

UNIVERSIDADE DO BRASIL
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

MEDIDA DO TEMPO DE VIDA DE TRANSPORTADORES
DE CARGA EM GERMANIO TIPO-P, PELO MÉTODO DO
DECAIMENTO FOTOCONDUTIVO. APLICAÇÃO DA TEORIA
HALL-SHOCKLEY-READ.

FELICIANO SÁNCHEZ SINENCIO



TESE APRESENTADA À BANCA EXAMINADORA DO C.B.P.F. PARA A
OBTENÇÃO DO

GRÁU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (FÍSICA)

ORIENTADORES: PROF. M. SAVELLI
PROF. J. DANON

-1966-

SAM

646

MEDIDA DO TEMPO DE VIDA DE TRANSPORTADORES DE CARGA EM
GERMÂNIO TIPO-P PELO MÉTODO DE DECAÍMENTO FOTOCONDUTIVO.
APLICAÇÕES DA TEORIA HALL-SHOCKLEY-READ

TESE DE MESTRADO

defendida por

FELICIANO SANCHEZ SINENCIO

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientadores: M. Savelli e J. Danon

em 18 de Maio de 1966

perante a banca integrada pelos senhores professores:

A. A. Lopes Zamith

Paulo Emídio Barbosa

John Sullivan

Jacques Danon

Fernando de Souza Barros

ÍNDICE

	Página
I. Introdução	1
II. Descrição do Método	4
III. Aparelhos e Circuitos	9
IV. Preparação de Amostras	16
V. Teoria	19
VI. Resultados Experimentais	26
VII. Discussão	32
VIII. Conclusão	35
Agradecimentos	37
IX. Bibliografia	38

* * *

I. INTRODUÇÃO

A operação de dispositivos com semicondutores, é geralmente efetuada, mediante concentrações de transportadores de carga (eletrons ou buracos), que não estão em equilíbrio termodinâmico; assim por exemplo: injeção de transportadores de minoria em um transistor ou variação na densidade de transportadores originada pela incidência de luz em um fotodispositivo. Assim, para determinar a operação e características de transistores e fotodispositivos, é fundamental conhecer a razão com que estes transportadores se recombinam.

O tempo de vida de transportadores de carga, é o tempo durante o qual o transportador está livre para contribuir na condutividade. É ainda o tempo que um eletrón excitado gasta na banda de condução ou o tempo que um buraco gasta na banda de valência. Em semicondutores, onde a densidade de transportadores livres é muito maior que a densidade de centros de recombinação, o tempo de vida de transportadores de maioria, é igual ao tempo de vida de transportadores de minoria. Eliminando a possibilidade de que o transportador seja extraído do cristal pelo campo elétrico, sem ser substituído pelo eletrodo oposto ou que o transportador caia em armadilhas temporárias (traps), onde em lugar de recombinar-se será devolvido à sua respectiva banda, o tempo de vida livre de um transportador de carga será determinado por recombinação. Assim, é o processo de recombinação, quem determina o tempo de vida de transportadores livres.

Uma parte bastante significativa do trabalho realizado no campo de semicondutores, tem sido dedicada à pesquisa de tempos de vida de eletrons e buracos em excesso. Muitos métodos para medir tempo

de vida tem sido planejados para controlar o material semicondutor, em seus vários passos de processamento. A medida de tempo de vida alcançou rapidamente seu lugar, junto às medidas de efeito Hall e resistividade, como uma operação de rotina para caracterizar amostras semicondutoras. É possível caracterizar uma amostra de germânio a uma temperatura dada, estabelecendo suas concentrações de buracos e elétrons, suas respectivas mobilidades e o tempo de vida (1). Enquanto que as medidas de coeficiente Hall e resistividade, descrevem as propriedades grossas dos materiais, isto é concentração de transportadores de maioria e mobilidade, o tempo de vida, tem se mostrado útil para determinar a presença de tipos especiais de imperfeições cristalinas, as quais apresentam-se geralmente em tão pequenas concentrações que não seria possível detectá-las por medições Hall e resistividade e são verdadeiramente difíceis de determinar por outros meios. Chegou-se a caracterizar o grau de perfeição cristalina pelo valor máximo que alcança o tempo de vida.

O estudo do tempo de vida não está limitado a servir somente como uma ferramenta para caracterização de dispositivos. É de considerável interesse para entender os processos físicos que determinam a recombinação de elétrons e buracos. Não se tem certeza, quais são os processos de recombinação dominantes, em muitos dos semicondutores existentes. Importante desenvolvimento experimental tem sido alcançado no estudo de cristais (Ge. ou Si.) onde propôsitamente se tenha introduzido imperfeições conhecidas (Cu, Fe, Ni, etc.) em pequenas quantidades e em forma tal, que elas dominam a recombinação; isto tem sido propiciado pela possibilidade de obter cristais cada vez mais perfeitos.

Germânio e Silício são os semicondutores, onde o tempo de vida tem sido mais amplamente estudado. Identificação com o estudo dos processos de recombinação nestes materiais, é aconselhável para o melhor empreendimento do estudo de outros materiais. O propósito d'êste trabalho consistiu na realização experimental de um método de medida do tempo de vida em germanio tipo - p e, posteriormente, no estudo da variação do tempo de vida com a temperatura.

O método de decaimento em fotoconductividade, que é o método mais direto na mediação do tempo de vida (2), assim como econômico (não necessita de campo magnético, como no caso do método foto magnetoeletrico) foi desenvolvido neste trabalho. A descrição do método é dada na parte II. Na parte seguinte, é dada a descrição detalhada do equipamento empregado. Na parte IV faz-se uma explicação, capaz de ser reproduzível, do delicado problema, que apresenta-se, quando é preciso fazer contatos elétricos nas amostras. A teoria dada em continuação, expõe o modelo de Hall-Shackley-Read, que na maioria dos casos, explica o processo de recombinação dentro do germânio. Os resultados por nós obtidos, para duas amostras de germânio tipo-p, estão dados na parte VII. Em continuação, êstes resultados são discutidos com base no modelo explicado na teoria, ao qual se ajustam. Obtivemos para nossas amostras, níveis correspondentes a centros de recombinação, bastante profundos, bem próximos da metade da banda proibida. Finalmente conclui-se na parte VIII o intervalo de tempos de vida, mensuráveis por êste método, assim como limitação devida à resistividade de das amostras.

II. DESCRIÇÃO DO MÉTODO

Todos os métodos de medida de tempos de vida, de transportadores de carga em semicondutores estão relacionados com a medida da variação da concentração dos transportadores em excesso. O método de decaimento em fotocondutividade, como foi empregado neste trabalho, é explicado brevemente por Haynes e Hornbeck (3) e mais por extenso, por Stevenson e Keyes (4). Consiste na criação dentro da amostra de pares elétron-buraco, mediante curtos pulsos de luz. Os elétrons e buracos, são gerados por injeção ótica, acima de suas densidades em equilíbrio térmico, em iguais concentrações, preservando assim a condição de neutralidade elétrica. Estes transportadores em excesso são gerados uniformemente em todo o corpo da amostra causando um incremento momentâneo na condutividade. Este incremento manifesta-se por uma queda de voltagem na amostra, quando se faz circular uma pequena corrente constante através dela. O decaimento deste sinal fotocondutivo pode ser observado num osciloscópio.

(Fig. 2-A)

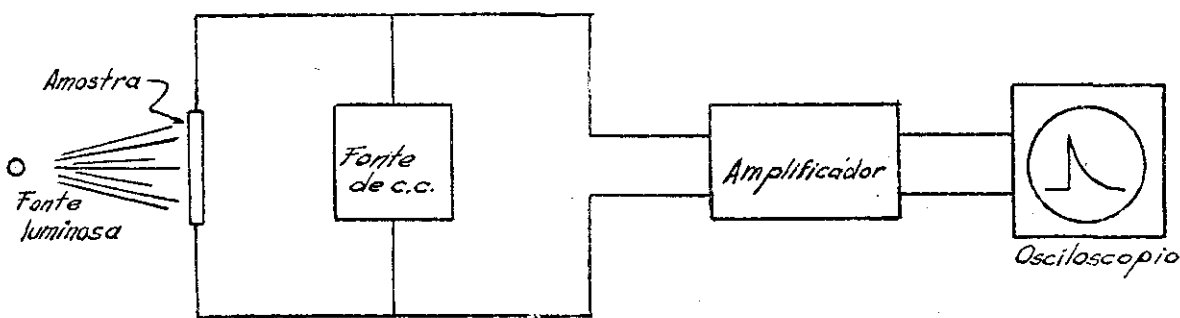


Fig 2-A

O sinal pode ser expresso como

$$\Delta V(t) = i \delta R(t) \quad (2.1)$$

onde $\delta R(t)$ é a variação de resistência da amostra. Em condições experimentais apropriadas, esta voltagem cai no tempo, como uma exponencial simples. Assim, o tempo para que esta voltagem decaia

l/e de seu valor inicial, é caracterizado como o tempo de vida τ . Supondo-se que a amostra é suficientemente uniforme em seção transversal e em condutividade tal que todo o fluxo de corrente é paralelo ao eixo x , que é direção do campo elétrico aplicado. Se a densidade de transportadores em excesso é sempre pequena, comparada à densidade de transportadores de maioria, as linhas de fluxo de corrente não se modificarão apreciavelmente pela injeção. Encontra-se que

$$\delta R = \frac{\Delta x}{(\sigma + \Delta\sigma)A} - \frac{\Delta x}{\sigma A} \doteq \frac{\Delta x \Delta\sigma}{\sigma^2 A} \quad (2.2)$$

assim

$$\Delta V(t) = \int_0^l \frac{\Delta\sigma(x,t)}{\sigma(x)} E(x) dx \quad (2.3)$$

onde E é o campo elétrico e $\Delta\sigma$ é a variação na condutividade.

Vários tratamentos teóricos (5, 6, 7) de recombinação em semicondutores, que as experiências de laboratório tem confirmado em germânio e silício, levam a razões de recombinação, tais que a variação da concentração de transportadores em excesso δn , ocorre como

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = - \frac{\delta n}{\tau} \quad (2.4)$$

A luz produz igual número de transportadores de maioria e minoría e se consideramos o caso que $p_0 \gg n_0$, onde p_0 e n_0 são as densidades de transportadores em equilíbrio térmico, temos

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\delta n(1+b)}{p_0} \quad (2.5)$$

onde b é a relação da mobilidade do eletrón para a mobilidade do buraco.

Assim, das equações 2.4 e 2.5 em 2.3, temos que no caso mais simples

$$\Delta V(t) = \int_0^l \frac{(1+b)\delta n_0}{p_0} e^{-t/\tau} E(x) dx \quad (2.6)$$

onde δn_0 é o valor de δn no instante em que a excitação é retirada do cristal.

Algumas precauções experimentais, devem ser levadas em conta para considerar o decaimento exponencial simples. Entre as principais razões pelo afastamento da exponenciabilidade (8) está a recombinação na superfície do cristal. A fim de eliminar esta última contribuição ao tempo de vida, se adotam os seguintes procedimentos:

- a) Atacar quimicamente a superfície do cristal. (9,10). Assim é possível diminuir a velocidade de recombinação na superfície.
- b) Empregar amostras com dimensões convenientes, obtendo então uma pequena relação de área a volume. As dimensões da amostra, deverão ser tanto maior quanto maior for o tempo de vida da mesma (4,10).
- c) Filtrar a luz de excitação, empregando filtros do mesmo material que aquele da amostra. Assim é possível obter radiação suficiente penetrante, capaz de gerar transportadores no volume da amostra. Não sendo assim, o decaimento dos transportadores produzidos perto da superfície, contribuirá significativamente aos processos de recombinação observados. Pode-se observar da curva de resposta-fotocondutiva vs. comprimento de onda (11,12), que esta decai ligeiramente para comprimentos de onda mais curtas que os de um

bral (threshold). Em 1.6 microns os eletrons excitados estão uniformemente distribuídos através da espessura da amostra; em 0.6 microns, eles estão formados em vários milésimos de polegada da superfície iluminada.

Para conservar uma estreita relação entre a constante de decaimento do sinal fotocondutivo e o tempo de vida é necessário que nenhum dos transportadores injetados desapareça por algum dos contatos da amostra. Assim o campo elétrico deve ser ajustado, para minimizar sua intervenção no decaimento do sinal. Steven son e Keyes (4), encontraram neste aspecto, a restrição

$$\frac{(\mu E)^2}{4D} \ll \tau^{-1} \quad (2.7)$$

onde μ e D são a mobilidade e a constante de difusão do transportador respectivamente, e τ é um tempo de vida modificado por recombinação superficial.

Outras razões de não-exponenciabilidade no decaimento fotocondutivo são devidas a dependência do tempo de vida com a concentração de transportadores injetados e a efeitos de "trapping". A variação do tempo de vida com \ln pode ser deduzida da forma da curva de decaimento (13), se a concentração de transportadores é uniforme. Para nossa experiência a geração ótica é bastante e débil. Os efeitos de "trapping" são devidos a que a razão líquida de reemissão, em direção às bandas dos transportadores de um nível de energia (correspondente a imperfeições) localizado na banda proibida, é mais provável que o passo de recombinação; então, uma imperfeição que cria este nível é chamado um "trap". Este fenômeno de "trapping" estudado em silício (14) e germânio (15), tem mostrado

que diferentes classes de "traps", existem em silício e estes são observados a temperatura ambiente, em contraste com o germânio, onde o "trapping" é observado somente em baixas temperaturas. No decorrer desta experiência, estes efeitos não foram observados, dentro da gama de temperaturas que aqui se relata. A curva de decaimento, em presença destes efeitos, é assimétrica mostrando uma longa cauda, que corresponde a lenta liberação e posterior recombinação dos transportadores que estavam nos "traps". É conveniente durante a medição, verificar frequentemente a exponenciabilidade do sinal, isto pode ser feito facilmente superpondo no osciloscópio o sinal fotocondutivo com um sinal reconhecidamente exponencial, com este fim, nós empregamos o gerador de pulsos que se apresenta na figura 3.

O aparecimento de sinais, completamente independentes do sinal fotocondutivo, é comum e deve ser eliminado. Duas fontes deste tipo de sinais, que podem ser semelhantes em amplitude e dependência no tempo, com o sinal fotocondutivo são o Efeito Fotovoltaico e a indução do sistema de iluminação sobre o sistema de apresentação do sinal fotocondutivo. O efeito fotovoltaico é definido (16) como a geração de um potencial quando a radiação ioniza a região ocupada por uma barreira de potencial ou uma região perto a esta última. Este efeito pode ser facilmente distinguido do fotocondutivo, já que para gerar voltagem e corrente, não é necessário nenhuma fonte de potência externa, sendo suficiente para a presença do efeito a radiação ionizante. Então, deve-se verificar, que a iluminação sobre o cristal não origina nenhum sinal se a corrente da fonte de c.c. é zero. Na prática é conveniente não ilumi

nar os contatos feitos na amostra. A indução do sistema de iluminação nos aparelhos de medida, pode ser eliminada, fazendo uma blindagem elétrica cuidadosa ao sistema de iluminação.

III. APARELHOS E CIRCUITOS

O Criostato

O aparelho empregado para suportar e variar a temperatura da amostra, é um criostato, como apresenta-se na figura 4. A amostra é esfriada por condução, mediante uma das paredes da cavidade 2, que encontra-se em estreito contato com o fundo da câmara 1. As amostras podem ser trocadas, retirando os parafusos em 4. A junta de 1 com 3, emprega um aro de borracha (O-ring) que assegura o vácuo que se faz por 5. O mesmo tipo de aros, é usado na junta de 6 com 3 e entre 3 e o suporte do filtro 7, que encontra-se na janela 8. Uma boa bibliografia sobre criostatos pode ser encontrada por exemplo em White (17). Temperaturas abaixo de 225°K foram alcançadas, enchendo a câmara 1 com nitrogênio líquido. Temperaturas acima da ambiente foram alcançadas enchendo parcialmente a câmara 1 com óleo do tipo usado em transformadores (é mais recomendável óleo silicone) e então esquentado, empregando uma resistência pela qual circula uma corrente controlada por um Variac. A temperatura da amostra, é medida com um termopar, localizado na cavidade 2. O termopar é de cobre-constantan ($Cu_{55}Ni_{45}$), é empregado para medidas de temperaturas de 375°K à temperatura do nitrogênio líquido. Devido à alta oxidação do cobre, este termopar não deve ser usado a temperaturas acima da indicada.

Fonte de Corrente Contínua

O circuito de alimentação da amostra está apresentado na fig. 1. As três resistências variáveis em série com a amostra, selecionam a voltagem da bateria de 90 volts. As resistências são de fio, tendo assim baixo ruído, e bobinado é não-indutivo, de modo que não afeta o sinal de resposta.

Sistema de Apresentação do Sinal Fotocondutivo

A eleição dos dispositivos eletrônicos do sistema de apresentação do sinal fotocondutivo, depende dos tempos de vida a ser medidos. Com uma função degrau na entrada do sistema, o tempo de subida deve ser curto, comparado ao mínimo tempo de vida que se quer medir e o tempo de queda deve ser suficientemente grande, comparado com o máximo tempo de vida que se quer medir. O objetivo é mostrar a curva de decaimento sem distorção. Então, devido a grande largura da banda, está limitada a relação do sinal ao ruído, assim é importante que o ruído dos dispositivos eletrônicos do sistema seja baixo.

O sistema de apresentação está constituído por um amplificador, como se indica na fig. 1, o qual tem uma modificação no ganho, do originalmente apresentado por Watters e Ludwig (18) e um osciloscópio Tektronix tipo 531 A, equipado com uma unidade de entrada tipo K. O ganho em voltagem do amplificador é 550. A fim de minimizar o "pickup", a voltagem de filamentos é proporcionada por uma bateria e a resistência de cátodo do primeiro passo é conectada ao retorno à terra da amostra, no mesmo ponto do chassis.

O gerador de pulsos exponenciais para comparação com o sinal fotocondutivo, está indicado na fig. 3. Com este dispositivo é

possível obter pulsos exponenciais com constantes de decaimento entre 1 microsegundo e 5300 microsegundos. Pode ser excitado, usando o retôrno à terra da lâmpada pulsante.

Sistema de Iluminação

O sistema de iluminação está indicado na fig. 2. O circuito pode ser dividido em duas partes: o circuito de disparo e o circuito de descarga.

Logramos, no circuito de disparo, eliminar o uso de transformadores. Como se indica, está constituído por um multivibrador que emprega uma válvula 12AU7, esta opera uma válvula 6BG6G, que serve como interruptor da voltagem de disparo, a voltagem na placa desta última válvula é proporcionado pela fonte c.c do circuito de descarga.

O circuito de descarga está constituído de um condensador de 0.01 microfarad o qual é carregado através de uma resistência de 10 Megohms por uma fonte de c.c a qual varia de 0 a 5 KV. Usamos um condensador de cerâmica, já que outros tipos de condensadores apresentam uma maior indutância associada, a qual influi grandemente no tempo de duração do flash. A lâmpada de flash usada (Philips PR 9118) é uma lâmpada de quartzo, cheia de Xenón. Nestas condições foram obtidos pulsos de luz com duração de 7 microsegundos (medidos a 1/3 do valor máximo do pulso) com uma frequência de repetição de 60 por minuto. Na medição dos pulsos de luz, foi empregada uma válvula fotomultiplicadora.

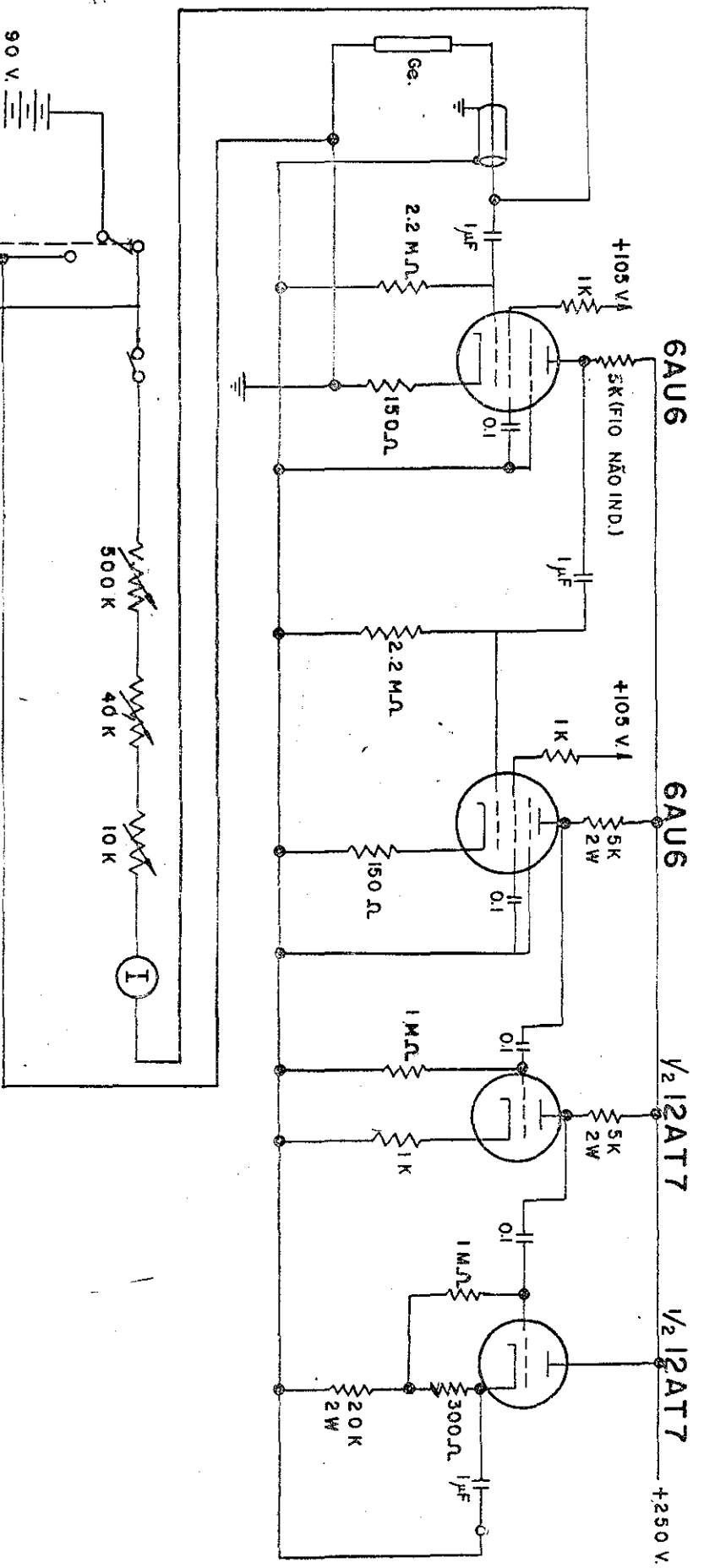


Fig. 1- Circuito de Alimentação da Amostra e Amplificador

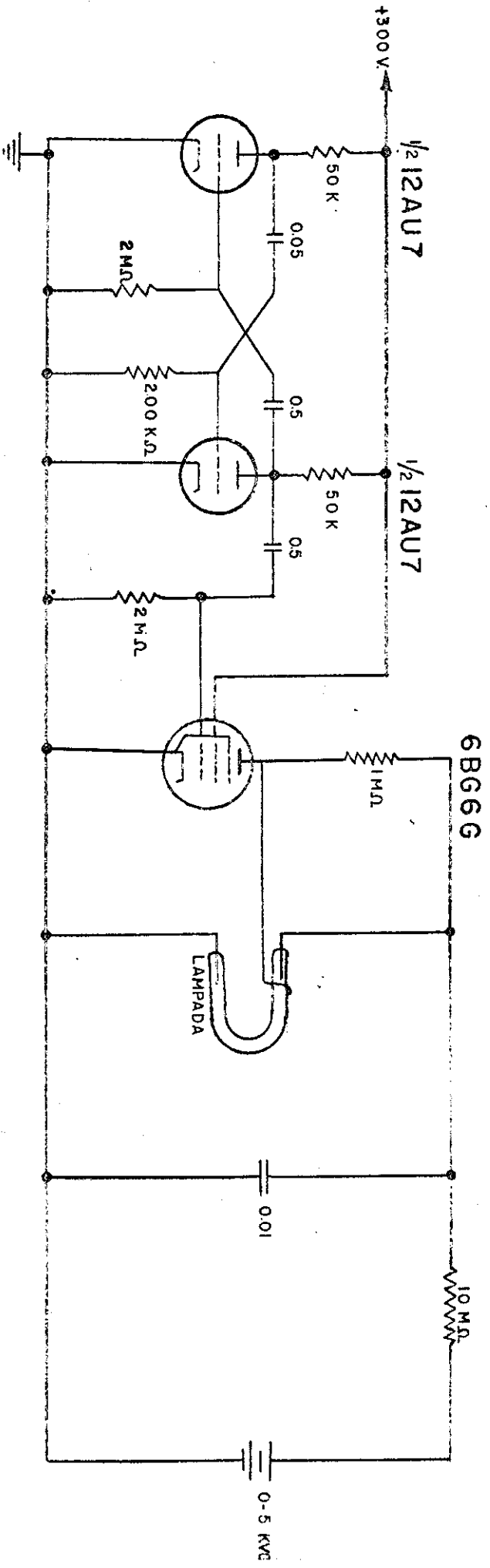


Fig. 2 - Sistema de iluminação

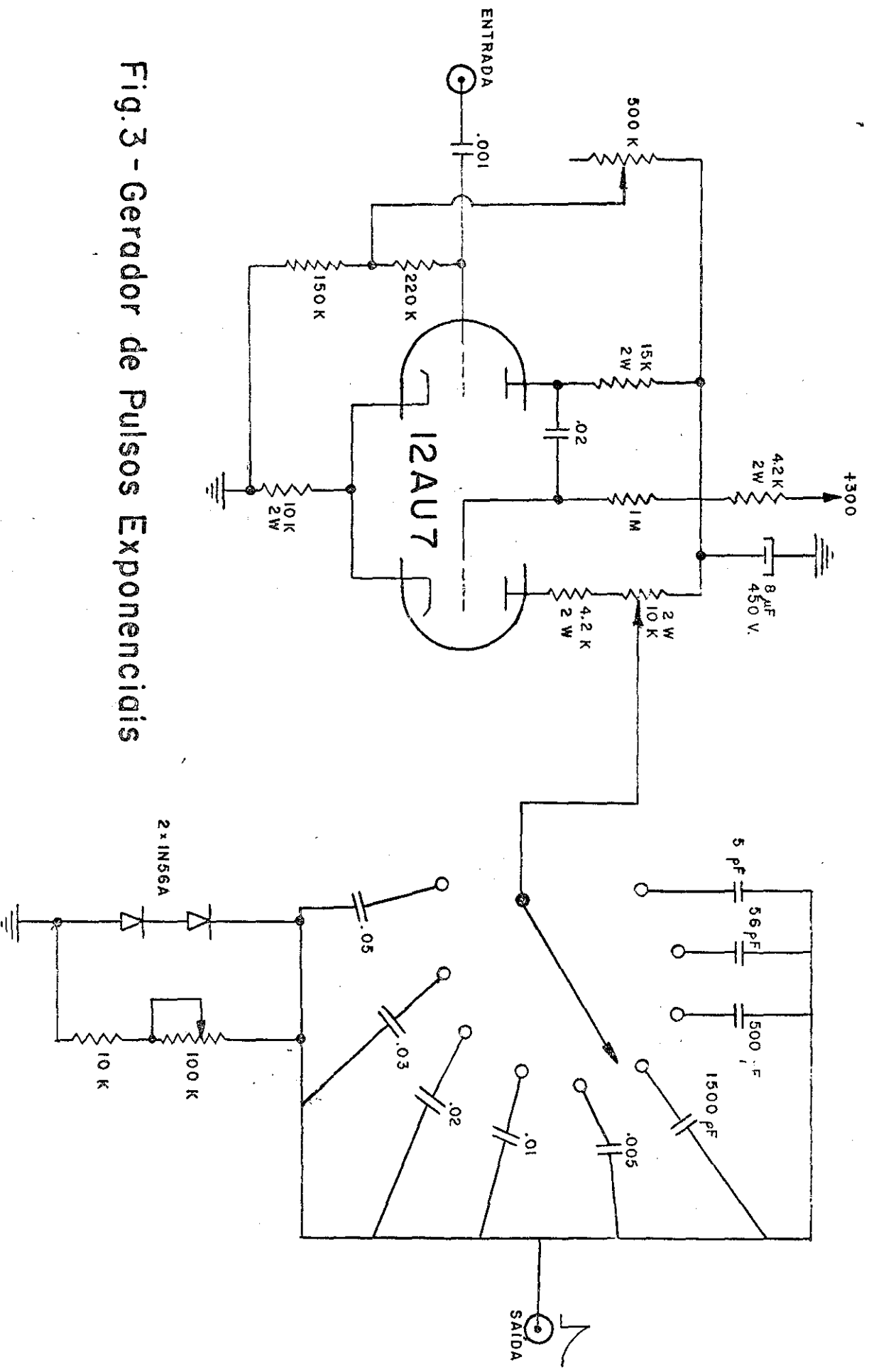


Fig. 3 - Gerador de Pulsos Exponenciais

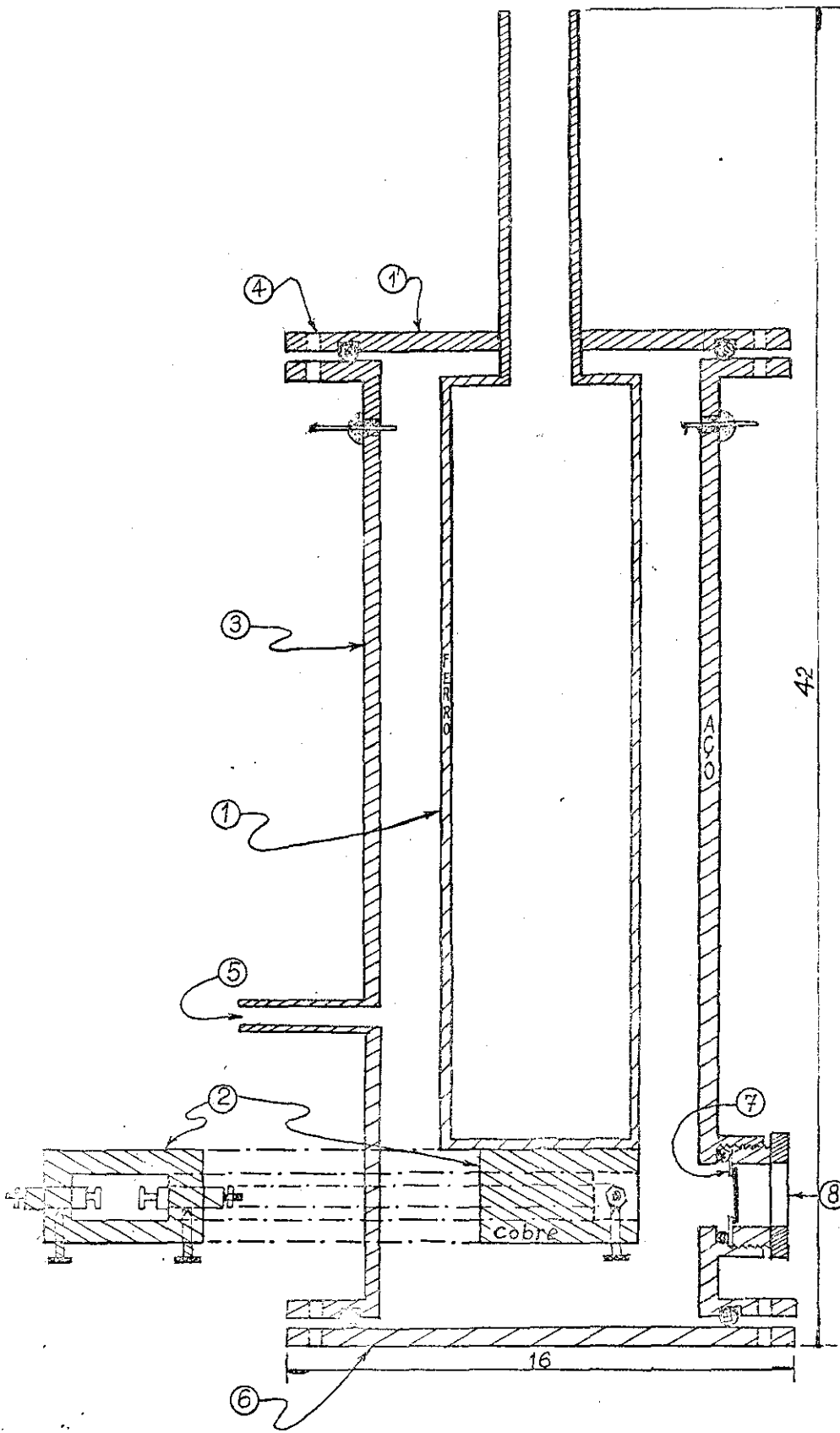


FIG.4 CRIOSTATO

Escola: 1:2

cotas em cms

Medida de Resistividade

Na medida de resistividade, empregamos um voltímetro eletrônico marca Hewlett-Packard modelo 510B. As medidas foram feitas em base ao método de dois terminais explicado por Harman e Higier (19). Em nosso caso o problema é simplificado, já que os contatos na amostra são de tipo ôhmico.

IV. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

I. Forma e Tamanho

Para medir tempo de vida volumétrico pelo método de decaimento fotocondutivo é necessário que o campo elétrico seja uniforme ao longo da amostra (4). A forma ideal seria a de um cilindro reto com o eixo na direção do campo elétrico. Porém, em vista da complexidade do tratamento teórico (resolução da eq. de continuidade, etc.) e mesmo da preparação de amostras nesta forma, foi escolhida a forma de paralelepípedo.

Para o método empregado neste trabalho a amostra deve ter dimensões apreciáveis (0,5 por 0,5 por 2,5 cm) para que o decaimento não seja dominado pela recombinação na superfície.

As amostras foram obtidas do seguinte modo: a partir de placas cortadas perpendicularmente ao eixo de crescimento do cristal (0,5 cm de espessura) foram retiradas amostras, usando-se para os cortes um disco de bronze fosforoso (ou serra) e pó abrasivo.

Os cristais usados foram de germânio tipo-p, dopados com Ga. e de resistividade 9.2 ohm-cm e 14.8 ohm-cm.

II. Tratamento da Superfície

O estado da superfície de um cristal é realmente importante,

não apenas para estudos e processos em que envolvam a superfície em si, mas também para tôdas as pesquisas de carater volumétrico. Bardeen (20) postulou a existência de uma região de carga espacial na superfície do semiconductor, formando uma camada dipolar, a qual é devida a estados discretos que caem dentro da banda proibida, na superfície do cristal. Hoje, é bem conhecido que tais estados existem na superfície, não atuando, nem como doadores, nem como aceitadores, para o resto do material. Estes são os chamados "estados de superfície".

Para remover tais estados são aplicados processos de ataque (etching) à superfície, que podem ser grupados em quatro tipos diferentes: químico, eletrolítico, térmico e bombardeamento catódico.

Ao usarmos os processos de ataque conseguimos limpar a superfície, retirando impurezas e imperfeições adquiridas durante tratamentos mecânicos, observar deslocamentos e imperfeições da rede que afetam as propriedades elétricas, definir a orientação cristalográfica das faces e, o que é de grande importância neste trabalho, determinar a velocidade de recombinação na superfície.

O processo de ataque por nós usado foi o químico. Amostras previamente polidas, foram atacadas rapidamente (10 seg.) por uma mistura de ácidos (HNO_3 44%, HF 18%, H_2O 30%) a fim de limpá-las e prepará-las para a elaboração dos contatos.

III. Contatos

Para fazermos medidas pelo método de decaimento fotocondutivo necessitamos de contatos elétricos com as amostras, os quais

não devem afetar o comportamento dos transportadores de carga no interior da amostra. Assim, procuramos fazer contatos que não introduzam resistência ao fluxo de corrente, não reajam quimicamente com o material e que não sejam afetados por variações de temperatura, iluminação ou de campo elétrico aplicado. Todo afastamento destas propriedades dá lugar ao aparecimento das chamadas "barreiras de contatos" que se caracterizam pela presença de instabilidade, efeito fotovoltaico, ruído da fotocorrente e produção de retificação, além, da capacidade associada que pode mascarar a dependência com o tempo do sinal fotocondutivo. Em suma, os contatos devem ser ohmicos.

Entre todos os métodos de se obter contatos ohmicos a baixa temperatura, nos pareceu mais satisfatório o de fazer uma deposição de níquel nas bases do paralelepípedo da amostra e, por pressão, fazer os contatos com o restante do circuito.

A deposição do níquel consiste em um banho químico ou niquelagem cuja composição é a seguinte:

	3 g cloreto de Ni
em 100 cm ³ de água destilada	1 g hipofosfito de sódio
	5 g acetato de sódio

Faz-se ferver esta solução e ajusta-se o pH entre 4 e 6 com o auxílio de óxido de sódio e de ácido clorídico. A duração do banho é de aproximadamente, 4 minutos.

Como a niquelagem é feita em tõda a amostra, precisamos retirar o níquel depositado nas faces laterais deixando-o apenas nas bases. Para isso, protegemos as bases com verniz e procedemos a um novo ataque químico com a seguinte mistura de ácidos, chamada

CP4:

15 cc. ácido acético
25 cc. ácido nítrico
15 cc. ácido fluorídrico (98%)
0,3 cc. bromo

A duração do banho é, aproximadamente, 1 minuto.

É preciso ter cuidado na proteção dos contatos para que o verniz fique bem aderido ao material e se limite às bases de amostra.

Após o ataque com CP4, o metal (Ni) deve cobrir toda, e somente, a superfície das bases para que o campo elétrico seja uniforme através da amostra. Finalmente, o verniz é retirado com lavagem em acetona.

V. TEORIA

A variação de condutividade devido à excitação desaparece pela recombinação dos eletrons fotoexcitados. Assim, são os processos de recombinação que determinam o tempo de vida dos transportadores de carga livres. Sobre as teorias de recombinação em semicondutores existe uma extensa literatura (21-25). Eletrons e buracos podem recombinar-se por transições diretas entre as bandas de condução e de valência ou indiretamente empregando estados de energia localizados na banda proibida. Dos dois mecanismos citados, o primeiro é conhecido como processo intrínscico de recombinação radiativo, já que acontece em forma tal que a energia equivalente à largura da banda proibida é liberada mais provavelmente em forma de radiação. A teoria (26) a experiência (27-29) indicam que este processo de recombinação para o germânio, está caracterizado por u

ma seção transversal muito pequena e não domina nem em cristais de alta pureza e grande tempo de vida. Então, o segundo processo chamado de recombinação indireta ou extrínscica é em geral fortemente predominante, devido ao qual o tempo de vida que caracteriza a razão de recombinação é uma quantidade extremamente sensível à estrutura cristalina, já que a presença dos estados que emprega este processo, frequentemente são devidos a impurezas, deslocamentos, vacancias e intersticiais.

O processo de recombinação indireto depende da ocupação dos centros de recombinação que por sua vez está relacionado com a densidade de transportadores livres, mediante as duas seções transversais de captura, que caracterizam o centro; a seção transversal de captura de um elétron quando o centro está desocupado e a seção transversal de captura de um buraco quando o centro está ocupado por um elétron (23). Novamente a quantidade de energia liberada é aproximadamente igual à largura da banda proibida. Evidências de uma grande quantidade de circunstâncias tem levado à conclusão, que emissão multifônica é o tipo de liberação mais provável (30). Outras possibilidades como produção de ftons em algumas condições e o efeito Auger, tem sido tratado por vários autores (21-23).

Discussão quantitativa e detalhada da estatística do processo de recombinação, para um modelo no qual os centros de recombinação possam ser representados por um nível de energia E_t , localizado na banda proibida e não muito próximo da borda das bandas de condução e de valência, foi publicado por Hall (6) e por Shockley

e Read (7,24)

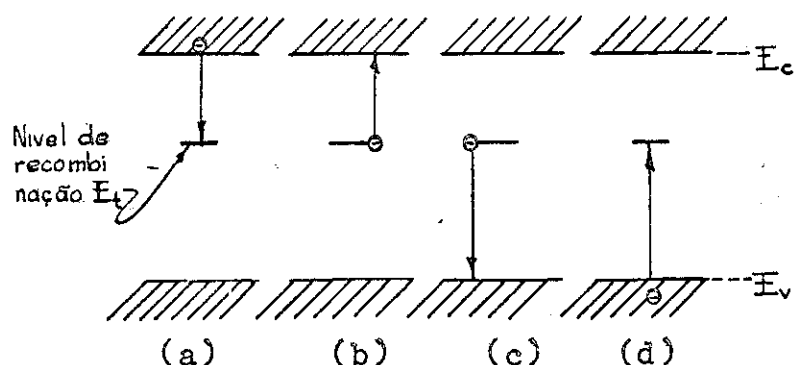


Fig. 5-A - Mecanismo de recombinação Shockley-Read.

- a) Captura do eletrôn
- b) Emissão do eletrôn
- c) Captura do buraco
- d) Emissão do buraco
- e electron

Os resultados obtidos desta teoria são consequência da estatística dos processos ilustrados na fig. 5-A. A razão de captura de eletrons na banda de condução, será proporcional à densidade eletrônica n e à fração de armadilhas desocupadas; então a razão de captura pode ser escrita como:

$$u_c = C_n n(1 - f_t) \quad (5.1)$$

onde C_n é a probabilidade por unidade de tempo, para que um eletrôn na banda de condução, seja capturado no caso em que tôdas as armadilhas estão vagas, C_n é proporcional a concentração de armadilhas N_t ; f_t é a probabilidade de ocupação eletrônica das armadilhas e está dada por uma função do tipo Fermi-Dirac, que emprega um valor conveniente para o nível de Fermi (o quasi-nível).

A razão da emissão da armadilha, será proporcional a f_t e pode ser escrita como,

$$u_e = e_n' f_t \quad (5.2)$$

Para o equilíbrio termodinâmico $u_c = u_e$, assim

$$e_n' = C_n n_0 \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}} \quad (5.3)$$

onde n_0 e f_{t0} são os valores em equilíbrio de n e f_t , assim

$$\frac{1-f_{t0}}{f_{t0}} = e^{\frac{E_t - F}{kT}} \quad (5.4)$$

Agora, considerando o caso de um semicondutor no qual as distribuições de buracos e elétrons estão não degenerados (O efeito de degenerescência foi discutido por Landsberg (34)) temos que

$$n_0 = N_c e^{\frac{F - E_c}{kT}} \quad (5.5)$$

então

$$e'_n = n_1 C_n \quad (5.6)$$

onde

$$n_1 = N_c e^{\frac{E_t - E_c}{kT}} \quad (5.7)$$

n_1 é o número de elétrons, no caso em que o nível de Fermi coincide com o nível de armadilhas E_t . Então, a razão intrínseca de captura eletrônica ($u_c = u_e$) pode ser expressada como

$$U_{en} = C_n [(1-f_t)n = n_1 f_t] \quad (5.8)$$

Exatamente na mesma forma, é possível obter a razão intrínseca para captura de buracos, a qual pode ser escrita como

$$U_{ep} = C_p [f_t p = p_1 (1-f_t)] \quad (5.9)$$

Vamos supor agora que pares elétron-buraco, estão sendo gerados, com uma razão constante U , estaremos então numa situação de não-equilíbrio. Quando as condições de estado estacionário são estabelecidas elétrons e buracos serão capturados com a mesma razão, assim $U_{en} = U_{ep} = U$. Neste caso obtemos uma equação para a fração f_t de armadilhas ocupadas (esta em geral é diferente do valor em equilíbrio f_{t0}). Igualando a equação 5.8 à equação 5.9:

$$f_t = \frac{C_n n + C_p p_1}{C_n(n+n_1) + C_p(p+p_1)} \quad (5.10)$$

Então a razão intrínseca de recombinação é dada pela equação

$$U = \frac{C_n C_p (pn - n_i^2)}{C_n(n+n_1) + C_p(p+p_1)} \quad (5.11)$$

já que o produto $p_1 n_1$ é independente do nível de energia E_t , sendo igual a $p_1 n_1 = n_i^2$, onde n_i é a concentração de elétrons e buracos para uma amostra intrínseca.

Nos cálculos em continuação vai-se supor que

$$E_t > E_i = \frac{1}{2} E_G + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right)$$

onde E_i é a energia correspondente à localização do nível de Fermi em uma amostra intrínseca. A equação 5.12 implica que $n_1 > n_i > p_1$. Para tratar o caso $E_t < E_i$ só é necessário intercambiar as regras de buracos e elétrons. Daqui por diante, faremos as seguintes considerações:

a) A densidade de transportadores em excesso é pequena comparada com as densidades em equilíbrio térmico.

b) A variação na densidade de carga, produzido pela variação na concentração dos centros, pode ser desprezível. O anterior implica que o tempo de vida para elétrons é igual ao tempo de vida para buracos.

Se δn representa o desvio das concentrações em equilíbrio térmico e já que $\delta n = \delta p$ para preservar a neutralidade elétrica, en-

tão

$$n = n_0 + \delta n \quad p = p_0 + \delta n \quad (5.13)$$

O tempo de vida τ pode ser definido em termos de δn e a razão de recombinação U correspondente

$$\tau \equiv \frac{\delta n}{U} \quad (5.14)$$

Substituindo-se 5.13 em 5.11, teremos

$$\tau = \frac{n_0 + n_1 + \delta n}{C_p(n_0 + p_0 + \delta n)} + \frac{p_0 + p_1 + \delta n}{C_n(n_0 + p_0 + \delta n)} \quad (5.15)$$

Por outro lado C_n é definido como $N_t \langle c_n \rangle$, onde $\langle c_n \rangle$ indica o valor médio sobre os estados na banda de condução e c_n por sua vez, é o valor médio do produto vS_n , onde v é a velocidade do elétron e S_n é a seção transversal de captura eletrônica da armadilha. Então, é possível escrever C_n como

$$C_n = \frac{N_t \int_{E_c}^{\infty} e^{\frac{E_c - E}{kt}} c_n(E) N(E) dE}{\int_{E_c}^{\infty} e^{\frac{E_c - E}{kt}} N(E) dE} \quad (5.16)$$

o denominador é identificado como N_c a densidade de estados na banda de condução.

Se definimos

$$\tau_{po} \equiv \frac{1}{C_p} \quad \tau_{no} \equiv \frac{1}{C_n} \quad (5.17)$$

é possível expressar que

$$\frac{1}{\tau_{no}} = \frac{N_t}{N_c} \int_{E_c}^{\infty} e^{-\frac{E_c - E}{kT}} c_n(E) N(E) dE \quad (5.18)$$

$$\frac{1}{\tau_{po}} = \frac{N_t}{N_v} \int_0^{E_v} e^{-\frac{E - E_v}{kT}} c_p(E) N(E) dE \quad (5.19)$$

τ_{no} é o tempo de vida para eletrons injetados em materiais altamente tipo-p e τ_{po} é o tempo de vida para buracos injetados em uma amostra fortemente tipo-n.

Substituindo 5.17 por 5.15 e levando em conta a consideração (a), temos

$$\tau = \tau_{po} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{no} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0} \quad (5.20)$$

Burton, Hull, Morim e Severians (35) pesquisaram a variação de τ com a concentração de transportadores para germânio tipo-p e tipo-n encontrando excelente acôrdo com a equação 5.20.

Este processo de recombinação para o estado-estacionário foi discutido também por Adirovich e Guro (36).

Medidas do tempo de vida pelo método de decaimento em fotocondutividade, estão caracterizadas por processos de recombinação transitórios. Este caso transitório foi tratado por Sandiford (37), Wertheim (38) e Clarke (39). O decaimento na concentração de transportadores em excesso, no caso transitório, Sandiford mostrou ser da forma

$$\delta p = A e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B e^{-\frac{t}{\tau_t}} \quad (5.21)$$

onde τ_1 é o tempo de reajuste das cargas nos centros de recombi-

nação na condição de igual razão de captura de eletrons e buracos e τ_t é o tempo principal sempre idêntico para eletrons e buracos. A e B estão determinados pelas condições iniciais.

Para baixas densidades de δn e δp , obtem-se

$$\tau_i = \left\{ c_p \left[p_0 + p_1 + N_t \left(1 + \frac{p_0}{p_1} \right)^{-1} \right] + c_n \left[n_0 + n_1 + N_t \left(1 + \frac{n_0}{n_1} \right)^{-1} \right] \right\}^{-1}$$

$$\tau_t = \frac{\tau_{no} \left[p_0 + p_1 + N_t \left(1 + \frac{p_0}{p_1} \right)^{-1} \right] + \tau_{po} \left[n_0 + n_1 + N_t \left(1 + \frac{n_0}{n_1} \right)^{-1} \right]}{n_0 + p_0 + N_t \left(1 + \frac{n_0}{n_1} \right)^{-1} \left(1 + \frac{n_1}{n_0} \right)^{-1}} \quad (5.23)$$

Então, o decaimento de δn e δp não é exatamente expresso por um decaimento exponencial simples mais para valores típicos de N_t , c_n e c_p ; τ_t é várias ordens de grandesa maior que τ_i . Assim, por exemplo, num caso particular:

$$c_p = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}; \quad c_n = 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}; \quad N_t = 10^3 \text{ cm}^{-3}; \quad n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3};$$

$$p_1 = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

e sendo os outros valores desprezíveis, obtem-se $\tau_t = 400$ microsegundos e $\tau_i = 0.025$ microsegundos.

Sandiford observa que para N_t pequeno, as equações 5.23 e 5.20 são iguais e que o tempo de vida sob condições transitórias é igual para buracos e eletrons ainda que N_t seja grande, não sendo este o caso para tempos de vida obtidos do estado estacionário.

VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tempos de vida foram medidos em duas amostras de Germânio tipo p pelo método de decaimento em fotocondutividade previamente descri-

to na parte II. Os gráficos 6-C e 6-D mostram estes tempos vs. $10^3/T$, para as duas amostras preparadas segundo se explica na parte IV. As dimensões das amostras são feitas suficientemente grande, para que as correções devidas a efeitos de superfície diminuam consideravelmente. Então, nestas condições, segundo Stevenson e Keyes (4), o tempo de vida τ_{ob} observado no osciloscópio estará relacionado ao tempo de vida τ_B do corpo do cristal pela relação

$$\frac{1}{\tau_{ob}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{\pi^2 D}{L_1^2} \quad (6.1)$$

onde L_1 é a longitude da amostra. Quando a temperatura começa a baixar, é preciso levar em consideração os efeitos de superfície devido às áreas $L_1 \times L_2$ e $L_1 \times L_3$ (sendo $L_2 \times L_3$ a seção transversal da amostra). Para velocidades de recombinação S pequenas, a contribuição aos efeitos de superfície neste caso está dado por (40)

$$2S \left(\frac{1}{L_2} + \frac{1}{L_3} \right)$$

S varia inversamente com a temperatura (15), assim a correção a baixas temperaturas é digna de ser considerada. Estima-se S pela medida do tempo de vida em amostras igualmente polidas e atacadas, mas com espessuras diferentes.

As figuras 6-A e 6-B indicam a variação da condutividade de nossas duas amostras, em função do inverso da temperatura absoluta. Utilizando o valor da mobilidade em função da temperatura dado por Conwell (43b) é possível deduzir a variação da densidade de transportadores em função da temperatura. Esta densidade de transportadores é constante a partir da temperatura de nitrogênio líquido até $T = 330^\circ K$ na amostra 2-M e até $T = 312^\circ K$ para a amostra 1-Fr. Os va

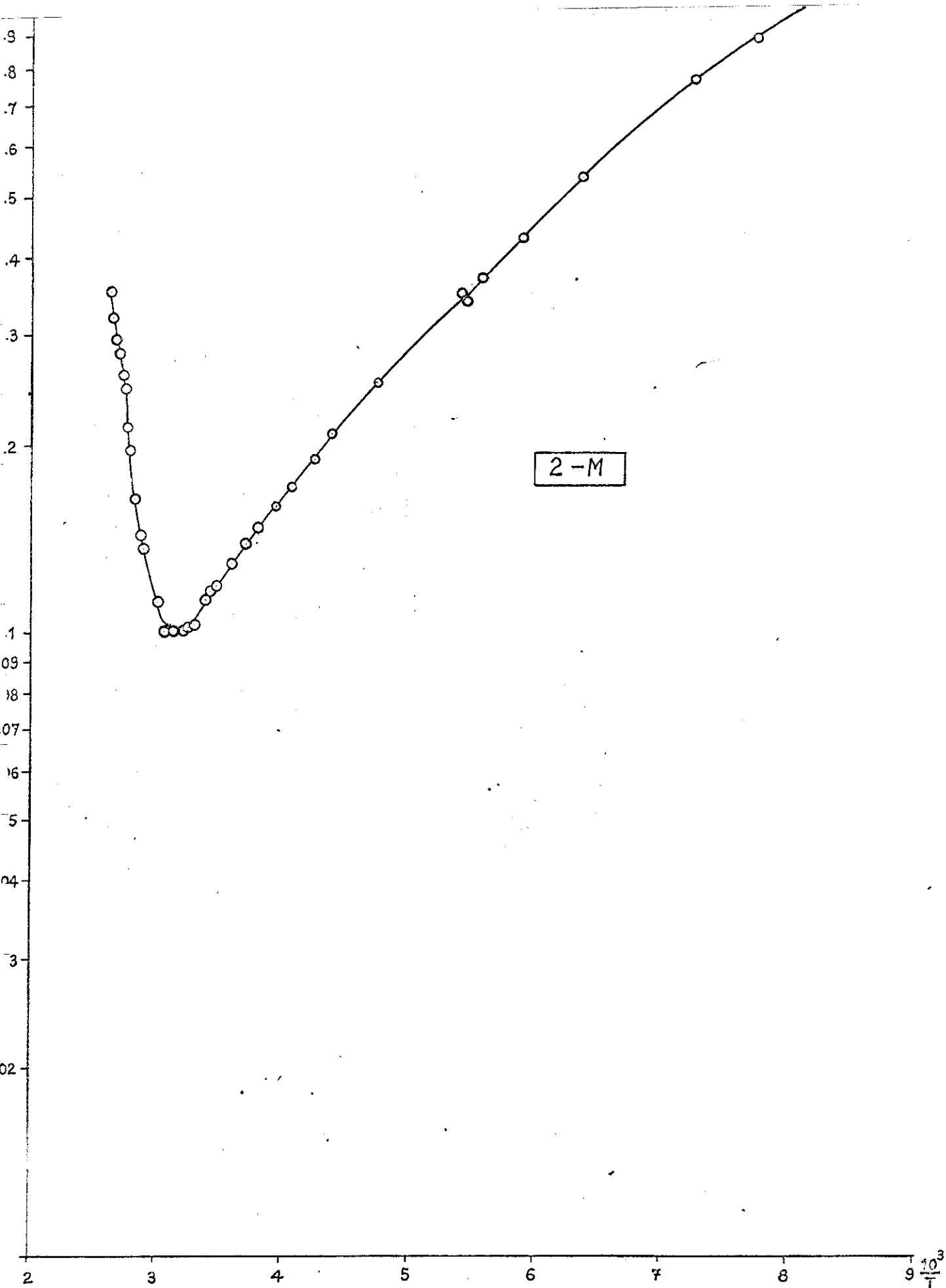
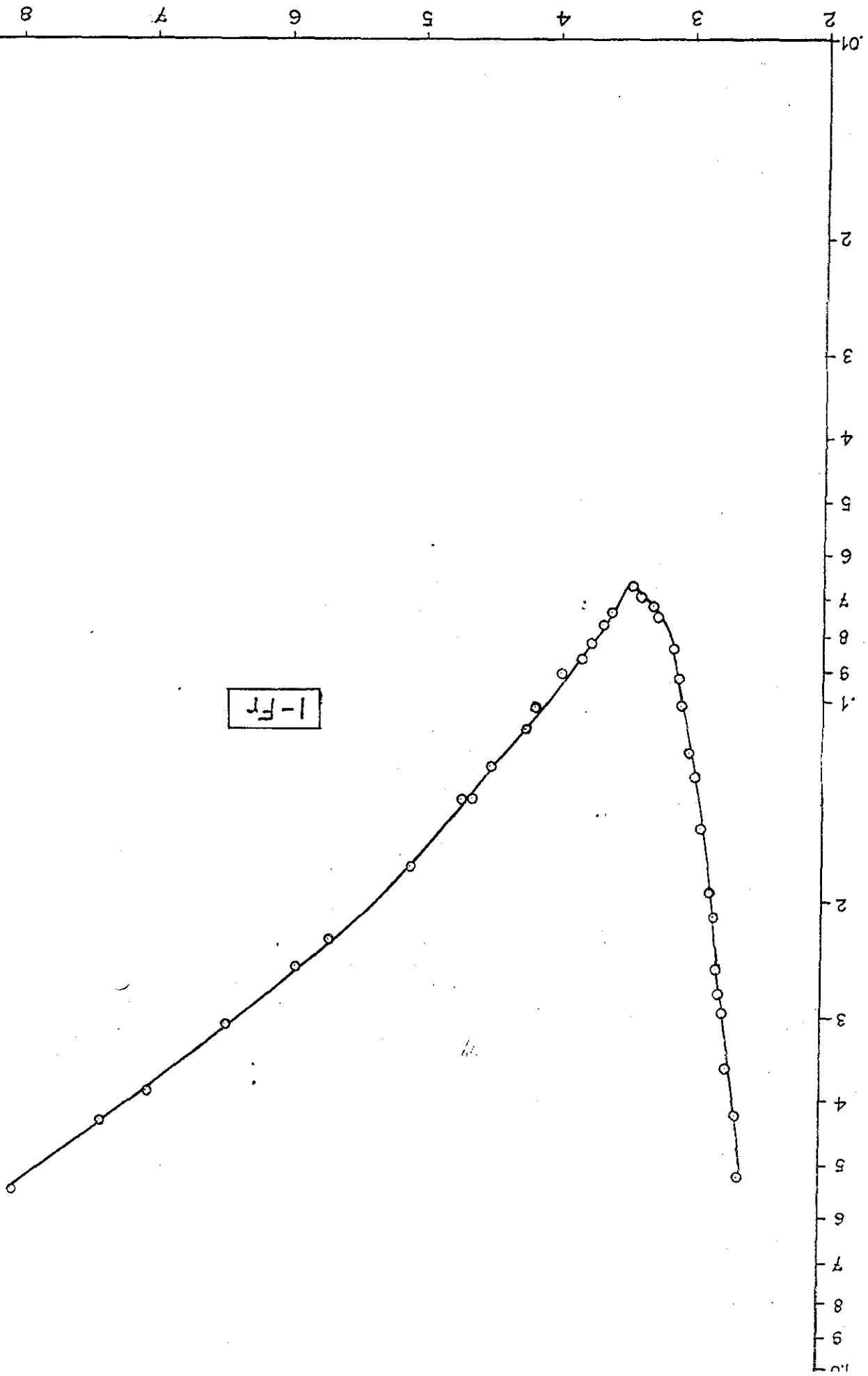


Fig. 6-A

Fig. 6-B

$\frac{1}{10^4}$



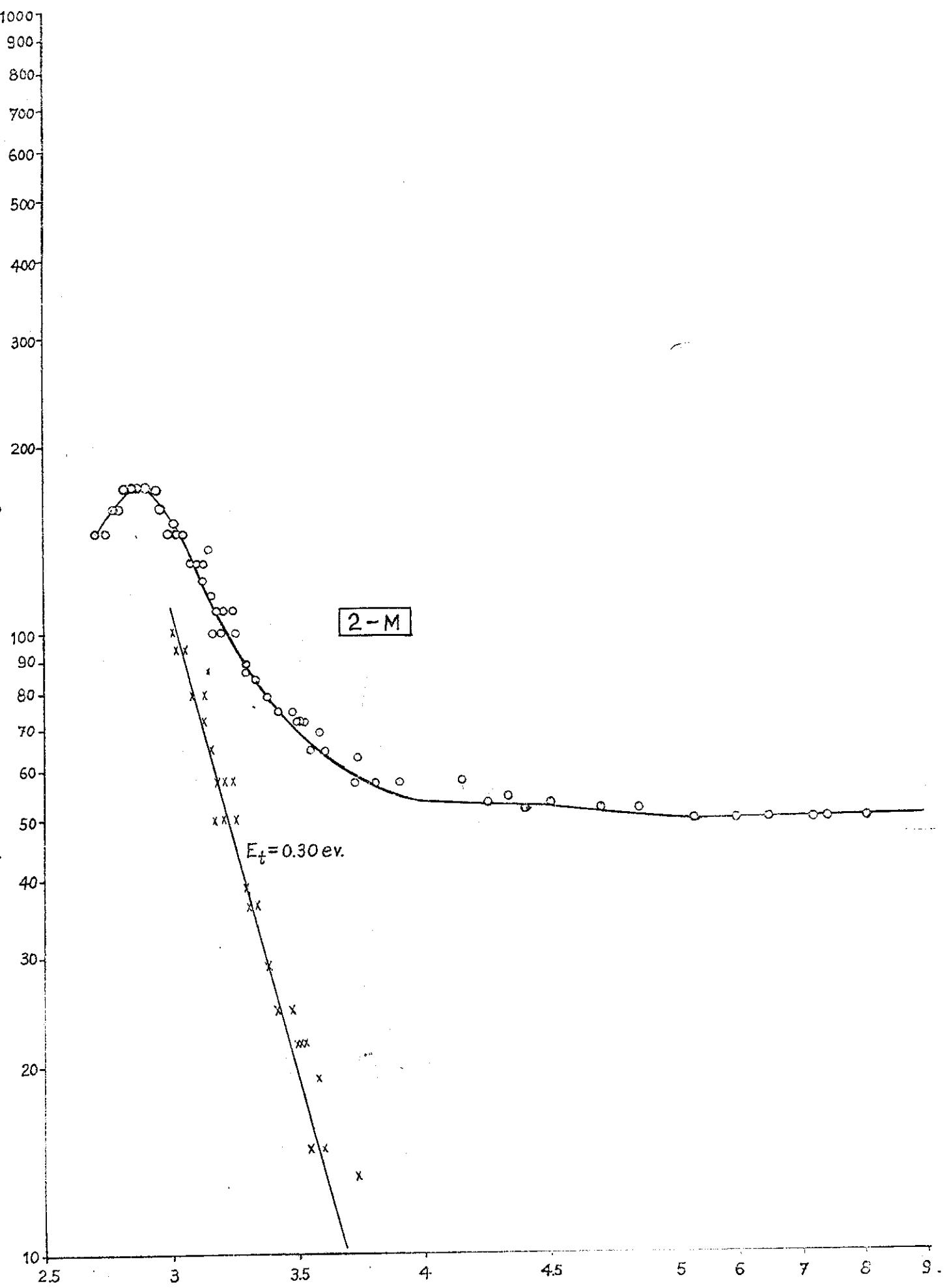


Fig. 6-C

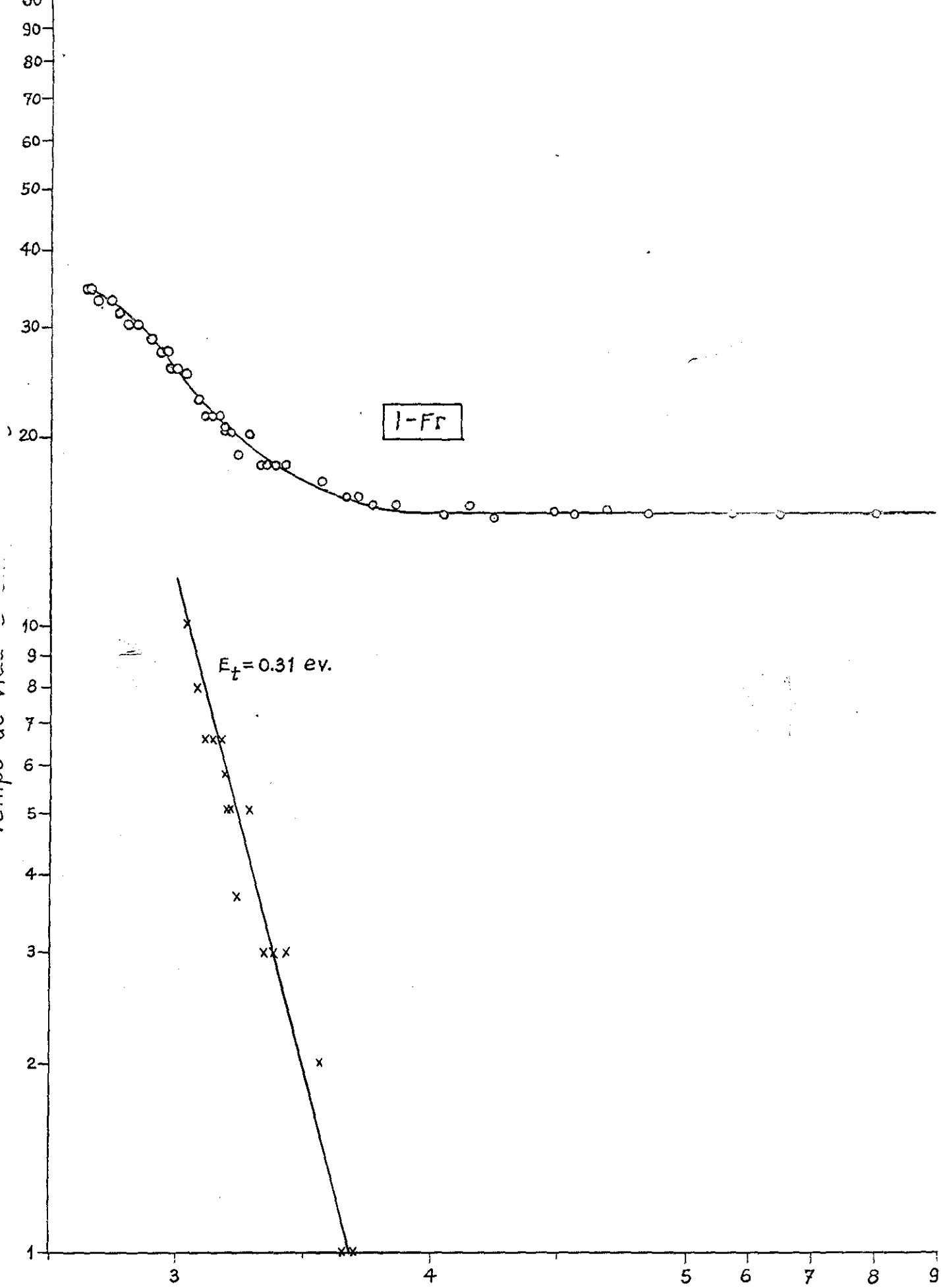


Fig. 6-D

lores constantes de p são:

Amostra 2-M	$p = 3.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Amostra 1-Fr	$p = 2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Para temperaturas mais altas que na gama indicada, p aumenta rapidamente tendendo ao caso intrínseco.

As curvas aqui apresentadas foram feitas em função do inverso da temperatura absoluta para facilitar sua comparação com a teoria. As figuras 6-C e 6-D exibem também retas que correspondem a $\log(\tau - \tau_{no})$ e são explicadas na parte seguinte.

VII. DISCUSSÃO

Nossos resultados experimentais podem ser explicados pelo mecanismo de recombinação descrito pela teoria de Hall-Shockley-Read.

É evidente das equações 5.18 e 5.19 que o tempo de vida é inversamente proporcional à densidade de centros de recombinação. Então, grandes tempos de vida podem ser obtidos em cristais bastante puros com um mínimo de imperfeições na rede. Para uma dada densidade de centros de recombinação as quantidades τ_{po} e τ_{no} são praticamente constantes, assim o tempo de vida τ como é expresso na equação 5.20 é uma função da resistividade através dos fatores $\frac{n_o + n_1}{n_o + p_o}$ e $\frac{p_o + p_1}{n_o + p_o}$, os quais foram colocados em gráficos em função de n_o por Gartner (41). Observa-se então, que dependendo da posição do nível E_t dos centros de recombinação o tempo de vida pode variar por várias ordens de grandeza entre materiais de baixa e alta resistividade ainda que a densidade dos centros de recombinação seja a mesma.

A variação do tempo de vida com a temperatura pode também ser derivada da equação 5.20. Como τ_{p_0} e τ_{n_0} são relativamente insensíveis, a dependência em temperatura está determinada pela posição do nível E_t na banda proibida.

No estudo de uma amostra tipo-p, $F_0 < E_i$, $n_0 \ll p_0$ é possível distinguir dois casos:

a) O nível E_t cai na metade superior da banda proibida $E_t > E_i$, $n_1 \gg p_1$. Neste caso o tempo de vida τ pode ser expresso como:

$$\tau = \tau_{n_0} + \tau_{p_0} \frac{n_1}{p_0} \quad (7.1)$$

b) O nível E_t cai na metade inferior da banda proibida $E_t < E_i$, $p_1 \gg n_1$. Assim, o tempo de vida é

$$\tau = \tau_{n_0} + \tau_{p_0} \frac{p_1}{p_0} \quad (7.2)$$

Experimentalmente é possível diferir entre estes dois casos. Gouskov e Lubat (42) estudam o tempo de vida no caso em que a injeção de transportadores não é desprezível. Assim, o tempo de vida pode ser expresso como

$$\tau = \frac{1}{Nc_n} \frac{p_0 + p_1 + \delta n}{p_0 + n_0} + \frac{1}{Nc_p} \frac{n_0 + n_1 + N^0 + \delta n}{p_0 + n_0} \quad (7.3)$$

onde N^0 é a densidade de centros de recombinação vazios. A baixas temperaturas n_0 e p_1 são bastante pequenos e $N \rightarrow N^0$, então o segundo termo da soma na equação 7.3 pode-se escrever como

$$\frac{1}{c_p p_0} \left(1 + \frac{\delta n}{N} \right) \quad (7.4)$$

e portanto depende da injeção.

No primeiro termo da equação 7.3, tal simplificação não é possível, já que p_1 e δn são sempre desprezíveis frente a p_0 , assim este termo não depende da injeção.

Então verificando se o tempo de vida é independente da injeção ou não a baixas temperaturas é possível diferir entre os dois casos mencionados.

De acordo com o critério anterior, os níveis E_t por nós determinados caem na metade inferior da banda proibida de acordo com o caso b.

A teoria de Hall-Shockley-Read prediz que o gráfico do tempo de vida contra o inverso da temperatura absoluta, deverá alcançar um patamar a baixas temperaturas. A presença deste patamar foi verificada experimentalmente por nós, encontrando para nossas amostras relatadas os seguintes valores

Amostra 2-M	$\tau = \tau_{no} = 50$ microsegundos
Amostra 1-Fr	$\tau = \tau_{no} = 15$ microsegundos

Para as regiões onde p_0 foi observada constante, a variação de τ é devida a p_1 . O gráfico de $\log(\tau - \tau_{no})$ em função de $10^3/T$, dá-nos a variação de p_1 e permite determinar a localização do nível de centros de recombinação, isto é, $E_t - E_v$. Os gráficos de $\log(\tau - \tau_{no})$ vs. $10^3/T$ para nossas duas amostras encontram-se nas figuras 6-C e 6-D. Estes gráficos são linhas retas onde a pendente dá-nos diretamente o valor de $E_t - E_v$. Para nossas amostras estes valores são:

Amostra 2-M	$E_t - E_v = 0.30$ ev.
Amostra 1-Fr.	$E_t - E_v = 0.31$ ev.

Não foi possível identificar estes níveis com nenhum dos níveis profundos estudados em Germânio (43).

No caso intrínseco a inclinação das curvas é mais pronunciada do que se esperaria, de acordo com a teoria de Hall-Shockley-Read neste caso. Esta diferença é mais marcante em nossa amostra l-Fr., isto pode sugerir que o nível de recombinação e a seção transversal de captura comecem a variar com a temperatura ou que um mecanismo de recombinação mais eficiente comece a ser predominante.

VIII: CONCLUSÃO

A variedade de métodos para medir tempos de vida reflete a existência de diversos objetivos e requisitos. Já que os tempos de vida podem variar em diferentes amostras de Germânio (de 10^{-8} a 10^{-2} seg.), obviamente não existe um método simples que seja suficientemente ajustável a todas as condições. Na escolha apropriada de um método, várias considerações podem entrar, tal como as limitações geométricas das amostras, facilidades para fazer contatos no material em pesquisa, a probabilidade da existência de efeitos de "trapping" e dependência do tempo de vida com o nível de excitação.

A resolução de tempos de vida medidos pelo método de decaimento em fotocondutividade está limitado pelo tempo de decaimento dos pulsos de luz. Lâmpadas de flash com Xenon ou células de Kerr limitam estes tempos a aproximadamente 0.1 microsegundos. Pulsos de luz produzidos por espelhos girantes geralmente tem um limite mais alto (> 10 microsegundos) na resolução de tempos de vida.

Existem outras variantes deste método dependendo da fonte de injeção. Navon, Bray e Fan (44) injetaram transportadores, elétri

camente e determinadas condições o estudo de tempos de vida é semelhante ao caso fotocondutivo. Wertheim e Augustyniak (45) adaptaram o método para medidas do tempo de vida da ordem de 10^{-8} segundos empregando um feixe eletrônico pulsado proveniente de um acelerador van der Graaff.

Assim, sobre o método que empregamos, podemos dizer que é um dos mais diretos para medir tempos de vida. É recomendável para valores de τ na gama de aproximadamente 1 microsegundo (dependendo da fonte luminosa) a 1 milissegundo. Na prática existe certa limitação com respeito à resistividade das amostras. Como se pode ver da equação 3.2 a grandeza do sinal fotocondutivo é diretamente proporcional à resistividade da amostra. Se a resistividade da amostra é demasiado baixa a relação do sinal ao ruído na experiência ficará demasiado empobrecida, assim dificultando a observação do sinal e com isto aumenta-se o erro experimental. O método é igualmente aplicável a Germânio e Silício, sobre este último foi feita uma revisão dos métodos de medida de τ , publicada por Hogarth (46).

O modelo explicado pela teoria de Hall-Shockley-Read é em geral aplicável ao germânio para explicar as variações do tempo de vida com a densidade de transportadores de carga e com a temperatura. No caso de que este modelo não seja ajustável aos resultados experimentais outros mecanismos de recombinação tem sido proposto por diversos autores (47, 48). O grande número de parâmetros que aparecem nestas teorias, para ser ajustados experimentalmente exige um maior número de medições fundamentalmente em função do nível de injeção.

AGRADECIMENTOS

Desejo apresentar meus agradecimentos às seguintes pessoas e Instituições que tornaram possível a execução desta tese:

Ao Professor M. Savelli e ao Professor J. Danon, pela orientação dada.

Em especial à Srta. Sonia Franco da Cunha pela preparação de filtros e amostras empregadas, pela redação da parte IV, por sua ajuda constante na discussão dos resultados, assim como pelo apoio e estímulo que permanentemente me dispensou e que foram de inestimável valor para a realização desta tese.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela hospitaleira acolhida em seus laboratórios, assim como pelas facilidades experimentais concedidas. Ao Professor Argus Moreira, pelas valiosas sugestões no sistema de iluminação.

Ao Centro Latino-Americano de Física e a UNESCO pela bolsa de que desfrutei durante minha estada no Rio de Janeiro

Ao Instituto Politécnico Nacional da cidade do México, por me ter permitido o usufruto da bolsa.

IX. BIBLIOGRAFIA

1. Pearson, G. L. and Brattain, W. H., "History of Semiconductor Research", Proceedings of the IRE, Vol. 43 II, p. 1794 (1955).
2. Hunter, L. P. (Editor), "Handbook of Semiconductor Electronics", p. 20-24, Mc Graw-Hill Book Co. Inc. (1962).
3. Haynes, J. R. and Hornbeck J. A., "Temporary Traps in Silicon and Germanium", Physical Review, Vol. 90, p. 152 (1953).
4. Stevenson, D. T. and Keyes, R. J., "Measurement of Carrier Lifetimes in Germanium and Silicon", Journal of Applied Physics, Vol. 26, p. 190 (1955).
5. Rose, F. W. and Sandiford, D. J., "An Easy Derivation of the Hole Lifetime in an n-type Semiconductor with Acceptor Traps", Proc. Physical Society (London) B 68, p. 894 (1955).
6. Hall, R. N. "Electron-Hole Recombination in Germanium", Physical Review, Vol. 87, p. 387 (1952).
7. Shockley, W. and Read, W. T. Jr., "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons" Physical Review, Vol. 87, p. 835 (1952).
8. Ridley, B. K. "Measurement of Lifetime by the Photoconductivity Decay Method", Journal of Electronics and Control, Vol. 5, p. 549 (1958).
9. Brattain W. H. and Bardeen J. "Surface Properties of Germanium" Bell System Technical Journal, Vol. 32, p. 1 (1953).
10. Mc Kelvey J. P. and Longini R. L., "Volume and Surface Recombination for Injected Carriers in Germanium", Journal of Applied Physics, Vol. 25, p. 634 (1954).
11. Hunter, L. P., "Photoconductivity and Photovoltaic Cells", Handbook of Semiconductor Electronics, p. 5-3, Mc Graw-Hill Company Inc. (1962).
12. Shultz, M. L. and Morton, G. A., "Photoconduction in Germanium and Silicon", Proceedings of IRE., Vol. 43 II, p.

1819 (1955).

13. Rittner, E. S., "Photoconductivity Conference", (R. G. Breckensidge, B. R. Russel y E. E. Hahn eds), p. 215 Wiley, New York, (1956).
14. Haynes, J. R. and Hornbeck, J., "Trapping of Minority Carriers in Silicon", Physical Review, Vol. 97, p. 311 (1955) and Physical Review, Vol. 100, p. 606 (1955).
15. Fan, H. Y. Navon, D. and Gebbie, H. "Recombination and Trapping of Carriers in Germanium", Physica, Vol. 20 II p. 855 (1954).
16. Loferski, J. J. and Rappaport, P., "Photovoltaic Effect", Methods of Experimental Physics, Solid State Physics, Academic Press, p. 365 (1959).
17. White, G. K., "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics", Oxford University Press (1959).
18. Watters, R. L. and Ludwig, G. W. "Measurement of Minority Carrier Lifetime in Silicon", Journal of Applied Physics, Vol. 27, p. 489 (1956).
19. Harman, G. G. and Higier, T., "Some Properties of Dirty Contacts on Semiconductors and Resistivity. Measurements by a Two-Terminal Method", Journal of Applied Physics, Vol. 33, p. 2198 (1962).
20. Bardeen, J., "Surface States and Rectification at a Metal-Semiconductor Contact", Physical Review, Vol. 71, p. 717 (1947).
21. Many, A. and Bray, R., "Lifetime of Excess Carriers in Semiconductors", Progr. in Semiconductors 3, 117 (1958).
22. Rose, A., "Lifetimes of Free Electrons and Holes in Solids", Progr. in Semiconductors 2, 109 (1957).
23. Bemski, G. "Recombination in Semiconductors", Proc. Inst. Radio Engrs. 46, 990 (1958).

24. Shockley, W., "Electrons, Holes and Traps", Proc. IRE 46, 973 (1958).
25. Fan, H. Y., "Valence Semiconductors, Germanium and Silicon", Solid State Physics 1, 354 (1955).
26. van Roosbroeck, W. and Shockley, W., "Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium", Physical Review, Vol. 94, p. 1558 (1954).
27. Haynes, J. R. and Briggs, H. B. "Radiation Produced in Germanium and Silicon by Electron-Hole Recombination" Physical Review. Vol. 96. p. 447 (1954).
28. Newman, R., "Optical Studies of Injected Carriers II. Recombination Radiation in Germanium" Physical Review, Vol. 91, p. 1313 (1953).
29. Haynes, J. R., "New Radiation Resulting from Recombination of Holes and Electrons in Germanium", Physical Review, Vol. 98, p. 1866 (1955).
30. Lax, M. Second Symposium on the Physics of Semiconductors, Washington, D. C., (1956).
31. Pincherle, L., "Auger Effect in Semiconductors", Proceedings of the Physical Society, Vol. 68B, p. 319 (1955).
32. Bowlden, H. J., "Radiative Transitions in Semiconductors", Physical Review, Vol. 106, p. 427 (1957).
33. Bess, L., "Possible Mechanism for Radiationless Recombination in Semiconductors", Physical Review, Vol. 105, p. 1469 (1957).
34. Landsberg, T., "Contribution to the Recombination Statistics on Excess Carriers in Semiconductors", Proc. Physical Society B, Vol. 70, p. 282 (1957).
35. Burton, J. H., Hull, G. W., Morin, F. J. and Severians, J. C., "Effect of Nickel and Copper Impurities on the Recombination of Holes and Electrons in Ge", J. Phys. Chem., Vol. 57, p. 853 (1953).

36. Adirovich, E. I. and Curo, G. M., "Characteristic Times of Electronic Processes in Semiconductors", Soviet Physics Doklady, Vol. 108, p. 417 (1956).
37. Sandiford, D. J., "Carrier Lifetime in Semiconductors for Transient Conditions", Physical Review, Vol. 105, p. 524 (1957).
38. Wertheim, G. K., "Transient Recombination of Excess Carriers in Semiconductors", Physical Review, Vol. 109, p. 1086 (1958).
39. Clarke, D. H., "Semiconductor Lifetime as a Function of Recombination State Density", Journal of Electronics and Control, Vol. 103, p. 375 (1957).
40. Shockley, W., "Electrons and Holes in Semiconductors", D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1950).
41. Gartner, W. W., "On the Relationship Between Resistivity and Lifetime in Semiconductors" J. Metals, p. 612 (May 1956).
42. Gouskov, Léone et Lubat, Francoise, "Etude de la Recombinaison des Porteurs de Charges sur les Défauts de Réseau dans le Germanium" Le Journal de Physique, Tome 24, p. 279 (1963).
- 43a. Revisão de Níveis Profundos em Ge, pode-se encontrar em: Tyler, W. W., "Deep Level Impurities in Germanium", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 8, p. 59 (1959).
- 43b. Conwell, E. M., "Properties of Silicon and Germanium", Proceedings of IRE, Vol. 46 II, p. 1281 (1958).
44. Navon, R. Bray, R. and Fan, H. Y., "Lifetime of Injected Carriers in Germanium" Proceedings of IRE, Vol. 40, p. 1342 (1952).
45. Wertheim, G. K. and Augustyniak, W. M., "Measurement of Short Carriers Lifetimes", Review of Scientific Instruments, Vol. 27, p. 1062 (1956).

46. Hogarth, C. A., "On the Measurement of Minority Carrier Lifetimes in Silicon", Proceedings of the Physical Society, Vol. 69 II, p. 791 (1956).
47. Sah, C. T. and Shockley, W., "Electron-hole Recombination Statistics in Semiconductors Through Flaws with Many Charge Conditions", Physical Review, Vol. 109, p. 1103 (1958).
48. Blakemore, J. S., "Lifetime in p-Type Silicon", Physical Review, Vol. 110, p. 1301 (1958).