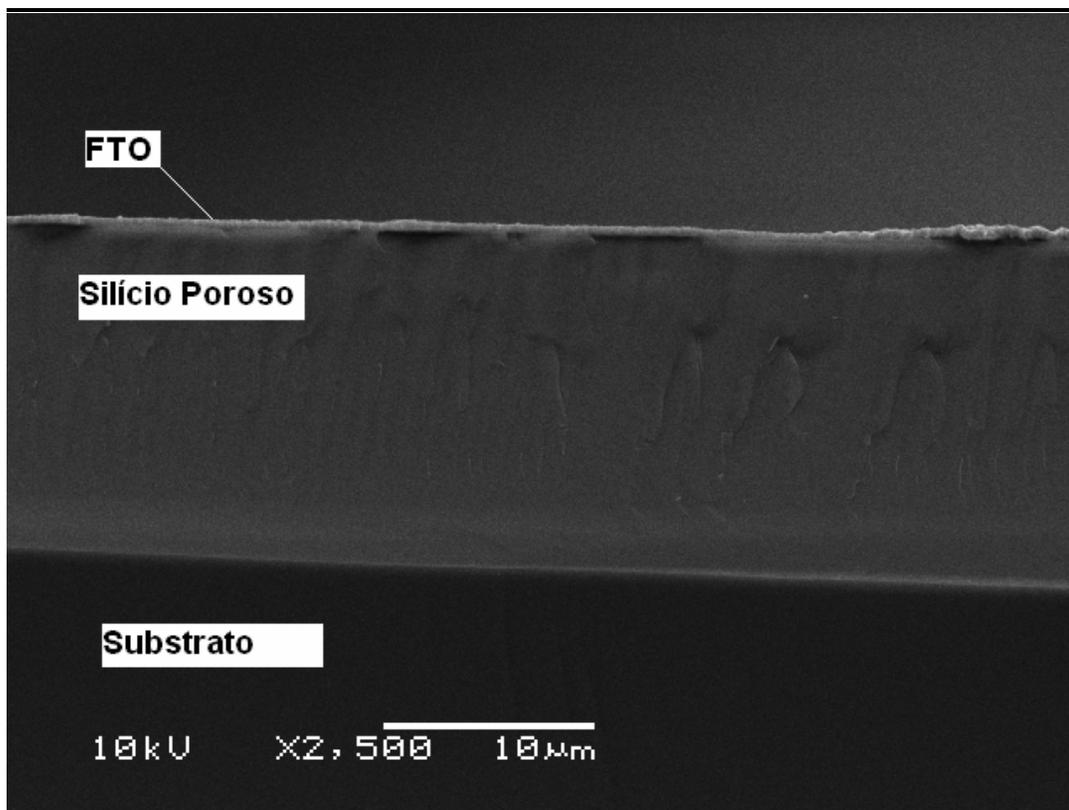


Figura 32 – Seção transversal FTO/SP (aumento 2.500 vezes).

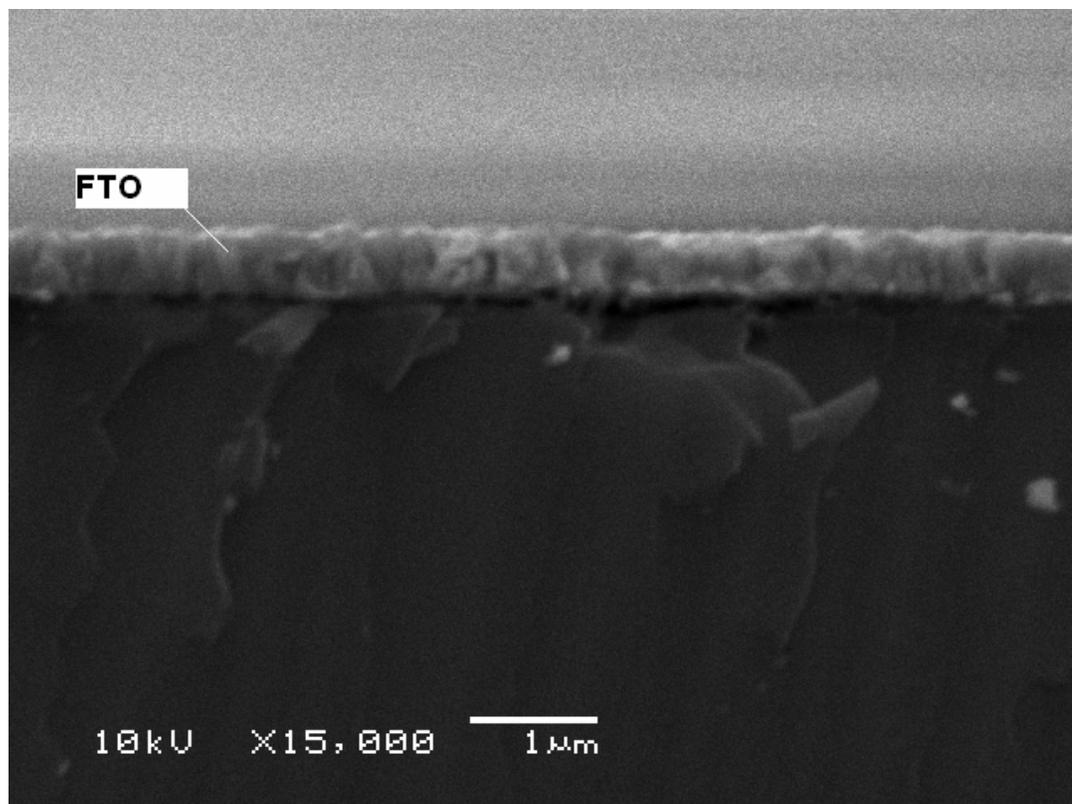


Figura 33 – Seção transversal FTO/SP (aumento 15.000 vezes).

3.6 - Análise da seção transversal FTO/SP por EDS:

Para identificarmos se há infiltração do FTO nos poros fizemos a análise da composição química da seção transversal por EDS utilizando um perfil em linha, como mostra a Figura (34), figura interna. Este gráfico indica os elementos químicos presentes na região de interface FTO depositado sobre SP. O substrato de Si utilizado neste caso foi tipo p e a técnica de produção da camada porosa foi a exposição a vapores químicos. Analisando a Figura (34) verificamos uma região de interface FTO/SP definida no ponto $3\mu\text{m}$. Neste ponto a presença de Si aumenta significativamente, e continuamos detectando o Estanho (Sn) dentro do substrato de Si em cerca de mais $3\mu\text{m}$, indicando que houve infiltração do eletrodo na camada porosa. O flúor, que está presente na composição do eletrodo, não foi detectado devido à sua pequena concentração, que é menor que a sensibilidade do equipamento (0,1 %).

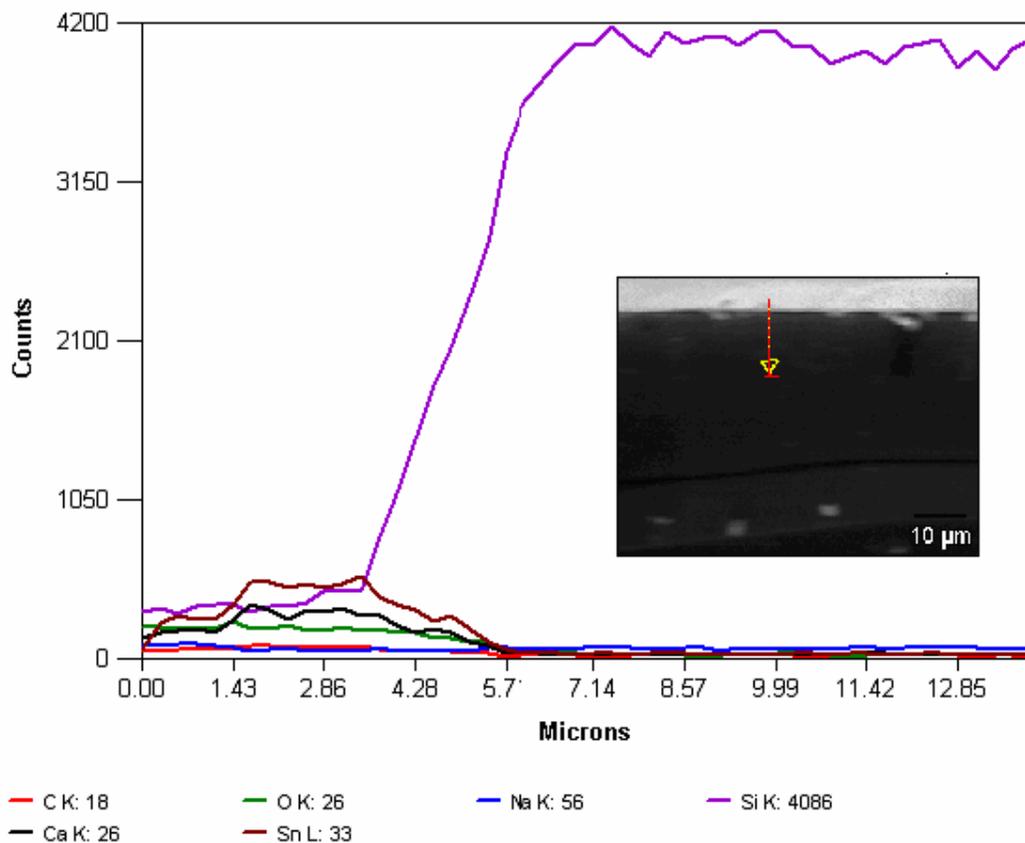


Figura 34 – Composição química ao longo do perfil em linha da interface FTO/SP (produzido por exposição a vapores químicos).

Fazendo o mesmo procedimento para a amostra produzida pelo processo de eletroquímica, os resultados são apresentados na Figura (35), neste caso a infiltração do FTO na região porosa também é identificada, no entanto verificamos também a presença de mais oxigênio na região superficial da camada porosa, até mesmo em regiões onde a infiltração do FTO já não ocorria. Isso indica que há uma camada maior de óxido na região superficial do Silício poroso produzido por eletroquímica do que em relação as amostras produzidas por exposição a vapores químicos.

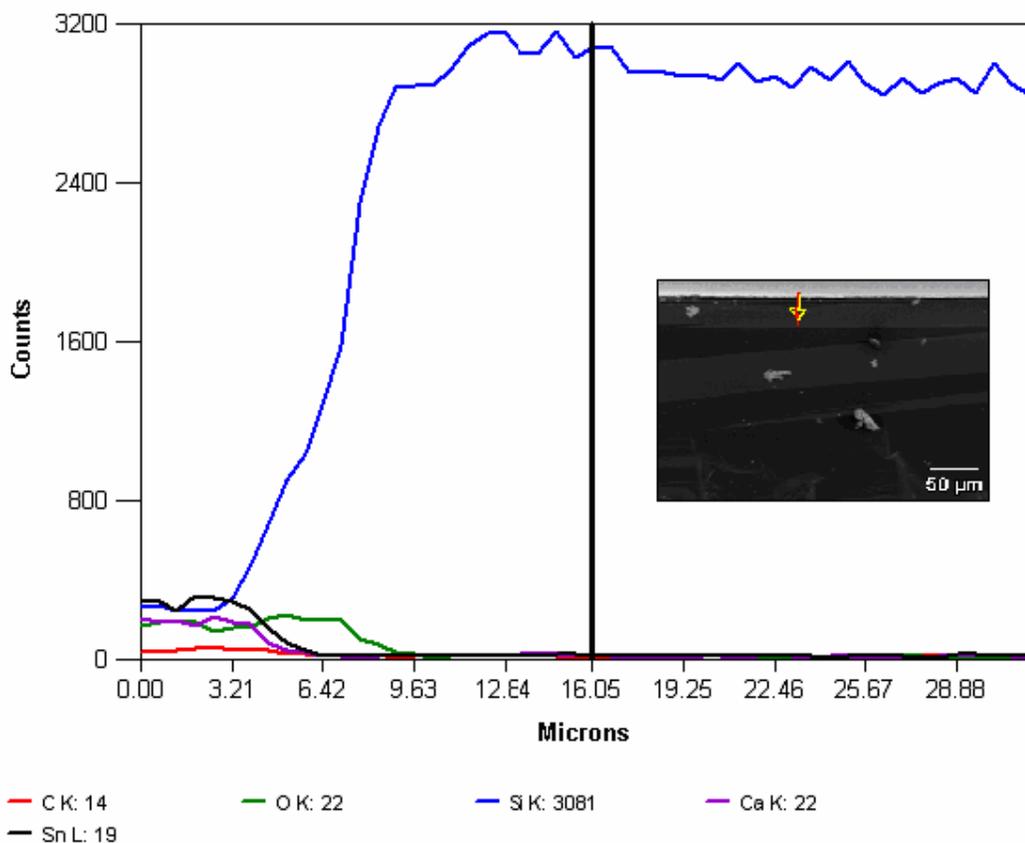


Figura 35 - Composição química ao longo do perfil em linha da interface FTO/SP (produzido por eletroquímica).

3.7 - Medidas Elétricas:

3.7.1 -Caracterização Elétrica dos dispositivos com amostras de SP Produzidas por exposição a vapores químicos com FTO e Alumínio como eletrodos:

Durante os testes de caracterização elétrica, o material mostrou-se bastante estável apresentando comportamento reprodutível. A Figura (36) mostra a curva corrente versus tensão do dispositivo obtido da amostra produzida com substrato de resistividade $8,5 \Omega\text{cm} - 11,5 \Omega\text{cm}$, com área de $0,6 \text{ cm}^2$. O sentido de polarização direta, terceiro quadrante, corresponde ao caso em que a tensão negativa é aplicada no FTO:

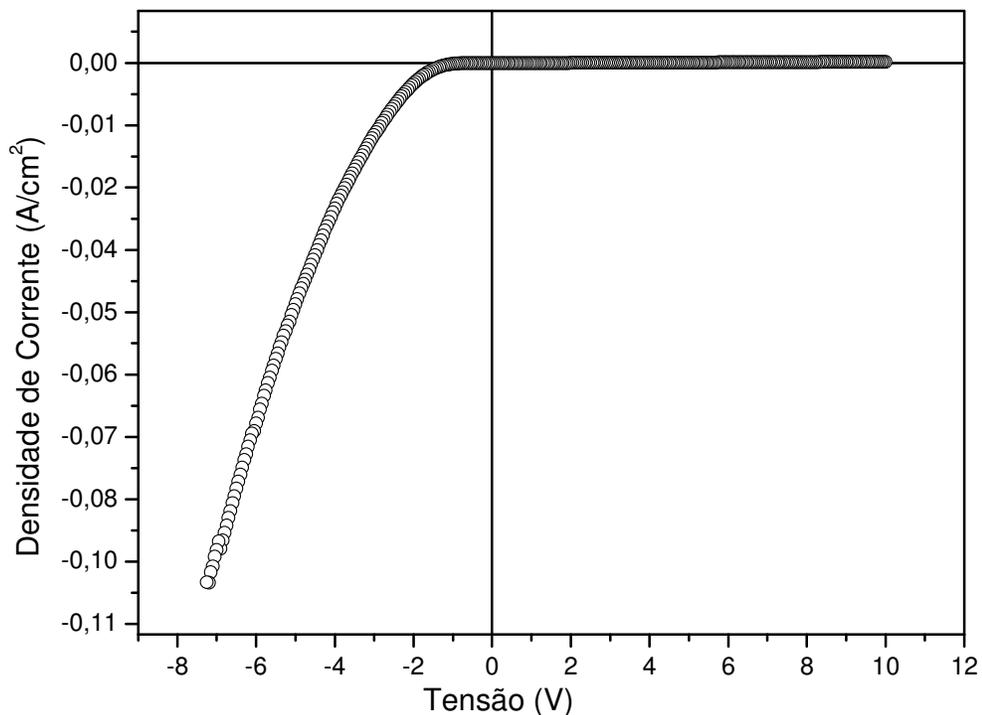


Figura 36– Curva IxV dispositivo FTO/SP/Si (8,5-11,5 Ωcm) tipo-p/Al.

Da mesma forma a Figura (37) mostra o comportamento corrente versus tensão da amostra produzida a partir do substrato $0,85 \Omega\text{cm} - 1,15 \Omega\text{cm}$, resistividade 10 vezes menor que o caso anterior, com área de $0,12 \text{ cm}^2$:

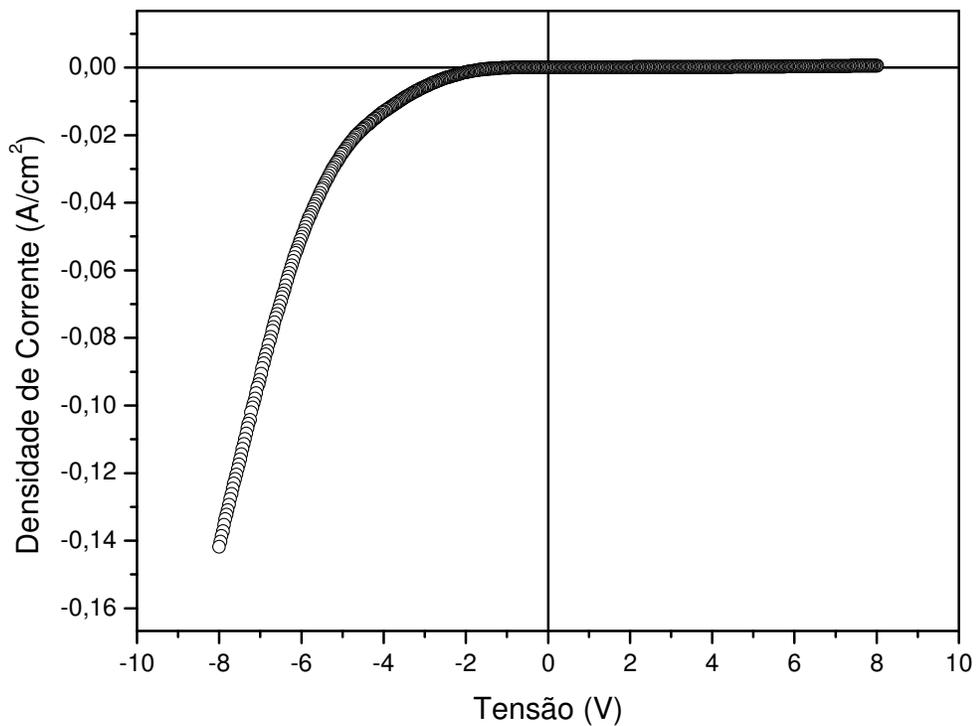


Figura 37 – Curva IxV dispositivo FTO/SP/Si (0,85-1,15 Ωcm) tipo-p/Al.

Comparando as Figuras (36) e (37) verificamos que, mesmo com uma variação de 10 vezes na ordem de grandeza da resistividade do substrato utilizado na produção da camada porosa, não houve variação considerável na densidade de corrente entre estas amostras. Comparando a intensidade luminosa entre estas amostras também não há diferença considerável.

Da equação (13) e aplicando os modelos de transporte de corrente em junções Schottky na descrição do comportamento das curvas corrente versus tensão no dispositivo FTO/SP/Si tipo-p/Al.

$$\ln J = J_s + \frac{q}{nKT} V$$

$$\phi_b = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{AT^2}{J_s} \right)$$

Altura de barreira na interface FTO/SP considerando $V \rightarrow 0$

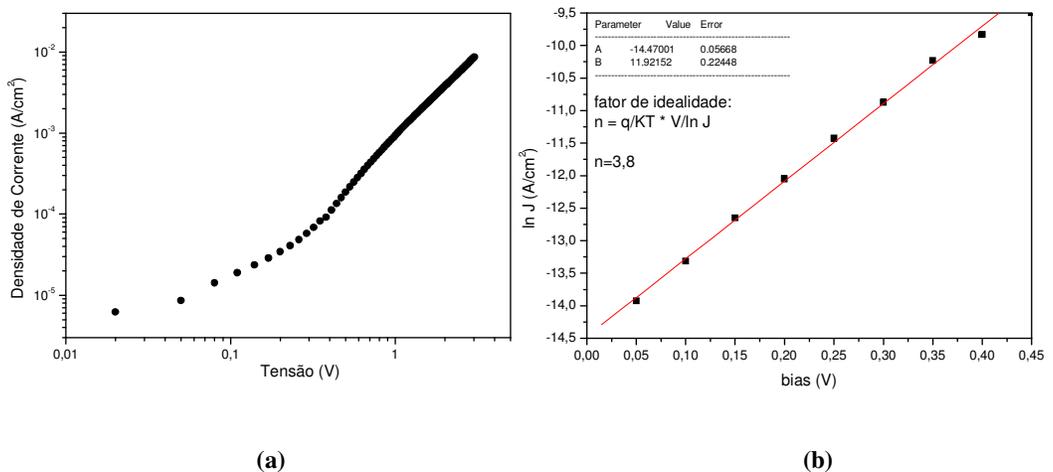


Figura 38 – a) Comportamento corrente versus tensão escala logarítmica região $V \rightarrow 0$, b) Comportamento corrente versus tensão escala semi-logarítmica região $V \rightarrow 0$.

Encontramos inicialmente uma região com contribuição da emissão termiônica até aproximadamente o ponto de 0,3 V, com o fator de qualidade $n = 3,7$ e corrente de saturação de aproximadamente $J_s = 4,5 \times 10^{-7} A/cm^2$. A partir de 0,3 V, a curva apresenta dependência com lei de potência com pré-fator igual a $8,54 \times 10^{-4}$ e expoente variando entre 2,1–2,8 descreve mais adequadamente o comportamento da curva. A Figura (39) apresenta os resultados teóricos e experimentais para indicar a as regiões de sobreposição dos pontos, indicando as regiões de concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

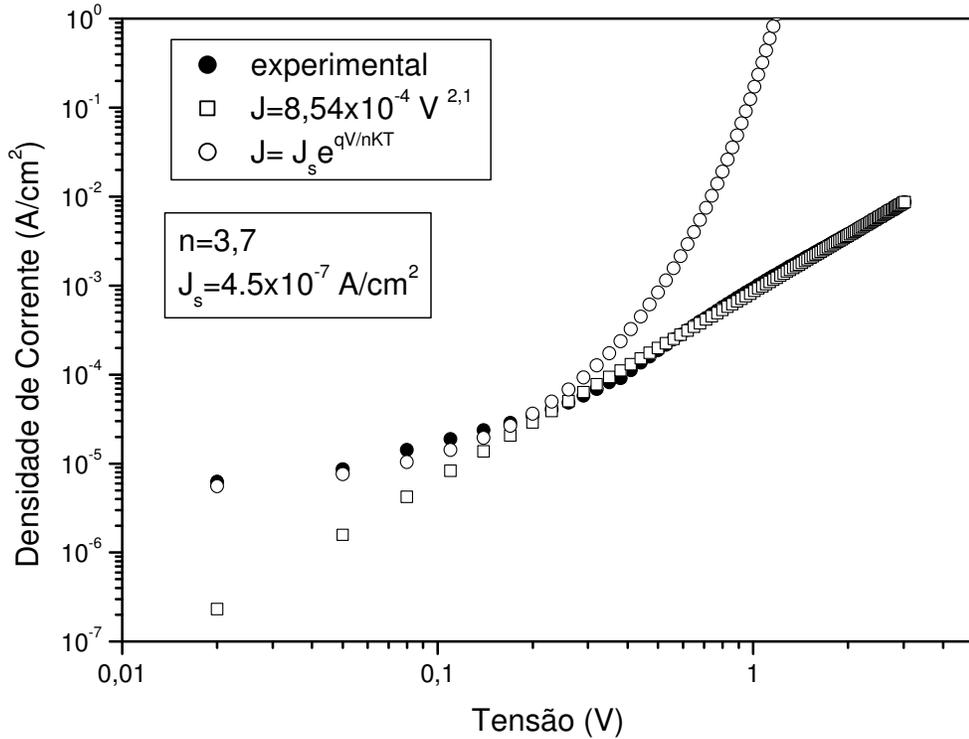


Figura 39 – Modelamento teórico para a curva IxV do FTO/SP/Si tipo-p/Al.

Deste tratamento teórico foi obtido o valor médio da altura de barreira entre o FTO e o SP de $0,7eV$. Na Figura (40) é esquematizado um diagrama de energias para o dispositivo FTO/SP/Si tipo p/Al. Nele estão indicados os seguintes parâmetros [9]:

$\phi = 4,2eV$ é a função trabalho do alumínio;

ϕ_{bi} é a diferença entre a função trabalhos dos eletrodos;

χ é a afinidade eletrônica ($\chi_{FTO} = 4,85eV$, $\chi_{SP} = 3,6eV$, $\chi_{Si} = 4,13eV$);

A altura de barreira ϕ_b devido a interface entre o FTO e o SP é indicada no diagrama.

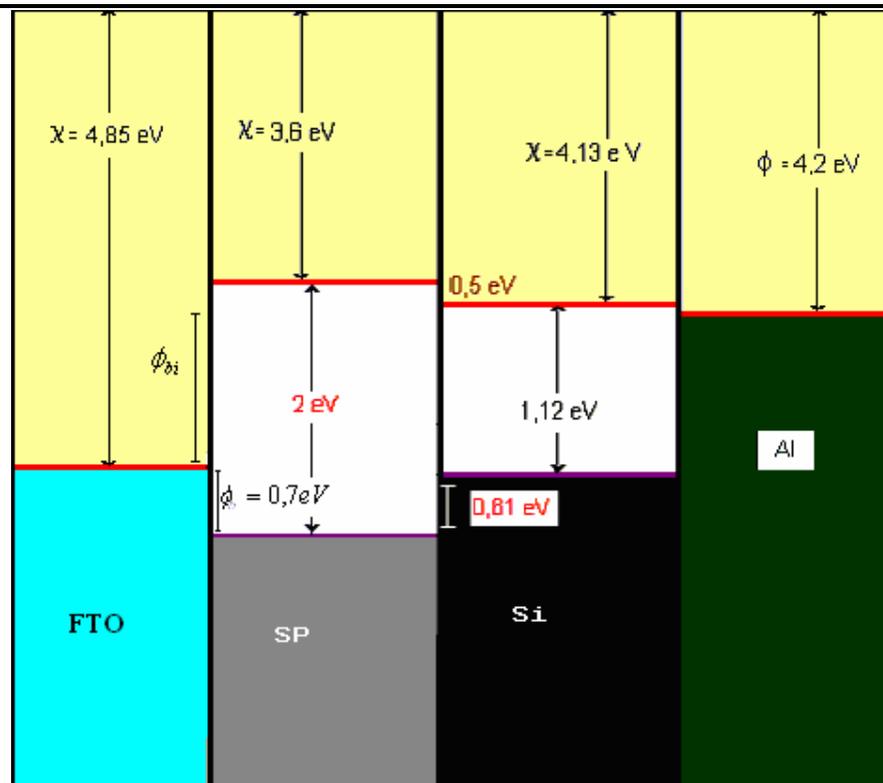


Figura 40 –Diagrama de energias para o sistema FTO/SP/Si tipo-p /Al.

3.7.2 - Caracterização Elétrica dispositivos obtidos de amostras SP Produzidas por eletroquímica com o FTO e Alumínio como eletrodos:

A Figura (41) apresenta o comportamento elétrico para a amostra produzida por eletroquímica, em solução de ácido fluorídrico 50 %, com corrente de 35 mA por 12 min. Posteriormente recebeu o filme de FTO (400 nm) sobre a região porosa, depositado por spray pirólise e o filme de Al (150 nm) depositado sobre o lado não poroso, por evaporação térmica, procedimentos já descritos anteriormente no capítulo 2:

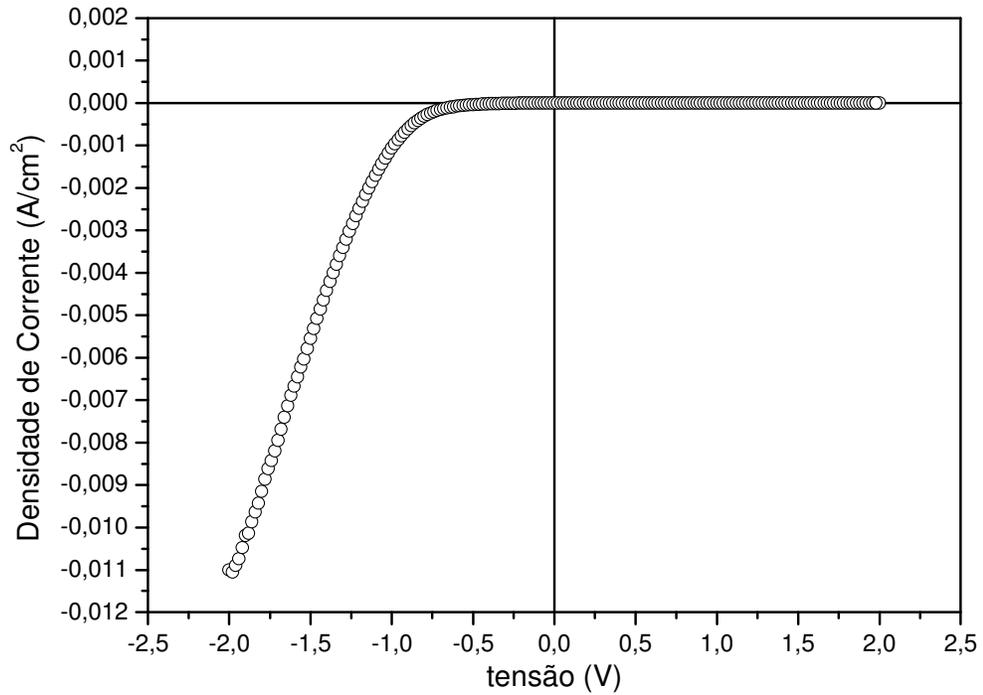


Figura 41 - Curva IxV dispositivo FTO/SP/Si (2.55-3.45 Ωcm) tipo-p/Al.

Aplicando os modelos teóricos para esta curva, na região de polarização direta, (terceiro quadrante), até 0,5 V, encontramos a contribuição de correntes de emissão termiônica e tunelamento até 0,1 V. Os valores obtidos para a corrente de saturação $\approx 3,82 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, fator $n = 12$ até o ponto de 0,1 V e a partir daí a contribuição com dependência exponencial com pré-fator $2,4 \times 10^{-4}$ e expoente $\approx 2,85$.

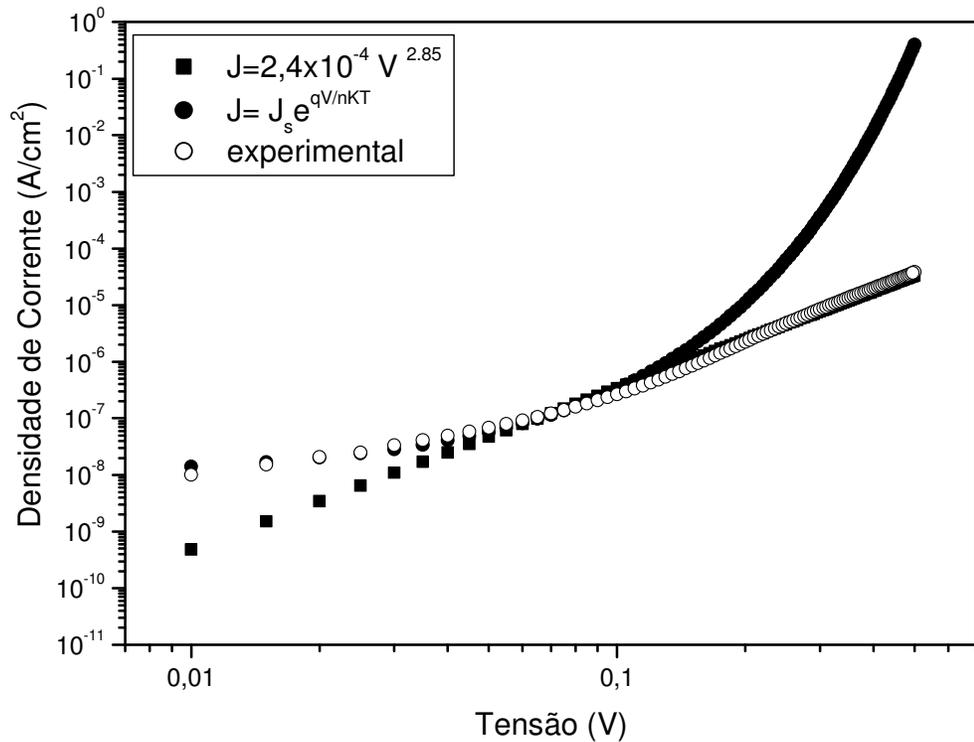


Figura 42 - Modelamento teórico para a curva $I \times V$ do FTO/SP/Si (2,55-3,45 Ωcm) tipo-p/Al.

O valor médio para a altura de barreira obtida neste modelamento teórico é de aproximadamente $0.8eV$. O diagrama de energias para o dispositivo, obtido a partir das amostras produzidas por eletroquímica é apresentado na Figura (43). A principal diferença encontrada na características elétricas, entre os dois tipos de amostras analisadas, é a altura de barreira que ficou um pouco maior da obtida no caso anterior que trata do dispositivo de amostras de SP produzido por exposição a vapores químicos, já apresentado na Figura (40).

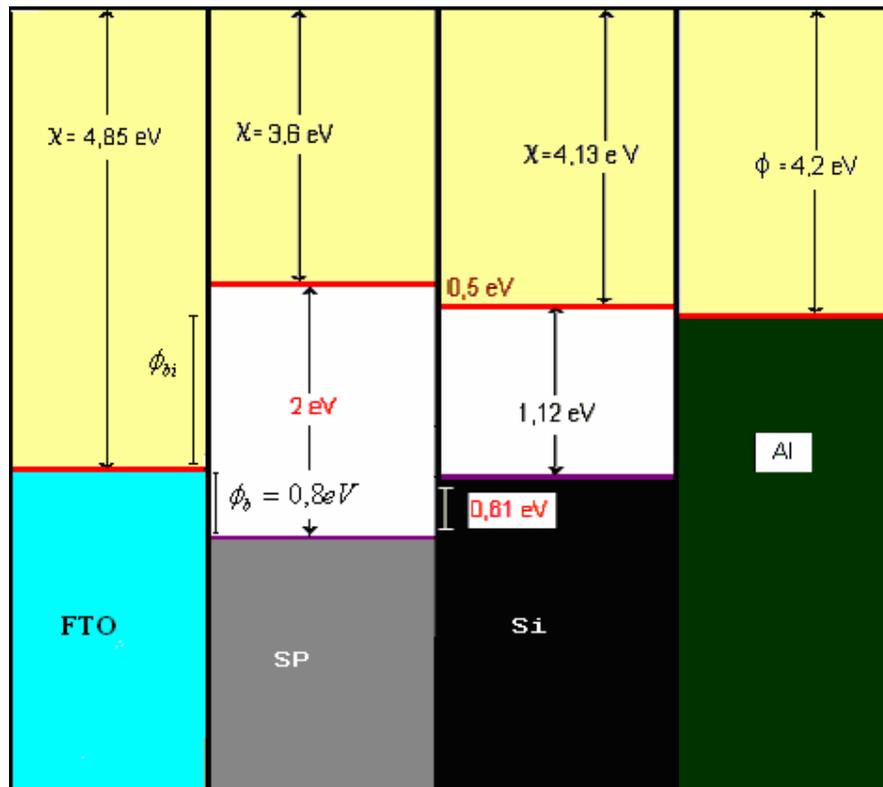


Figura 43 - Diagrama de energias para o sistema FTO/SP/Si (2,55-3,45 Ωcm) tipo-p /Al.

É esperado que diferentes eletrodos apresentem características distintas devido aos valores da função trabalho de cada material. Por isso comparamos os dispositivos relatados na literatura com diferentes combinações de eletrodos. Os pares analisados foram Al/Al, Au/Au, ITO/Al (da literatura) e PEDOT/Al (par testado experimentalmente).

3.7.3 - Caracterização Elétrica amostras SP Produzidas por eletroquímica com o PEDOT e Alumínio como eletrodos:

O comportamento elétrico para o dispositivo PEDOT:PSS/SP/Si tipo-p/Al é apresentado na Figura (44) . Neste caso a camada porosa foi produzida por eletroquímica em solução de HF 50 % ,com corrente de 100 mA por 25 minutos e a deposição do PEDOT foi feita por centrifugação:

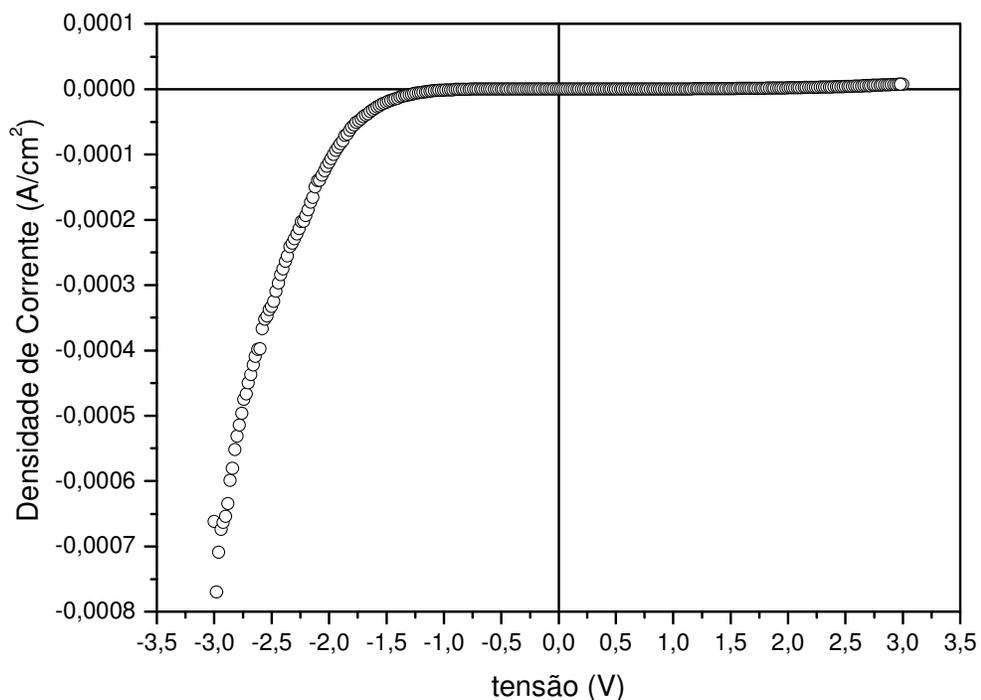


Figura 44 - Curva IxV dispositivo PEDOT/SP/Si (2,55-3,45 Ω cm) tipo-p/Al.

No sistema PEDOT: PSS / SP / Si tipo-p /Al a luminescência do silício poroso é preservada, no entanto aplicando tensão até um valor de 30 V, se o dispositivo chega a emitir luz, a intensidade é muito fraca não sendo possível a sua visualização. Em algumas amostras o PEDOT:PSS apresentou problemas de aderência, desgrudando da superfície porosa depois de alguns dias. A altura de barreira entre o PEDOT/SP é de aproximadamente 1,01 eV. Um diagrama de energias para este sistema é apresentado na Figura (45).

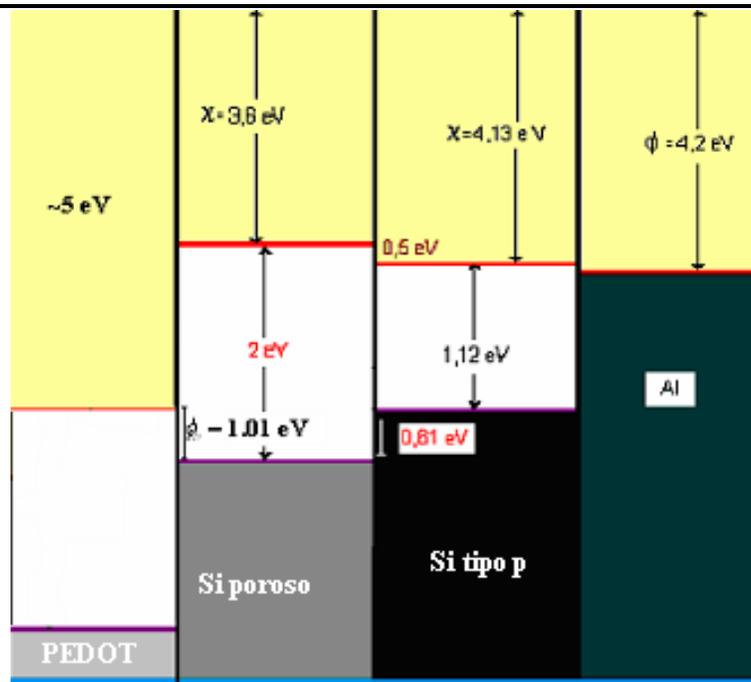
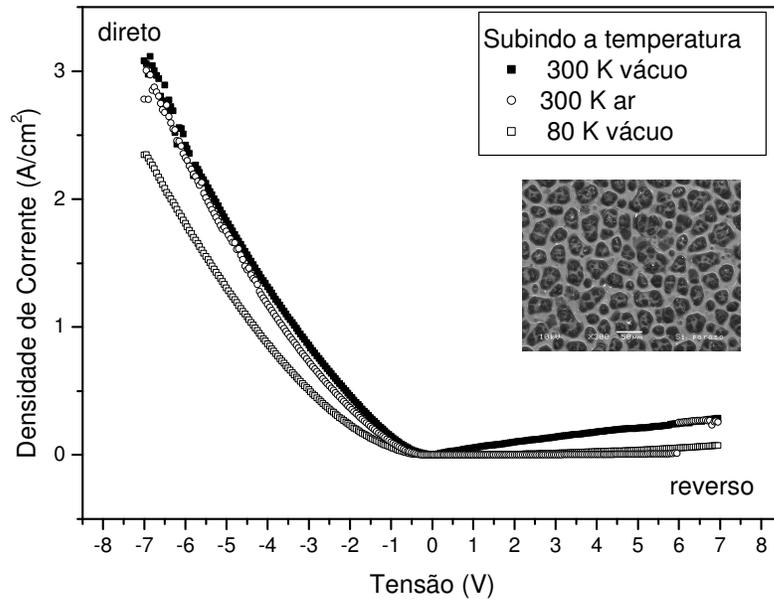


Figura 45 - Diagrama de energias para o sistema PEDOT/SP/Si (2,55-3,55 Ωcm) tipo-p /Al.

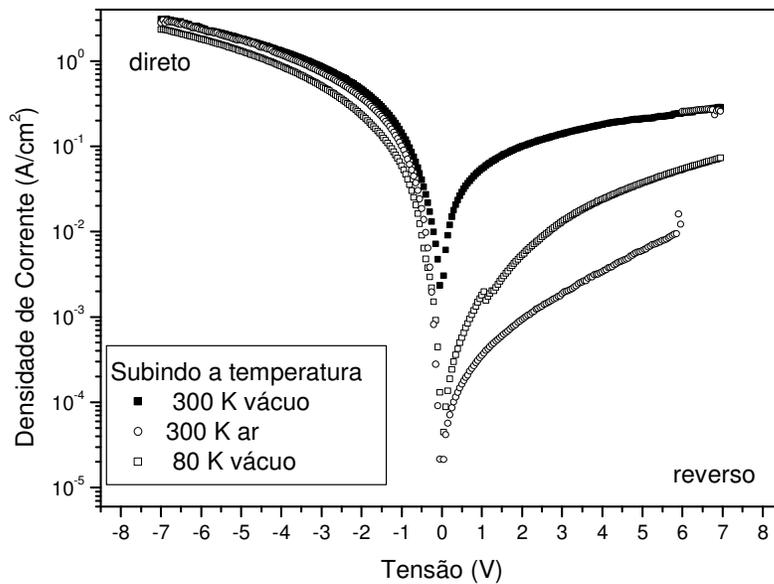
3.8 - Medidas Corrente versus tensão em baixas temperaturas:

Os resultados obtidos para o comportamento corrente versus tensão em baixas temperaturas (80 K) são comparados com os resultados obtidos em temperatura ambiente (~300 K) em ar ou em vácuo, para ambos os tipos de amostras. Os resultados obtidos para a amostra FTO/SP/ Si (0.85 -1.15 Ωcm) tipo p/Al ,camada porosa produzida por exposição a vapores químicos, amostra A-II, são mostrados nas Figuras (46a) e (46b). Dentro da Figura (46a) também é mostrada uma imagem obtida por MEV do padrão da morfologia porosa deste tipo de amostra. Observou-se que, nas medidas feitas em vácuo, os valores obtidos para a corrente são maiores dos que os que foram obtidos em ar, na mesma temperatura (300 K). Este efeito é mais bem visualizado no sentido reverso da curva.

Com a diminuição da temperatura observamos a redução da corrente dos dispositivos, devido à contribuição termiônica que tem maior sensibilidade à variação de temperatura, comportamento comum de acordo resultados encontrados na literatura [50].



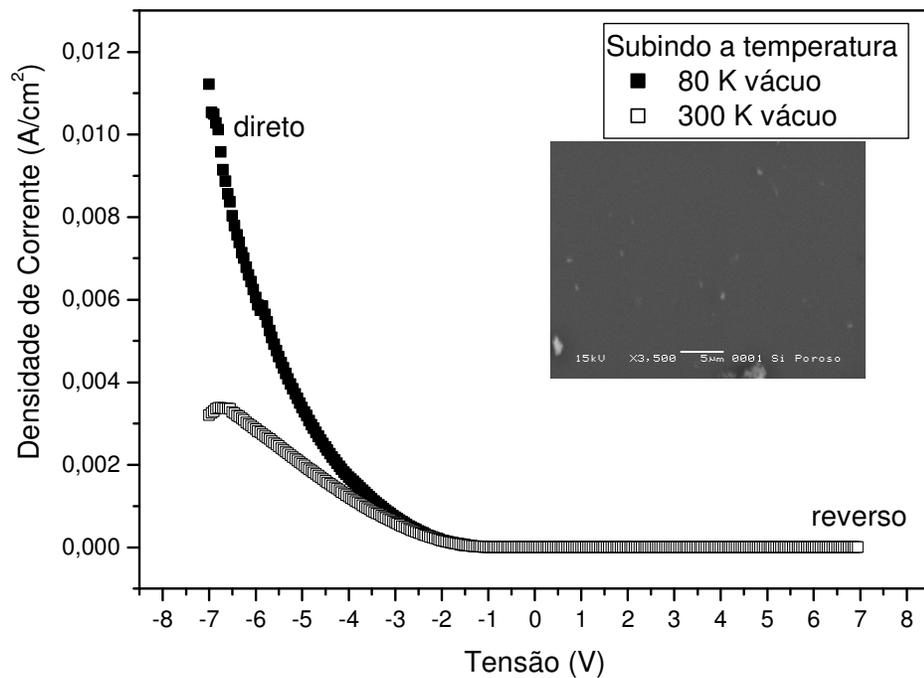
(a)



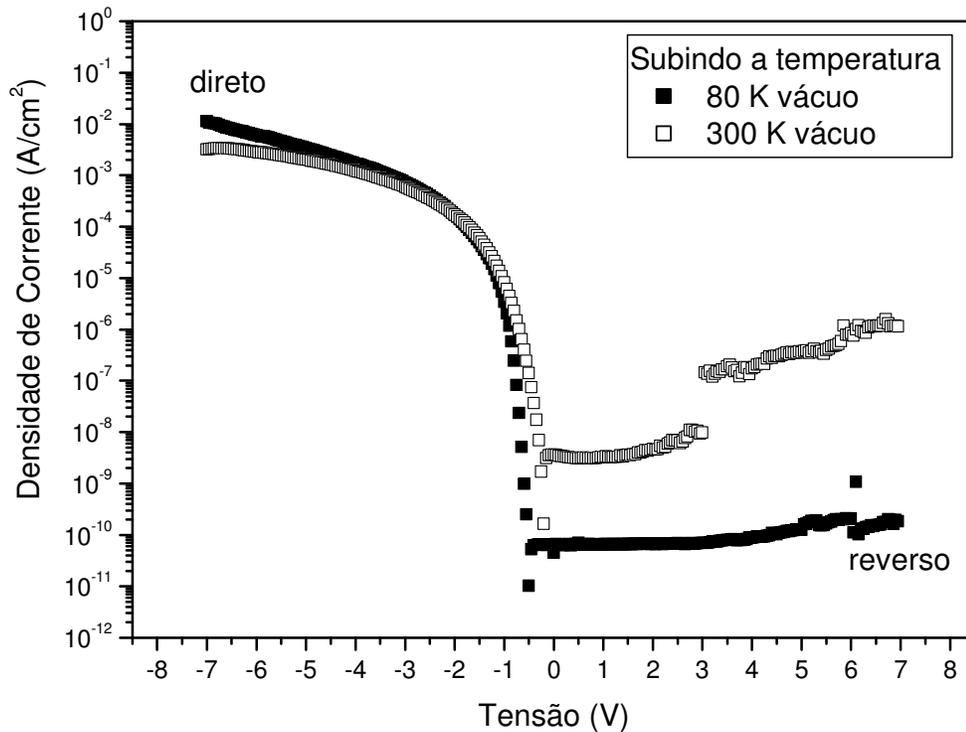
(b)

Figura 46 – a) Comportamento $I \times V$ escala linear - valores absolutos , amostra (FTO/SP/ Si (0,85-11,5 Ω cm) tipo p/Al) produzida por exposição a vapores químicos, dados obtidos durante o aumento da temperatura e b) Comportamento $I \times V$ em escala semi-logarítmica, mesma amostra.

Fazendo o mesmo tipo de medida e comparações para o dispositivo FTO/SP/Si 2,25-3,25 Ωcm tipo-p/Al, camada porosa produzida por eletroquímica (solução HF 50 % 100 mA por 6 min), amostra B-IV. A princípio notamos que a aplicação do vácuo, assim como na amostra anterior, faz com que as medidas sejam obtidas com menos ruído e que a corrente também apresente um aumento em relação à medida feita no ar. Além disso, observamos um comportamento anômalo em algumas regiões das curvas no sentido de polarização direta, pois com a diminuição da temperatura observamos que a corrente, mais especificamente em polarização direta e nas tensões mais altas, apresentou aumento quando comparada com a medida feita em vácuo e em temperatura ambiente (300 K), como pode ser observado na Figura (46a) e (46b).



(a)



(b)

Figura 47 - a) Comportamento $I \times V$ escala linear - valores absolutos, amostra (FTO/SP/ Si (2,55-3,45 Ωcm) tipo p/Al) produzida por eletroquímica (solução HF 50 % 100 mA por 6 min), dados obtidos durante o aumento da temperatura, b) Comportamento $I \times V$ em escala logarítmica, mesma amostra.

3.9 - Medidas de eletroluminescência:

Como houve degradação da fotoluminescência do SP após o processo de deposição do FTO, não foi possível obter o gráfico da fotoluminescência do dispositivo para comparar com o espectro de eletroluminescência que é apresentado a seguir. Para determinar o pico de emissão do dispositivo fizemos a medida de eletroluminescência no espectro-fluorímetro. O pico de emissão obtido está em aproximadamente 716 nm, ou seja, na região do vermelho. A obtenção desta medida foi um processo complicado devido à baixa intensidade emitida pelo dispositivo e também pela intensa presença de ruído conforme pode ser observado na Figura (48).

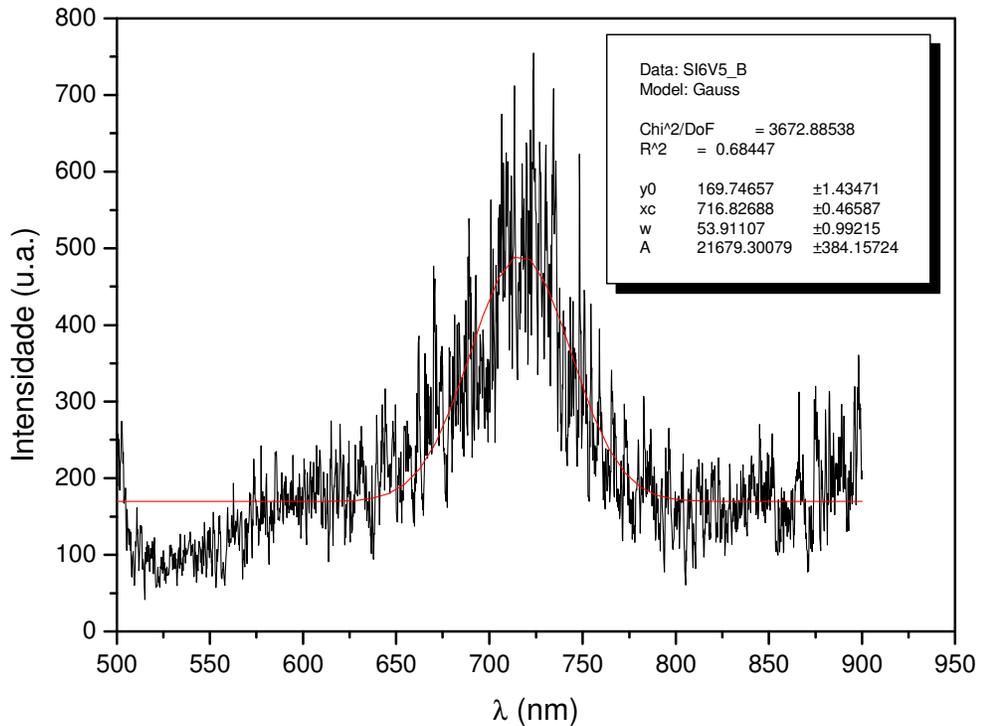


Figura 48 - Espectro de emissão eletroluminescente do dispositivo.

Em geral o pico da eletroluminescência coincide com os picos de fotoluminescência obtidos com menores comprimentos de onda de excitação, então possivelmente esta amostra apresentava fotoluminescência, antes da deposição do FTO, também apresentava fotoluminescência na região do vermelho.

A eletroluminescência do dispositivo pode ser considerada visível, ou detectável ao olho humano, quando a tensão aplicada está em aproximadamente 4-5 V. Devido à baixa intensidade é necessário ambiente escuro para a sua visualização. No entanto, as medidas feitas com o fotodetector mostram que a emissão inicia em aproximadamente 1,8 V, para as amostras produzidas por exposição a vapores químicos, e 1,5 V, para as amostras produzidas por eletroquímica, sempre no sentido de polarização direta e com o FTO polarizado negativamente. A partir destas medidas também foi possível verificar que as amostras produzidas por eletroquímica em geral apresentam emissão mais intensa quando comparada com a emissão da amostra produzida por exposição a vapores químicos. Esta diferença é bem evidente na Figura (49). A corrente no fotodetector é maior para o caso da

amostra produzida por eletroquímica, devido à emissão luminosa desta amostra ser mais intensa que emissão das amostras de SP produzidas por exposição a vapores químicos.

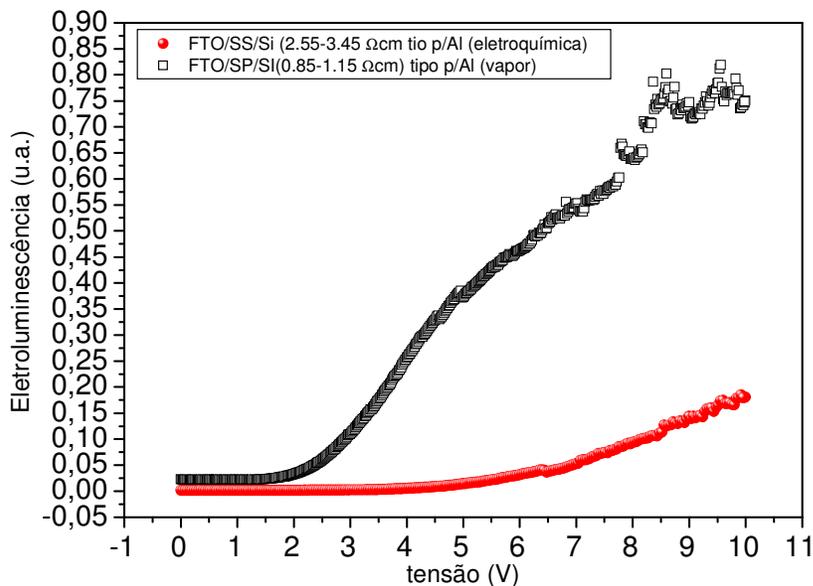


Figura 49 – Eletroluminescência versus tensão aplicada FTO/SP/Si tipo-p/Al.

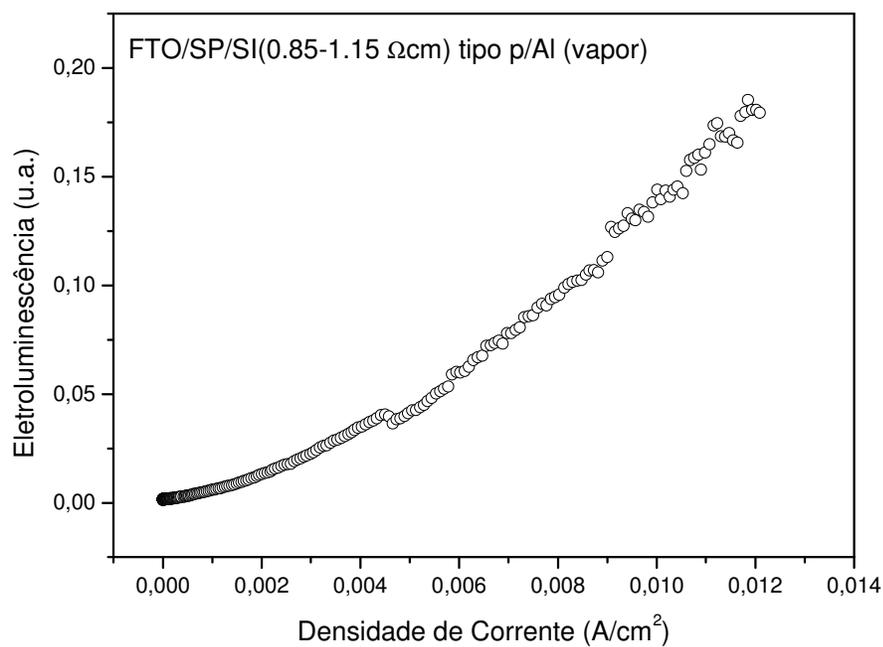


Figura 50 – Eletroluminescência versus densidade de corrente FTO/SP/Si (0,85-1,15 Ωcm) tipo-p/Al.

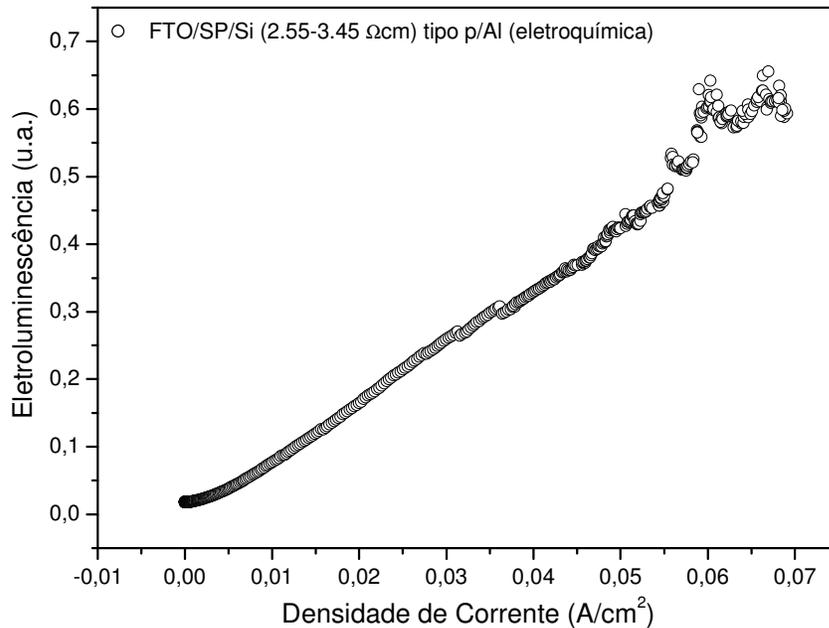


Figura 51 - Eletroluminescência versus densidade de corrente FTO/SP/Si (2,55-3,45 Ωcm) tipo-p/Al.

A diferença nas tensões de início de emissão luminosa pode estar associada às diferentes morfologias produzidas pelas duas técnicas, à presença da camada de óxido presente no caso das amostras da eletroquímica, como foi mostrado nos resultados de EDS, pela diferença na altura de barreira entre o FTO e o SP e até mesmo a diferença na resistência em série entre as amostras. No caso da amostra da eletroquímica a resistência em série é da ordem de KOhm ($10^3 \Omega$), enquanto que a amostra produzida por exposição a vapores químicos chega a apresentar resistência em série da ordem de MOhm ($10^6 \Omega$), todos estes fatores apresentaram influência nas propriedades óticas e elétricas do material. Nas Figura (50) e (51) estão apresentadas a dependência da eletroluminescência com a corrente transportada no dispositivo, para os dois tipos de amostras de SP.

Fazendo o cálculo da eficiência quântica externa (η) e de conversão de energia (η_p), utilizando as equações 23 e 26, para os dispositivos com eletroluminescência mais intensa, obtivemos os valores apresentados na Tabela (7), abaixo:

Amostra	Energia (~eV)	Tensão (V)	J (A/ m ²)	Fluxo (W/m ²)	η	η_p
FTO/SP/Si (2.55-3.45 Ω cm) tipo-p /Al	1.7	8	1600	2.5×10^{-4}	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$

Tabela 7 – eficiência do dispositivo.

Para obter o valor do fluxo luminoso (W/m²) fizemos a razão: corrente do fotodetector (A/m²)/ Responsividade (A/W). Sendo a Responsividade do fotodetector (680-720 nm) ~ 0.47875 (A/W).

A baixa eficiência é atribuída à alta taxa de recombinação não radiativa presente no SP, não contribuindo para a eletroluminescência do dispositivo. No entanto a estabilidade apresentada pelos dispositivos é um aspecto bastante promissor, este comportamento estável somente foi obtido utilizando o FTO como eletrodo, a utilização de outros eletrodos transparentes acarreta em dispositivos com baixa estabilidade devido ao problema da rápida oxidação do SP. Acreditamos que o FTO, devido à presença do flúor, esteja passivando as ligações superficiais e pendentes nos cristais de SP, impedindo assim a formação de ligações com Oxigênio.

Portanto também fizemos medidas de estabilidade em função do tempo. Como já foi apresentado na Figura (49), a intensidade da eletroluminescência tem dependência com a tensão aplicada. Nas medidas feitas em tensão constante de 5 V o dispositivo, apesar de apresentar uma pequena redução na sua intensidade luminosa, permanece emitindo luz durante um tempo de medida contínuo de 10 h. O mesmo comportamento foi obtido para a tensão aplicada de 8 V, os resultados são apresentadas na Figura (52) para amostras produzidas pelos dois processos. Até o tempo de 10 horas a tensão aplicada é de 5 V, a partir deste ponto a tensão aplicada foi elevada para 8 V, em ambas as situações a medida foi feita em atmosfera ambiente.

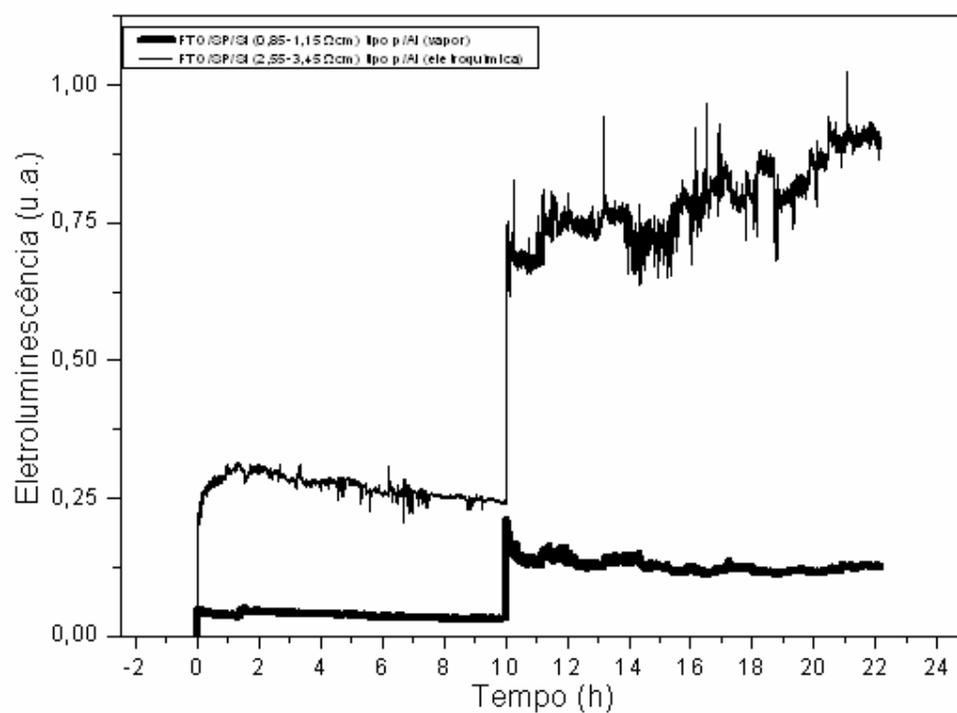


Figura 52 – Estabilidade da eletroluminescência em função do tempo.

Capítulo 4

Conclusões:

A propriedade luminescente na região visível do Silício Poroso mostrou-se muito atraente para a aplicação em dispositivos emissores de luz. O FTO como eletrodo transparente apresenta condutância, aderência e transmitância adequadas. Os dispositivos fabricados com este eletrodo mostraram estabilidade muito maior do que os dispositivos relatados na literatura [34].

Mostrou-se no capítulo 3 que houve uma redução da fotoluminescência devido ao processo de deposição do FTO em 400 °C e isto pode ter contribuído para a baixa intensidade de luz emitida pelo dispositivo acarretando numa baixa eficiência de funcionamento.

Esta perda da luminescência, devido à exposição do SP em altas temperaturas, é atribuída à rápida oxidação da superfície porosa ou até mesmo devido à remoção de elementos químicos da superfície deixando ligações pendentes na região superficial dos nanocristais [9]. O resultado do teste em que as amostras, após a deposição do FTO e que já apresentavam redução da luminescência, foram colocadas no forno e tiveram a eletroluminescência do dispositivo preservada, fornece indícios de que o FTO “protege” a camada porosa da influência da atmosfera, mesmo em altas temperaturas. A estabilidade da eletroluminescência, não obtida com a utilização de outros eletrodos sugere que o FTO proteja o SP contra uma posterior oxidação.

Apesar da redução da fotoluminescência, devido a alterações químicas superficiais, o dispositivo apresenta eletroluminescência, sendo assim podemos supor que a eletroluminescência tem contribuição com camadas mais internas da região porosa que não sofreram alterações químicas durante os tratamentos térmicos. A fotoluminescência tem maior contribuição das camadas superficiais e por isso sofreu degradação, associada a estas alterações químicas superficiais durante os tratamentos.

Outra questão a ser considerada é a influência da infiltração do eletrodo transparente FTO dentro da camada porosa. Nos dois tipos de amostras analisadas a infiltração do FTO

foi detectada, através da análise por EDS, até a profundidade de aproximadamente $6\mu\text{m}$. Os efeitos de confinamento quântico dos portadores, que são responsáveis pela propriedade foluminescente, têm contribuição reduzida se os nanocristais superficiais de Silício estiverem embebidos num meio condutor. No entanto, a infiltração contribui para o transporte dos portadores na camada porosa.

A diferença entre a morfologia das amostras produzidas por exposição a vapores químicos e por eletroquímica é facilmente visualizada nas imagens apresentadas obtidas por MEV. Apesar da grande diferença de morfologias da camada porosa ambas apresentaram luminescência intensa sob iluminação UV (antes da deposição do FTO) e eletroluminescência com tensão aplicada (como dispositivo).

A resistividade do substrato, apesar da variação em 10 ordens de grandeza, não contribuiu significativamente na propriedade eletroluminescente. No entanto, a resistência em série do dispositivo apresentou considerável influência na intensidade emitida. No caso da amostra produzida pelo processo de eletroquímica, em que a resistência em série resultante foi menor, obtivemos uma intensidade maior para a eletroluminescência. Este efeito pode ser atribuído à maior densidade de corrente que flui no caso da amostra produzida por eletroquímica. A baixa rugosidade da superfície porosa, na amostra produzida por eletroquímica, propicia uma interface mais regular entre o FTO e o Silício Poroso.

Ainda há a questão da tensão de início de emissão. As amostras produzidas por eletroquímica começam a apresentar eletroluminescência a partir de aproximadamente 1,5 V, enquanto que as amostras produzidas por exposição a vapores químicos em aproximadamente 1,8 V. Neste aspecto a influência da interface menos rugosa e composição química do SP da eletroquímica contribuiu para a propriedade eletroluminescente mais intensa.

Comparando os resultados obtidos para o par de eletrodos utilizado FTO/Al com outros trabalhos encontrados na literatura utilizando Al/Al [51], Au/Au [52], ITO/Al [53], polianilina/Al [54] ou o teste realizado com PEDOT/Al, verificamos as seguintes vantagens do FTO/Al:

-
- A eletroluminescência é mais intensa quando comparada com eletrodos transparentes obtidos a partir de filmes finos de metais como Al ou Au.
 - Os eletrodos transparentes obtidos de polímeros condutores tais como polianilina ou PEDOT apresentam problemas de estabilidade na atmosfera ambiente e aderência no SP. A altura de barreira entre o eletrodo polimérico e o SP, em geral, é mais alta comparada com a do FTO/SP.
 - A alta estabilidade da eletroluminescência (>20 h) obtida utilizando FTO/SP, sem tratamento superficial do SP, quando comparada com o melhor resultado encontrado na literatura (2 h) para o ITO/SP (com tratamento superficial) tipo p [34] com os primeiros resultados obtidos com Au/Au e ITO/Al (10 min) [11]. Atribuímos a estabilidade obtida à presença do flúor no eletrodo transparente. O flúor é comprovadamente um agente passivante do Si, impedindo desta maneira a formação de ligações químicas com Oxigênio.
 - A tensão de início de emissão eletroluminescente <2 V, em alguns dispositivos encontrados em trabalhos da literatura, são relatados que é necessário aplicar até 30 V para o início da emissão.
-

Trabalhos futuros:

- ❖ Controle detalhado da porosidade do material e correlação com as propriedades óticas e elétricas;
 - ❖ Estudos do SP obtido a partir de substrato tipo n, produzido por exposição a vapores químicos e eletroquímica;
 - ❖ Estudar e buscar uma solução para o problema de degradação da fotoluminescência do SP em altas temperaturas, que possibilite a utilização do processo de deposição do FTO por spray pirólise;
 - ❖ Comparação da fotoluminescência com a eletroluminescência na presença do eletrodo transparente;
 - ❖ Testar o comportamento de eletroluminescência do dispositivo em baixas temperaturas (em nitrogênio ou hélio líquido), alguns trabalhos tem indicado que a eletroluminescência aumenta com a diminuição da temperatura;
 - ❖ Utilizar o ITO, depositado por evaporação, como eletrodo transparente;
 - ❖ Utilizar outros metais, com diferentes funções trabalho (Níquel, Cobre) como eletrodos e manter o FTO como eletrodo transparente, buscando comparar os resultados obtidos com o par de eletrodos FTO/Al;
-

Apêndice A:

A. G. Macedo, et al. *Microscopy & Microanalysis* 11 (supp 3), 118-121 (2005).

Morphology Dependence on Fluorine Doped Tin Oxide Film Thickness Studied With Atomic Force Microscopy

A. G. Macedo^{*}, C. E. Cava^{**}, C. D. Canestraro^{*}, L. Contini^{*}, and L. S. Roman^{*}

^{*} Department of Physics, Federal University of the Paraná, 81531-990, Curitiba – PR – Brazil

^{**} PIPE – Federal University of the Paraná, 81531-990, Curitiba – PR – Brazil

Keywords: conducting transparent oxides, tin oxide, fluorine doped tin oxide, sheet resistance, morphology, atomic force microscopy, grain size.

Tin oxide (TO) or fluorine doped tin oxide (FTO) has been frequently used as a transparent electrode in our organic opto-electronic devices [1-3]. In general, these devices are fabricated in a sandwich structure where an organic thin layer (approx. 100nm thick) stays between two conducting electrodes, TO or FTO and Al. Due to higher conductivity FTO is normally our choice. The morphology of the electrodes influences the morphology of the organic layer, mainly when the deposition of the organic layer is done electrochemically.

The charge transport in these devices is quite dependent on the morphology of the organic layers, so is their efficiency. In this work we have studied the optoelectrical and morphological properties of the electrode FTO from Flexitec [4] with respect to thickness, grain size and sheet resistance.

The FTO was deposited onto glass substrates of 2.5 cm x 1 cm in size by spray pyrolysis one of the relatively simple and cheap methods which have been widely used for preparation of transparent conducting oxide films. Spray pyrolysis is based on the pyrolytic decomposition of a metallic compound dissolved in a liquid mixture when it is sprayed onto a preheated substrate. The method depends on the surface hydrolysis of metal chloride on a heated substrate surface [5]. These films were produced at 400 °C and had received a thermal treatment at 450 °C during 10 minutes. In this temperature the FTO films are polycrystalline, and it was verified by means of x-ray measurements.

The FTO films show a high transmittance in the visible range, as can be seen in Figure (1) where a transmittance spectrum of a glass substrate covered with FTO 475 nm thick is presented. The optical transmittance spectrum was taken using a Scinco S-1100 spectrometer and the film thickness was obtained with a Profilometer Dektak3, stepping trough an etched channel in the FTO layer. The optoelectronics devices: photovoltaic devices and LEDs are active mainly above 400nm wavelength, what makes it suitable to use glass covered with FTO as electrodes. As the thickness of FTO decreases the transmittance increases [4].

For the electrical characterization we have used the four-probe resistance measurement method on each sample [5,6]. Four stripes of gold contacts were vacuum evaporated on top of the FTO film leaving a squared shape for the electrical resistance measurement. The sheet resistance was obtained in ohm per square. In Figure (2) we present the sheet resistance value versus the thickness of the FTO samples. As the FTO film gets thick, the sheet resistance of the layers decreases, as expected [5].

The surface morphology of our FTO films was studied using an Atomic Force Microscopy AFM model SPM 9500J3 of the Shimadzu Manufacturer, in dynamic or contact modes, scanning in dimensions $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ in different regions of every sample. In Figure (3), scans of 10×10 micrometers of different thickness FTO films are presented showing the uniformity of the film and the color range bar for roughness. The thickness changed from 570nm till 110nm in this set of samples. The images show that there is a dependence of the film sheet resistance with respect to the morphology of the microstructure. The roughness increases with the thickness.

Checking the morphology closer, using scans of 5×5 micrometers (Figure 4) it is possible to notice that the grain size increases in dimension when the thickness increases, i.e., the resistance values decreases. The sheet resistance values of the films in the pictures presented in Figure (4) are (a) 20 ohm/square, (b) 41 ohm/square, and (c) 330 ohm/square. Several papers reported the relation of the carrier concentration and the importance of grain boundaries. Shanti [7] and Antonaia [8] suggested that grain boundary scattering dominates conduction when the carrier concentration is smaller than 10^{19}cm^{-3} , and Bruneaux et al. [9] show that the mobility is independent of density carrier in films with concentration greater 10^{19}cm^{-3} . This indicates that the influence of grain boundaries becomes negligible, when the density of carrier concentration is higher than greater 10^{19}cm^{-3} . In this situation the grain size is no longer an important factor influencing film conductivity and resistivity is now governed by the properties of the bulk.

The electrical resistivity values that are presented in Figure 4 are from samples (a) $1,03 \times 10^{-5} \text{ohm.m}$, (b) $1,6 \times 10^{-5} \text{ohm.m}$ and, (c) $3,63 \times 10^{-5} \text{ohm.m}$, respectively. The carrier densities found for these samples are in the order of 10^{20}cm^{-3} for the thicker films (a,b - 500nm) and below 10^{19}cm^{-3} for the thinner FTO film (c - 110nm) [5,8]. It agrees with the literature suggesting that the grain size are an important factor for the charge transport in the smaller grains samples (thin films) and not much important for the thick films samples. The high and low sheet resistance films presented 15 times difference while the difference in the thickness is only 5 times. Besides the grain size is smaller in the films with high resistivity it also presents more defects as can be seen in Figure (3d), contributing for the lower transport of charges found in these thinner films.

In conclusion, we present high transmittance and high conductive FTO films prepared by spray pyrolysis and studied the electrical and morphological properties of these films depending on their thickness. We found a dependence of the resistivity with the morphology of the microstructure according to grain size formed in different thickness. The charge transport is occurring predominantly intra-grain in cases of greater grains (low resistivity), and inter-grain in smaller grains (high resistivity) samples, where there are more interface grains. In the late, grain walls dominate the electrical transport, not by the bulk properties, which either act as low conductivity blockades or as high conductivity carrier accumulation regions [5]. The microstructure can be observed for control the resistivity of FTO films which is relevant when using these films as electrodes in organic optoelectronic sandwich devices. [10]

References

- [1] R. Valaski et al, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 357
[2] F. M. Nodari et al, *Microelectronics Journal*, (2005)
[3] L. S. Roman et al, *Journal of solid-state electrochemistry*, 8 (2004), 118
[4] www.flexitec.com.br - flexitec@flexitec.com.br
[5] H.L. Hartnagel, *Semiconducting Transparent Thin Films*. 1^a ed. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
[6] S. Roth, *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science*. Weinheim: VCH, (1995)
[7] E. Shanti et al., *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 6243.
[8] A. Antonaia et al., *Solar Energy Mater. And Solar Cells* 28 (1992) 167
[9] J. Bruneaux et al., *Thin Solid Films* 197 (1991) 129.
[10] We would like to acknowledge the financial support from CAPES, CNPq, CT-ENERG/CNPq and REMAN/CNPq.

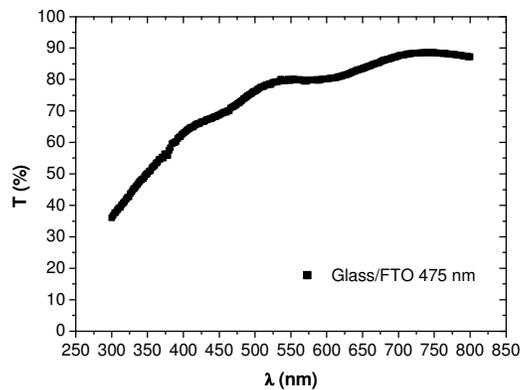


Fig. 1. Transmittance spectrum of glass covered with 475nm thick FTO layer using glass as reference.

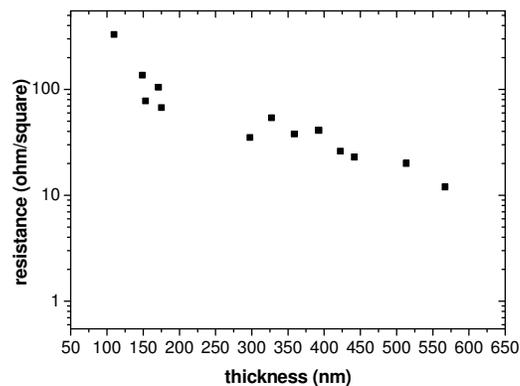


Fig. 2. Four probe sheet resistance value dependence on FTO film thickness.

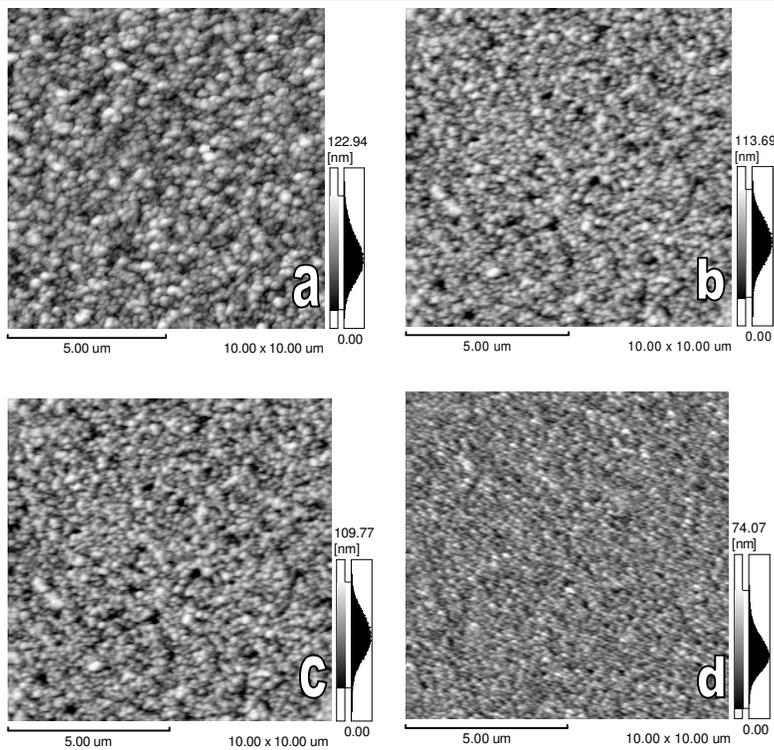


Fig. 3. AFM image of the surface of FTO film with different thickness a) 567 nm b) 514nm c) 393nm and d) 110nm.

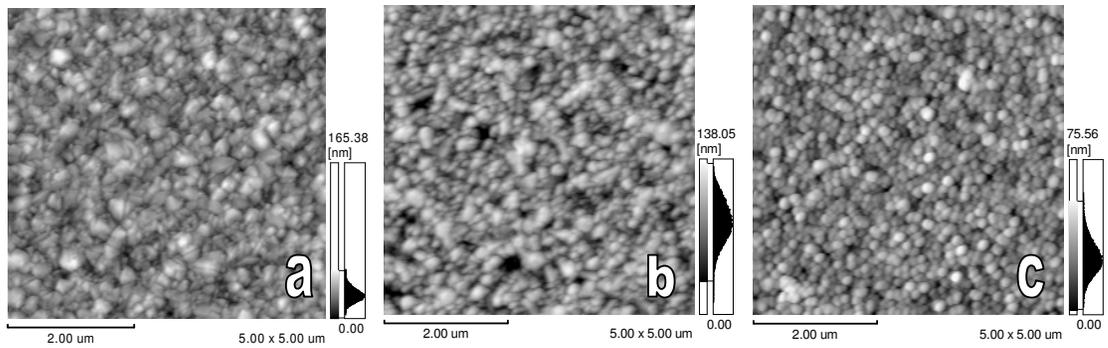


Fig. 4. AFM image of the surface of FTO films from the same samples as shown in Figure 3 (b,c,d) but with scans of 2.5x2.5 micrometers, a) sheet resistance 20 ohm/square and thickness 514 nm b) sheet resistance 41 ohm/square and thickness 393 nm and c) sheet resistance 330 ohm/square and thickness 110 nm.

Apêndice B:

Trabalhos apresentados em eventos nacionais e internacionais durante o mestrado:

- 1) **MACEDO, A.G., VALASKI R. , VASCONCELOS E., SILVA JR, E. F. da, SILVA, A.F. ROMAN, L.S.** Cross section interface analysis of fluorine doped tin oxide/Porous silicon . In: XII Latin American Congress of Surface Science and its applications - CLACSA , Angra dos Reis- RJ. Livro de Resumos, 2005

 - 2) **MACEDO, A.G., VALASKI, R., VASCONCELOS E., SILVA, E. F. da, SILVA A.F. da e ROMAN, L.S.** *Light Emitter Devices based on Porous Silicon having FTO as transparent electrode.*, Livro de Resumos. Recife: IV Encontro da SBPMat, 2005.

 - 3) **MACEDO, A.G., CAVA, C.E.,CANESTRARO C.D.,CONTINI L., ROMAN, LS.** Morphology dependence on fluorine doped ti oxide film thickness studied with AFM. In: III LASPM - Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto. Livros de resumos, 2005

 - 4) **MACEDO, A.G., LIPIENSKI C.M., ZANETTI F. , LUZ M.G.E. Da , ROMAN L.S.** Nano-indented metal mask layer for efficient photons harvesting in organic photo detector device. In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos. Livro de Resumos. São Paulo: SBF, 2005

 - 5) **MACEDO, A.G. ROMAN, L.S., VALASKI, R.** Dispositivos emissores de luz com base em Silício Poroso utilizando FTO e alumínio como eletrodos. In Workshop Reman, 2005, Salvador- BA.
-

Referências Bibliográficas:

- [1] C. Vinegoni et al. Porous Silicon Microcavities, Trento (2000)
 - [2] X. J. Li, Yu Heng Zhang. Physical Review B 15, 61 (2000)
 - [3] J. Va, Naindekov Mn, et al. Physical Review B 16, 52, 12102-12107 (1995)
 - [4] www.flexitec.com.br
 - [5] B. Gelloz et al. Applied Physics Letters 73, 2021 (1998)
 - [6] N. Koshida et al. Appl.Phys. Lett. 60, 347 (1992)
 - [7] U Uhlir. Bell Syst. Tech. J. 35, 333 (1956);
 - [8] L. Canham, Properties of Porous Silicon, INSPEC, London (1997)
 - [9] H. Elhouichet et al. Phys. Stat. Sol (c) 0002 (2003)
 - [10] T.A. Burr et al. Physical Review B 56, 8 (1997)
 - [11] A.J. Simons et al. Thin Solid Films 297, 281 (1997)
 - [12] Kozlowski M et al. Sensors and Actuators B-chemical 109 (1) 141 (2005)
 - [13] Chvojka T et al. Sensors and Actuators B-chemical 100 (1-2) 246 (2004)
 - [14] Lee MK et al. Optics Letters 26 (3) 160 (2001)
 - [15] P.C. Searson et al J. Appl. Phys. 72, 253 (1992)
 - [16] G. Smetad et al. Solar Energy Mater. and Solar Cells 26, 277 (1992)
 - [17] Venkatesan N, YoshimitsuJ, Ito Y, et al. Biomaterials 26, 7154-7163 (2005)
 - [18] M. Helm, J.M. Sun, et al. Efficient silicon based light emitters, Micr. Jour. 36, 957-962 (2005)
 - [19] C.Tsai et al Phys. Lett. 59, 2814 (1991)
 - [20] J.M. Perez et al, Appl. Phys. Lett. 61, 563 (1992)
 - [21] V. Parkhutik et al Solid-state Electron. 43: 1121-1141 (1999)
 - [22] E.A. de Vasconcelos et al. Phys. Stat. Sol. (a) 1-4, (2005)
 - [23] J.B. da Silva, E.A. de Vasconcelos et al. Micr. Jour. 36, 1011-1015 (2005)
 - [24] A.G. Cullis, L.T. Canham, et al. J. Appl. Phys. 82, 909 (1997)
 - [25] Chen QW, et al. Journal of Phys-Cond. Matt. 8 (49): L753-L758 (1996)
 - [26] HengYu et al. Nature Materials 2, 517 (2003)
 - [27] W.E. Buhro et al. Nature Materials 2, 138 (2003)
 - [28] J.P. Proot et al. Appl. Phys. Lett. 61, 1948 (1992)
 - [29] L.W. Wang et al. J. Phys. Chem. 98, 2158 (1994)
 - [30] B. Delley et al. Appl. Phys. Lett. 67, 2370 (1997)
 - [31] B. Gelloz, T. Nakagawa, N. Koshida, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 536, 15 (1998)
-

-
- [32] B. Gelloz and T. Nakagawa, *J. Appl. Phys.* 88, 4319 (2000)
- [33] A.J. Simons, et al. *Thin Solid Films* 297, 281 (1997)
- [34] B. Gelloz, H. Sano, et al. *Applied Physics Letters* 83, 2342 (2003)
- [35] H.L. HARTNAGEL. *Semiconducting Transparent Thin Films*. 1^a ed. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1995, p.
- [36] Vicent, C. A.; *J. Electrochem. Soc.* 1972, 119, 515.
- [37] Nanthakumar, A.; Armstrong, N. R. Em *Semiconductor Electrodes*; Finklea, H. O., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1988, cap. 4.
- [38] A. G. Macedo et al. *Microscopy & Microanalysis*, 11 supp 3 118-121 (2005).
- [39] S. M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2^a edição. São Paulo: Editora Livraria de Física (2004)
- [40] W. Schottky, *Z. Phys.* 118 (1942) 539
- [41] W. Schottky, Siemens Lab, Germany, *Z. Physik* 31, 139 (1930)
- [42] T. Oguro et al. *J. Appl. Phys.* 81 (3), 1407 (1997)
- [43] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, 2^a ed., John Wiley & Sons (1981)
- [44] R.M. de Oliveira. Título: Propriedades Elétricas e Ópticas de junções PIN de materiais Semicondutores II-V sobre substratos de GaAs orientados nas direções [311]a e [211]A. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – USP, SP (2003)
- [45] R.L. Smith et al. *J. Appl. Phys.* 71, R1 (1992)
- [46] M.M. Rieger et al. *J. Electrochem. Soc.* 142, 1490 (1995)
- [47] E. Shanti et al. *J. Appl. Phys.* 51, 6243 (1980)
- [48] A. Antonaia et al *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 28, 167 (1992)
- [49] J. Bruneaux et al. *Thin Solid Films* 197, 129 (1991)
- [50] L.A. Balagurov et al. *J. Appl. Phys.* 90, 4184 (2001)
- [51] R.C. Anderson, R.S. Muller et al. *J. Electrochemical.Soc. (USA)* 138, 3406 (1991)
- [52] H. Zimmermann, et al. *Mater. Chem. Phys*, 32, 310 (1992)
- [53] H.P. Maruska, et al. *Appl. Phys. Lett.* 63, 45 (1993)
- [54] M. Jayachandran, M.Paramasivam, et al. *Mater. Phys. Mech.* 4 143-147 (2001)
-

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)