

EFEITO METÁESTÁVEL INDUZIDO POR LUZ EM α -Ge:H

Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Orientador: Ivan E. Chambouleyron

Tese apresentada no Instituto de Física
Gleb Wataghin, Universidade Estadual
de Campinas – UNICAMP – para a
obtenção do título de mestre em Física.

*Este exemplar corresponde à versão final da tese
defendida pelo aluno Carlos Frederico de Oliveira
Graeff e aprovada pela comissão julgadora*

30 Abril, 1991

Fevereiro de 1991

Chambouleyron

IF 9104592

Este trabalho de tese deu suporte científico total ou parcial às seguintes publicações e trabalhos em fase de publicação:

Comunicações

Estudo de defeitos metaestáveis induzidos por luz em filmes finos de germânio amorfo hidrogenado ($a\text{-Ge:H}$), C.F. de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marcano e I. Chambouleyron, *XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, MG, Maio - 1990.

Staebler-Wronski effect in $a\text{-Ge:H}$, C.F. de O. Graeff, P.V. Santos and I. Chambouleyron, *6th Trieste Semiconductor Symposium on Hydrogen in Semiconductors*, Trieste (Itália), Agosto - 1990.

Publicações

Light-induced metastable effects in $a\text{-Ge:H}$, P.V. Santos, C.F. de O. Graeff, G. Marcano, and I. Chambouleyron, in *Proc. 1990 MRS Meeting on Amorphous Silicon Technology*, Ed. P.C. Taylor, V Hamakawa, M. J. Thompson, A. Madan, and P.G. LeComber; vol. 192, 769 (1990).

Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous germanium films, C.F. de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marcano and I. Chambouleyron, in *Proc. 21st IEEE PVSC*, Ed. IEEE, vol II, 1564-1568 (1990).

Light-induced metastability in $a\text{-Ge:H}$, P.V. Santos, C.F. de O. Graeff, and I. Chambouleyron, *J. of Non-Cryst. Solids* (no prelo).

Hydrogen Diffusion in $a\text{-Ge:H}$ Films, C.F. de O. Graeff, F.L. Freire Jr. and I. Chambouleyron, *5th Brazilian School on Semiconductor Physics*, 1991 (no prelo).

Deposition and Characterization of a-Ge:H thin films, A.R. Zanatta, C.F. de O. Graeff and I. Chambouleyron, submetido a 5th Brazilian School on Semiconductors Physics, 1991 (no prelo).

Hydrogen Diffusion in RF sputtered a-Ge:H thin films, C.F. de O. Graeff, F.L. Freire Jr. and I. Chambouleyron, submetido ao 14th ICAS , agosto 1991.

Dedico esta tese a minha esposa Márcia Sirlene e a meu filho Artur.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ivan E. Chambouleyron, pela dedicação e interesse apresentados durante sua orientação.

Ao Prof. Paulo V. Santos participante ativo no desenvolvimento do trabalho relativo ao efeito Staebler-Wronski no germânio amorfo hidrogenado, em muito me instruiu.

Aos Profs. Fernando Alvarez, Roberto R. Koropecski e Jorge I. Cisneros pelas discussões e explicações que enriqueceram minha formação e este trabalho.

Ao Prof. Fernando L. Freire Jr. (PUC - RJ) pela sua colaboração na realização das medidas de ERDA e RBS, e posterior análise dos dados.

Aos colegas Prof. Humberto D. da Silva e Maurício P. Cantão, pelas inúmeras discussões e pela ajuda nas medidas com os aparelhos do Laboratório de Espectrofotometria do IFGW.

Aos colegas Antônio R. Zanatta, Fabio Fajardo e Gustavo Marciano, pelas discussões e colaboração nos trabalhos experimentais.

Ao Prof. Marco A. de Paoli (IQ-UNICAMP) por permitir o uso de um espectrofotômetro que se encontra em seu laboratório.

Ao Prof. Mauro de Carvalho e ao grupo do LPD-DFA do IFGW, pela colaboração cedendo ou permitindo o uso de equipamentos de medida.

Aos técnicos Maria Isabel Guimarães Romeiro, Carlos A. Piacenti, pelo apoio técnico.

À Suzeleir Rodrigues, pelos trabalhos de secretaria.

Agradeço o apoio financeiro do CNPq, SCTDE-SP, FAPESP.

Agradeço ainda aqueles que de alguma forma colaboraram com a elaboração deste trabalho.

Obrigado

RESUMO

Este trabalho relata resultados na criação e recozimento de defeitos metaestáveis induzidos por luz em filmes finos de germânio amorfo hidrogenado de qualidade eletrônica. Os filmes foram depositados pelo método *sputtering* de rádio frequência numa atmosfera de Ar-Hz, em substratos mantidos à temperatura de 180°C. As amostras são fotocondutoras, com $\sigma/\sigma_0 = 1.5$ até 2.0 sob iluminação AM1 (100 mW/cm²), à temperatura ambiente. Tanto a fotocondutividade, quanto a condutividade de escuro das amostras decaem após exposição à luz intensa. O efeito é atribuído à formação de defeitos induzidos por luz. A T = 310 K a condutividade de escuro decresce a 85% do seu valor inicial depois de alguns minutos sob iluminação AM1. As mudanças são metaestáveis e tanto a σ e a σ_0 , retornam a seus valores originais depois de algumas horas no escuro. Com o intuito de estabelecer uma cinética para a formação e o recozimento dos defeitos, uma montagem diferencial de condutividade foi utilizada em diferentes temperaturas e diferentes condições de iluminação.

Tanto os processos de formação, quanto o recozimento de defeitos revelaram ser ativados com a temperatura. A evolução temporal do processo tanto de criação quanto do recozimento dos defeitos pode ser melhor explicado por uma lei do tipo exponencial alongada :

$$\Delta\sigma \propto \exp - (t/\tau)^\beta, \text{ com } \beta = 0.8 \pm 0.1.$$

A constante característica $1/\tau$ tem uma energia de ativação de 0.45 eV. Como no caso do a-Si:H, um possível mecanismo que dê conta deste tipo de comportamento para a cinética da metaestabilidade esta associado à difusão do hidrogênio no material.

Medidas em difusão de hidrogênio também são apresentadas neste trabalho. As técnicas empregadas para a detecção do hidrogênio foram a espectroscopia de infravermelho e ERDA (

Elastic Recoil Detection Analysis). Uma difusão do tipo dispersiva foi encontrada com um coeficiente de difusão de $\approx 10^{-15}$ cm²/s à temperatura de 300°C. Os dados obtidos até o momento não deixam claro o papel do hidrogênio no efeito metaestável induzido por luz no a-Ge:H

ABSTRACT

This work reports on light induced metastable defect creation and annealing in a-Ge:H thin films of electronic quality. The films were deposited by the RF sputtering method in an Ar-H₂ atmosphere onto substratums held at 180 °C. The samples are photo-conductive, with $\sigma_{pc}/\sigma_d = 1.5$ to 2 under AM1 conditions (100 mW/cm²) at room temperature. Both, the dark- and the photo-conductivity of the samples decrease after light soaking. The effect is attributed to light induced defect formation. At T = 310 K the dark conductivity decreases to 85% of its initial value after a few minutes of AM1 soaking. The changes are metastable and both, σ_{pc} and σ_d , return to their original values after some hours in the dark. In order to establish the kinetics of defect formation and annealing a differential set-up was used to measure conductivity transients at different temperatures and under different illumination conditions.

Both, the defect formation and the annealing processes, were found to be temperature activated. The temporal evolution of the annealing process is best explained by a stretched exponential law:

$$\Delta\sigma \propto \exp -(t/\tau)^\beta, \text{ with } \beta = 0.8 \pm 0.1.$$

The characteristic inverse decay time $1/\tau$ has an activation energy of 0.45 eV. As in the case of a-Si:H, this kind of process kinetics may be associated with hydrogen diffusion in the material. Hydrogen diffusion measurements are being carried on our samples by thermal annealing at different temperatures and annealing times. The hydrogen detection techniques used are IR spectroscopy and ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). A dispersive type of diffusion was found with a diffusion coefficient of $\approx 10^{-15}$ cm²/s at 300°C . Results obtained up to now do not give a clear role to the hydrogen diffusion on the metastable effects observed in a-Ge:H.

ÍNDICE

Capítulo		Página
1	INTRODUÇÃO	1
2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	4
	2.1 Método de preparação	
	2.2 Caracterizações estruturais	
	2.3 Caracterizações Ópticas	
	2.4 Caracterizações Elétricas	
	2.5 Resultados e discussão	
	2.6 Referências	
3	METAESTABILIDADE INDUZIDA POR LUZ	24
	3.1 Modelos teóricos	
	3.2 Experimentos	
	3.3 Resultados e discussão	
	3.4 Referências	
4	DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO NO α -Ge:H	50
	4.1 Modelo teórico	
	4.2 Experimentos	
	4.3 Resultados e discussão	
	4.4 Referências	
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	61

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios dos estudos na área de semicondutores, os semicondutores amorfos foram objeto de interesse. Um destes materiais que despertou atenção logo de início foi o selênio (Se) que possui características interessantes para seu uso por exemplo, nas máquinas fotocopadoras.

Até a descoberta da possibilidade de dopagem do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) em 1975 por Spear e Le Comber [1], o interesse neste material era praticamente restrito à área acadêmica. Com a possibilidade de dopagem, houve um aumento de interesse no a-Si:H, tanto a nível de compreensão de suas características básicas, quanto a utilização em dispositivos. Atualmente, dispositivos de a-Si:H já estão difundidos em nosso dia-a-dia, na forma de células solares encontradas em calculadoras de bolso, e transistores que servem como matriz dos pontos de televisores de bolso com tela de cristal líquido.

De um modo geral, o a-Si:H de boa qualidade eletrônica possui características optoeletrônicas muito semelhantes ao cristalino. Mas por sua constituição amorfa, onde os átomos que constituem a rede não se encontram numa configuração de mínima energia absoluta (caso do Si cristalino), mas de mínimo relativo, há várias configurações, ou seja, várias posições para os átomos se acomodarem. Cada uma destas configurações representando um mínimo relativo. Transições entre estas diferentes configurações são possíveis com energias relativamente baixas (da ordem de eV), o que traz a este material características próprias. Entre elas, uma que desperta grande atenção é o chamado *Efeito Staebler-Wronski* (ESW). Este efeito, pela primeira vez investigado por Staebler e Wronski (1977), consiste na degradação das propriedades optoeletrônicas pela exposição do material à luz intensa, campos elétricos, entre outras formas de excitação, e a

posterior recuperação das suas características longe da fonte de excitação.

As consequências do ponto de vista dos dispositivos são importantes, pois há uma queda no rendimento dos mesmos com o tempo de uso. Vários modelos desde 1977 [2,3,4] foram apresentados na tentativa de uma explicação para o efeito, mas apesar disto não há um consenso quanto aos mecanismos que regem este fenómeno.

O a-Ge:H é um candidato natural a substituir o a-Si:H em aplicações onde se deseja um gap óptico menor. Por exemplo, em células solares do tipo multi camadas (*tandem*), ou detetores de infravermelho. Apesar destas possíveis aplicações, os filmes de a-Ge:H não têm recebido grande atenção por terem suas características optoeletrónicas invariavelmente inferiores à do a-Si:H. Recentemente, o aprimoramento das técnicas de deposição, permitiram depositar amostras de a-Ge:H de boa qualidade eletrónica, comparável à do a-Si:H [5,6,7].

Uma questão imediata que surge é se este novo material possui metaestabilidade como o ESW encontrado no a-Si:H. Este trabalho apresenta resultados da criação e destruição por recozimento de defeitos metaestáveis induzidos por luz em a-Ge:H de boa qualidade optoeletrónica crescido por RF-sputtering. Os resultados são semelhantes aos observados no a-Si:H, mas com a diferença da condutividade percentual criada pela degradação ser muito inferior a observada no a-Si:H.

Para contornar o problema da determinação das pequenas mudanças na condutividade usamos uma montagem diferencial, descrita no capítulo três.

No capítulo dois apresentamos os métodos de preparação dos filmes, bem como as propriedades optoeletrónicas dos mesmos.

O capítulo três apresenta uma breve discussão do ESW no a-Si:H e dois modelos teóricos usados na descrição dos mecanismos envolvidos. Em seguida apresentamos os resultados de criação e destruição por recozimento de defeitos induzidos por luz nos filmes de a-Ge:H. Tentaremos explicar os resultados experimentais com a ajuda dos modelos teóricos descritos, um dos quais requer o conhecimento dos parâmetros de difusão de hidrogénio no a-Ge:H.

No capítulo quatro são descritas medidas de difusão de hidrogênio em nossas amostras de a-Ge:H. Resultados preliminares do fenômeno da difusão são apresentados, pois os dados existentes não permitem concluir que a metaestabilidade esteja associada à difusão do H na rede amorfa do germânio. Todavia faz-se necessário um maior número de experiências antes de um parecer conclusivo.

As principais conclusões deste trabalho, bem como a continuação destas pesquisas e as potencialidades do a-Ge:H como material eletrônico constituem o assunto do último capítulo desta tese.

Referências

- [1] W.E. Spear, P.G. LeComber, *Phil. Mag.*, 33, 935 (1976).
- [2] D. Adler, M.E. Eberhart, K.H. Johnson, and S.A. Zygmunt, *J. Non-Cryst. Solids* 66, 273 (1984).
- [3] M. Stutzmann, W.B. Jackson, and C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* 32, 23 (1985).
- [4] W.B. Jackson and J. Kakalios, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, Ed. H. Fritzsche, (World Scientific, Singapore, 1988), p. 297.
- [5] F.C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Ed. W. Paltz, G.T. Wrixon, and P. Helm, (Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1989), p. 1042.
- [6] F.H. Karg, H. Bohm and K. Pierz, *J. Non-Cryst. Solids*, 114, 477 (1989).
- [7] W. Paul et al, *J. Appl. Phys.* 57, 7430 (1990).

2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os materiais amorfos em geral, se caracterizam pela quebra em sua estrutura da ordem de longo alcance, característica dos materiais cristalinos. Consequentemente, perdem a simetria de translação, vital para a simplificação do problema de muitos corpos, que é o caso dos sólidos. O que se mantém é a ordem de curto alcance, que é responsável pelas características gerais de um semiconductor [1]. Nos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados aparecem novas estruturas devido à desordem, como as ligações fracas (ou distorcidas), consequência de desvios nas posições ideais dos átomos na rede cristalina; e as ligações pendentes, ligações que se romperam ou não se completaram (figura 1). Ambas funcionam como centros de espalhamento ou captura de portadores livres. Normalmente, os portadores livres nos semicondutores amorfos são somente os elétrons, pois os buracos têm uma mobilidade muito baixa [2].

O objetivo de introduzirmos hidrogênio neste tipo de material é o de diminuir o número de ligações fracas e pendentes. Como consequência disto temos uma melhora nas propriedades de transporte do material.

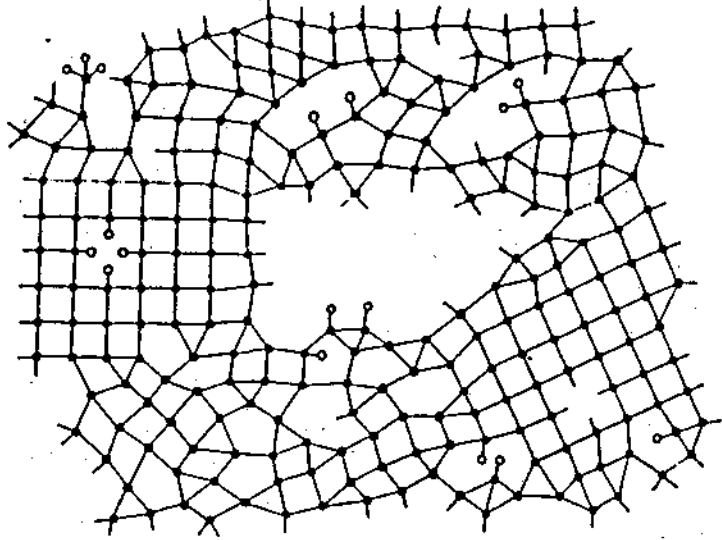


Fig.1 : Esquema bidimensional de uma rede aleatória mostrando as várias estruturas inerentes aos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados. Podemos ver as ligações fracas (distorcidas) e as ligações pendentes, no esquema também estão representados hidrogênios (círculos brancos) ligados ao silício.

A densidade de estados nos semicondutores amorfos apresenta diferenças consideráveis em relação aos semicondutores cristalinos. Continuam existindo bandas de estados estendidos separadas por uma região de estados localizados, definindo um *gap* de mobilidade [3]. Na figura 2, apresentamos a densidade de estados típica dos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados. Podemos separá-la em três regiões: 1^a) estados estendidos; 2^a) estados de cauda, criados pelas ligações fracas (desordem); 3^a) estados no meio do *gap* de mobilidade, criados pelas ligações pendentes ou outros defeitos profundos.

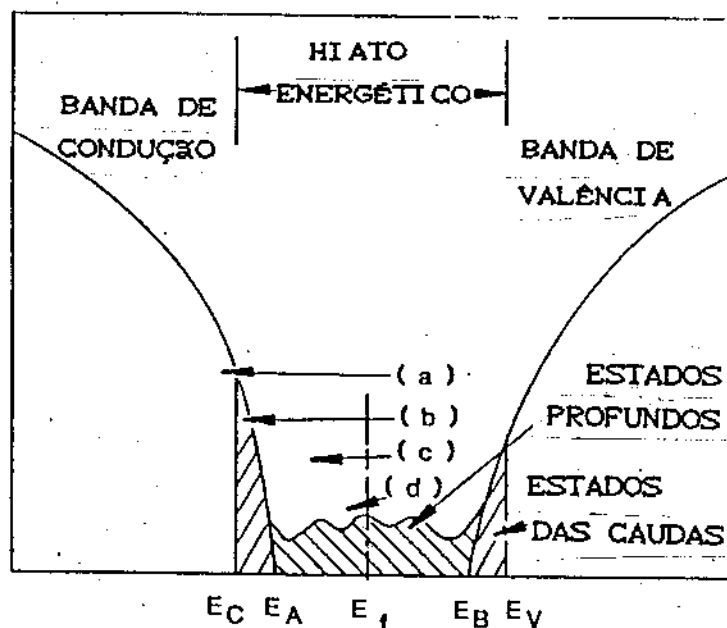


Fig.2: Diagrama da densidade de estados do a-Si:H, mostrando a distinção entre estados de caudas e de defeitos profundos. As regiões claras indicando as bandas correspondem aos estados estendidos.

2.1 Método de preparação

Inúmeras técnicas de deposição têm sido usadas para o crescimento de filmes de silício amorfo hidrogenado e germânio amorfo hidrogenado. Tais como : descarga luminescente (*Glow Discharge GD*), método de pulverização catódica reativa (*Reactive sputtering*) e evaporação reativa (*Reactive evaporation*), deposição com vapores químicos (*Chemical Vapour Deposition CVD*) [4].

Apesar de ter sido demonstrado teoricamente que uma rede aleatória contínua de a-Si (sem ligações pendentes) pode ser crescida [5], resultados obtidos com a-Si evaporados ou crescidos por *sputtering* revelaram que a densidade de estados localizados no meio do gap de mobilidade é muito alta para o uso em qualquer dispositivo. A descoberta acidental na Universidade de Dundee na Escócia, no início de 1970, revelou que o a-Si preparado pela

decomposição do gás silano SiH_4 através do método de GD possuía um gap de mobilidade limpo [6]. Descobriu-se então que estes filmes possuíam uma hidrogenação de aproximadamente 10 %, daí então deu-se o nome a esta liga de a-Si:H. O GD daí em diante se tornou o método mais usado na deposição de a-Si:H, tanto a nível acadêmico como em indústrias.

O método que nós utilizamos, também bastante difundido, é o *sputtering* de rádio frequência. Somente este método de preparação será descrito; para maiores detalhes desta e outras técnicas vide [4,7].

O *sputtering* é uma técnica onde um material é ejetado de um alvo bombardeado por íons de um plasma. A estrutura e propriedades físicas dos filmes depositados dependem não só do mecanismo de nucleação e crescimento como também da natureza do plasma e das complexas reações envolvidas neste crescimento.

Vários tipos de técnicas de *sputtering* são empregadas. Entre elas estão: de rádio frequência RF, tensão contínua DC, e magnetron. As propriedades dos filmes crescidos dependem basicamente de : pressão parcial dos gases envolvidos no *sputtering*, distância catodo-anodo, tensão de polarização do substrato, material do alvo, temperatura de deposição.

No nosso caso, o equipamento utilizado foi um Z400 da Leybold-Heraeus, um equipamento comercial de RF *sputtering*, que sofreu algumas modificações para melhor adaptá-lo aos nossos interesses. Um esquema do sistema é apresentado na figura 3.

Os alvos utilizados para a deposição são de germânio 99.999% de composição nominal de duas e três polegadas de diâmetro. O de três polegadas foi adquirido recentemente, visando uma maior homogeneidade na espessura e na composição das amostras.

Dentro da câmara introduzimos argônio e hidrogênio, ambos de alta pureza com os quais criamos o plasma. O Ar, sendo um gás inerte, serve basicamente para o bombardeamento. A temperatura é mantida constante via termopares colocados junto aos substratos, ligados a um controlador de temperatura.

Antes de cada crescimento, o sistema câmara linhas de gases são evacuados até uma pressão próxima de 10^{-6} mbar. Com um analisador de gases residuais, instalado recentemente da Edwards

(EQ80F), é então realizada uma análise dos principais gases encontrados na câmara antes da deposição, através de suas pressões parciais. Tipicamente o gas que tem maior contribuição é a água. Quando não atingimos pressões inferiores a $4,0 \times 10^{-6}$ mbar utilizamos uma armadilha de nitrogênio líquido.

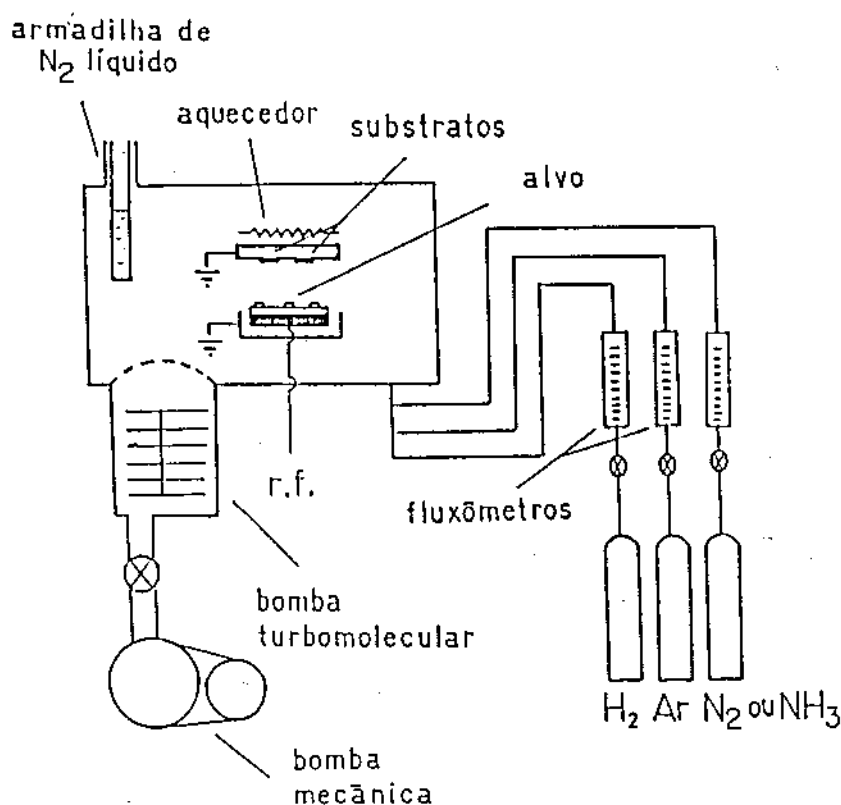


Fig.3: Diagrama esquemático do sistema de *sputtering* usado para a fabricação dos filmes finos de germânio amorfo [8].

Feita a limpeza do ambiente, começamos o processo de introdução dos gases. O fluxo do hidrogênio é mantido com um controlador e medidor de fluxo de massa da empresa MKS. O fluxo do Ar é responsável pelo controle da pressão na câmara, mediante um medidor de pressão absoluta do tipo BARATRON da MKS, ligado a um controlador de pressão da Leybold-Heraeus.

Para as medidas de pressão em alto vácuo um medidor do tipo Bayer-Alpert da Balzers é utilizado. Este possui escala tanto linear quanto logarítmica, podendo medir até pressões da ordem

de 10^{-9} mbar.

A pressão utilizada durante a deposição é de $14,7 \times 10^{-9}$ mbar. Ao ligarmos o plasma, um medidor de taxa de deposição INFICOM da Leybold-Heraeus é utilizado. A taxa típica de crescimento é de $\cong 1,0$ Å/s, e a espessura típica das amostras $\cong 1$ µm.

Condições típicas de deposição são dadas na tabela abaixo.

Ts °C	Taxa Å/s	Pressão Tot µbar	Pressão Hz µbar	Espessura µm
180	1,0	14.7	1,4	1,0

2.2 Caracterizações estruturais

Para a análise estrutural, utilizamos basicamente a resposta espectral de nossas amostras na região do infravermelho. É sabido que fótons nesta região do espectro excitam os modos de vibração de radicais do tipo Ge-H_n (n=1,2,3).

Visando uma maior precisão e melhor análise dos dados obtidos, recentemente passamos a utilizar um espectrofotômetro de marca JASCO do Instituto de Química (UNICAMP), com saída acoplada a um micro da linha PC.

Basicamente, o que fazemos é tirar o espectro de transmissão da amostra crescida sobre silício cristalino. O silício cristalino possui uma transmissão nesta região ($4000-400\text{cm}^{-1}$) aproximadamente constante e igual a 52%. O a-Ge:H possui basicamente três regiões de absorção devido aos modos de vibração dos radicais Ge-H_n (560, 1870, e 1970cm^{-1}). O pico de absorção centrado em 560cm^{-1} é devido às vibrações do modo wagging. Através da integral deste pico, segundo a equação (1), integrada na região do pico, obtemos o número de hidrogênios por cm^{-3} , ou seja, a hidrogenação da amostra [9]:

$$N_h = A_v \int \alpha(w) / w dw \quad (1)$$

onde:

α = absorção (cm^{-1})

w = número de onda (cm^{-1})

$A_w(\text{Ge}) = 1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$

É bom lembrar que o hidrogênio exerce um papel importante nos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados, que consiste na passivação de tensões internas mecânicas, por se ligar a ligações fracas Ge-Ge e ligações pendentes. Ambas funcionam como centros de espalhamento e captura de elétrons, portanto a hidrogenação provoca uma melhora nas propriedades de transporte. Porém o excesso de hidrogenação provoca uma queda na densidade do material, e o consequente aparecimento de furos e microfuros, que não são interessantes do ponto de vista do transporte eletrônico.

Os outro dois picos em 1870 e 1970 cm^{-1} estão relacionados aos modo de vibração *stretching*. O de 1870 cm^{-1} às ligações Ge-H homogeneamente distribuídas na rede, e o de 1970 cm^{-1} a ligações Ge-H em superfícies de microfuros internos, ou Ge-H₂. Em nossas amostras não observamos os radicais Ge-H₂, pois somente estes dão origem a vibrações do tipo *bending* em 755 cm^{-1} , que não é observado em nossos espectros de transmissão. Estes dois picos portanto fornecem informações quanto a forma pela qual o hidrogênio está se ligando ao germânio [10].

Para transformar o espectro de transmitância em absorção, usamos o fato de que nesta região do espectro o índice de refração tanto da amostra quanto do substrato praticamente não variam. Além disto, a amostra é praticamente transparente nesta região do espectro. Neste caso segundo [11], temos para a transmitância livre de interferências T_x a seguinte relação:

$$x = \left(P + [P^2 + 2 Q T_x (1 - R_z R_s)]^{1/2} \right) / Q \quad (2)$$

onde:

$$x = \exp (-\alpha d)$$

α = coeficiente de absorção

d = espessura da amostra

$$Q = 2 T \alpha (R_1 R_2 + R_1 R_3 - 2 R_1 R_2 R_3)$$

$$P = (R_1 - 1) (R_2 - 1) (R_3 - 1)$$

$$R_1 = [(1 - n) / (1 + n)]^2$$

$$R_2 = [(n - s) / (n + s)]^2$$

$$R_3 = [(s - 1) / (s + 1)]^2$$

n = índice de refração da amostra

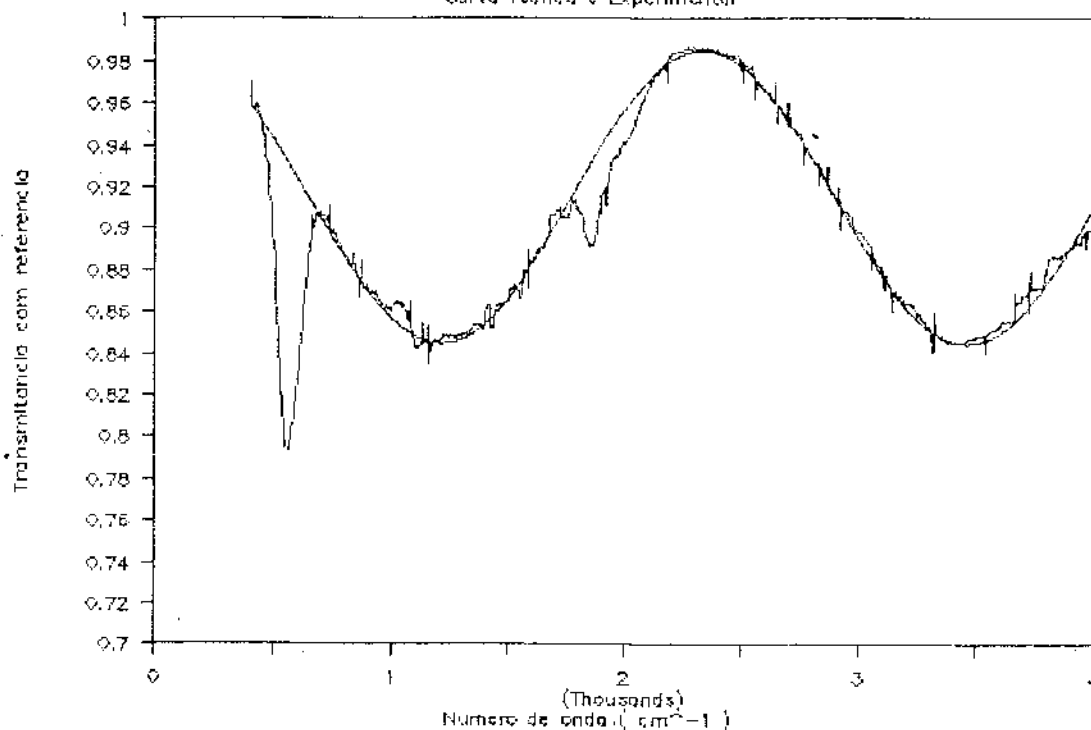
s = índice de refração do substrato

Nossas amostras por serem crescidas na forma de filmes finos, apresentam franjas de interferência. Para retirarmos as franjas de interferência, aproximamos uma curva teórica que reproduza as franjas de interferência. Realizando o quociente das curvas experimental e teórica, obtemos a transmitância livre de interferência. Na figura 4, apresentamos o processo de obtenção da curva de coeficiente de absorção a partir da curva de transmissão.

Ge140

(2)

Curva Teórica e Experimental



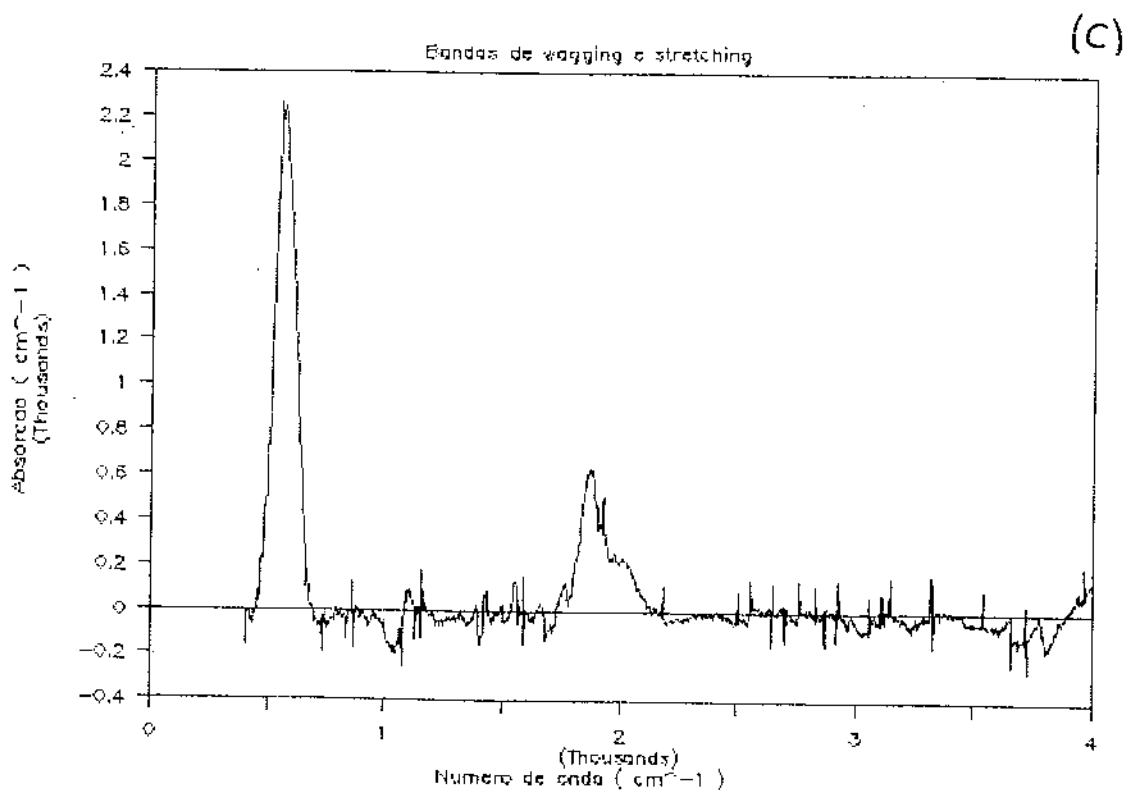
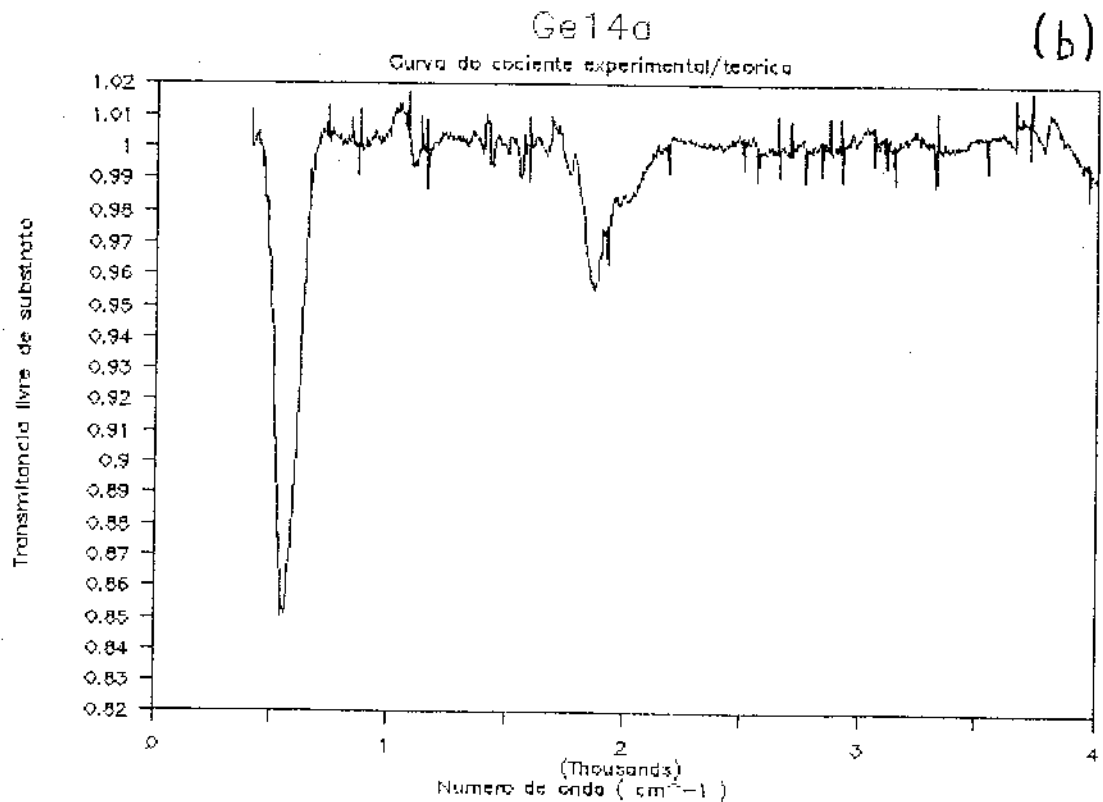


Fig.4: (a) Espectro de transmissão típico das amostras, mais ajuste teórico de uma senóide. (b) Transmissão livre de interferência. (c) Coeficiente de absorção. Podemos ver duas regiões de absorção devido aos radicais Ge-Hn.

2.3 Caracterização óptica

Para a análise das propriedades ópticas, utilizamos um espectrofômetro Lambda 9 da Perkin-Elmer (Laboratório de espectrofotometria do IFGW). Recentemente, sua comunicação com um micro da linha PC foi implementada através de uma placa RS232C.

Esta região do espectro (2500 - 800 nm), permite a obtenção de constantes ópticas tais como: índice de refração, espessura óptica e coeficiente de absorção, entre os parâmetros que nos interessam. Para a obtenção destes parâmetros, usamos o método desenvolvido por Swanepoel [12]. Para esta medida, nossos filmes são crescidos sobre vidro corning 7059, que tem uma transmissão constante e igual a 92% nesta região do espectro. Por termos amostras crescidas na forma de filmes finos, o espectro de transmissão é caracterizado pelo aparecimento de franjas de interferência. As franjas estão intimamente relacionadas ao índice de refração e espessura da amostra. O índice de refração, fornece uma idéia da densidade do material crescido. A absorção nesta região do espectro, está relacionada a processos de transição eletrônica entre bandas [4].

A curva do coeficiente de absorção (α) contra energia típica dos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados é apresentada na figura 6. Vemos que existem três regiões distintas A, B, C.

Região A: energias maiores que o gap do material, corresponde a transições entre estados extendidos. Região B: transições entre estados extendidos-caudas e vice versa. Região C: transições estados extendidos-estados profundos do gap (ligações pendentes), e vice-versa.

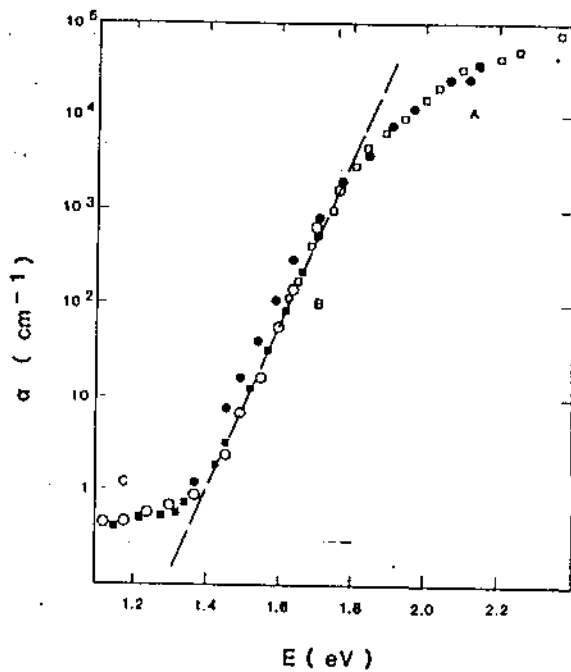


Fig. 8: Curva típica do coeficiente de absorção para os semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados [14].

Normalmente, com o espectrofotômetro só atingimos, coeficientes de absorção maiores que 100 cm^{-1} . Portanto neste caso, conseguimos analisar a região A, e com menor precisão, a região B.

Segundo Tauc et al. [15], é possível definir um gap óptico E_g (o chamado gap de Tauc), a partir da região A, segundo a seguinte relação:

$$\sqrt{\alpha w n(w)} = C_2 (hw - E_g) \quad (3)$$

onde:

α = coeficiente de absorção

w = numero de onda (cm^{-1})

n = índice de refração

C_2 = coeficiente angular da função

E_g = gap de Tauc

Ajustando os dados experimentais num gráfico de $(\alpha w n)^{-1/2}$ versus $(w-w_0)$, através da equação 3 obtemos $E_g=w_0$.

Na região B, vemos pela figura 6, que α tem o seguinte comportamento com a energia:

$$\alpha(E, T) \approx \alpha_0 \exp \left[(E - E_1) / E_0(T) \right] \quad (4)$$

onde:

E_0 = coeficiente angular logaritimicod, ou largura da cauda exponencial

E_1 = ponto para o qual convergem todas as caudas exponenciais independentemente da temperatura da amostra

Este comportamento exponencial foi pela primeira vez observado por Urbach em AgBr [16]. Tanto em cristais, amorfos, e vidros, este comportamento é observado, e é interpretado como devido a mecanismos envolvendo fônons. No caso dos amorfos, o parâmetro E_0 é relacionado ao tamanho das caudas, também chamadas caudas de Urbach. Para bons semicondutores amorfos (caudas finas), $E_0 \approx 50$ meV.

2.4 Caracterização elétrica

As propriedades de transporte ou elétricas estudadas foram basicamente: a condutividade contra temperatura, e a fotocondutividade. A primeira fornece informações como a energia de ativação das amostras, parâmetro ligado a posição do nível de Fermi no gap. O comportamento ativado da curva de condutividade contra inverso de temperatura, até baixas temperaturas, indica um processo envolvendo estados extendidos predominando no transporte de elétrons, indicativo de um bom material.

A fotocondutividade com luz branca fornece o parâmetro Fotocondutividade ($AM1 - 100 \text{ mW/cm}^2$)/Condutividade no escuro, relacionado à disponibilidade de portadores livres. A fotocondutividade a diferentes comprimentos de onda, corresponde

a algo semelhante a tirarmos um espectro no espectrofotômetro, só que com muito mais sensibilidade. Neste caso, podemos atingir a região B e C da figura 6, e portanto obtermos informações como a cauda de Urbach e a densidade de portadores profundos no *gap*.

Para as medidas elétricas, são evaporados contatos de alumínio sobre as amostras crescidas sobre vidro. As distâncias entre contatos são de $\cong 1\text{mm}$. Três contatos são necessários às medidas de condutividade diferencial, que serão descritas no próximo capítulo. Os contatos possuem caráter ôhmico entre 0-100V.

Para as medidas de transporte, foi feito um interfaceamento entre um computador PC-XT e aparelhos eletrônicos usados nas medidas de: condutividade contra temperatura [100 a 450 K], fotocondutividade contra temperatura e intensidade de iluminação, resposta espectral da fotocondutividade na faixa de comprimento de onda 400 a 2000 nm. Para estas medidas, lâmpadas de tungstênio-halogênio de 40-120 mW/cm^2 foram utilizadas. Na continuação detalhamos o sistema de medidas.

O sistema de medidas utilizado para as medidas de condutividade em função da temperatura e da fotocondutividade espectral consiste de : um espectrômetro SPEX 1701, um criostato com duas janelas ópticas (100K - 450K), um eletrômetro digital Keithley 616, um preamplificador de corrente ITHACO 1211, dois multímetros digitais Keithley 177, um "lock-in amplifier" PAR 124A, três fontes de tensão, lâmpadas e componentes ópticos , um chopper ORIEL modelo HMS 220 e um computador PC - XT. Automatizamos as medidas através de uma placa AD-DA.

Para controlar a temperatura durante a medida, o criostato possui uma entrada para refrigeração com nitrogênio, e uma resistência para o aquecimento ligada a um dedo frio de cobre sobre o qual são colocadas as amostras a serem medidas. A fonte de tensão que alimenta a resistência, está comandada pelo computador. Dois termopares de Cobre-Constantan, um colocado dentro da peça de cobre (1) e outro sobre um vidro (2) sobre a peça de cobre (simulando uma amostra), estão ligados ao computador via multímetro.

Podemos assim controlar a temperatura via programa, e

aumentar ou diminuir, a taxas constantes no tempo, ou mantermos a temperatura constante durante a experiência. O computador lê a tensão no termopar (1) , mais sensível às variações de temperatura, e comanda a tensão sobre a resistência de aquecimento. A temperatura no termopar (2), que corresponde a temperatura na amostra, é lida simultaneamente.

Para as medidas de condutividade, ou fotocondutividade aplicamos uma tensão constante na amostra e medimos a (foto)corrente no eletrômetro (gerada por luz branca ou monocromática via espectrômetro). A partir da geometria dos contatos, deduzimos as variações na condutividade total ou espectral.

Os programas utilizados foram desenvolvidos na Alemanha, e adaptados ao nosso sistema pelo Prof. Paulo Ventura Santos. Eles estão escritos em *QuickBasic*, e têm como saída arquivos em ASCII. Os dados na tela, podem ser apresentados como condutividade ou logaritmo da condutividade contra temperatura, inverso da temperatura ou tempo. A temperatura final desejada e a taxa de variação pretendida são fixadas a qualquer momento, bem como o tempo de acúmulo de dados para cada ponto (*integration time*). Além disto, pode-se controlar uma outra fonte que liga ou desliga uma lâmpada a intervalos variáveis (programáveis).

Portanto, temos um sistema totalmente automatizado para as medidas de condutividade, e fotocondutividade contra temperatura, tempo, e densidade espectral.

2.5 Resultados e discussão

Um estudo dos parâmetros de deposição, foi realizado com o intuito do aprimoramento do material. Variamos em torno de uma determinada condição de deposição, que havia demonstrado ser de um material de boa qualidade, em três direções: fluxo de hidrogênio, potência de RF, e temperatura do substrato [17].

Nas figuras 7 e 8, temos resultados que confirmam a afirmação de que amostras com muito hidrogênio tornam-se porosas (aumento relativo do pico de *stretching* em 1970 cm^{-1}) e portanto pioram a

característica de condutividade ativada. As amostras apresentadas nas figuras apresentam as mesmas condições de deposição exceto quanto ao fluxo de hidrogênio na câmara.

Amostra	Fluxo de H_2 (sccm)
Ge01	18
Ge02	36
Ge03	9

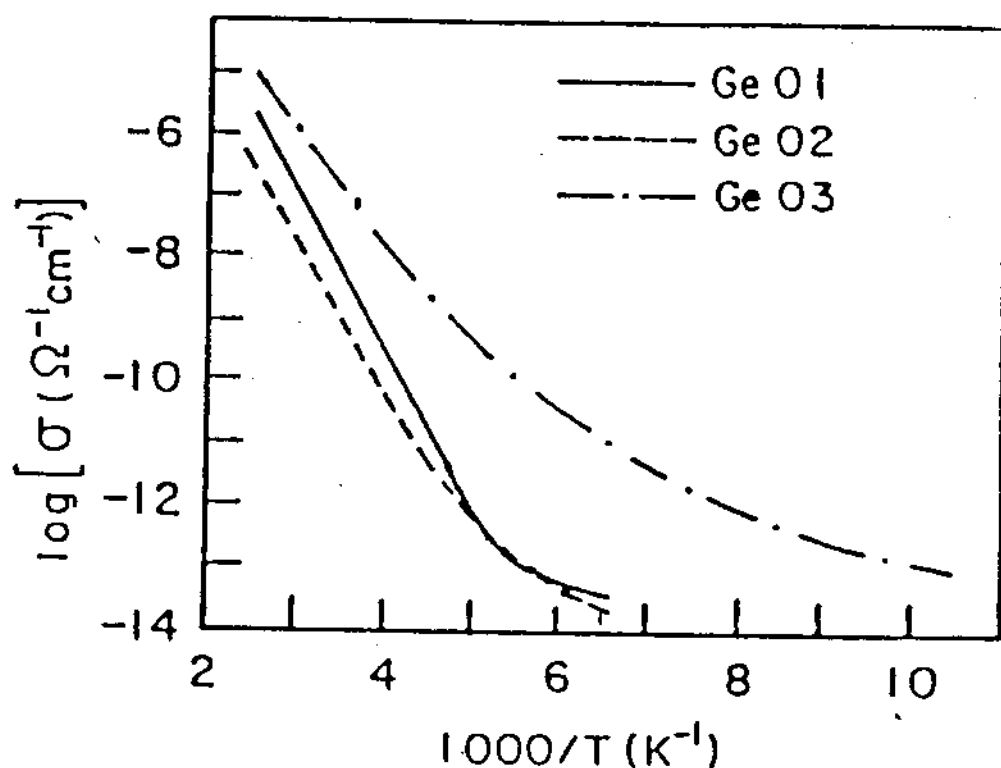


Fig.7: $\log (\sigma (\text{cm}^{-1}))$ vs $1000/T$ para as amostras Ge01, Ge02, e Ge03. As amostras foram crescidas em condições idênticas exceto pelo fluxo de hidrogênio na câmara durante o crescimento. A condutividade de escuro a temperatura ambiente é respectivamente : 10^{-6} , 5×10^{-6} , e $2 \times 10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$.

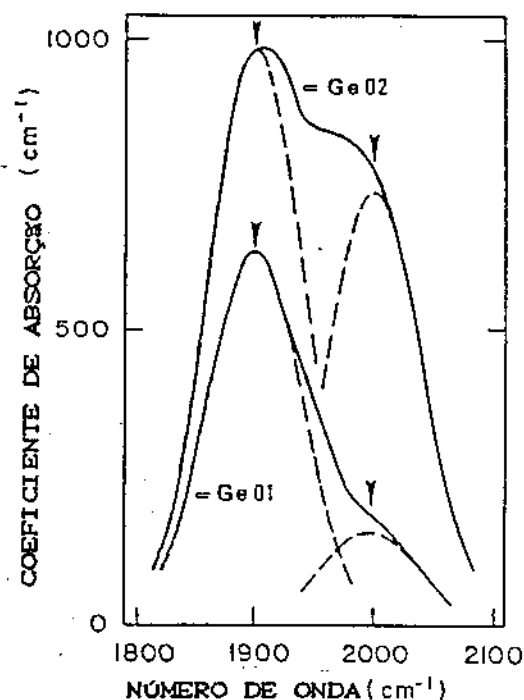


Fig.8: Coeficiente de absorção das amostras Ge01 e Ge02 na região das vibrações stretching dos radicais Ge-H isolados e Ge-H_n em grupos. Notem a importância relativa do pico centrado em 1970 cm⁻¹ na amostra Ge02 (baixa qualidade eletrônica).

Na figura 9, vemos o resultado experimental característico de uma amostra típica com energia de ativação E_a , energia de Urbach E_o , hidrogenação [H] e gap óptico E_g . Vemos também, uma curva de fotocondutividade, acoplada a uma de coeficiente de absorção do espectro visível, que Moustakas [18] propõe como técnica de escala para as medidas de fotocondutividade.

Na figura 10 vemos medidas de RBS em amostras crescidas sobre silício para o estudo de difusão de hidrogênio. O ombro indentificado como silício na superfície é encontrado devido ao tratamento térmico que provoca a formação de bolhas nas amostras, também visíveis na foto.

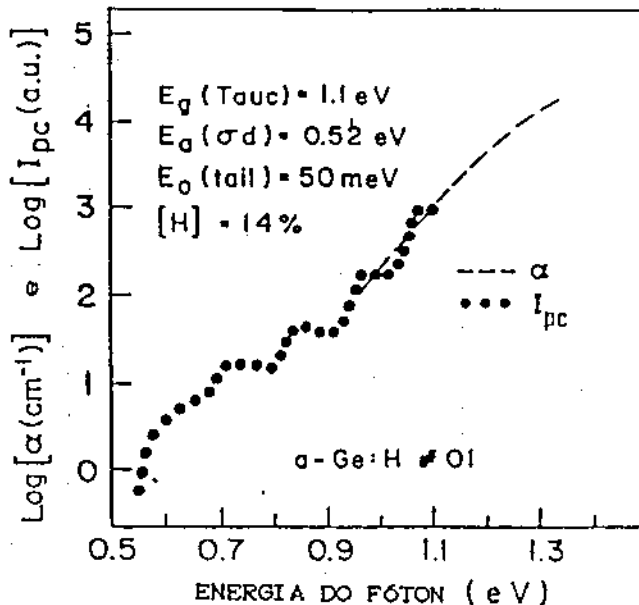
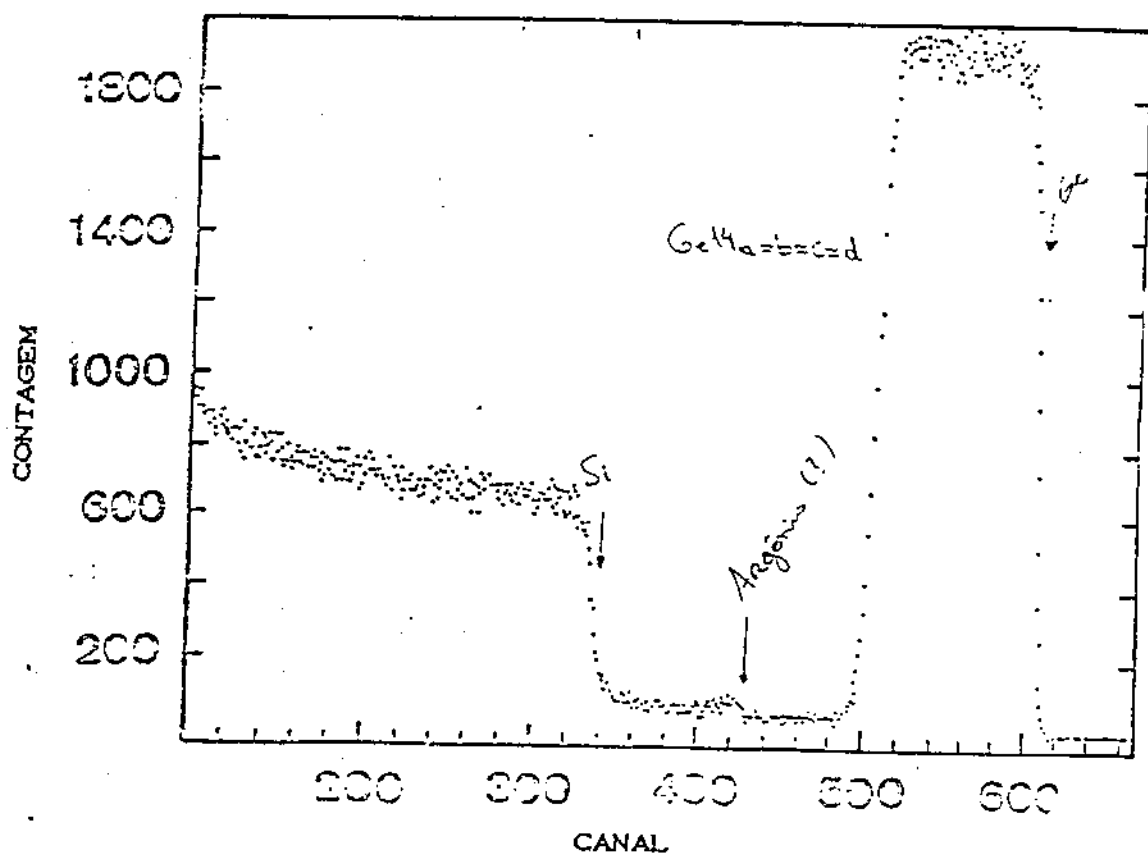


Fig. 9: Coeficiente de absorção da amostra Ge01 na região da borda de absorção. A energia característica da região exponencial é comparável àquelas encontradas no a-Si:H de boa qualidade. Na região de fótons de baixa energia, a fotocorrente normalizada (proporcional a α) é ajustada em $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Notem a queda em energias similares à energia de ativação da condutividade de escuro ($E_a = 0.52 \text{ eV}$).



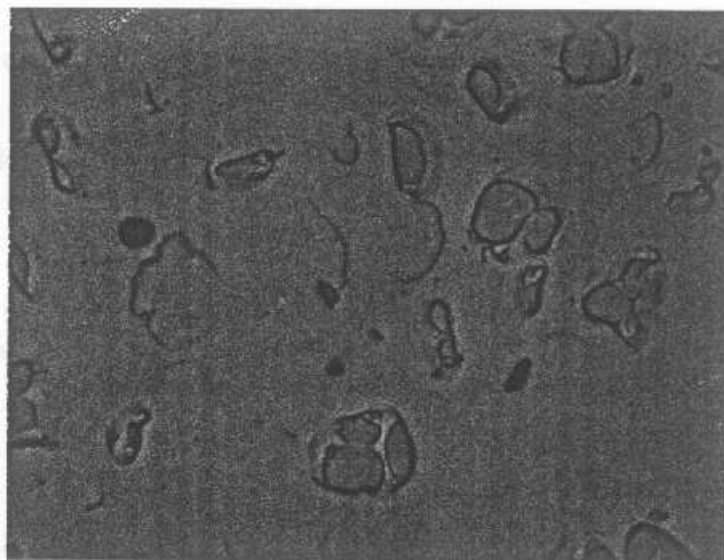


Fig.10: (a) Medida de RBS típica realizada nas amostras que sofreram tratamento térmico, notem o aparecimento de um ombro na região do canal 400 devido a bolhas que se romperam visíveis na foto. (b) Foto com aumento de 1024 de uma amostra após o tratamento térmico.

2.6 Referências

- [1] D. Adler, Amorphous Semiconductors, CRC, Cleveland (1971).
- [2] Moore, Appl. Phys. Lett., 31, 762 (1977).
- [3] Mott and Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Claredon Press, Oxford (1979).
- [4] A. Madan, The Physics and Aplications of Amorphous Semiconductors, Academic Press, San Diego (1989).
- [5] D.E. Polk, J. Non-Cryst. Solids, 5, 365 (1971).
- [6] Chittick *et al.*, J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969)
LeComber *et al.*, Phys. Rev Lett. 25, 509 (1970).

- [7] B.Chapman,in *Glow Discharge Processes*,
- [8] Tese de doutoramento de Francisco das Chagas Marques,
UNICAMP, (1989).
- [9] C.J.Fang,K.J.Gruntz,L.Ley and Cardona, J. Non-Cryst. Solids
35&36, 255, (1980).
- [10] M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b) 118, 463 (1983).
- [11] R.Swanepoel, J. Phys. E:Sci. Instrum., 16, 1214 (1983).
- [12] B.L. Doyle and P.S. Peercy, Appl. Phys. Lett 34, 811 (1979).
- [13] W.K. Chu, M. A. Nicolet, J.W. Mayer, T.M. Buck, G. Amsal and
F.H. Eism, Thin Solid Films 17, 1 (1973).
- [15] J.Tauc, R.Grigorovici, A.Vancu; Phys. Stat. Sol., 15,627,
(1966)
- [16] F. Urbach; Phys. Rev, 92,1324 (1953).
- [17] C.F. de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marciano, Proc. 21st IEEE
PVSC, Ed. IEEE, vol II, 1564 (1990).
- [18] D. Moustakas; Solid State Comm., 35, 715, (1980).

A fase amorfa, pode ser caracterizada pelo fato de sua configuração de estado fundamental não ser dada por um mínimo absoluto e isolado da energia potencial total, mas sim por uma situação mais relaxada na posição dos átomos. Isto corresponde a vários mínimos locais do potencial de energia, separados por barreiras de potenciais continuamente distribuídas (figura 1). A possibilidade de transição entre várias configurações distintas, traz como consequência, processos em qualidade e quantidade diferentes daqueles encontrados nos materiais cristalinos [1,2,3,4].

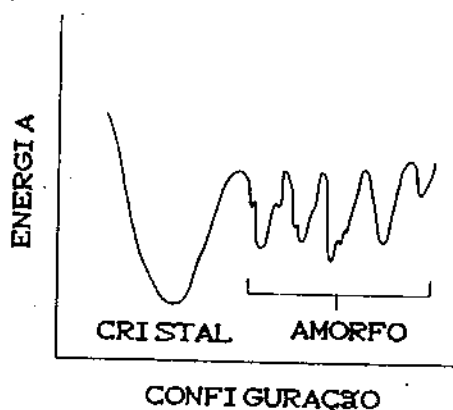


Fig.1: Esquema do diagrama da energia de configuração de um semicondutor amorfo.

Um destes processos que tem provocado grande interesse, tanto do ponto de vista do fenômeno físico, quanto suas consequências no que diz respeito aos dispositivos, é o efeito conhecido como *efeito Staebler-Wronski* (SWE). Staebler e Wronski em 1977 [1], encontraram em seu trabalho que tanto a condutividade de escuro quanto a fotocondutividade de amostras de a-Si:H crescidas por *Glow-Discharge* decresciam com a exposição à luz intensa. Essas mudanças eram de natureza reversível com o posterior tratamento

térmico a temperaturas moderadas ($\geq 150^{\circ}\text{C}$). Este efeito é atribuído ao aumento reversível da densidade de estados no gap, que atuando como centros de recombinação para portadores fotoexcitados, acarretam no deslocamento do nível de Fermi na direção do meio do gap. Os trabalhos subsequentes [2] trataram de obter informações no tipo de mudanças ocorridas no gap de mobilidade, e que tipos de mudança ocorriam nas propriedades opto-eletrônicas, e magnéticas devido ao efeito. Resultados obtidos por diferentes técnicas ou diferentes autores, são bastante diferentes, atribuindo diferentes explicações, identificando diferentes mecanismos para o efeito. Entre as conclusões obtidas, aquelas que são melhores aceitas experimentalmente citamos:

- 1) O SWE é intrínseco ao silício amorfo hidrogenado, e não depende da concentração das impurezas mais comuns (nitrogênio e oxigênio), abaixo da concentração crítica de $\approx 10^{19}$ átomos/cm³. Para maiores concentrações, há um aumento das mudanças metaestáveis com o aumento do conteúdo de nitrogênio ou oxigênio.
- 2) O SWE é um efeito de volume. Mas a probabilidade da criação de defeitos metaestáveis é por uma ordem de magnitude maior em superfícies/interfaces com uma profundidade total de 0.5 μm do que no resto do material. Possivelmente explicados pela existência de encurvamento das bandas e ou tensão mecânica na superfície ou interface.
- 3) Os defeitos criados estão de alguma forma relacionados à população dos estados de caudas da banda (ligações fracas). A quebra destas ligações fracas de Si-Si, provocam um aumento nas ligações pendentes. Por isso qualquer processo que mude esta população, mais especificamente, populem os estados da banda de condução, criam defeitos. Exemplos: mudanças bruscas de temperatura, injeção de portadores em dispositivos, exposição a elétrons acelerados, e raios X [5]; provocam o aparecimento de efeitos semelhantes ao observado por Staebler e Wronski.
- 4) O mecanismo microscópico da metaestabilidade envolve muito provavelmente a reconfiguração das ligações Si-H. Esta afirmação esta baseada nos tempos envolvidos no processo, que dificilmente poderia ser explicado por algum tipo de processo eletrônico

simples.

Dois modelos teóricos merecem especial atenção pela sua efetiva boa concordância com os resultados experimentais tanto qualitativamente, quanto quantitativamente. Estes serão expostos brevemente na próxima seção.

No caso do a-Ge:H aqui expomos os primeiros resultados deste mesmo tipo de efeito metaestável [6]. Os resultados são muito semelhantes aos obtidos no a-Si:H, o que nos levou a aplicar um modelo desenvolvido para a-Si:H. Uma diferença marcante entre os dois materiais é que no caso do a-Ge:H, as mudanças de condutividade relativas ao efeito são muito menores que no a-Si:H. Para a observação do efeito foi usada então uma montagem diferencial de condutividade que será descrita na parte experimental.

3.1 Modelos teóricos

Modelo das ligações que se partem (Bond Breaking Model)

Este modelo foi proposto por M. Stutzmann *et al* [7], baseado em medidas de fotocondutividade e ressonância de spins eletrônico (ESR), em amostras de a-Si:H depositadas por *Glow-Discharge*. As amostras foram depositadas em diferentes condições de preparação variando parâmetros como : espessura, dopagem, e potência de RF. O modelo é bastante complexo e extenso, vou procurar me deter nos pontos que acredito serem importantes no seu entendimento.

Neste modelo, a criação de defeitos no a-Si:H, sob iluminação constante, ocorre por recombinação não radiativa entre elétrons (n) e buracos (p) ópticamente excitados. No a-Si:H, existem basicamente três centros de recombinação, dados pelos três estados de ocupação eletrônica das ligações pendentes: N^+ (desocupado), N^0 (um elétron), N^- (dois elétrons).

$$N_r = N^0 + N^+ + N^- \quad (1)$$

Somente o estado N^0 origina sinais para ESR, portanto em seu tratamento apenas este centro é considerado $N_s = N^0$, onde N_s é a densidade de defeitos. A relação entre n , p , e a população de centros de recombinação N_r , sob iluminação, é governada pelo equilíbrio detalhado dado na fig. 2.

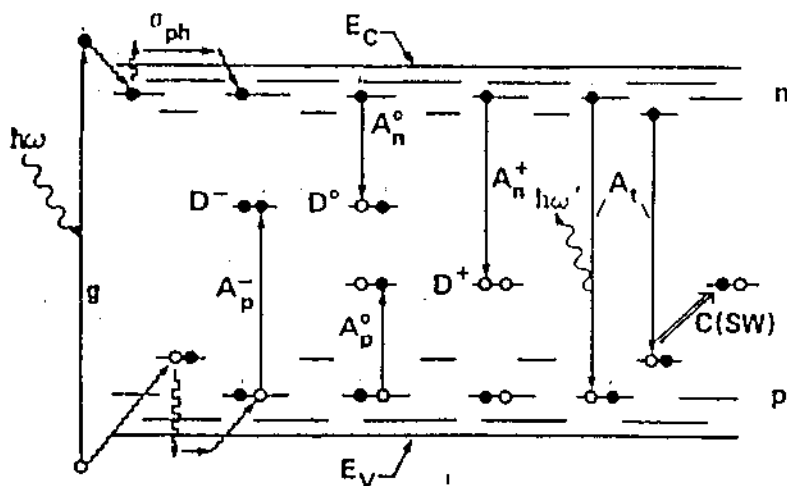


Fig.2: Diagrama esquemático para a geração e recombinação de elétrons (n) e buracos (p) em excesso no a-Si:H. D^+ , D^0 , D^- referem-se à carga dos estados das ligações pendentes antes das transições eletrônicas.

Elétrons e buracos, criados a uma taxa constante de geração G , são termalizados rapidamente até as caudas das bandas, contribuindo para a fotocondutividade durante um tempo de vida médio τ . Este tempo de vida é limitado pela recombinação do excesso de portadores. A recombinação é possível pelo aprisionamento de portadores nas ligações pendentes (D^0 , D^- , D^+), ou transições cauda-cauda. Se o processo é radiativo ou não, depende do acoplamento elétron-fônon dos estados iniciais. A temperatura ambiente as transições são predominantemente não radiativas.

Como indicado na figura 2, o modelo assume que novas ligações pendentes metaestáveis são criadas com a participação de uma fração de recombinações não radiativas que fornece energia suficiente para estabilizar o novo estado (como veremos a seguir). Isto é sugerido pelos resultados experimentais, que indicam um papel importante da recombinação na criação de defeitos. Além

disto, uma energia de $\cong 1$ eV separa o estado metaestável do estado de equilíbrio, as transições não radiativas podem fornecer energia suficiente para transpor esta barreira.

No caso de baixas intensidades de iluminação, obtemos a seguinte equação para a densidade de defeitos:

$$dN_r/dt_{ill} \propto (G/N_r)^2 \quad (2)$$

onde:

$$\begin{aligned} t_{ill} &= \text{tempo de iluminação} \\ G &= \text{taxa de geração} \end{aligned}$$

Portanto, a taxa de criação de novas ligações pendentes tem uma dependência com o inverso do quadrado da densidade de defeitos já existentes. A razão física para tal comportamento está no fato de que as transições cauda-cauda, que são as responsáveis pela criação das ligações pendentes metaestáveis, são inibidas pelas recombinações via centros de recombinação (ligações pendentes estáveis ou metaestáveis). Neste sentido o SWE, é auto limitante. Integrando a equação diferencial acima obtemos:

$$N_r^2(t_{ill}) - N_r^2(0) \propto G^2 t_{ill} \quad (3)$$

para $t_{ill} \gg 0$ desprezamos $N_r(0)$ ficando com:

$$N_r(t_{ill}) \propto G^{2/3} t_{ill}^{1/3} \quad (4)$$

Este resultado concorda muito bem com os resultados experimentais obtidos para o a-Si:H. O modelo microscópico

proposto está baseado no caso de uma configuração como na figura 3. Temos uma ligação fraca com um hidrogênio ligado a uma das três ligações remanescentes. Para concentrações de hidrogênio de aproximadamente 10%, esta configuração seria bastante comum.

Sob iluminação, buracos seriam presos preferencialmente nas ligações fracas, isto enfraquece mais a ligação, já que um elétron de uma banda ligante foi opticamente excitado para fora da ligação. Isto poderia por si só romper a ligação, mas evidências experimentais indicam que buracos presos em ligações fracas não levam a ruptura das mesmas [8], na maior parte dos casos. Neste caso seria necessário uma energia extra vinda da termalização dos portadores fotoexcitados. Mas para que esta ruptura não volte a se ligar, assim que a excitação termina, uma mudança estrutural é necessária. Este processo poderia ser, por exemplo, a rotação desta ligação, como na figura, formando assim duas ligações pendentes, mais uma ligação tipo Si-H-Si híbrida. Este tipo de mecanismo seria energeticamente favorável, já que uma rotação envolve energias baixas, e a consequente reversibilidade com o tratamento térmico é evidente.

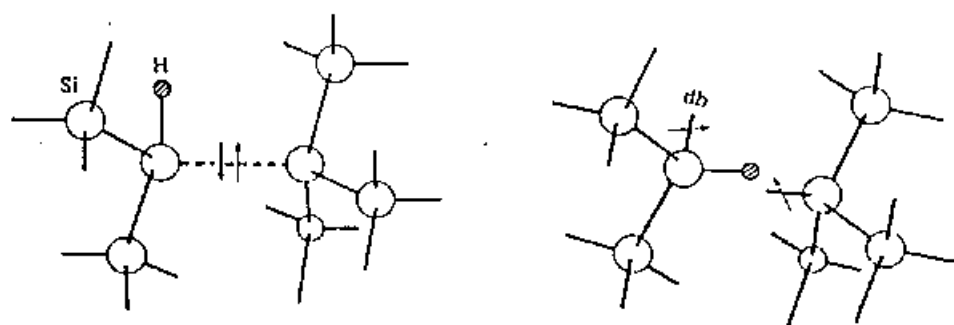


Fig.3: Um possível processo microscópico que levaria a criação de ligações pendentes metaestáveis

Modelo da estabilização por difusão de hidrogênio

Este modelo foi desenvolvido por W.B. Jackson *et al* [9], com

o intuito de esclarecer o mecanismo de estabilização das ligações quebradas. O hidrogênio, como vimos anteriormente, é um forte candidato a participar no processo dinâmico. Com o avanço que houve desde o trabalho de Stutzmann, na compreensão da difusão do hidrogênio na rede amorfa, foi demonstrado que: 1) o hidrogênio difunde a temperaturas próximas à ambiente, 2) a presença de buracos nas caudas das bandas aumenta a difusão de hidrogênio, 3) a difusão do hidrogênio é do tipo dispersiva (ou seja o coeficiente de difusão depende do tempo). A difusão dispersiva do hidrogênio explica o decaimento por uma exponencial alongada ($\exp(-x^\alpha)$), do excesso de portadores em silício amorfo dopado, o recozimento dos defeitos induzidos por luz, além da criação de defeitos induzida por portadores em excesso.

O modelo procura relacionar estes mecanismos que descrevem o processo de criação e recozimento dos defeitos, com a difusão dispersiva do hidrogênio na rede.

O trabalho foi desenvolvido usando estruturas do tipo MIS (metal isolante semiconductor), tanto capacitores quanto transistores. Como dissemos anteriormente, o processo é sensível à excitação de portadores à banda de condução. Os defeitos são gerados pela aplicação de campos elétricos a estas estruturas. As mudanças na densidade de cargas presas nos novos estados criados, são determinados monitorando as curvas características de capacitância contra voltagem, e corrente contra voltagem.

A equação da cinética dos defeitos é derivada do modelo extendido de Glarum [10]. Portadores induzidos por campos elétricos aplicados, excitados por luz, ou causados por dopagem, ocupam estados nas caudas das bandas. O hidrogênio no processo de difusão pode romper uma ligação fraca e formar uma ligação com um destes estados ocupados nas caudas, removendo sua carga e criando estados no meio do gap (ligações pendentes). O processo competitivo é a destruição de um defeito pelo movimento do hidrogênio. A equação que governa a densidade de defeitos N_e é:

$$dN_e/dt = D_h [A n_{BT}(t) - B N_e(t)] \quad (5)$$

onde:

- n_{BT} = densidade de portadores nas caudas das bandas; tanto presos, quanto livres.
 D_h = Coeficiente de difusão do hidrogênio.
 A, B = Constantes

No equilíbrio $dN_s/dt = 0$, portanto:

$$A n_{BT}^{*q} = B N_s^{*q} \quad (6)$$

Isto é comprovado experimentalmente, e $A/B \cong 10$ à temperatura ambiente. Ou seja, geralmente a criação é mais rápida que o recozimento. O coeficiente de difusão pode ser escrito como:

$$D_h = D_{00} (w t)^{-\alpha} \quad (7)$$

onde:

- D_{00} = Coeficiente de difusão microscópico
 w = frequência de tentativa do hidrogênio escapar
 α = $1-B = 1-T/T_0$
 kT_0 = energia característica da distribuição exponencial de sítios de aprisionamento.

No caso da criação dos defeitos, inicialmente a densidade de defeitos é pequena ($N_s \cong 0$) enquanto $n_{BT}(0)$ é grande. Portanto desprezaremos o fator relativo a N_s na equação 5. Por conservação de carga temos a relação :

$$n_{BT}(t) = n_{BT}(0) - N_s(t) \quad (8)$$

Substituindo na equação 8:

$$d\Delta N_e(t)/dt = -AD_h(t)\Delta N_e(t) \quad (9)$$

$$\Delta N_e(t) = n_{BT}(0) - N_e(t) \quad (10)$$

Que tem como solução:

$$\Delta N_e(t) = \Delta N_e(0) \exp [- (t/\tau)^\beta] \quad (11)$$

onde:

$$\beta = T/T_0 = 1 - \alpha$$

$$\tau = \tau_0 \exp (E_{\text{tau}} / kT)$$

$$\tau_0 = 1/w$$

$$E_{\text{tau}} = kT_0 \ln(\beta / (A \tau_0 D_{00}))$$

No caso do recozimento dos defeitos, temos que: assim que retiramos a excitação, n_{BT} cai rapidamente; ficando N_e grande com relação ao mesmo. Portanto, ficamos com a seguinte equação :

$$dN_e(t)/dt = -B D(t) N_e(t) \quad (12)$$

Esta é a mesma equação da de criação, substituindo ΔN_e por N_e , portanto com a mesma solução.

A partir destes resultados, um paralelo entre a cinética dos defeitos e da difusão dispersiva do hidrogênio começa a ser traçada. Por exemplo, um resultado da difusão dispersiva de hidrogênio é que; o coeficiente de difusão para uma certa distância L é dada por:

$$D(tL) = ((4 D_0) / (w^\alpha L^2))^{1/\beta} L^2 / 4 \quad (13)$$

Que podemos relacionar com o parâmetro τ por :

$$\tau = ((\beta 4^\alpha) / (A L^{2\alpha}))^{1/\beta} 1/D \quad (14)$$

onde:

D = Coeficiente de difusão a distância constante

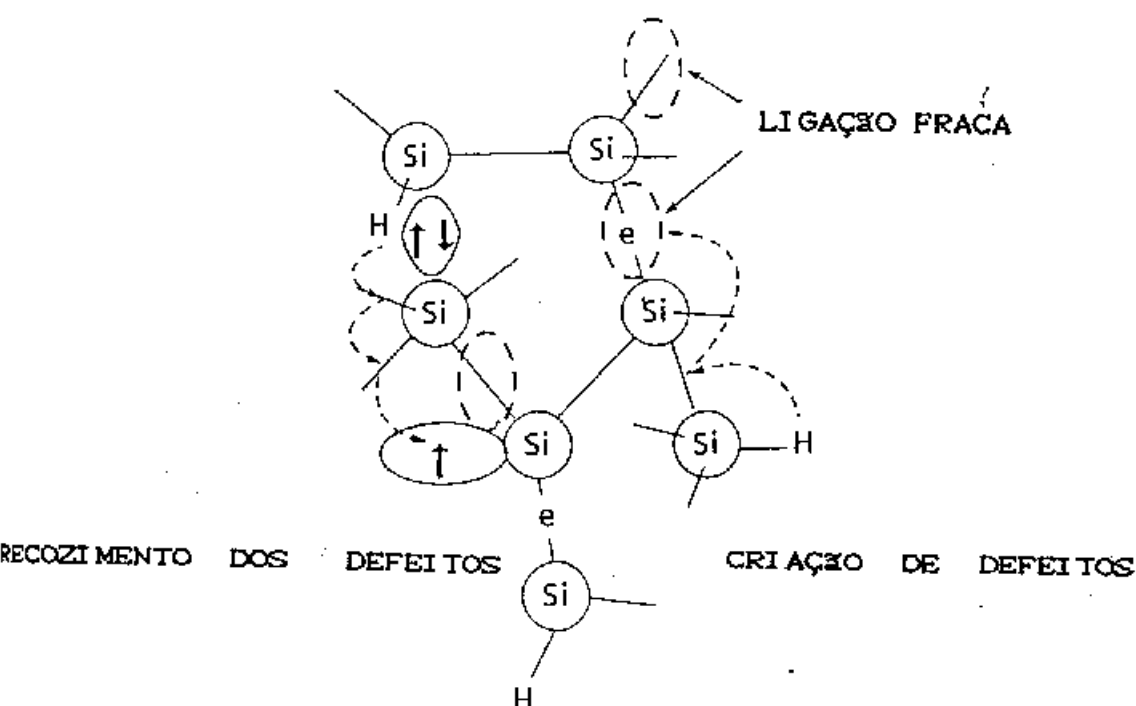


Fig.4: Modelo da difusão do hidrogênio para a criação e o recozimento de defeitos. O átomo de hidrogênio difunde para um sítio especial (ligações fracas (Si-Si) onde cria uma ligação pendente deixando para trás outra ligação pendente. O processo inverso se dá quando o hidrogênio sai do sítio onde foi aprisionado e é capturado por uma ligação pendente já existente.

Um possível modelo microscópico é proposto. Como vemos pela

equação cinética, existe um processo competitivo entre criação e recozimento dos defeitos. O processo de criação se dá pelo excesso de portadores nos estados anti-ligantes, que enfraquecem ainda mais uma ligação fraca Si-Si. Mas o defeito só se tornará estável se um átomo de hidrogênio difundir para o sítio, criando uma ligação pendente metaestável, deixando para trás outra ligação pendente, veja figura 4.

Com esta suposição podemos escrever a equação para a formação de defeitos como:

$$dN_d(t)/dt = R(t) N_p P_{oc} \quad (15)$$

onde:

N_p = densidade de sítios onde os defeitos podem ser criados

$R(t)$ = fluxo de hidrogênio por unidade de tempo

P_{oc} = probabilidade do sítio estar ocupado por um portador.

Podemos escrever $R(t)$ como:

$$R(t) = 4 \pi r_o N_h D(t) \quad (16)$$

onde:

r_o = raio de captura do sítio

N_h = densidade de hidrogênio

$D(t)$ = difusão dispersiva do hidrogênio dominada por aprisionamento

$$P_{oc} = n_{BT} / N_t \quad (17)$$

onde:

N_t = número de estados de cauda

Podemos então relacionar as duas equações de criação de defeitos para obtermos :

$$A = 4 \pi r_0 N_h (N_p/N_t) \quad (18)$$

Substituindo:

$$r_0 \cong 0.2 \text{ nm}$$

$$N_h \cong 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_p \cong N_t$$

Obtemos:

$$A \cong 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

No caso do recozimento dos defeitos, o fluxo do hidrogênio que se desliga do silício é no sentido das ligações pendentes, já que houve uma depopulação das caudas. O número de ligações pendentes é maior do que no estado estacionário sem fonte de excitação. A taxa pela qual as ligações pendentes são eliminadas é proporcional ao fluxo de hidrogênio e ao seu número. A taxa de eliminação é portanto $R_{re}(t)N_p$ com R_{re} dado por :

$$R_{re}(t) = 4 \pi r_{lp} N_h D(t) \quad (19)$$

onde:

r_{lp} = raio de captura das ligações pendentes

De acordo com este modelo :

3.2 Experimentos

Como dissemos anteriormente, uma medida diferencial de condutividade foi utilizada para aumentar a sensibilidade das medidas. As medidas de condutividade foram realizadas com amostras sobre as quais foram depositados três contatos metálicos, vide figura 5. Tensões opostas $+V$ e $-V$ são aplicadas aos contatos externos, o contato do meio é ajustado para dar uma tensão nula com relação ao terra. Isto é feito através de uma montagem onde temos uma fonte de tensão e uma ponte de Wheatstone para o ajuste.

Durante a iluminação, um dos caminhos de corrente é mantido no escuro, enquanto o outro é iluminado. Como indicado na figura 5, denominaremos as mudanças de condutância por ΔG .

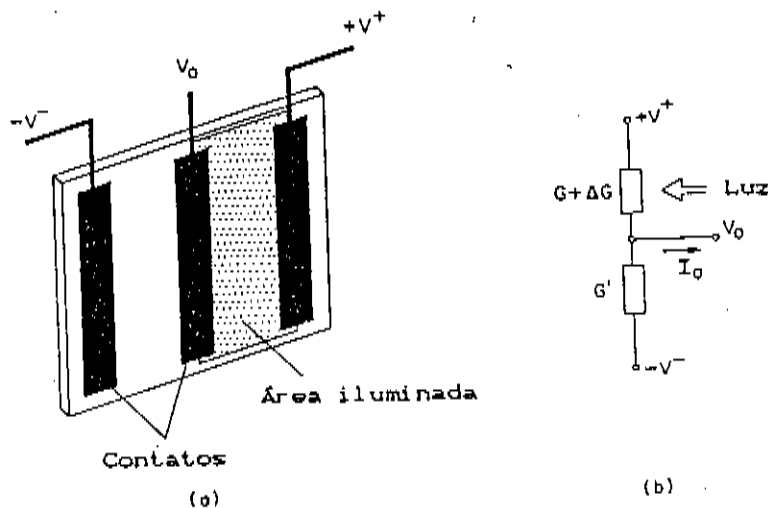


Fig.5: (a) Configuração usada para os contatos metálicos nas medidas diferenciais de condutividade no a-Ge:H, e (b) circuito elétrico equivalente para as medidas de condutividade diferencial nos filmes finos de a-Ge:H.

As medidas foram realizadas medindo a tensão no contato do meio V_0 . Usando um voltímetro de alta impedância temos que:

$$\Delta G/G \cong -2 V_0/+V \quad (21)$$

dado que :

$$|\Delta G/G|, |V_0/+V| \ll 1 \text{ e } |+V| = |-V|$$

Um eletrômetro da Keythley 606 foi utilizado (impedância de entrada $\cong 10^{14} \Omega$), com uma fonte de tensão de ± 7.5 V. Este método de medida é muito sensível, podendo detectar mudanças na condutividade da ordem de décimos de por cento. Mas muito cuidado deve ser tomado para reduzir gradientes de temperatura na superfície da amostra, criados pela iluminação intensa, ou quando variamos a temperatura da amostra. Para estimarmos o efeito térmico sobre nossos resultados, vamos supor que a condutividade de nossas amostras é do tipo ativada com a temperatura. Para diferenças térmicas pequenas ($\Delta T \ll T$), a tensão resultante deste gradiente ΔV_0 será:

$$\Delta V_0/+V \cong (E_a/(4kT)) \Delta T/T \quad (22)$$

Portanto, para medirmos mudanças na condutividade da ordem de 1%, ($\Delta V_0/+V \ll 0.005$) para uma energia de ativação (E_a) de 0.55eV, ΔT tem que ser menor que 0.27°C , para medidas à temperatura ambiente.

Nas medidas diferenciais, é inevitável diferenças de temperatura devido ao aquecimento do lado iluminado. Para estimarmos esta diferença de temperatura ΔT , vamos assumir que nossas amostras de a-Ge:H estão crescidas num substrato de condutividade térmica κ , espessura d , sobre um porta amostra a temperatura constante T . A condutividade térmica do filme é considerada muito maior que a do substrato. Para um fluxo

constante de luz J_L , o incremento da temperatura ΔT para tempos longos no lado iluminado será:

$$\Delta T = (J_L d_0)/\kappa \quad (23)$$

Esta equação impõe um limite a intensidade da luz, se quisermos evitar a influência de gradientes de temperatura. No nosso caso, onde estamos trabalhando com vidro corning de 1mm de espessura ($\kappa = 0.008 \text{ W/K.cm}$), J_L tem que ser mantido abaixo de 20 mW/cm^2 , para permitir detecções de mudanças da ordem de 1% na corrente de escuro.

Outro parâmetro importante, é o tempo necessário para ΔT atingir seu valor de estado estacionário. Para tempos longos, a dependência da temperatura da superfície com o tempo na amostra é:

$$(T(t) - T(\infty)) / (T(0) - T(\infty)) \propto d_0 / \sqrt{\pi \alpha t_T} \quad (24)$$

t_T = tempo de iluminação

$\alpha = \kappa / (\rho_s c_p)$ difusividade térmica do substrato

ρ_s = densidade

c_p = capacidade térmica.

Novamente, para o substrato de vidro corning, para atingirmos 90% e 99% do seu valor de estado estacionário, levaremos 16s e 26min respectivamente depois de ligarmos ou desligarmos a luz.

Antes de cada medida, as amostras são recozidas a 400°C , por pelo menos 20 min, e então a temperatura é reduzida a uma taxa de 3K/min até a temperatura desejada. Foi verificado que este procedimento deixava a amostra no estado recozido. São então irradiadas com uma lâmpada de tungstênio-halogênio, com diferentes intensidades entre 10 e 200 mW/cm^2 . A irradiação é feita por meio de pulsos luminosos com duração entre 5 e 100 s,

dependendo da temperatura, seguidos de um tempo igual no escuro. Podemos assim observar também as mudanças da condutividade de escuro. A duração do pulso e o intervalo de tempo entre pulsos são sempre muito menores que o tempo característico da criação e do recozimento das amostras. Como as constantes de tempo da formação e recozimento de defeitos não diferem muito (um fator ≈ 3), a amostra é parcialmente recozida. Para levar este efeito em conta, a intensidade da luz é considerada sempre a metade de seu valor. Após a iluminação, as amostras são mantidas no escuro durante horas até que a condutividade volte a seu valor inicial.

3.3 Resultados e discussão

A evolução temporal da fotocondutividade, e da condutividade de escuro de uma amostra típica de a-Ge:H, é apresentada na figura 6. A curva mostra a variação relativa $\Delta G/G$ da condutância sob iluminação pulsada de 200mW/cm^2 de pico de intensidade, a temperatura de 310K. Durante os primeiros 1000s de iluminação, uma queda de 15%, tanto na fotocondutividade quanto na condutividade de escuro, é observada, como no caso do efeito Staebler-Wronski a-Si:H. Quando a iluminação é desligada, a condutividade retorna ao seu valor original antes da iluminação. Como vemos, o recozimento dos defeitos é um processo mais lento; note que as escalas na figura 6 são diferentes. Notem também que, a variação na condutividade não pode ser atribuída ao aquecimento da amostra, já que os tempos característicos são muito diferentes, além do aquecimento levar a um aumento da condutividade, enquanto observamos um decréscimo.

Fizemos medidas de fotocondutividade espectral na região profunda do gap ($0.5 < h\nu < 1.2\text{ eV}$), na tentativa de observarmos a criação de defeitos devido a ligações pendentes. Para isso, medimos antes e depois de iluminarmos uma amostra com luz branca por duas horas com luz AM1 à 350K. Não foi possível perceber qualquer mudança dentro dos erros experimentais. Também investigamos a dependência da fotocondutividade com a intensidade

de luz (F), antes e depois da iluminação. Nenhuma diferença foi encontrada. Estes resultados não são conclusivos, já que as mudanças podem estar abaixo de nosso limite de medida. Uma evidência da formação de ligações pendentes ainda está faltando no a-Ge:H.

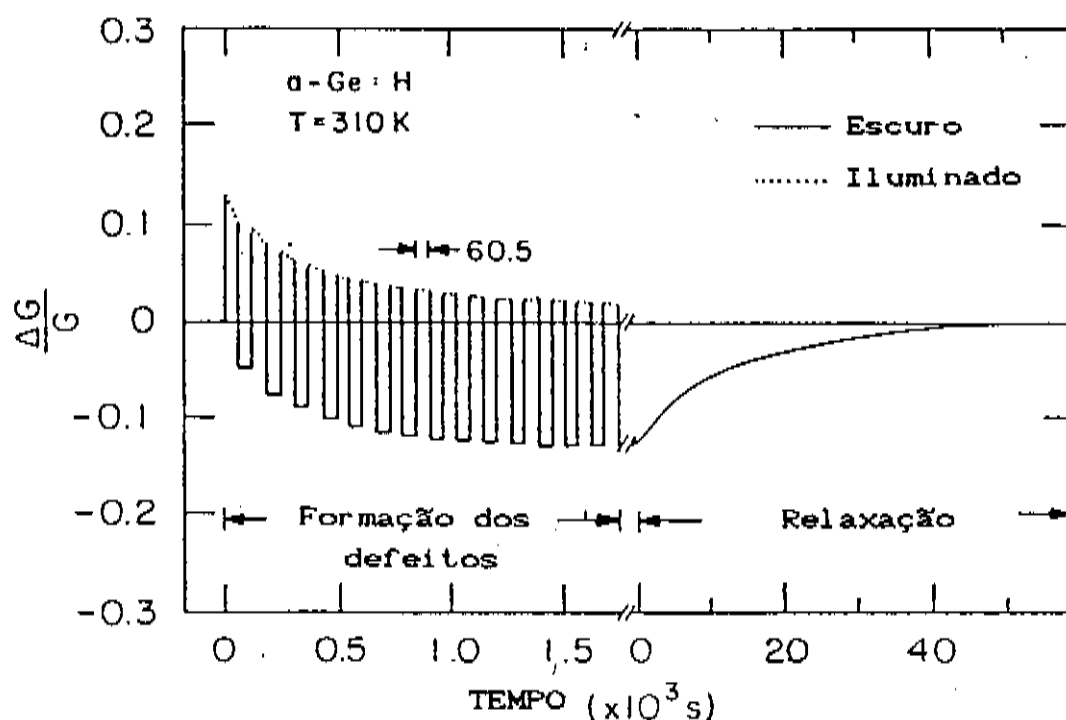


Fig.8: Resultado típico dos experimentos realizados, $T = 310K$. A mudança na condutância ΔG normalizada à condutância no estado recozido é colocada em função do tempo. Notem a diferença na escala de tempo para a formação e o processo de recozimento do defeito.

A figura 7a, apresenta resultados da variação da condutividade com a temperatura. Em todas as medidas, a intensidade foi mantida em 20 mW/cm^2 , para evitarmos problemas de aquecimento. As curvas estão normalizadas segundo $\Delta\sigma_{rel} = [\Delta G(t) - \Delta G(\infty)] / [\Delta G(0) - \Delta G(\infty)]$. O efeito principal é um deslocamento da curva para tempos menores com o aumento da temperatura. A figura 7b mostra o mesmo para o recozimento das amostras. As curvas do recozimento são muito semelhantes às da criação, exceto pela escala temporal. O tempo requerido para o recozimento completo da amostra sobe de $\approx 10^3 \text{ s}$ a

370K para $\approx 10^3$ s a 310K. Estes tempos são muito menores que no caso do a-Si:H.

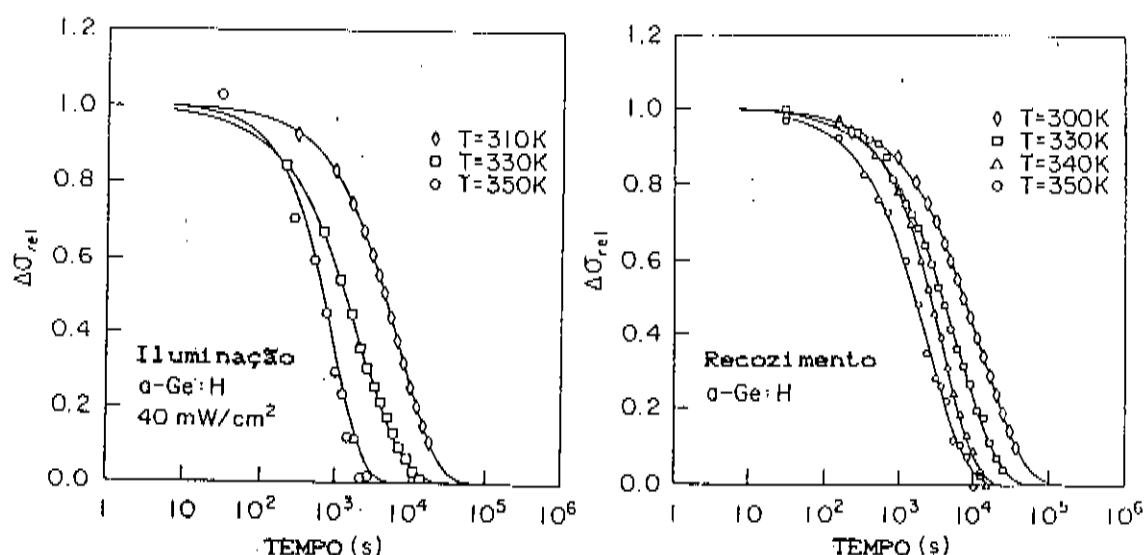


Fig.7: Mudança na condutividade normalizada $\Delta\sigma_{rel}$ durante (a) iluminação, e (b) subsequente relaxação de amostras de a-Ge:H. Os traços cheios representam ajustes teóricos dos dados experimentais.

Na figura 8, representamos a variação da condutância de escuro normalizada pelo estado recozido $[G(0)-G(\infty)]/G(0)$, como função do inverso da temperatura. Apresentamos resultados com diferentes intensidades de iluminação. Com o aumento da temperatura, a magnitude das variações diminui. Os resultados experimentais podem ser aproximados por uma reta com uma energia de ativação de 0.60eV, em ambos os casos. Este valor é muito próximo da energia de ativação da condutividade de escuro ($E_a = 0.82\text{eV}$). Sendo esta também a energia de ativação da condutância, este resultado indica um pequeno decréscimo na variação total da condutividade $[G(0)-G(\infty)]$ (energia de ativação < 0.1 eV), entre 300K e 370K.

Na figura 9, apresentamos a dependência com a intensidade de iluminação na criação de defeitos a 344K. Com o decréscimo do fluxo de fótons, o tempo para a criação de defeitos aumenta. A variação total da condutância $[G(0)-G(\infty)]$ é proporcional à

intensidade de iluminação.

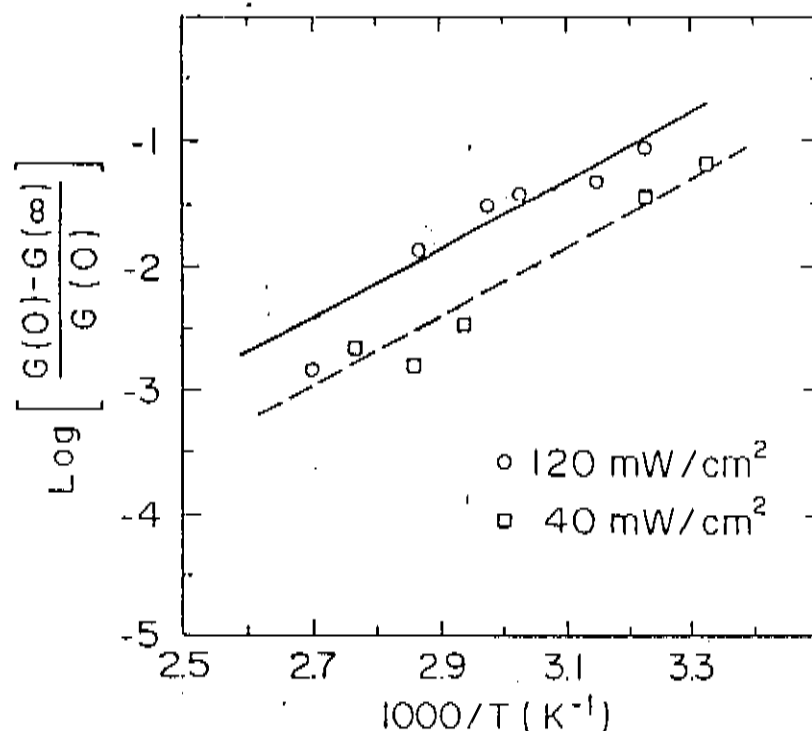


Fig.8: Dependência da mudança total da condutância de escuro $[G(0)-G(\infty)]$ normalizada a a condutância $G(0)$ no estado recozido com a temperatura durante a iluminação. Os dados são de amostras sob diferentes intensidades de iluminação. As linhas cheias tem um coeficiente angular correspondente aproximadamente a energia de ativação da condutividade de escuro.

Os experimentos discutidos até aqui ,foram executados com luz fortemente absorvida na superfície dos filmes de a-Ge:H. Portanto as mudanças nas propriedades eletrônicas devem acontecer numa fina camada de $1/\alpha_{\text{eff}}$ próximo à superfície, onde α_{eff} é o coeficiente de absorção efetivo. Para iluminações com lâmpadas de tungstênio-halogênio (temperatura de 3200K), α_{eff} é estimado em $1/1000\text{\AA}$. A variação de condutância $\Delta G/G$ na figura 8, é normalizada para um espessura total de filme d . Se as mudanças induzidas por luz estão restritas a superfície, as mudanças na condutividade serão:

com:

$$k \cong d \alpha_{eff} = 10$$

Para filmes de espessura $1\mu\text{m}$. Nas condições experimentais da figura 6, a variação de condutividade na superfície seria de $\Delta\sigma/\sigma = 1.6$.

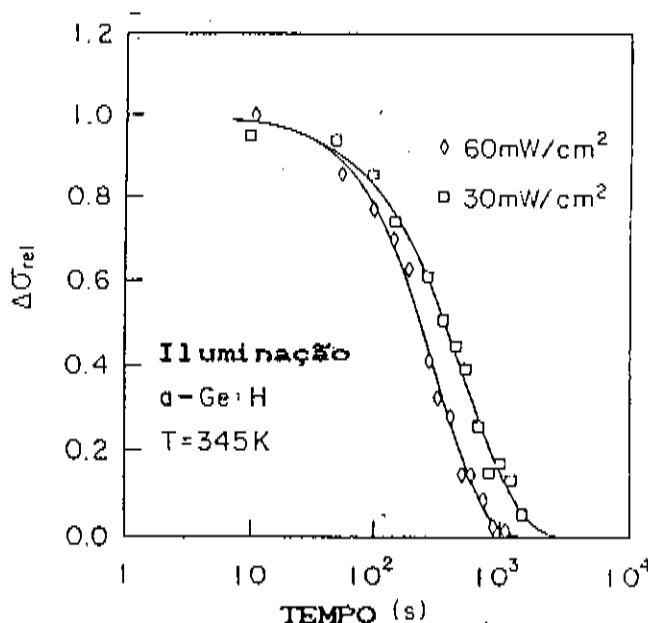


Fig.9: Dependência temporal da formação de defeitos para duas intensidades de iluminação a 344K

Como vemos, nossos resultados são muito semelhantes aos obtidos no a-Si:H no chamado efeito Staebler-Wronski. Como não conseguimos criar um mecanismo envolvendo efeitos de superfície, tentaremos descrevê-los usando mecanismos já desenvolvidos para o a-Si:H, envolvendo estados profundos do gap.

O modelo de Stutzmann apresenta duas dificuldades na descrição da cinética de defeitos no a-Ge:H:

1) A densidade de defeitos induzidos por luz é pequena, comparada com a densidade inicial de defeitos. A dependência simples com o

tempo de $t^{1/2}$ da densidade de defeitos não pode ser aplicada. O modelo não lida com situações de grande saturação na densidade de defeitos induzidos por luz, como é o caso do a-Ge:H.

2) O modelo não descreve o recozimento. Pela figura 7, vemos que a criação e o recozimento de defeitos devem estar baseados em processos semelhantes.

Algumas modificações foram realizadas na aplicação do modelo de Jackson *et al.* A equação cinética para a densidade de defeitos pode ser escrita como:

$$d\Delta n_s/dt = D_h(t) [A \Delta n_{BT} - B \Delta n_s] \quad (26)$$

Os Δ 's indicam desvios da condição de equilíbrio existente antes da aplicação da excitação. Como cada novo defeito captura um portador da cauda da banda, $\Delta n_{BT} = -\Delta n_s$. A expressão entre colchetes na equação 26 pode então ser escrita como $-(A + B)\Delta n_s$. Na situação em que a criação de defeitos é induzida por luz, os defeitos atuam como centros de recombinação para portadores foto gerados. Neste caso:

$$n_{BT} \approx n_{BTO} + G/An_s \quad (27)$$

onde:

n_{BTO} = população das caudas das bandas no escuro.

G = taxa de geração de portadores

An_s = probabilidade efetiva de um portador ser capturado por um centro de recombinação.

No caso do a-Ge:H, a densidade de defeitos induzidos por luz é pequena relativamente à densidade já existente. Portanto é possível fazermos a seguinte aproximação:

$$\Delta n_{BT} \cong -A \Delta N_s$$

(28)

com:

$$A = G / (A_n N_s^2)$$

Vamos também incluir no coeficiente de difusão do hidrogênio, uma dependência funcional com n_{BT} , que de fato é observada no a-Si:H dopado. Ficamos com a expressão:

$$D_h(t) = D_{nBT}^\gamma \quad (t / \tau)^{-\alpha} \quad (29)$$

onde:

$$D = \text{constante}$$

A solução da equação fica portanto :

$$\frac{(N_s(t) - N_s(\infty))}{(N_s(0) - N_s(\infty))} = \frac{(n_{BT}(t) - n_{BT}(\infty))}{(n_{BT}(0) - n_{BT}(\infty))} = K \exp -(t/\tau)^\beta \quad (30)$$

Com K dependendo de n_{BT} ,

$$\beta = 1 - \alpha = T/T_0$$

$$\tau = \tau_0 \exp (-E_\tau / kT)$$

$$E_\tau = kT_0 \ln [\beta / ((A + B) D \tau_0 n_{BT}^\gamma(\infty))]$$

Considerando que n_{BT} varia pouco, podemos usar seu valor de estado estacionário. Como um exemplo apresentamos a fórmula exata para K quando $\gamma = 0.5$ e 1:

$$K = [(\sqrt{n_{BT}(t)} - \sqrt{n_{BT}(\infty)}) / (\sqrt{n_{BT}(0)} - \sqrt{n_{BT}(\infty)})]^2 \quad (31)$$

$$\gamma = 0.5$$

$$K = n_{BT}(t) / n_{BT}(0) \quad (32)$$

$$\gamma = 1.0$$

Se durante a iluminação e o recozimento, $n_{BT}(t)$ varia pouco, este fator K não varia apreciavelmente da unidade para medidas onde $t < \tau$. Podemos então negligenciá-lo, recuperando a exponencial alongada. Os erros envolvidos nesta estimativa são de $\approx 13\%$ para $\gamma = 0.5$, e $\approx 30\%$ para $\gamma = 1.0$.

As linhas sólidas nas figuras 7a e 7b, foram obtidas pelo ajuste de uma exponencial alongada na variação da condutividade normalizada $\Delta\sigma_{rel}$, para várias temperaturas. Em todos os casos, um bom ajuste foi obtido por toda escala por pelo menos duas ordens de magnitude. O que isto indica é que o modelo descreve com sucesso a cinética de geração e recozimento dos defeitos.

Na figura 10 vemos o parâmetro τ obtido dos ajustes, em função do inverso da temperatura.

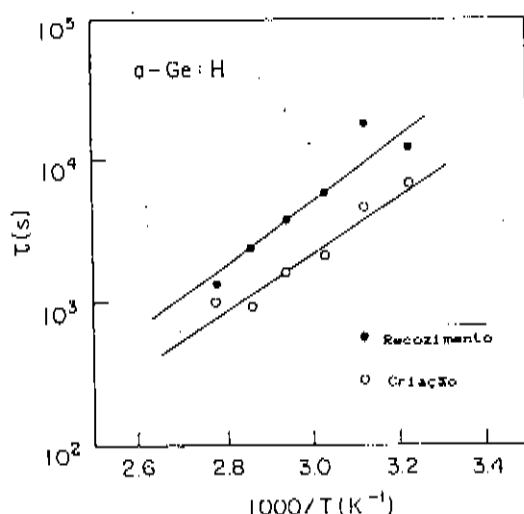


Fig.10: Constante de tempo τ para a geração de defeitos (círculos abertos) e para o recozimento (círculos cheios) determinados a partir do ajuste aos dados mostrados na fig. 7, por uma exponencial alongada.

A figura 11 mostra o parâmetro β obtido dos ajustes em função da temperatura. Apesar das incertezas, vemos que β claramente aumenta com a temperatura. A linha cheia representa um ajuste de mínimos quadrados para a função $\beta = T/T_0$, do qual obtemos $T_0 = 360\text{K}$. Como mencionado anteriormente, T_0 está associado à largura da distribuição das alturas das barreiras para a criação ou recozimento de defeitos, e β pode ser entendido como a razão entre desordem térmica (associada com T) e topológica. No a-Si:H, T_0 é encontrado variando de 600 a 1500 K.

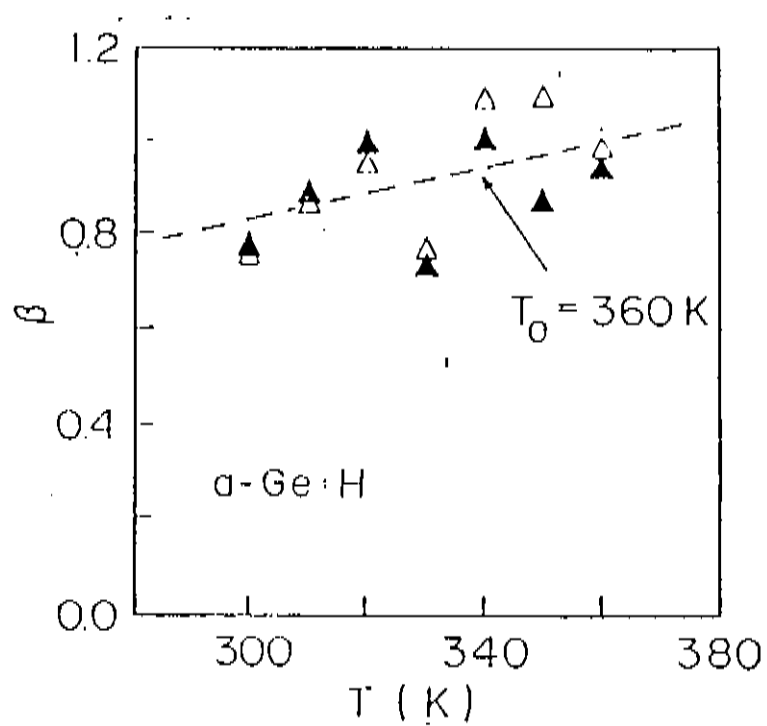


Fig.11: Expoente β para a geração de defeitos (triângulos vazios) e recozimento (triângulos cheios) determinados a partir dos ajustes dos dados mostrados na fig. 7. A curva cheia foi determinada por meio de uma regressão linear, dando como resultado $T_0 = 360\text{K}$.

A razão entre os τ 's para a criação e o recozimento decresce com a temperatura. Isto explica a observação experimental feita, fig. 8, que as mudanças na condutividade [$G(0) - G(\infty)$] para a mesma iluminação, são praticamente independente da temperatura. A linha sólida que passa entre os pontos do recozimento, foi

calculada usando a equação 30 com $T_0 = 360\text{K}$, $\tau_0 = 3 \times 10^{-4}$ e um fator $F = (A + B) D n_{BT}^{\gamma} = 6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. O resultado, é uma energia de ativação efetiva do processo de recozimento de $0.45 \pm 0.05 \text{ eV}$, no intervalo de temperaturas mostrado na figura 8. Este valor é significativamente menor que os valores encontrados para o a-Si:H, que giram em torno de 1.0 e 1.2 eV.

De acordo com o modelo apresentado, a diferença entre as constantes de tempo para a criação e o recozimento de defeitos é devida ao incremento da população das caudas das bandas durante a iluminação. Para altas temperaturas, as constantes de tempo para criação e recozimento de defeitos deveriam se aproximar do mesmo valor, visto que a população induzida pelos fótons é muito pequena comparada com a população devido à agitação térmica. Este comportamento é observado na fig. 8, pois vemos que a energia de ativação efetiva para o τ de criação é ligeiramente menor que no processo de recozimento $E_r = 0.40 \pm 0.05 \text{ eV}$. De acordo com a equação 30, o pré-fator τ_0 , neste caso, é independente da intensidade de iluminação. A reduzida energia de ativação para a criação de defeitos pode ser obtida assumindo que; para uma intensidade fixa de iluminação, a intensidade F e a razão entre a fotocondutividade e a condutividade de escuro, tem um valor médio $\sigma/\sigma_0 \cong 1.5k$, com a temperatura entre 310 e 360 K, onde k é definido na equação 25. A curva cheia para os dados de criação de defeitos na Fig.8, é consistente com $\gamma = 1$ e $k = 10$. Estes parâmetros reproduzem bem os experimentos, mas outras combinações podem dar resultados semelhantes. No a-Si:H, uma dependência com $\gamma \cong 0.5$ é encontrada.

Como vimos na parte teórica, o hidrogênio tem papel fundamental no modelo que estamos utilizando; tendo em vista este fato, medidas de difusão de hidrogênio foram realizadas em nossas amostras. O estudo é apresentado no próximo capítulo.

3.4 Referências

- [1] D.L. Staebler and G.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31, 292

- (1977); D.L. Staebler and C.R. Wronski, J. Appl. Phys. 51, 3262.
- [2] H. Pfeleider, W. Kusian, and W. Krühler, Solid State Commun. 40, 403 (1984).
- [3] R.A. Street, J. Kakalios, C.C. Tsai, and T.M. Hayes, Phys. Rev. B 35, 1316 (1987).
- [4] D.V. Lang, J.D. Cohen, and J.P. Harbison, Phys. Rev. Lett. 48, 421 (1982).
- [5] Stability of Amorphous Silicon alloy materials and devices, Ed. B.L. Stafford and E. Sabisky (AIP, Nova York), 1987.
- [6] P.V. Santos, C.F. de O. Graeff, and I. Chambouleyron, submetido ao J. of Non-Cryst. Solids.
- [7] M. Stutzmann, W.B. Jackson, and C.C. Tsai, Phys. Rev B 32,23 (1985).
- [8] R.A. Street *et al.*, Phys. Rev. B 24, 969 (1981).
- [9] W.B. Jackson and J. Kakalios, in Amorphous Silicon and Related Materials, Ed. H. Fritzsche, (World Scientific, Singapore, 1988), p. 297
- [10] S.H. Glarum, J. Chem. Phys. 33, 1371 (1960).

A difusão de espécies, talvez seja um dos assuntos mais estudados em Física. Muitos livros tratam do assunto abordando diferentes técnicas de medidas, e ou analisando a difusão de espécies em diferentes materiais. Nos semicondutores amorfos hidrogenados, em especial o silício amorfo hidrogenado, o interesse no estudo da difusão de hidrogênio teve um grande impulso a partir do trabalho de J. Kakalios *et al* [1], que mostrou uma possível correlação entre efeitos de metastabilidade e a difusão do hidrogênio na rede amorfa. O problema da difusão nos semicondutores amorfos é especialmente complicado pela fraca compreensão da estrutura amorfa, em especial de como o hidrogênio está ligado na rede. Outro problema é a detecção do hidrogênio, que por ser um átomo leve, é difícil de ser medido.

Resultados obtidos com filmes finos de a-Si:H, sugerem que o hidrogênio é encontrado na forma $\equiv\text{Si}-\text{H}$, $=\text{Si}=\text{H}_2$ e $-\text{Si}\equiv\text{H}_3$, formando agrupamentos de 5 à 7 átomos de H na superfície de microfuros, ou como $\equiv\text{Si}-\text{H}$ uniformemente distribuídos no volume. A razão entre o agrupamento e os átomos isolados de hidrogênio, varia com o método de deposição, e as condições em que o filme foi crescido. Em medidas de evolução de hidrogênio, dois diferentes mecanismos de evolução da concentração de hidrogênio foram encontrados. Para hidrogênio atômico, a evolução se faz por meio de um processo limitado de difusão que atinge um máximo em 600°C. Para hidrogênio nos agrupamentos, o processo é do tipo não limitado, envolvendo a formação de moléculas de H_2 , que rapidamente exodifundem pela rede interna de microfuros do a-Si:H.

Estudos no a-Ge:H, em menor quantidade, revelam um mesmo tipo de comportamento. Experiências foram realizadas por Beyer *et al* [2], por meio de evolução de hidrogênio e SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), usando amostras crescidas por glow discharge

em multi camadas de germânio amorfo com hidrogênio e deutério (a-Ge:H/a-Ge:D/a-Ge:H). O coeficiente de difusão foi calculado pela variação do perfil de concentração de deutério após o recozimento.

Para o hidrogênio no a-Ge:H dois tipos de processo de difusão foram encontrados, assim como no a-Si:H . Materiais depositados à temperaturas mais baixas ($< 200^{\circ}\text{C}$) são ricos em microfuros. Medidas de evolução exibem um pico à baixas temperaturas, os quais são associados àquele processo de desorção de hidrogênio molecular. Nenhuma variação apreciável no perfil do deutério após o recozimento é observada, exceto uma redução dos níveis de concentração. Isto é consistente com a imagem onde a distância de difusão está limitada pela metade da separação entre microfuros. Portanto o processo que esta governando a evolução não é a difusão, mas sim a dessorção pelas superfícies internas. Materiais depositados à temperaturas mais altas ($> 200^{\circ}\text{C}$) são mais compactos, e não exibem o pico de baixa temperatura nos experimentos de evolução. O transporte de hidrogênio é limitado pela difusão na rede amorfa.

4.1 Modelo teórico

O modelo que será descrito foi proposto por J.Kakalios e recebe o nome de modelo do "hidrogênio vítreo". A proposta do modelo é considerar os hidrogênios móveis que estão ligados ao silício, como fazendo parte de uma matriz distinta da rede amorfa, sendo que esta subrede de hidrogênio satisfaz critérios tradicionais de comportamento vítreo. Não vou me deter nestas considerações, mas sim nos resultados que interessam no entendimento do efeito Staebler-Wronski segundo Jackson *et al.*

O modelo depende criticamente das medidas de coeficiente de difusão. Basicamente, os experimentos consistiram na montagem de estruturas como as descritas nos experimentos de Beyer no a-Ge:H, que fazem uso de amostras crescidas com hidrogênio e deutério em estruturas onde o que se mede é o perfil de concentração do

deutério. As amostras foram crescidas em diferentes condições de preparação e dopagem. As amostras então sofriam um tratamento térmico, com diferentes temperaturas (150 - 300°C) e diferentes tempos de recozimento.

O coeficiente de difusão obtido é termicamente ativado sobre todo o intervalo de temperaturas:

$$D_h = D_0 \exp (-E_d / kT) \quad (1)$$

Para o a-Si:H não dopado $E_d \cong 1.45$ eV. O coeficiente de difusão tem um comportamento com o tempo que pode ser descrito por $D_h \propto t^{-\alpha}$, onde $\alpha \cong 0.20-0.25$. Portanto o coeficiente de difusão decresce com o tempo, o que caracteriza a difusão dispersiva. Quando falamos de um coeficiente de difusão, precisamos especificar o tempo de recozimento. Na próxima seção descreveremos como contornar este problema.

A questão que surge então, é qual o mecanismo de difusão de hidrogênio. Certamente o mecanismo envolve a quebra de ligações Si-H. Uma possível tentativa de explicação seria, o hidrogênio passar diretamente de ligação pendente a ligação pendente. Mas isto não seria suficiente, pois a concentração de hidrogênio é de aproximadamente 10^{21} /cm³, enquanto de ligações pendentes 10^{18} /cm³. Num modelo mais coerente, assume-se que o hidrogênio é liberado numa posição intersticial na rede. Logo em seguida o hidrogênio insere-se numa ligação fraca Si-Si, formando uma nova ligação Si-H e ligações pendentes. O hidrogênio saindo desta posição, e movendo-se novamente para uma posição intersticial, deixa uma ligação desfeita de Si que recombina-se com a ligação pendente criada (quando da inserção do hidrogênio), refaz a ligação Si-Si. A figura 1 ilustra este processo.

Portanto, o hidrogênio pula de uma ligação para outra via ligações fracas. Isto explica o aumento do coeficiente de difusão com o aumento da população de portadores nas ligações fracas, pois esta população, enfraqueceria mais as ligações fracas, tornando energeticamente mais favorável o processo de difusão.

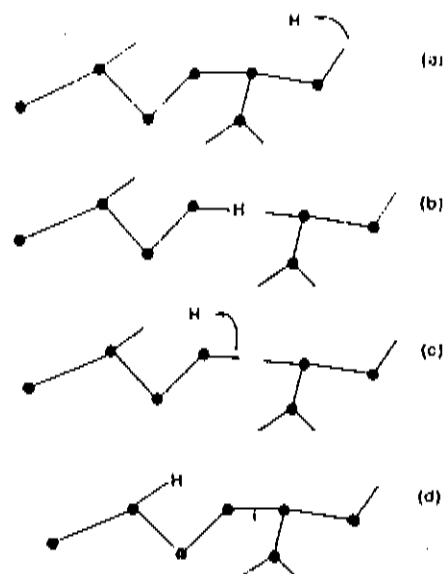


Fig.1: Diagrama esquemático indicando o mecanismo de difusão do hidrogênio, pelo qual o hidrogênio move-se de uma ligação Si-H para uma posição intersticial, insere-se numa ligação fraca Si-Si, e finalmente passiva uma ligação pendente pré-existente.

É proposto então um modelo microscópico esquematizado na figura 2.

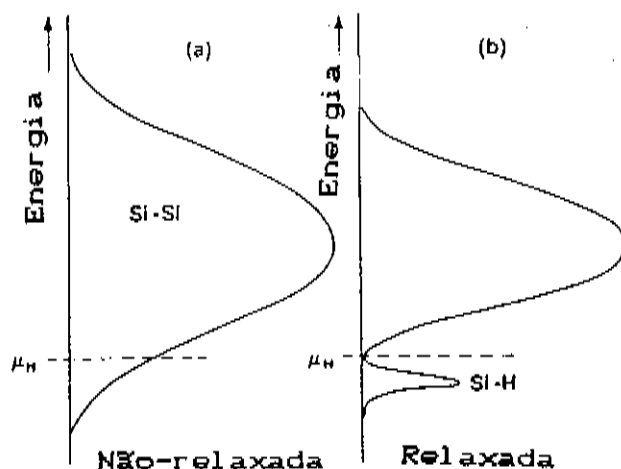


Fig.2: Diagrama esquemático da influência do hidrogênio na distribuição das ligações Si-Si e Si-H no a-Si:H. (a) mostra o potencial químico interceptando hipoteticamente a distribuição das ligações. (b) mostra o resultado esperado quando ocorre a relaxação das ligações durante o crescimento.

A energia das ligações Si-Si seguem uma distribuição larga devido à desordem intrínseca. A escala vertical representa a energia que teria uma ligação Si-H para as diferentes posições na rede do silício. Se o processo de hidrogenação pode ser descrito por uma reação em equilíbrio térmico, então a quantidade de hidrogênio ligado ao silício pode ser representada pelo potencial químico μ_H . Se μ_H está acima de algumas ligações Si-Si, então estas estarão ocupadas por ligações Si-H.

O modelo se torna mais realista considerando que, a formação de ligações Si-H provoca uma mudança estrutural, alterando a distribuição das ligações Si-Si (figura 2b). Enquanto a distribuição de ligações Si-Si é bem larga, a de Si-H é estreita, por estar desacoplada das distorções nas ligações da rede. Na figura 3 o movimento do hidrogênio é ilustrado.

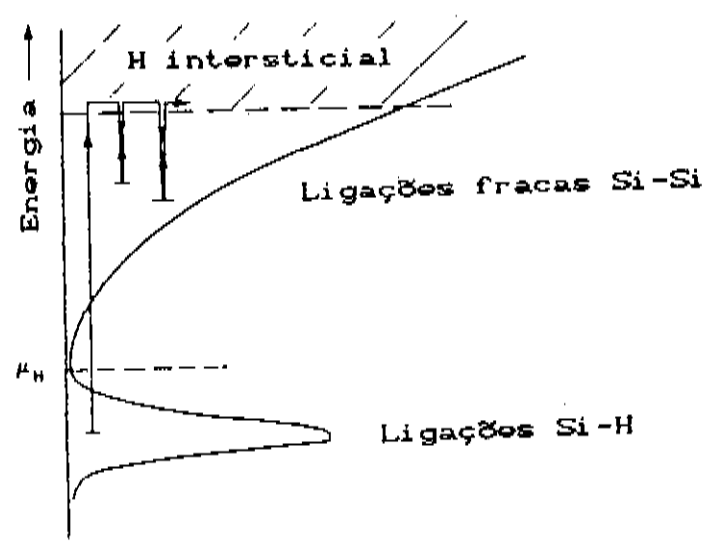


Fig.3: Diagrama esquemático ilustrando um possível caminho para o hidrogênio difundir segundo o modelo da fig. 2b. O diagrama ilustra a ligação Si-H, as ligações fracas Si-Si que podem ser quebradas pelo hidrogênio, e a energia dos hidrogênios móveis intersticiais.

Uma banda intersticial foi colocada levando em conta resultados de cálculos feitos para hidrogênio intersticial em silício cristalino usando um modelo *Tight binding*, junto com medidas de difusão em a-Si:H, que indicam uma energia de 1.5 eV acima da banda das ligações Si-H. O mecanismo de difusão é dado

portanto, pelo processo de excitação de um hidrogênio ligado a banda intersticial, deixando uma ligação pendente. Estando na banda intersticial, o hidrogênio move-se livremente até que é capturado por uma ligação fraca, ou por uma ligação pendente. Em geral existirão mais ligações fracas do que ligações pendentes para o hidrogênio se ligar. Mas a maioria das ligações fracas é rasa em energia e portanto, o tempo de aprisionamento é pequeno. O processo de aprisionamento e liberação do hidrogênio vai assim se desenvolvendo. Para tempos maiores, a probabilidade do hidrogênio ser aprisionado por uma ligação Si-Si de maior energia cresce, aumentando assim o tempo de aprisionamento. Assim temos um coeficiente de difusão de hidrogênio que diminui com o tempo, como o esperado. Em analogia aos modelos de transporte dispersivo, se as ligações fracas são exponencialmente distribuídas em energia ($\exp[-E/kT_0]$), onde kT_0 é o tamanho da distribuição de locais de aprisionamento, o coeficiente de difusão deve decrescer segundo uma potência do tempo.

4.2 Experimentos

Para o estudo da difusão de hidrogênio no a-Ge:H, são crescidas amostras sobre silício cristalino em condições próximas daquelas crescidas para o estudo do efeito de metastabilidade. Quatro amostras são crescidas em cada deposição. Três sofrem tratamentos térmicos a tempos diferentes (30min-120min), mantendo-se a temperatura de recozimento constante, ou à temperaturas variáveis (493 K - 673 K) e tempo de recozimento constante. O forno utilizado permite um controle da temperatura pela leitura de um termopar junto à amostra. Um ambiente neutro é criado, pela manutenção de um fluxo constante de nitrogênio.

O espectro de infravermelho é tirado, e então as amostras são enviadas à PUC-RJ. As técnicas de RBS e ERDA consistem basicamente na análise do espectro de energia dos prótons da amostra, que sofreram colisão com partículas alfa geradas por um acelerador, e que após o espalhamento são recolhidas por

detetores (vide cap. 2). Desta técnica de análise obtemos informações a respeito dos elementos que constituem a amostra, além de sua posição. A ERDA é uma das poucas técnicas não destrutivas sensíveis ao hidrogênio.

Os perfis de hidrogênio obtidos através da ERDA, quando de volta à Campinas, são digitalizados. Um ajuste de curvas é feito usando o mesmo tipo de análise que X. M. Tang *et al.* [3] fez, usando resultados de ERDA em a-Si:H. Este consiste em supor que o perfil de hidrogênio pode ser representado por uma função erro do tipo:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erf} \left(x / 2 \sqrt{G(t)} \right) \quad (2)$$

onde:

$$G(t) = \int_0^t D(\tau) d\tau \quad (3)$$

Com isto, perdemos a dependência com o tempo do coeficiente de difusão. A expressão para o coeficiente de difusão que Kakalios propõe é :

$$D_h(t) = D_{00} (w t)^{-\alpha} \quad (4)$$

Portanto $G(t)$ fica valendo:

$$G(t) = D_{00} w^{-\alpha} t^{1-\alpha} / (1 - \alpha) \quad (5)$$

Da dependência de $G(t)$ com o tempo, tiramos o parâmetro $(1 - \alpha)$ e a constante $D_{00} w^{-\alpha}$. Para que os coeficientes de difusão possam ser comparados, usamos coeficientes de difusão a distâncias fixas. O tempo t_L necessário para que o hidrogênio difunda uma distância fixa L (para a qual o perfil cai de $1/e$ do

seu valor original) é simplesmente:

$$X = L = 2 \sqrt{G(t)} \quad (6)$$

Temos portanto:

$$D(tL) = L^2 (1 - \alpha) / 4 tL \quad (7)$$

Assim, fixada uma distância de difusão, calculamos a partir dos $G(t)$ ajustados, os coeficientes de difusão do hidrogênio a distâncias fixas.

4.3 Resultados e discussão

Os resultados que são apresentados, correspondem a um total de doze amostras. Mais amostras deverão ser feitas, para que possamos obter resultados mais confiáveis. A figura 4 mostra um perfil de hidrogênio e o respectivo ajuste da função erro.

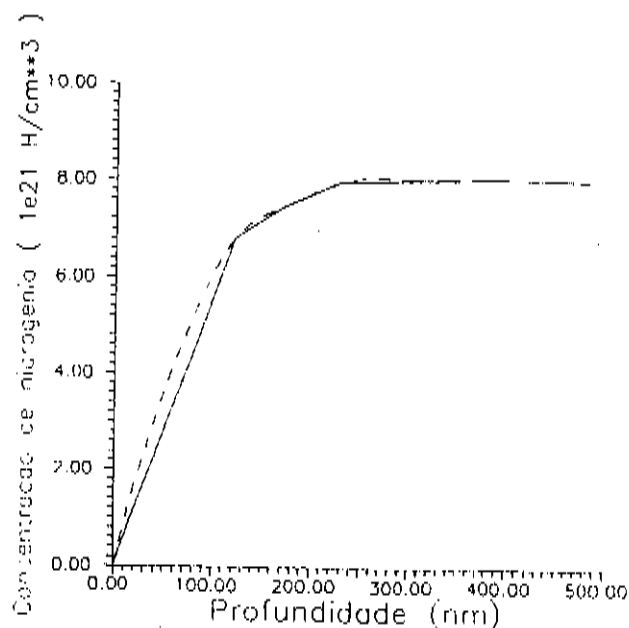


Fig.4: Resultado típico das medidas de ERDA, a curva cheia representa um ajuste teórico de uma função erro.

Observamos em nossas amostras dois tipos de comportamento para a difusão do hidrogênio. Um rápido, que pode ser visto por uma queda na concentração do hidrogênio para grandes profundidades nos perfis, e pela diminuição da área integrada da banda de wagging, (figura 5).

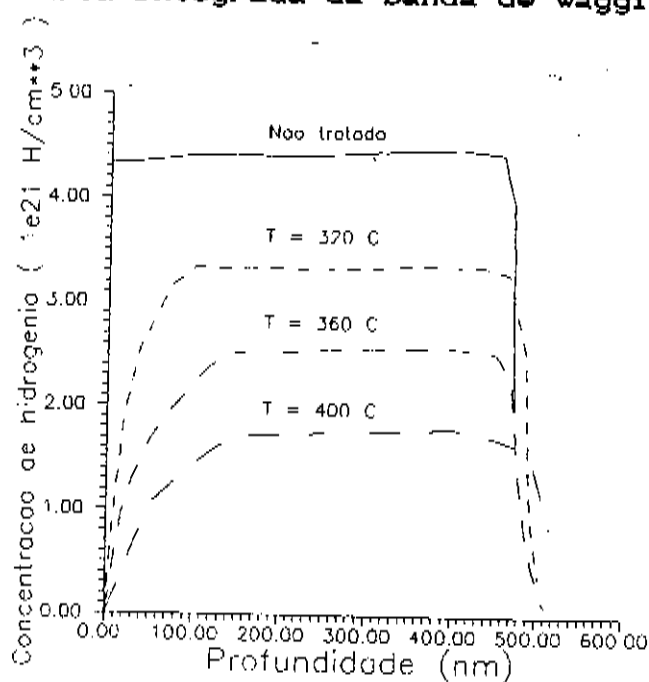


Fig.5: Resultados obtidos para diferentes temperaturas de recozimento para a mesma amostra nos perfis de concentração do hidrogênio. O tempo de recozimento foi de 30 min em todas as amostras.

Um comportamento lento difusivo, que pode ser observado pelo comportamento dos perfis perto da superfície. Um valor para T_0 de 1200K foi encontrado e uma energia de ativação, com a temperatura, de 1.7 eV. Além disto, pudemos observar que para condições de preparação diferentes, o coeficiente de difusão pode variar bastante.

Na figura 6 apresentamos resultados obtidos por Beyer, juntamente com nossos resultados obtidos tanto pelas medidas de metaestabilidade, quanto de difusão de hidrogênio.

Temos uma boa concordância entre nossos resultados de difusão e os de Beyer. Apesar destes resultados não darem suporte para a teoria que estamos empregando para a metaestabilidade, vários pontos podem ser levantados para a explicação das discrepâncias. Primeiramente, os dados de difusão de Beyer foram obtidos para

amostras bem diferentes daquelas que crescemos, e como já dissemos, existe uma dependência grande entre o coeficiente de difusão e as condições de preparação. Segundo, os dados de metastabilidade foram obtidos a temperaturas muito inferiores às medidas nas experiências de difusão. Terceiro, o processo da metaestabilidade pode envolver o movimento da fase rápida, da qual não está sendo tirada muita informação por este tipo de análise.

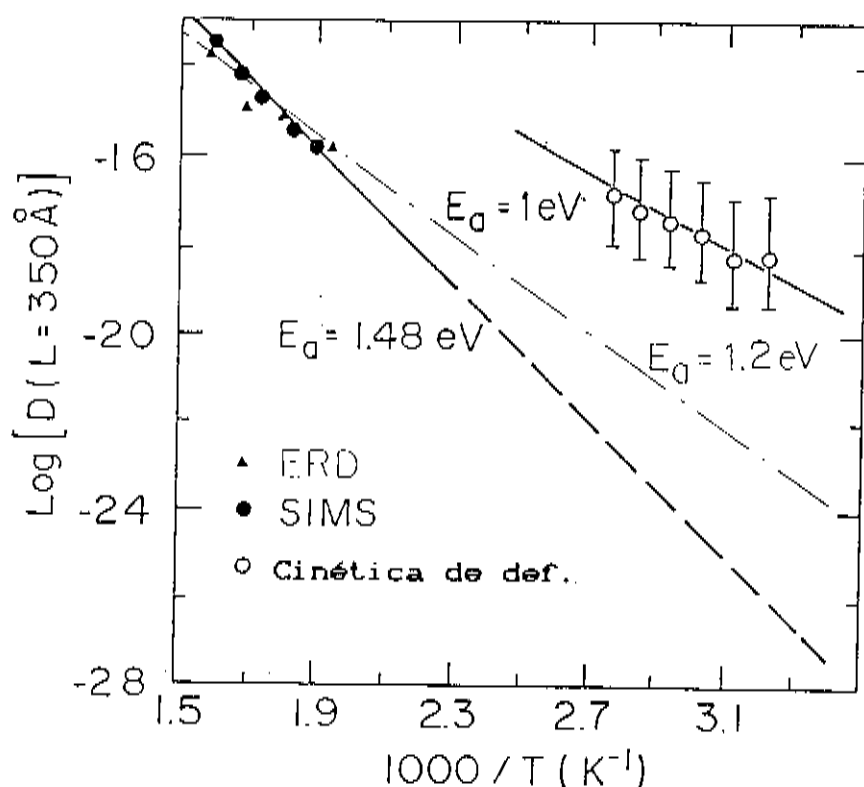


Fig.6: Comparação entre resultados obtidos da cinética dos defeitos e resultados obtidos por Beyer usando SIMS em $a\text{-Ge:H}$.

4.4 Referências

[11] J.Kakalios and W.B.Jackson, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, Ed H.Fritzsche, (World Scientific, Singapore, 1988), p 165, e referências nele contidas.

[2] W.Beyer, J.Herion, H.Wagner and U.Zastrow, in Proc of the Material Research Society, vol. 192, 689 (1990).

[3] X.M.Tang, J.Weber, and Y.Baer, Phys. Rev B, 41,11 (1990).

Neste trabalho apresentamos resultados obtidos em recentes avanços na preparação de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado de qualidade eletrônica. Os melhores filmes possuem condutividade do tipo ativada até temperaturas inferiores a 200 K, com energia de ativação ≥ 0.5 eV e uma razão entre fotocondutividade e condutividade de escuro de 2.0, sob iluminação AM1. O aprimoramento das condições de deposição continua sendo feito, com a perspectiva da produção de dispositivos de a-Ge:H; além de ligas de a-SiGe:H e outros tipos de estruturas, como super-redes e poços quânticos.

Os filmes de a-Ge:H, quando iluminados, degradam de uma forma similar à do a-Si:H. Tanto a condutividade de escuro, quanto a fotocondutividade decaem após a exposição à luz. Os valores originais são recuperados depois de um tratamento térmico, apesar do efeito não ter origem térmica. Esta degradação induzida por luz, é semelhante ao efeito Staebler-Wronski no a-Si:H, onde a redução da condutividade é devida à criação de defeitos no pseudo-gap (ligações pendentes). Em nosso caso, uma medida direta (por exemplo ESR) de um crescimento na densidade de ligações pendentes após a exposição à luz está faltando. A cinética da geração e relaxação dos defeitos em a-Ge:H, é bem representada por uma dependência no tempo do tipo exponencial alongada ($\exp(-t^\alpha)$). No a-Ge:H, as constantes características de tempo, para a variação da condutividade durante a iluminação e o recozimento, são também ativadas. Os valores característicos e as energias de ativação, porém, são diferentes daqueles encontrados usualmente para o a-Si:H.

O mecanismo de criação e recozimento de defeitos no a-Si:H tem sido relacionado com a difusão dispersiva do hidrogênio no material. No caso do a-Ge:H, uma análise similar é dificultada

pelos poucos dados experimentais existentes para o coeficiente de difusão no material.

Apresentamos neste trabalho a metodologia usada na tentativa da obtenção de resultados de difusão de hidrogênio no α -Ge:H. Alguns resultados são apresentados, embora não conclusivos devido ao pequeno número de dados obtidos até o momento. Mais amostras serão crescidas para as medidas do coeficiente de difusão do hidrogênio no α -Ge:H, além da perspectiva da utilização de outras técnicas (evolução de hidrogênio), para uma melhor análise dos resultados. Os resultados destas medidas serão publicados num futuro próximo.

Novas medidas do efeito Staebler-Wronski deverão ser feitas tentando melhorar a estabilidade térmica do efeito, e abordando outro tipo de dependências, como por exemplo, a dependência do efeito com a energia dos fótons incidentes. Um novo criostato está sendo construído o que traz perspectivas de melhores medidas em breve.